

Année universitaire (2024/2025)

Remerciements

Tous d'abord, je dirai Dieu merci de m'avoir aidé et protégé pour accomplir ce précieux travail après une longue et dure période.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse le **professeur Baddari Kamel** Ministre de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Cet honorable homme qui m'a vraiment aidé à terminer mes études supérieures, au temps où j'ai failli perdre mon doctorat sans son appui, que dieu soit à son aide.*

*Je suis très reconnaissant au **Dr. Rekab Djabri Hamza**, mon codirecteur de thèse, de son confort, son appui, son aide et de son expertise dans les méthodes de premier principe et l'utilisation de logiciel Mindlab, que Dieu le garde et le protège.*

*Je tiens aussi à remercier ma cousine **Assia Rebbah**, enseignante d'anglais qui m'a aidé dans la correction du 1^{er} article, je lui souhaite tous le bonheur et la prospérité.*

*Je remercie également ma chère amie **Mme Belkacem Karima**, Docteur en physique des matériaux et enseignante à l'université de M'sila de son soutien apporté au cours de la correction de la thèse.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à ma famille pour avoir donné la priorité à l'achèvement de ma thèse de doctorat, mon frère **Yacine**, ma belle-sœur **Dalila** et leurs fils **Yahia, Thoria, Mahdi** et **Assil**.*

*Enfin, je dédie ce travail à **mes parents**, que Dieu ait leur âme, à mon père qui m'a toujours encouragé et qui aimait beaucoup la science.*

ABREVIATIONS

Arsenic: As

Aluminum: Al

Scandium: Sc

Hartree Fock : HF

Théorie de la Densité Fonctionnelle : DFT

Hohenberg et Kohn : HK

Kohn et Sham : KS

Muffin Tin : MT

Approximation de la densité locale : LDA

Approximation du Gradient Généralisé : GGA

Approximation des sphères atomiques : ASA

Augmented Plane Waves : APW

Orbitales Muffin-tin linéarisées : LMTO

Full potential linear muffin tin orbitals: FPLMTO

Linear Augmented Plane Waves: LAPW

FPLAPW: Full potential Linear Augmented Plane Waves

Phase (B1): Rock Salt, RS (NaCl)

Phase (B2) : Chlorure de Césium CsCl

Phase (B3): zincblende, ZnS

Phase (B4) : Wurtzite

Phase (B8) : Arséniure de Nickel

Bande de conduction : BC

Bande de valence : BV

Sommaire

Introduction

Chapitre I. Présentation des matériaux et les phases étudiées

I.1 Introduction	1
I.2. Etudes Bibliographiques	1
I.2.1. L'élément chimique Arsenic (As)	1
I.2.2. L'élément chimique Aluminium (Al)	2
I.2.3. L'élément chimique Scandium (Sc)	3
I.2.4. Les avantages des éléments chimiques As, Al et Sc	4
I.2.5 Généralité sur les composés binaires étudiés	5
I.2.5.1. Pourquoi l'Arséniure d'aluminium (AlAs) ?	5
I.2.5.1.a. Propriétés structurales de (AlAs)	6
I.2.5.1.b. Transition de phases de (AlAs)	11
I.2.5.1.c. Propriétés électroniques de (AlAs)	13
I.2.5.1.d. Propriétés Optiques de (AlAs)	15
I.2.5.2. Pourquoi l'Arséniure de Scandium (ScAs) ?	17
I.2.5.2.a. Propriétés structurales de (ScAs)	18
I.2.5.2.b. Propriétés électroniques de (ScAs)	21
I.2.6. Généralité sur les composés ternaires de groupe III-V	24
I.2.6.1. Pourquoi le composé $Al_{(X)}Sc_{(1-X)}As$?	24
I.2.6.2. Propriétés Structurales	25
I.2.6.2.a. Paramètres de réseau du composé $Al_{(X)}Sc_{(1-X)}As$ dans la phase B1	25
I.2.6.2.b. Paramètres de réseau du système $Al_XSc_{1-X}As$ dans la phase B3	28
I.2.6.3. Propriétés Electroniques	30
I.2.6.3.a. Modélisation de la Structure de Bandes	30
I.2.6.3.b. Densité D'états	34
I.2.6.3.c. Enthalpie Et Stabilité de l'alliage $Al_{(X)}Sc_{(1-X)}As$	35
I.3. Conclusion	36

Références

Chapitre II. Cadre Théorique

II.1 Introduction	38
II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger	38
II.2.1. Système à Plusieurs Particules	38
II.2.2. L'Hamiltonien d'un Système	39
II.2.3. Concept Approximation de Born Oppenheimer	40
II.2.4. Approximation De Hartree-Fock	41
II.2.4.1. L'Hamiltonien (<i>Version simple</i>)	44
II.2.4.2. Formalisme de L'Energie Propre	45
II.2.5. Densité Electronique et la DFT	46
II.2.5.1. Premier Théorème de Hohenberg-Kohn	47
II.2.5.2. Deuxième Théorème de Hohenberg-Kohn	48
II.2.6. Equation de Kohn-Sham	51
II.2.7. Théorème de Bloch	53
II.2.8. Fonctionnelles Energie D'Echange-Corrélation	54
II.2.8.1. L'approximation de densité locale (LDA)	55
II.2.8.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	56

II.3. Méthodes Utilisées Pour La Simulation -----	56
II.3.1. La méthode de pseudo-potentiels -----	57
II.3.2. Pourquoi L'approche FP-LAPW -----	57
II.3.3. Pourquoi l'Approche FP-LMTO -----	61
II.3.4. Le Programme (<i>Mindlab</i>) Utilisé pour les calculs -----	64
II.3.5. Conclusion -----	65

Références

Chapitre III. Résultats et Discussion

III.1 Introduction -----	68
III.2. Procédures de calcul -----	68
III.3. Analyse et Résultats -----	71
III.3.1. Le composé binaire AlAs -----	71
III.3.1.1. Propriétés Structurales -----	71
III.3.1.2. Propriétés Thermodynamiques, Transition de phases -----	73
III.3.1.3. Propriétés électroniques -----	75
III.3.1.4. Propriétés Optiques -----	77
III.3.2. Le composé binaire ScAs -----	79
III.3.2. 1. Propriétés Structurales -----	79
III.3.2. 2. Etude de la Transition de phases -----	82
III.3.2. 3. Propriétés électroniques -----	82
III.3.2. 4. Propriétés Optiques -----	84
III.3.3. Le composé Ternaire AlScAs -----	86
III.3.3. 1. Propriétés structurales -----	87
III.3.3. 2. Propriétés Thermodynamiques Transition de phases -----	92
III.3.3. 3. Propriétés électroniques -----	97
III.3.3. 3. a. <i>Structure de bande</i> -----	97
III.3.3. 3. b. <i>Densité des États</i> -----	103
III.3.3. 4. Propriétés thermiques -----	105
III.3.3. 5. Propriétés optiques -----	105

Références

Conclusion Générale

Résumé

Liste des Figures

Figures	Titre	Page
Fig. I.1	<i>Formes cristallines de : a) Arsenic à 99.99%, b) Aluminium à 99.90%, c) Scandium à 99.95% pur.</i>	3
Fig. I.2	<i>Présentation de la structure cristalline des éléments chimiques : a) Arsenic b) Aluminium et c) Scandium</i>	4
Fig. I.3	<i>Schéma du mécanisme de croissance des couches d'AlAs sur substrat de GaAs par la technique « épitaxie »</i>	6
Fig. I.4	<i>La description de la structure d'AlAs dans les phases B1, B2, B3, B4 et B.</i>	9
Fig. I.5	<i>Evaluation de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire dans quatre structures, B1, B2, B3, B4 et B8.</i>	11
Fig. I.6	<i>Evaluation de l'énergie totale en fonction de volume élémentaire des structures B3 et B4.</i>	11
Fig. I.7	<i>Evaluation du volume relatif en fonction de la pression de transition, pour les structures B1, B2, B3 et B4.</i>	12
Fig. I.8	<i>Tracés des graphes de bandes d'énergies d'AlAs dans les phases B3, B1, B2 et B8.</i>	14
Fig. I.9	<i>Tracés des graphes des densités d'état d'AlAs dans les phases B3, B1, B2 et B8.</i>	15
Fig. I.10	<i>Représentation des parties réelles et imaginaires $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ et la courbe de perte d'énergie $L(\omega)$ de composé binaire AlAs.</i>	16
Fig. I.11	<i>Evaluation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de gap d'AlAs.</i>	17
Fig. I.12	<i>Courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire pour les structures B1, B2, B3, B4 et B8.</i>	21
Fig. I.13	<i>Présentation des structures de bandes pour les phases B1, B2 et B3.</i>	22
Fig. I.14	<i>Présentation de la structure de la densité totale d'état de ScAs dans la phase B1.</i>	23
Fig. I.15	<i>Présentation de la structure de la densité totale d'état de ScAs dans la phase B3.</i>	24
Fig. I.16	<i>La structure atomique de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à $(x=0)$ dans la phase B1.</i>	25
Fig. I.17	<i>Présentation de la dépendance de la constante du réseau à $(x=0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 \text{ et } 1)$.</i>	26
Fig. I.18	<i>Présentation de la dépendance de coefficient de compressibilité à $x=0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ et } 1$.</i>	27
Fig. I.19	<i>Représentation des structures cristallines de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la structure B3 à $x= 0.25, 0.50, 0.75 \text{ et } 1.00$.</i>	28
Fig. I.20	<i>Présentation de la dépendance de la constante du réseau en fonction de la concentration en (Al) à $x=0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 \text{ et } 1$.</i>	29
Fig. I.21	<i>Présentation de la dépendance de coefficient de compressibilité selon la concentration en Aluminium dans la phase B3.</i>	29
Fig. I.22	<i>Présentation de la bande d'énergie du composé $Al_{0.25}Sc_{0.75}As$ ($x=0.25$) dans la phase B3, en utilisant l'approche LDA.</i>	30

Fig. I.23	<i>Présentation de l'énergie des bandes interdites selon la concentration en aluminium de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3 par LDA et GGA.</i>	32
Fig.II.1	<i>Présentation de l'Organigramme simplifié de l'approche 'Hartree-Fock'.</i>	46
Fig.II.2	<i>Présentation schématique de la solution de l'équation de Kohn-Sham.</i>	52
Fig.II.3	<i>Schéma de la configuration du muffin-Tin, présentant le potentiel et l'énergie cinétique k^2.</i>	61
Fig.II.4	<i>Présentation graphique d'augmentation de la fonction d'onde.</i>	62
Fig.III.1	<i>Présentation de la première fenêtre d'exécution de logiciel Mindlab.</i>	70
Fig.III.2	<i>Présentation de la deuxième fenêtre d'exécution de Mindlab, pour déterminer les propriétés électroniques.</i>	70
Fig.III.3	<i>Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé AlAs dans sa phase stable B3 pour LDA et GGA.</i>	71
Fig.III.4	<i>Variation de l'énergie totale sur le volume de la maille élémentaire du matériau AlAs dans les phases B1, B2, B3 et B4.</i>	73
Fig.III.5	<i>Evaluation de l'Enthalpie en fonction de la pression, montrant la transition de phases, de B3 vers les phases B4, B2 et B1 du matériau cristallin AlAs.</i>	75
Fig.III.6	<i>Présentation de la structure de bande du composé AlAs dans sa phase stable B3, déterminée par les deux approches LDA et GGA.</i>	76
Fig.III.7	<i>Présentation de la densité d'état du composé AlAs dans sa phase stable B3, déterminée par les deux approches LDA et GGA.</i>	76
Fig.III.8	<i>Présentation graphique des fonctions diélectriques, imaginaire $\epsilon_{Im}(\omega)$, réelle $\epsilon_{Re}(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ de matériau AlAs à pression nulle.</i>	78
Fig.III.9	<i>Changement de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire du matériau ScAs dans sa phase stable B1, pour LDA et GGA.</i>	80
Fig.III.10	<i>Changement de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire du matériau ScAs dans les phases B1, B2, B3, B4 et B8 par LDA et GGA.</i>	81
Fig.III.11	<i>Changement de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire du matériau ScAs dans les phases B1, B2, B3, B4 et B8 par GGA.</i>	81
Fig.III.12	<i>Présentation graphique de la (DOS, Density Of States) du composé ScAs dans la phase B1, déterminées par les deux approches LDA et GGA.</i>	83
Fig.III.13	<i>Présentation graphique de la (DOS, Density Of States) du Matériau ScAs dans la phase B1, calculée par les deux approximations LDA et GGA.</i>	84
Fig.III.14	<i>Représentation graphique du spectre de la fonction diélectrique du composé binaire ScAs dans sa phase stable B1 à pression nulle.</i>	85
Fig.III.15	<i>Variation des énergies totales en fonction du volume élémentaire dans les phases B1 et B3 de $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à $(x = 0,00 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 \text{ et } 1,00)$ par LDA.</i>	89
Fig.III.16	<i>Variation des énergies totales en fonction du volume élémentaire dans les phases B1 et B3 de $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à $(x = 0,00 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 \text{ et } 1,00)$ par GGA.</i>	90

Fig.III.17	<i>Variation de la différence de l'énergie totale la plus stable des phases B1 et B3 en fonction de la concentration en Al, avec LDA et GGA.</i>	92
Fig.III.18	<i>Variation des différences d'enthalpie ΔH sous l'effet de la pression pour la phase B1 et B3 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ pour LDA.</i>	93
Fig.III.19	<i>Variation des différences d'enthalpie ΔH sous l'effet de la pression pour la phase B1 et B3 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ pour GGA.</i>	94
Fig.III.20	<i>Présentation de paramètre de réseau sous l'effet de la concentration (x) en aluminium de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans les phases B1 et B3 par LDA et GGA.</i>	96
Fig.III.21	<i>Dépendance à la composition du module de compressibilité calculé dans la structure B3 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ comparés à la prédiction de la dépendance linéaire à la concentrations, calculés par LDA et GGA.</i>	97
Fig.III.22	<i>Présentation de la structure de bande d'énergie de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ ($x= 0,00$; $x = 0,50$ et $x = 1,00$) dans les phases B1 et B3 calculée par LDA et GGA.</i>	98
Fig.III.23	<i>Présentation graphique de la dépendance de l'énergie de bandes interdites à la concentration (x) calculée par les approches LDA et GGA pour les alliages $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$.</i>	101
Fig.III.24	<i>Présentation de la densité d'états totale et densité d'états partielle de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à ($x= 0,00$ dans B1) et à ($x=0,50$; $1,00$ dans B3) par LDA et GGA.</i>	104
Fig.III.25	<i>Présentation graphique de la densité d'états totale TDOS et densité d'états partielle PDOS de l'alliage $Al_{0,50}Sc_{1-0,50}As$, dans les phases B1 et B3 par LDA et GGA.</i>	104
Fig.III.26	<i>Représentation graphique des fonctions diélectriques imaginaire et réelle de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ en fonction de l'énergie calculée par LDA et GGA.</i>	106
Fig.III.27	<i>Représentation graphique de la fonction de perte d'énergie de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ en fonction de l'énergie calculée par LDA et GGA.</i>	106

Liste des Tableaux

Tab.I.1	<i>Présentation des avantages des corps chimiques : As, Al et Sc.</i>	4
Tab.I.2	<i>Les valeurs de : nombre d'ondes planes, l'énergie de coupure, rayon Muffin-Tin de la sphère et les positions atomiques utilisés dans nos calculs pour le composé AlAs.</i>	10
Tab.I.3	<i>Les valeurs de : nombre d'ondes planes, l'énergie de coupure, rayon de sphère Muffin-Tin et la position atomique utilisés dans nos calculs.</i>	20
Tab.I.4	<i>Evaluation des paramètres de réseau (a), module de compressibilité (B_0) et sa dérivé (B') des alliages $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B.</i>	26
Tab.I.5	<i>Evaluation des paramètres de réseau (a), module de compressibilité (B_0) et sa dérivé (B') de l'alliage ternaire $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3.</i>	28
Tab.I.5	<i>Evaluation des bandes d'énergie en (eV) de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3 avec LDA et GGA.</i>	31
Tab.III.1	<i>Evaluations des paramètres structuraux, du composé AlAs dans les phases B1, B2, B3 et B4, extraites de nos résultats.</i>	72
Tab.III.2	<i>Evaluation des pressions de transition de phases, calculées par LDA et GGA</i>	74
Tab.III.3	<i>Variation des valeurs de l'indice de réfraction de matériau cristallin AlAs dans la phase B3.</i>	79
Tab.III.4	<i>Evaluation des paramètres structuraux du composé ScAs dans les structures B1, B2, B3 et B4 pour LDA et GGA.</i>	80
Tab.III.5	<i>Évaluation des points critiques des spectres optique des matériaux ScAs et AlAs, signalés par LDA et GGA.</i>	86
Tab.III.6	<i>Les paramètres, PW, Ecut-off (Ryd) et RMT (a.u) utilisés dans le calcul en LDA et GGA pour les composés AlAs et ScAs et $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans les phases B3 et B1.</i>	87
Tab.III.7	<i>Les positions atomiques de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, dans les phases B1 et B3.</i>	88
Tab.III.8	<i>Les paramètres structuraux calculés par rapport aux valeurs expérimentales de ScAs et AlAs et de leurs alliages $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$.</i>	91
Tab.III.9	<i>Evaluation des pressions de transition sous l'effet de la concentration x d'aluminium par les deux approximations LDA et GGA.</i>	94
Tab.III.10	<i>Evaluation des bandes interdites directes et indirectes calculées dans les structures B1 et B3 des alliages $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à des concentrations ($x=0,00$; $x=0,50$ et $x=1,00$) par LDA et GGA</i>	99
Tab.III.11	<i>Evaluation du paramètre b et les contributions (b_{VD}), (b_{CE}) et (b_{SR}) par rapport à celles obtenues par un ajustement quadratique, toutes les valeurs en sont (eV).</i>	103
Tab.III.12	<i>Variation des valeurs de l'indice de réfraction de matériau cristallin $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3.</i>	107
Tab.III.12	<i>Évaluation des points critiques de la transition optique de l'alliage $Al_xSc_{1-x}As$ à $x=.0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.</i>	108

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les matériaux semiconducteurs les plus importants, sont ceux du groupe III-V qui constituent une classe bien définie, grâce à leurs propriétés physiques particulières qui forment une source d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux. Les propriétés optoélectroniques des semiconducteurs du groupe III-V interviennent dans presque tous les composants électriques et optiques, tels que les diodes laser, les transistors, les puces téléphoniques, les télécommunications par fibres optiques...etc.

Dans ce présent travail, on a apporté une attention particulière aux matériaux à base d'arsenic binaires tels que, (l'Arséniure d'Aluminium) AlAs avec un gap indirect d'énergie $E_g=2.16$ eV. Le composé AlAs est un matériau semi-conducteur avec un gap indirect $X \rightarrow \Gamma$, ce qui le rend bien adapté à la microélectronique. À température ambiante, l'une des principales caractéristiques du composé (AlAs) est son faible poids spécifique, avec une densité de 2,7. Il présente également une résistance chimique et à la corrosion élevée, une bonne conductivité électrique et thermique (environ 60 % de celle du cuivre), ainsi qu'une résistance mécanique et une limite d'élasticité élevées, avec un allongement spécifique de plus de 12 % selon [1]. L'arséniure d'aluminium (AlAs) possède un large éventail de propriétés qui le rendent adapté à diverses applications technologiques. Ce matériau semi-conducteur est actuellement utilisé dans la production de dispositifs optoélectroniques avancés, notamment des diodes laser, des cellules photovoltaïques, des capteurs, des transistors et des photodétecteurs d'après [2].

Le deuxième binaire est le (l'Arséniure de Scandium) ScAs d'un gap direct d'énergie $E_g=1.12$ eV. Le composé binaire ScAs a récemment fait l'objet d'une plus grande attention. Les matériaux présentant la structure NaCl (B1) ont été bien étudiés pour leurs propriétés thermiques, optiques et mécaniques [3]. Par conséquent, le composé binaire ScAs présente un potentiel important pour les applications technologiques. En raison de son comportement semi-métallique avec une bande d'énergie directe de $\Gamma \rightarrow \Gamma$, le ScAs est excellent pour construire des couches conductrices entre des matériaux ayant de faibles capacités de conduction, mais avec une émission de lumière, une absorption d'énergie lumineuse ou d'autres qualités que prédit [4]. Des recherches supplémentaires ont été menées pour déterminer les caractéristiques photoniques [5]. Les phases les plus stables pour les deux composés AlAs et ScAs sont respectivement les structures cubiques ZnS (B3) et NaCl (B1) [6]. Ce qui nous intéresse le plus

c'est l'étude des propriétés physiques de nouveau alliage ternaire (l'Arséniure d'Aluminium et de Scandium) **AlScAs** issu du système ScAs/AlAs. L'alliage ternaire choisi constituait un nouveau matériau semi-conducteur. Jusqu'à présent, très peu de recherches ont été menées sur ce nouveau matériau. Ce dernier fut étudié brièvement et une seule fois par López-pérez *et al.* [7]. La technologie moderne des semi-conducteurs exige des matériaux présentant une prescription précise à la fois du paramètre de réseau et de la bande interdite, ce qui a motivé l'étude d'alliage ternaire. D'autre part, la synthèse de ce genre de matériau se fait par la croissance épitaxiale. Des avancées majeures dans cette technique qui ont contribué à une bonne explication des propriétés des matériaux semi-conducteurs du groupe III-V et de leurs composés [8]. Par conséquent notre problématique est dans la mesure d'améliorer les propriétés physiques de ces trois semi-conducteurs, afin de les orienter vers des applications industrielles bien utiles, électroniques et/ou optoélectroniques.

Vue la différence de la nature du gap énergétique des deux binaires ScAs et AlAs, un autre centre d'intérêt, c'est l'incorporation de l'aluminium dans les composés semiconducteurs binaires ordinaires comme par exemple ScAs qui donne des nouveaux matériaux avec des propriétés électroniques ajustables tels que **Al_(x)Sc_(1-x)As** qui est composé des molécules AlAs avec une fraction molaire (x) et des molécules ScAs avec une fraction ($1-x$). Notre alliage est considéré comme une structure ordonnée constituée par une supercellule cubique contenant huit atomes, développé par *Zunger* [9]. La dépendance compositionnelle des propriétés électroniques des alliages ternaires convient à la conception et à la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques à haute fréquence et à haute puissance vu sa plus grande mobilité électronique comparée à d'autres semiconducteurs du groupe III-V comme l'arséniure de gallium (GaAs) [10]. Il est, également, introduit dans les composants optoélectroniques tels que les diodes laser, car il possède un gap étroit et direct.

On propose, dans ce travail une simulation numérique des propriétés structurales, électroniques, thermiques et optiques de **Al_(x)Sc_(1-x)As** dans les deux phases cubiques NaCl (B1) et ZnS (B3). En effet, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux. La simulation numérique proposée est basée sur les principes *ab initio*, en utilisant la méthode FP-LMTO (*Full-Potential Linearized Muffin Tin Orbitals*) [11]. Cette dernière est introduite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développée par *Hohenberg, Kohn et Sham* [12]. La

méthode FP-LMTO est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux., elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être préutilisable sur des systèmes de très grandes tailles. Sa particularité est qu'elle ne fait intervenir aucune donnée ajustable expérimentalement dans les calculs et elle ne considère que les paramètres fondamentaux des matériaux étudiés (exemples : les positions atomiques, le numéro atomique, ...)

La structure de bandes d'énergie et la densité d'états électronique de l'alliage ternaire $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ sont ainsi déterminées numériquement, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA). Ces deux approches théoriques ont porté la solution qui permet aux méthodes quantiques du premier-principe, de se développer et d'arriver à calculer l'énergie totale, la structure de bandes d'énergie et la densité d'états (DOS) et toutes les propriétés physiques possibles avec une précision très satisfaisante. On utilise le code de calcul *Lmtart* (Mindlab) dont lequel la méthode FP-LMTO est implémentée.

L'alliage ternaire traité constituait un nouveau matériau semi-conducteur étudié déjà par une seule référence. Jusqu'à présent, très peu de recherches ont été menées sur ces propriétés physiques. Au meilleur de nos recherches, aucun résultat expérimental n'a été trouvé permettant de faire une comparaison par conséquent, notre résultat constituera une référence pour les futurs travaux. Cette étude technologique va nous permettre une meilleure communication. Il est notamment possible d'échanger des informations comme des designs, des projets et des rapports pour comprendre, améliorer et même créer des nouveaux matériaux. D'après notre étude le composé ternaire peut être destiné vers les domaines d'application optoélectroniques. L'alliage $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ est un avantage provenant du système AlAs/ScAs, c'est-à-dire on va réaliser un dopage avec une concentration d'Aluminium de $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 .

Au cours de notre étude, il peut y avoir une transition de la phase B3 (stable) à la phase B1 (métastable) des alliages ternaires. D'après les résultats, le comportement électronique des alliages $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ dans phase B1 est métallique tandis que dans la phase B3 est semi-conducteur. Leurs résultats montrent également que la bande interdite subit une transition directe ($X \rightarrow X$) pour ($x=0$) dans la phase B1 et pour ($x=0,25, 0,75$ et 1) dans la phase B3, à une transition indirecte ($\Gamma \rightarrow X$) pour ($x=0,50$) dans la phase B3 à une concentration d'Al donnée. La dépendance de la concentration sur les propriétés électroniques de l'alliage ternaire

convient à la conception et à la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques à haute fréquence et à haute puissance. Il peut être également utilisé dans la fabrication de cellule photovoltaïques et les diodes laser, car il présente un gap étroit et direct.

Le premier chapitre est au faite une étude générale sur les structures des composés binaires ScAs et d'AlAs et leurs phases cristallines. Après cela on s'intéresse aux alliages qui sont constitués par ces binaires. Le deuxième chapitre, on passe aux fondements théoriques et l'ensemble des méthodes de calcules des propriétés physiques de nos matériaux intéressants. Le dernier chapitre, une discussion précise des résultats obtenus par nos calculs. Et enfin une conclusion générale.

Références

- [1] K. Guler, l'aluminium et ses alliages, fabrication, emploi, BCV, (1949).
- [2] J. N. Ruhstorfer, D. Döblinger, M. Matich, S. Loitsch, B. Koblmüller, G. Lauhon. Combining composition-controlled faceting with facet-controlled composition modulation in GaAs, AlGaAs core-shell nanowires. Nano Letters, 18(8), 5179–5185. (2018)
- [3] S.T. Oyama, Introduction to Transition Metal Carbide and Nitride Chemistry, Virginia, USA (1996).
- [4] S. Nicolas, P. William, First-principles calculations of the structural and electronic properties of arsenic compounds XAs (X=In, Al, Sc), Revista Tumbaga 6, 173-189. (2011).
- [5] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons, England, (2005).
- [6] W. M. Yim, E.J. Stofko, R.T. Smith, J. Appl. Phys., 43-254 (1972).
- [7] W. Lopez-perez, N. Simon, R. Gonzalez, J. A. Rodriguez, First-principles study of the structural, electronic, and thermodynamic properties of Sc_{1-x}Al_xAs alloys, Colombia, (2013).
- [8] Vurgaftman. I, Meyer, JR, Ram-Mohan, LR. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. J. Appl. Phys. (2001).
- [9] A. Zunger, M.L. Cohen, Phys. Rev. B: Condens. Matter 20-1189 (1979).
- [10] Bramha P Pande, Structural and electronic property calculation of In_xGa_{1-x}As alloy based on all electron potentials from First-principle theory (Calcul des propriétés structurales et électroniques de l'alliage In_xGa_{1-x}As basé sur tous les potentiels électroniques de la théorie de premier principe). Vol. 54, Janvier (2016).
- [11] O. Krogh Andersen, "Linear Methods In Band Theory", Vol. 12, 8. Technical, Lynghy, Denmark, (1975). [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136(3B): B 864. Germany, (2004).

Chapitre I

Présentation des matériaux

Et les phases étudiées

I.1 Introduction

La miniaturisation des diapositives à des dimensions de nanomètres exige une étude précise sur les semi-conducteurs du groupe III-V, dont on a choisi deux alliages binaires et leur composé ternaire, sur lesquels on va faire une simulation numérique pour améliorer leurs propriétés physico-chimiques.

Dans une première partie de ce chapitre on va rappeler les notions fondamentales liées aux deux binaires, l'Arséniure d'aluminium (AlAs), l'Arséniure de scandium (ScAs) et leur alliage ternaire AlScAs. Comme nos composés sont à base d'Arsenic donc il est nécessaire de donner une revue sur ce matériau et les deux autres éléments l'aluminium et le scandium. Par la suite on va étudier les propriétés physiques des alliages choisis. Notant qu'il faut faire une étude détaillée sur les propriétés des composés binaire pour pouvoir passer à celles du composé ternaire, car ce dernier est issu suite à la fraction molaire de l'aluminium dans le système AlAs/ ScAs en suivant une concentration bien définie de l'aluminium. Dans la mesure d'améliorer les propriétés physiques de cette catégorie de matériaux ($\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{As}$) et de prédire leurs différents domaines d'applications dans l'industrie électronique et optoélectronique.

Toutes ces propriétés exigent d'utiliser une méthode de calcul efficace pour des résultats exacts. L'approche FP-LMTO (*Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital*) est une méthode qui utilise la DFT (*Théorie de la Densité Fonctionnelle*). Cette dernière utilise les deux Approximations, LDA (*Densité Locale*) et GGA (*Gradient Généralisé*) pour traiter l'énergie d'échange et corrélation.

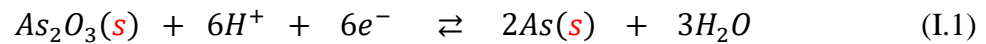
I.2. Etudes Bibliographiques

I.2.1. L'élément chimique Arsenic (As)

En appartenant au groupe V-III, l'arsenic est un élément chimique qui occupe la 33^{ème} case de la classification périodique groupe VA, un élément lourd de masse atomique 74.92 g.mol⁻¹. Présent dans les roches sous forme de cristaux noirs, jaune et (gris qui lui donne un aspect métallique (*Fig.I.1*)) [1]. De structure cristalline rhomboédrique (*Fig.I.2*), avec une configuration électronique **[Ar]** 4s² 3d¹⁰ 4p³ et une liaison covalente, ces deux propriétés lui donnent un caractère métalloïde d'une électronégativité élevée.

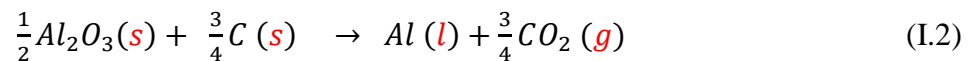
Par conséquent l'Arsenic et ses alliages possèdent un potentiel d'applications, notamment dans le domaine de la médecine comme traitement contre certains types de leucémie [2], agricoles comme pesticide et traitement du bois. Dans l'industrie des semi-conducteurs, l'Arsenic se

considère comme un bon améliorant de la résistance à la destruction électrique dans les batteries [3]. Notamment en se combinant par exemple avec un métal, cette combinaison lui permet d'améliorer ces propriétés physico-chimiques. De ce fait il devient un semi-conducteur qui a une place remarquable dans la technologie innovante [4]. On peut obtenir de l'arsenic à partir d'une réduction de l'Anhydride Arsénieux [5] de formule chimique (As_2O_3), il existe dans la nature sous forme d'une poudre blanche très connue commercialement.



I.2.2. L'élément chimique Aluminium (Al)

L'aluminium est un métal de masse atomique 26.982g.mol^{-1} , très célèbre industriellement (*Fig.I.1*) qui provient de l'électrolyse de l'alumine Al_2O_3 issu de la bauxite, roche très riche en aluminium environ 60% [6]. On peut résumer cette électrolyse par la réaction chimique suivante :



Le carbone (C) revient à l'anode qui constitue la cuve où s'effectue la réaction de l'électrolyse.

En possédant une configuration électronique $[Ne] 3s^2 3p^1$, l'aluminium est un élément chimique de transition, ayant une faible résistivité à température ambiante égale à $10^{-5} \Omega\text{cm}$, sa conduction électrique est jusqu'à 10^{23}cm^{-3} électron libre, sa conductivité électrique est de $37.7.10^6 \text{S m}^{-1}$ et sa structure cristalline est cubique à face centrée (*Fig.2*).

L'aluminium est un métal très léger, associé au silicium forme des alliages employés en 1818 dans la fabrication des pièces moulées (*jantes en alliage*) pour les véhicules et encore dans la fabrication des éléments de moteurs électriques [7] dans l'aéronautique. À l'arrivée de la microélectronique, l'aluminium trouve un autre usage, être utiliser pour doper des matériaux semi-conducteurs comme ScAs.

I.2.3. L'élément chimique Scandium (Sc)

Un tel élément chimique associé aux terres rares (*Fig.I.1*), possède une configuration électronique $[Ar] 4s^2 3d^1$, de structure cristalline hexagonale (*Fig.I.2*), de masse molaire 44.95g.mol^{-1} . Electroniquement sa couche électronique 3d est pleine, au-delà on peut dire que c'est un élément de transition et radioactif. Un trivalent comme il est, possède un pouvoir

polarisant, en plus il se comporte comme l'aluminium pour cela il possède des potentialités très importantes.

Par exemple utilisé pour modifier les propriétés mécaniques de l'aluminium, car il est considéré comme dispersoïde, il augmente la résistance des métaux aux quels est lié et évite la recristallisation des mélanges de deux ou plusieurs composés [8]. Le scandium forme un excellent alliage avec l'aluminium, il augmente la limite élastique d'environ 50 MPa par 0,1% Sc, augmentant la stabilité thermique à haute température [9]. Le scandium est un affineur de grain très performant supérieur à 0,5% Sc qui réduit la tendance à la déchirure à chaud. Augmentation de la résistance à la corrosion et à l'érosion dans les échangeurs de chaleur (HEX). Le scandium fut l'élément le plus cher commercialement son prix est supérieur à celui de l'or, Pour obtenir de scandium on effectue une décomposition thermique de la scandine (Sc_2O_3) [10], le composé obtenu est purifié ensuite fluorée pour obtenir le composé intermédiaire (ScF_3) à partir duquel est extrait le scandium métal par calcio-thermique montré par la réaction chimique ci-dessus [11]. Ou par Thermitite (un procédé réalisé par *Johannes Hans Wilhelm*), pour l'élaboration de l'alliage Al-Sc.

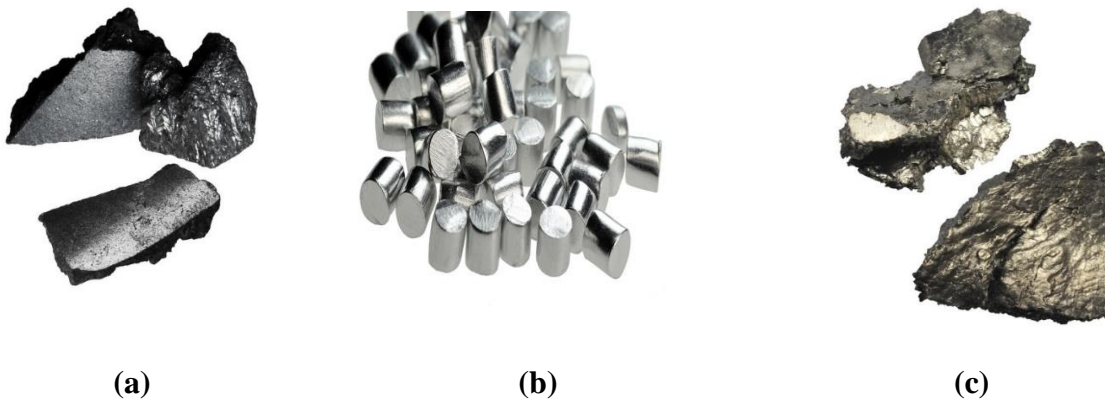
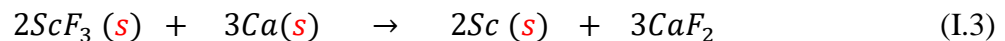


Fig.I.1. Formes cristallines de : a) Arsenic à 99.99%, b) Aluminium à 99.90%, c) Scandium à 99.95% pur [12].

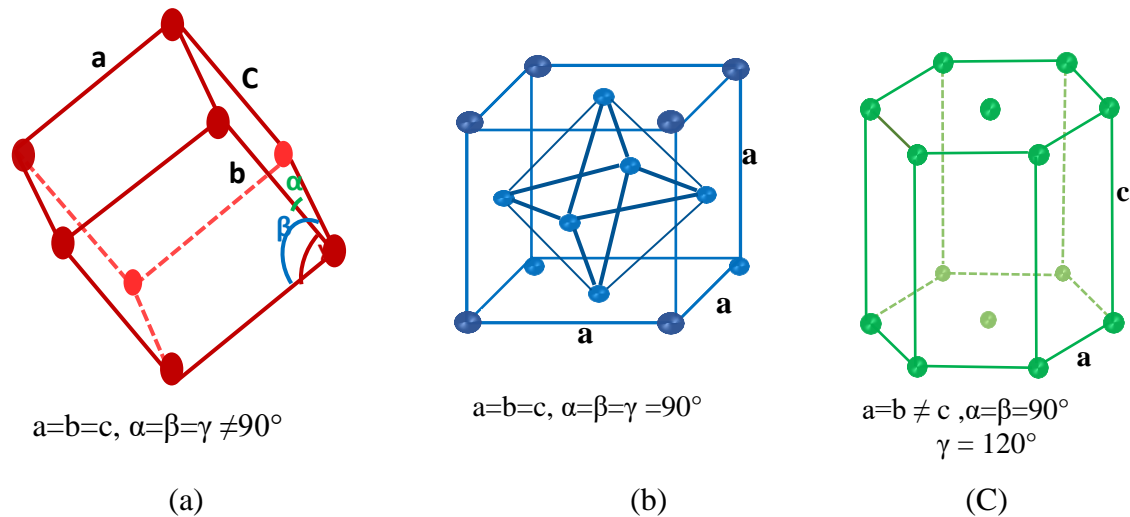


Fig.I.2. Présentation de la structure cristalline des éléments chimiques : a) Arsenic b) Aluminium et c) Scandium

I.2.4. Les avantages des éléments chimiques As, Al et Sc

Etant donné que notre alliage à étudier est composé d'Arsenic, Aluminium et scandium, alors il est préférable de savoir pour quelles raisons on a choisi ces éléments chimiques, on effectue un résumé le minimum de leurs avantages dans le (Tableau.I.1) ci-dessous.

Tableau.I.1. Présentation des avantages des corps chimiques : As, Al et Sc.

	Avantages
As	<ul style="list-style-type: none"> - En médecine comme traitement contre certains types de leucémie. - En agricoles comme pesticide et traitement du bois. - Dans l'industrie des semi-conducteurs. - améliore la résistance à la corrosion électrique dans les batteries. - d'améliorer les propriétés physico-chimiques des métaux.
Al	<ul style="list-style-type: none"> - un métal très léger. - Pour les voitures dans la synthèse de pièces moulées comme (<i>jantes en alliage</i>). - Dans la fabrication des éléments de moteurs électriques pour l'aéronautique. - utiliser pour doper des matériaux semi-conducteurs comme ScAs
Sc	<ul style="list-style-type: none"> - considéré comme dispersoïde. - augmente la résistance des métaux auxquels est lié. - évite la recristallisation des mélanges. - forme un excellent alliage avec l'aluminium. - augmente la limite élastique d'environ 50 MPa par 0,1% Sc. - un affineur de grain très performant supérieur à 0,5% Sc. - réduit la tendance à la déchirure à chaud. - Il augmente la résistance à la corrosion et à l'érosion dans les échangeurs de chaleur (HEX).

Il faut bien prendre compte que ces avantages seront aussi en grande partie des avantages des alliages constitués par l'Al, As et Sc, comme nos alliages à étudier : AlAs, ScAs et AlScAs.

I.2.5. Généralité sur les composés binaires étudiés

Pour commencer, un composé chimique est une combinaison de deux ou plusieurs éléments pour former une nouvelle substance de propriétés complètement différentes de celles des éléments initiaux. Généralement en chimie, un composé binaire est tout simplement une molécule formée uniquement de deux éléments chimiques différents, cette combinaison se fait pour améliorer les propriétés physiques de ces composés. Maintenant ce qui caractérise ces derniers c'est le type de liaison atomique, cette dernière a tendance à déterminer les propriétés fondamentales des matériaux. Les matériaux à liaison covalente et ionique déterminent la fragilité, ceux à liaison métallique déterminent la ductilité.

I.2.5.1. Pourquoi l'Arséniure d'aluminium (AlAs) ?

Grâce à ces propriétés idéales, AlAs est un matériau semi-conducteur qui occupe en microélectronique une position bien développée. L'une des caractéristiques principales que possèdent le composé (AlAs) à température ambiante, le faible poids spécifique d'une densité de 2.7, une résistance chimique élevée, c'est-à-dire ils résistent à la corrosion, une bonne conductivité électrique et thermique à peu près 60% de celle de cuivre, et une autre propriété essentielle est la résistance mécanique élevée, Une limite d'élasticité et rupture avec allongement spécifique de plus de 12% [13].

Avec cette richesse de propriétés, aujourd'hui (AlAs) possède un potentiel d'application dans les domaines technologiques notamment microélectroniques. Ce matériau semi-conducteur est actuellement destiné vers la fabrication des dispositifs optoélectroniques avancé telle que diodes laser, cellules photovoltaïques, capteurs, transistors et les photodétecteurs [14].

Pour terminer il faut savoir au moins comment peut-on élaborer ce magnifique matériau. Mais avant d'entamer ce sujet il faut dire qu'on n'a pas beaucoup parlé d'AlAs dans la littérature, notamment son élaboration, mais quand même on va essayer de citer la méthode la plus connue pour obtenir de (AlAs) plus ou moins pur. On peut préparer de l'AlAs par le procédé « épitaxie en phase vapeur », une technique de croissance des couches de semi-conducteur sur des substrats de même structure cristalline que le matériau élaboré. Dans notre cas les couches uniformes de l'arséniure d'aluminium vont se croître sur des substrats d'arséniure de gallium GaAs (*Fig.I.3*) [15], étant donné que AlAs et GaAs ont les mêmes

propriétés structurales. Mais il paraît qu'au cours de l'épitaxie il se produit un effet indésirable au contact de l'oxygène de l'air, alors il se forme une mince couche de GaAs sur la couche de AlAs juste pour une protection du composé épitaxié.

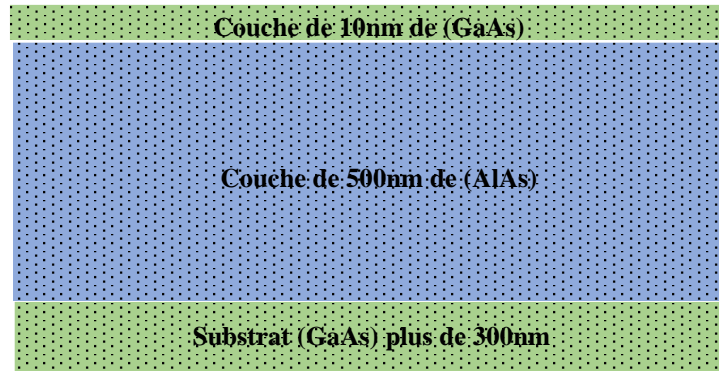


Fig.I.3. Schéma du mécanisme de croissance des couches d'AlAs sur substrat de GaAs par la technique « épitaxie » [15].

I.2.5.1.a. Propriétés structurales de (AlAs)

Le composé binaire AlAs possède un atome d'**Al** qui est fortement électropositif et d'un atome d'**As** qui est fortement électronégatif, alors en est en présence d'une liaison ionique, caractérisée par la force de cohésion qui est due à l'attraction coulombienne entre les ions Al^{3+} et As^{3-} [16]. Le composé binaire AlAs se cristallise dans la structure Zincblende B3, c'est-à-dire la structure où il est stable avec un minimum d'énergie, cette stabilité est caractérisée par le lien entre l'ion Al^{3+} et les ions de As^{3-} [17]. On va faire une étude bibliographique sur la stabilité du composé dans les phases : Rock Salt ou NaCl (B1), Chlorure de césium CsCl (B2), Zincblende ZnS (B3), Wurtzite (B4), (B8) NiAs et d'autres structures si c'est possible.

Comme on le sait déjà que les propriétés structurales, électroniques et optiques dépendent fortement du paramètre de la maille élémentaire et la structure où se cristallise le composé. De plus pour déterminer le paramètre de réseau cristallin dans n'importe quelle structure, il faut évaluer l'énergie totale en fonction du volume élémentaire.

Tout ce cocktail de propriétés dépend de la densité de charge qu'on va aborder sa modélisation dans le chapitre II. Plusieurs modes de calculs ont été choisis pour évaluer les propriétés physiques du composé binaire AlAs, en utilisant le premier principe de la DFT et en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour traiter le terme d'échange et corrélation.

- **AlAs dans la structure Rock Salt NaCl (B1)**

Plusieurs références ont révélé que le paramètre de réseau a de composé AlAs dans la phase B1 est entre 5,24 Å et 5,31 Å. Pour le module de compressibilité B est de 96,60 GPa et 79,80 GPa, par contre sa dérivé B' est de 5,51 à 4,30 [18]. On constate qu'il y a quand même une différence remarquable entre les valeurs. Pour montrer la maille élémentaire de AlAs dans sa structure NaCl de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, on a fait injecter dans notre logiciel de simulation le paramètre de maille d'équilibre issu de nos calculs, les résultats sont vus sur la (Fig.I.4). De plus pour que le logiciel démarre a besoin de quelque paramètres comme : NPW (le nombre d'ondes planes), E_{cutOff} (l'énergie de coupure), MTs (le rayon de l'orbitale Muffin-Tin). Tous ces paramètres seront résumés dans le (Tableau.I.1), dans les quatre structures B1, B2, B3 et B4. La (Fig.I.4) montre le composé AlAs est également un composé de type ionique dans la structure NaCl (cubique à faces centrées), les ions As^{3-} occupent les nœuds et les centres des faces. Les Al^{3+} sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube. Il forme un deuxième réseau cubique à face centrée décalé de $2a$ par rapport à celui de l' As .

- **AlAs dans la phase chlorure de césium CsCl (B2)**

Dans la structure B2 notre alliage a pour paramètre de réseau entre 3,22 et 3,56 Å. Concernant le module de compression est de 78,53 GPa, sa dérivé B' a pour valeurs 3,03. On essaye d'avoir le maximum de formations pour nos matériaux pour que par la suite dans le chapitre III, en discutant nos résultats on fera une comparaison entre les valeurs obtenues par notre simulation et celles des références. Sur la (Fig.I.4) on voit bien que l'Arséniure d'Aluminium AlAs, dans la structure B2 (cubique simple) de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, les anions As^{3-} occupent les nœuds de cube et les cations Al^{3+} occupent le centre de la maille. Alors on peut dire qu'il y a un motif d'AlAs par maille.

- **AlAs dans la phase zinc blende ZnS (B3)**

Pour commencer il faut rappeler que zincblende B3 est la phase plus stable à basse pression où se cristallise notre composé AlAs. Parmi les références qui ont étudié le composé AlAs dans cette structure, par exemple expérimentalement [19, 20], ils ont trouvé pour valeurs de constante de réseau entre 5,66 Å et 5,77 Å par l'approximation LDA et GGA respectivement. D'autre part, les valeurs de module de compression expérimental étaient 82,00 GPa et 76,41 GPa même référence pour la dérivée B' 4.16 [21].

Le composé AlAs est un matériau qui cristallise selon le type zincblende ZnS ou B3 (*système cubique à faces centrées*) de groupe d'espace $F43m$ formé de deux réseaux cubiques à faces centrées d'Aluminium et d'Arsenic décalés d'un quart de la grande diagonale de cube. Sur la maille élémentaire représentée sur la (Fig.I.4), les ions As^{3-} sont sur les nœuds et les faces. Par contre les ions Al^{3+} sont au centre de quatre tétraèdres de l'Arsenic. Donc la moitié des sites tétraédriques sont occupés.

- **AlAs dans la phase Wurtzite ZnS (B4)**

Pour commencer il faut dire qu'il y a une absence de données de nanomatériau AlAs, spécialement dans la structure zincblende de type (Wurtzite) B4. Cependant, on a pu trouver des valeurs citées par la Réf [22] concernant la constante de réseau soit 4.283 Å. Une différence de 0.03% avec nos résultats. Néanmoins, d'après nos calculs on a montré que la structure d'AlAs dans B4 est métastable avec une énergie minimale près de celle trouvée dans la structure zincblende B3, d'une différence de 0.03 eV (Voir chapitre III) et 0.38 eV. En outre pour effectuer nos calculs dans une telle structure hexagonale, on avait besoin de déterminer les paramètres théoriques de c/a et u . Alors que dans une structure Wurtzite en générale la valeur de u est (3/8= 0.375) [23, 24]. Alors à partir de relation qui peut être existé entre le paramètre de réseau cubique et celui d'hexagonal on peut écrire :

$$a_h = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{cub} \quad (I.4)$$

$$C_h = \sqrt{\frac{8}{3}} a_h \quad (I.5)$$

$$u = \frac{1}{4} + \frac{1}{3} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \quad (I.6)$$

Où a_h , C_h , c/a et u sont des paramètres internes de la maille hexagonale.
 a_{cub} , le paramètre de la maille cubique

De ce fait pour pouvoir faire notre simulation sur les propriétés structurales dans la phase Wurtzite B4, on a été obligé de trouver le paramètre c/a et u théoriquement, plus tard ces valeurs seront injectées dans notre logiciel pour pouvoir aboutir à nos propres résultats. Donc le paramètre du réseau cubique (dans la structure zincblende B3) est 5.64 Å pour LDA et 5.72 Å pour GGA, alors les calculs se fait comme suite :

En utilisant les valeurs issues de l'approximation LDA on aura : $c/a = 1.633$ et $u = 0.3749$

En utilisant les valeurs issues de l'approximation GGA on aura : $c/a = 1.633$ et $u = 0.3750$

On constate que les calculs théoriques donnent la même valeur du paramètre c/a dans la structure Wurtzite B4 pour les deux approximations LDA et GGA, on vira plus tard (chapitre III) en faisant notre simulation si ça donnera le même résultat. Maintenant pour la structure cristalline de nanomatériau AlAs dans la structure B4 de groupe spatial hexagonal $P63mc$ (voir la Fig.I.4), cette figure montre la description de la structure, sachant que la structure Wurtzite est la variété hexagonale de la structure zinc blende, alors d'après [25], un ion d' Al^{3+} est lié à quatre ions d' As^{3-} , de même façon, un ion d' As^{3-} est lié à quatre ions d' Al^{3+} former des tétraèdres du composé binaire AlAs.

- **AlAs dans la phase Arséniure de Nickel ou Nickéline, NiAs (B8)**

En utilisant le mode de calcul TransSiesta, A. Srivastava *et al* ont fait une étude des propriétés structurales du composé binaire AlAs dans la structure B8, cette dernière dispose d'un système cristallin hexagonal de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Par conséquent, ils ont trouvé comme valeurs de paramètres de réseau $a = 3,72 \text{ \AA}$, $C = 5,91 \text{ \AA}$ et $C/a = 1,59$.

Une autre valeur expérimentale de $a = 3.79 \text{ \AA}$ qui a été donné par la Réf [26]. Concernant le module de compressibilité B est de 56,00 GPa, sa dérivé $B' = 4,86$. La (Fig.I.4) [26] nous montre la description de la structure du composé binaire AlAs dans la phase de type B8, l'atome d' Al est lié à six atomes d' As équivalents pour former un octaèdre d'AlAs.

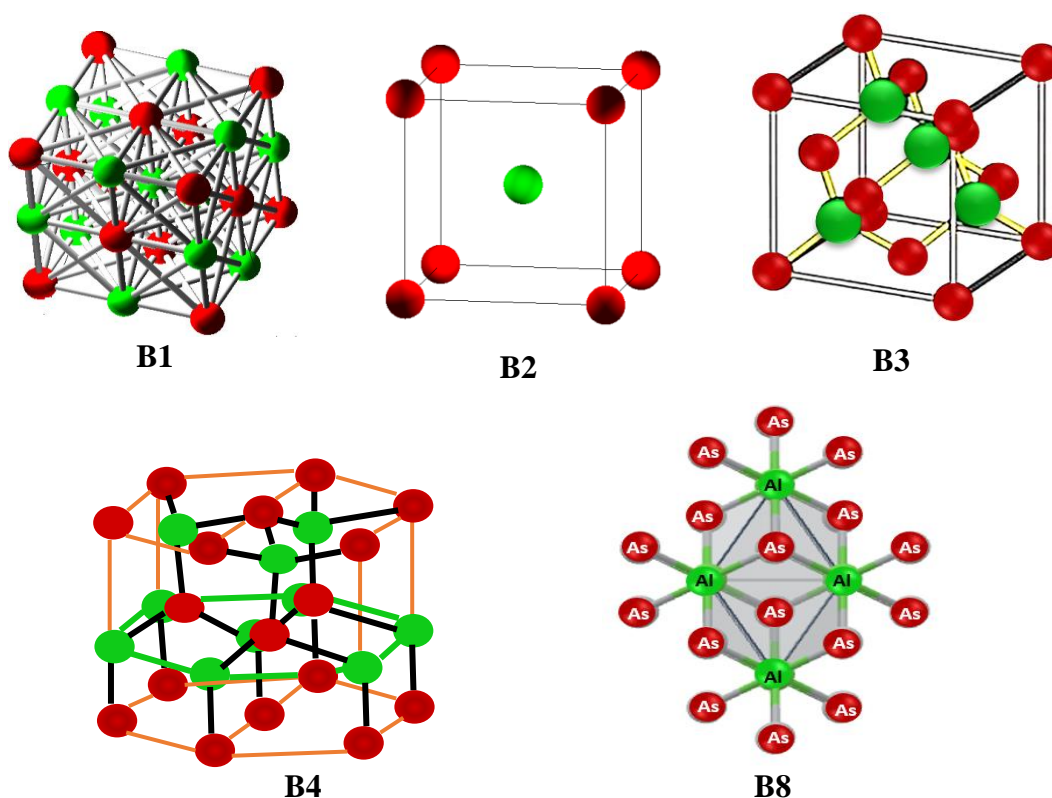


Fig.I.4. La description de la structure d'AlAs dans les phases B1, B2, B3, B4 et B8 [26].

Afin d'effectuer les calculs, le logiciel a besoin de définir, le nombre d'ondes, l'énergie de coupure Ecut-off, le rayon Muffin-tin et la position atomique de chaque atome du composé AlAs. Tous ces paramètres sont regroupés dans le (Tableau.I.2).

Tableau.I.2. Les valeurs de : nombre d'ondes planes, l'énergie de coupure, rayon Muffin-Tin de la sphère et les positions atomiques utilisés dans nos calculs pour le composé AlAs.

		B1		B2		B3		B4	
N PW	LDA	3942		4168		5064		15444	
	GGA	6566		7152		12050		29046	
E (Cut-off) (Ry)	LDA	96.510		103.535		99.781		133.262	
	GGA	128.721		146.234		172.634		186.309	
Position d' Atome	Al	0.0 , 0.0 .0.0		0.0 , 0.0 .0.0		0.0 , 0.0 .0.0		1/2, 1/2√3, 0, 0 1/2, 1/2√3, 1/2	
	As	1/2. 1/2. 1/2		1/2. 1/2. 1/2		1/4. 1/4. ¼		1/2, 1/2√3, 0.375 1/2, 1/2√3, (0.5+0.375)	
MTS (u. a)		Al	As	Al	As	Al	As	Al	As
	LDA	2.442	2.542	2.673	2.673	2.264	2.357	2.230	2.321
	GGA	2.549	2.549	2.699	2.699	2.295	2.389	2.349	2.445

I.2.5.1.b. Transition de phases de (AlAs)

Avant d'aller aux propriétés électroniques, il faut passer par la transition de phase, cette dernière fait diminuer le volume de nanocristaux d'AlAs et améliore les propriétés du matériau. Alors en faisant notre recherche bibliographique, on a pu faire une revue sur la transition de phases. Peu d'information sur la transition, notamment pour la phase Wurtzite B4.

Le composé binaire AlAs se cristallise dans la structure de type zinc blende B3[27], comme l'indique (Fig.I.5) [28], alors il est nécessaire d'évaluer l'énergie totale en fonction de volume élémentaire pour pouvoir déterminer la transition de phase.

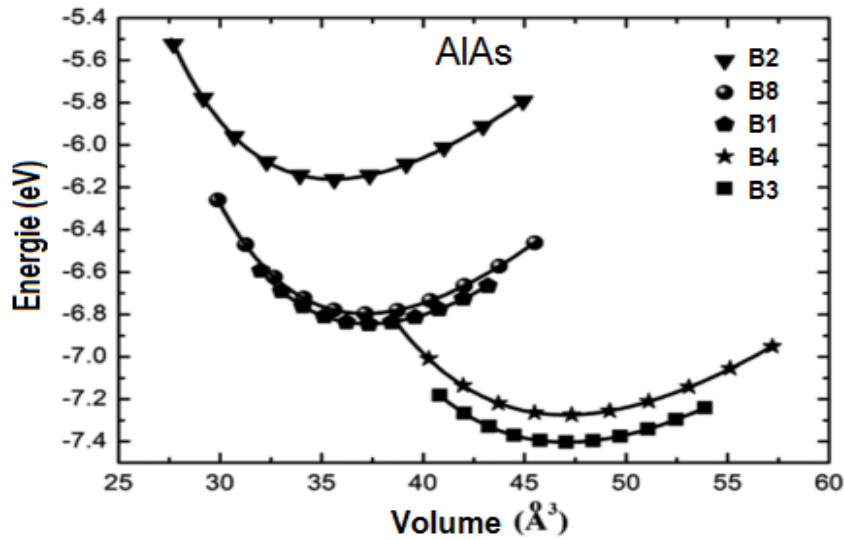


Fig.I.5. Evaluation de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire dans quatre structures, B1, B2, B3, B4 et B8 [28].

Une nouvelle transition de phases apportée par A. Srivastava, que montre la (Fig.6) [28].

Sous l'application de la pression en fonction de volume, la phase de type B3 de composé AlAs se transforme d'abord :

B3 → Wurtzite (B4) à environ 3.88 GPa de pression.

B3 → NiAs (B8) à environ 6.61 GPa de pression.

B3 → CsCl (B2) à environ 7.34 GPa de pression. Et 7.12 GPa.

B3 → NaCl (B1) à environ 8.18 GPa de pression. Encore 8.91 GPa dans la Réf [29].

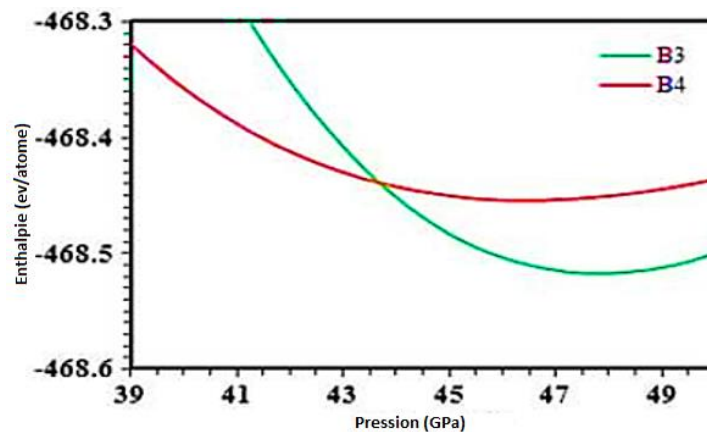


Fig.I.6. Evaluation de l'énergie totale en fonction de volume élémentaire des structures B3 et B4.

Une autre méthode de calcul de la pression de transition consiste à observer le croisement des énergies libres de deux structures concurrentes en fonction de la pression. La (Fig.I.7) [30]

nous explique bien la compression du volume relatif V/V_0 en fonction de la pression de transition, cités comme suite :

B3 \rightarrow B4 à 5.8 % de volume relatif.

B3 \rightarrow B2 à 3.5 % de volume relatif.

B3 \rightarrow B1 à 1.5 % de volume relatif.

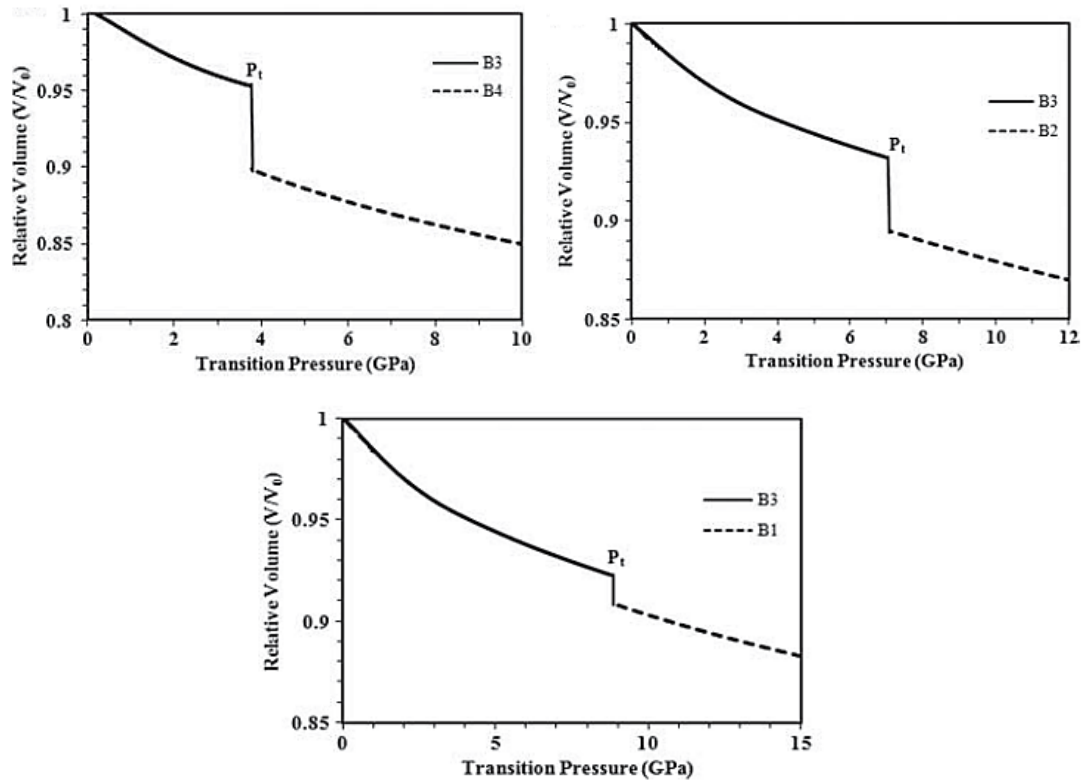
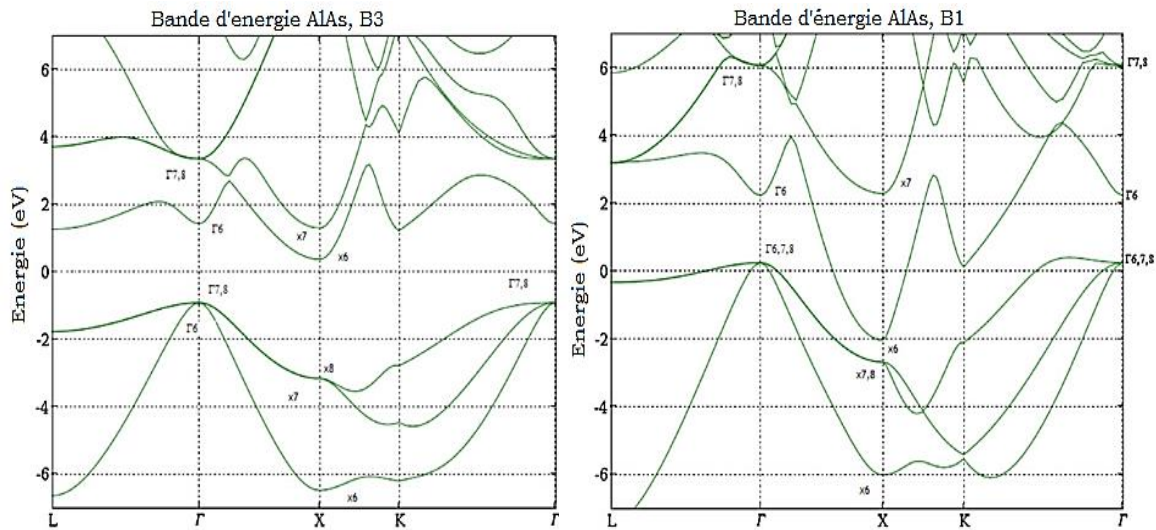


Fig.I.7. Evaluation du volume relatif en fonction de la pression de transition, pour les structures B1, B2, B3 et B4 [30].

I.2.5.1.c. Propriétés électroniques de (AlAs)

Pour pouvoir étudier le comportement du matériau AlAs d'une phase à une autre sous l'influence de la pression, il faut analyser la structure de l'énergie de bande électronique et la densité d'état. Pour pouvoir calculer ces propriétés, il faut injecter le paramètre de maille d'équilibre dans le logiciel. Bien sûr les calculs sont faits en utilisant les deux approches fonctionnelles d'échange-corrélation LDA et GGA. Le composé AlAs est un matériau semi-conducteur à bande interdite *indirecte*, pour une énergie de gap E_g (1,33 eV ; 2,28 eV /LDA) et (1,53 ; 1,65 ; 1.88 ; 1,72 eV/GGA) dans la phase zinc blende B3. La (Fig.I.8) montre le comportement de AlAs dans les structures B1, B2, B3 et B8.

- On commence par la phase stable B3, on voit bien que le haut de la bande occupée ou de valence (**BV**) et le bas de la bande vide ou de conduction (**BC**) ne sont pas au même point de centre Γ dans la Zone de Brillouin, cela explique le comportement semi-conducteur de matériau AlAs dans la phase B3.
- Pour la bande d'énergie d'AlAs dans la phase B1, on observe que la (**BV**) traverse le niveau de Fermi (E_F) au point $\Gamma_{6,7,8}$, la (**BC**) descend au-dessous de (E_F) au point X_6 , ce qui montre que le matériau AlAs a un comportement métallique dans la phase B1.
- Pour la bande d'énergie dans la phase B2, on voit que la (**BV**) traverse le niveau de Fermi au point Γ et X , tandis que la (**BC**) descend au-dessous de (E_F) au point, ce qui indique que le composé AlAs est de nature métallique dans la phase B2.
- Dans la phase B8, la bande d'énergie d'AlAs est caractérisée par le traversé de la bande de valence le (E_F) au point Γ_8 , et la bande de conduction touche également le niveau de Fermi, alors AlAs est de nature métallique dans la phase B8.
- Par conséquent le composé AlAs est semi-conducteur dans la phase B3 et métal dans les phases B1, B2 et B8.



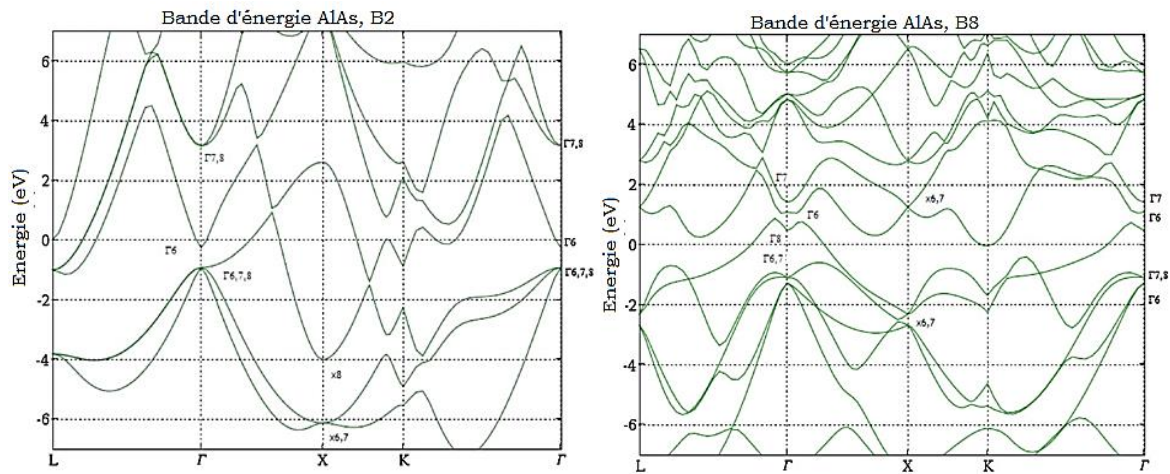


Fig.I.8. Tracés des graphes de bandes d'énergies d'AlAs dans les phases B3, B1, B2 et B8[30].

Les densités d'états pour les quatre phases testées (B3, B1, B2 et B8) ont été montrées dans (Fig.I.9) [31].

- Pour la phase de type B3 d'AlAs, la nature des pics indique que l'on peut remarquer qu'il y a une bande interdite au (E_F). Dans cette phase, le pic d'amplitude le plus élevé apparaît dans la région de la (BC) à environ 2,44 eV.
- Le DOS pour la phase de type B1 d'AlAs, on voit qu'il apparaît un pic proéminent près de (-1,72 eV) et deux pics dans la région de la (BC) parmi lesquels le pic le plus élevé est d'environ 4,92 eV.
- Le DOS pour la phase de type B2 d'AlAs, il n'y a pas de pic important dans la région de la (BV) mais il y a deux pics dans la région de la (BC) dont l'un est à 2,8 eV et le second est proche de 4,24 eV.
- Pour la phase de type B8 d'AlAs, il y a trois pics importants apparaissant dans la région de la bande de valence, dont le pic le plus élevé apparaît autour de - 4,72 eV et il y a également un pic dans la région de la (BC) qui se produit autour de 4,48 eV.

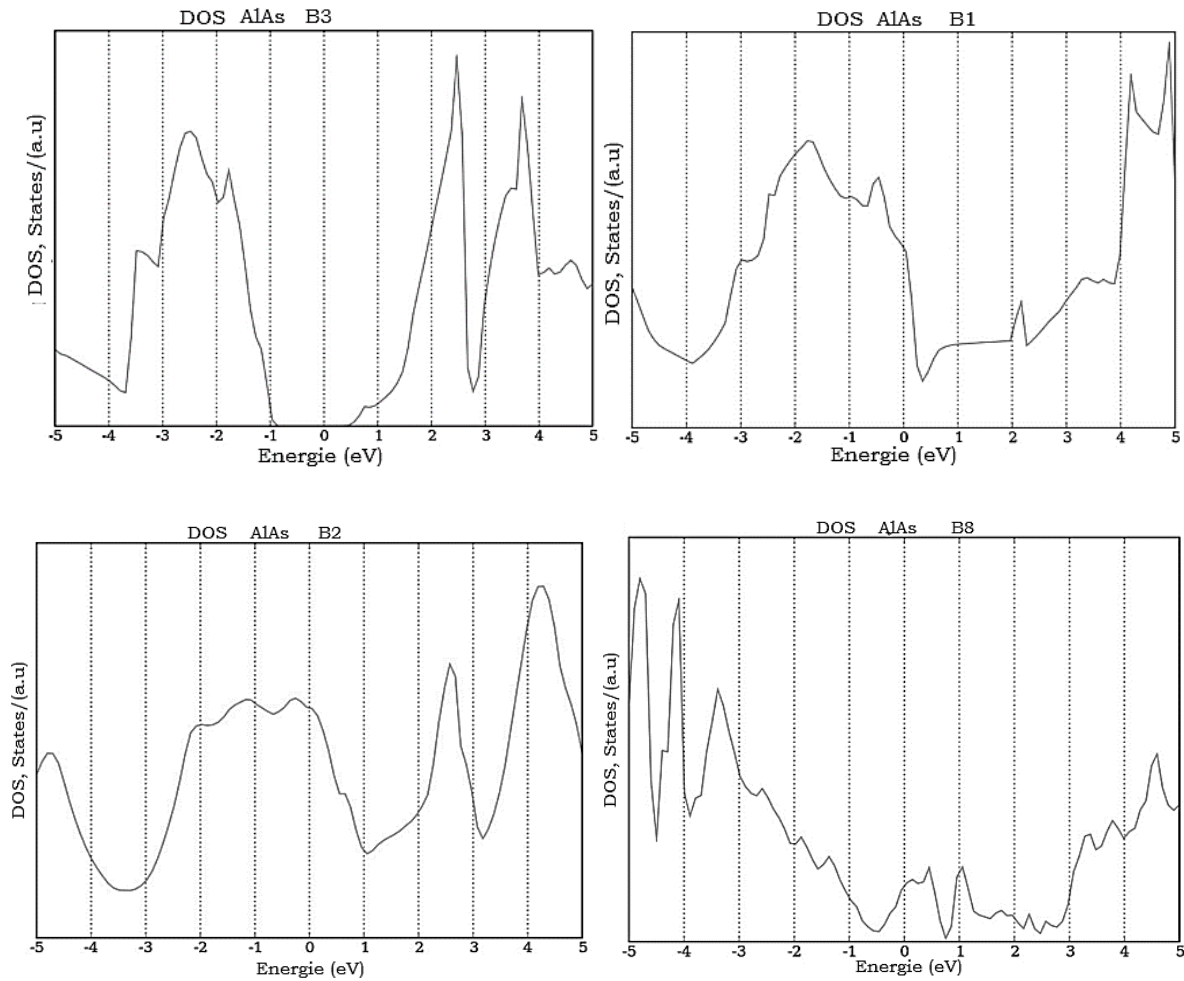


Fig.I.9. Tracés des graphes des densités d'état d'AlAs dans les phases B3, B1, B2 et B8[31].

I.2.5.1.d. Propriétés Optiques de (AlAs)

Peu d'informations concernant ce genre de propriétés pour le composé binaire AlAs, notamment dans les autres phases que la phase stable B3. Mais quand même on a pu trouver quelques études faites dans ce sujet, néanmoins juste dans la phase zinc blende B3. Les propriétés optiques d'un solide sont généralement décrites par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$. Les parties réelles et imaginaires $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique et le spectre de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ de composé binaire AlAs sont illustrées dans la (Fig.I.10) [32], on peut facilement observer le passage à zéro de $\epsilon_1(\omega)$ est situé à 4,2 eV. Dans la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, le premier pic est observé à 3,4 eV. Le spectre de perte d'énergie électronique est lié à la perte d'énergie des électrons transversaux de matériau. Le pic le plus important est situé à 9,5 eV. C'est ce qui fait ce matériau si riche et qui a donné lieu à tant d'études originales.

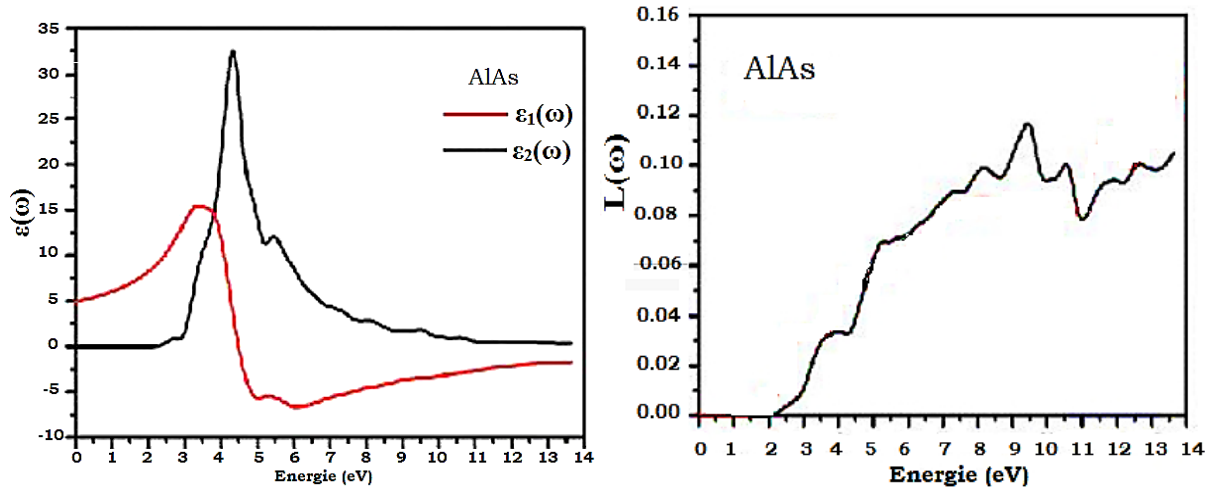


Fig.I.10. Représentation des parties réelles et imaginaires $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ et la courbe de perte d'énergie $L(\omega)$ de composé binaire AlAs [32].

En général, les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs sont caractérisées par l'indice de réfraction et la constante diélectrique. Les dispositifs semi-conducteurs nécessitent d'évaluer de l'indice de réfraction et l'énergie de Gap.

Pour déterminer l'indice de réfraction on a consulté trois Références :

1- D'après la Réf [33] est un modèle atomique où, $n = 2.81$

$$n = \left[\frac{K}{E_g} \right]^{1/4} \quad (\text{I.7})$$

Où n est l'indice de réfraction, $E_g = 1.53$ eV, ($K = 95$ eV) est l'indice d'atténuation ou le coefficient d'extinction.

2- D'après la Réf [34] où, $n = 2.85$

$$n = \alpha - \beta \cdot E_g \quad (\text{I.8})$$

Où $\alpha = 4.16$ et $\beta = 0.85$, sont des constantes.

3 - D'après la Réf [35], basé sur la théorie des oscillations, où $n = 2.93$

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (\text{I.9})$$

Où $A = 13.6$ eV et $B = 3.4$ eV.

Une autre valeur de n donné par la Réf [36], $n = 3.2$.

La (Fig.I.11) [37], montre que l'indice de réfraction est linéaire en fonction de l'énergie de la bande interdite, le composé AlAs a un indice de réfraction positif. Ces résultats pourraient contribuer au développement de dispositifs électroniques basés sur le composé AlAs.

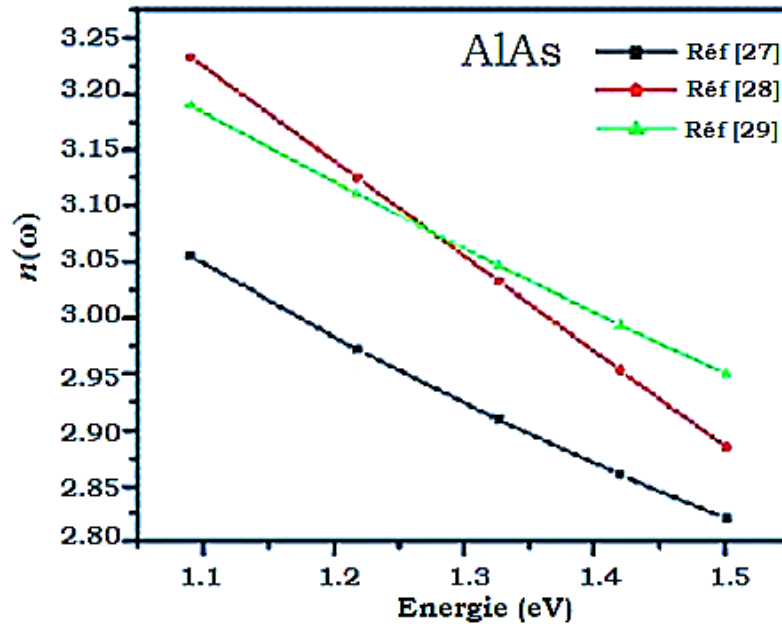


Fig.I.11. Evaluation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de gap d'AlAs [37].

Le deuxième matériau, à partir duquel nous montrerons et analyserons les résultats obtenus est l'arséniure de scandium (ScAs), on mettra davantage l'accent sur les propriétés obtenues avec la paramétrisation de (V. Nayak, A. Tebboune *et al*), car elle présentait un meilleur accord avec les résultats théoriques et expérimentaux, précédemment rapportés par d'autres auteurs comme N. Farrer *et al*.

I.2.5.2. Pourquoi l'Arséniure de Scandium (ScAs) ?

Ce genre de matériau avec un caractère semi-conducteur a récemment reçu plus d'attention. Les matériaux qui cristallisent dans la structure de NaCl (B1) ont été largement explorés pour leurs propriétés thermiques et mécaniques. Par conséquent, le composé binaire ScAs possède un potentiel d'application technologique remarquable. En raison de son comportement métallique, le ScAs est utile pour la construction de couches conductrices, situées entre deux matériaux avec des propriétés de conduction pas très bonnes, mais avec une émission lumineuse, une absorption d'énergie lumineuse ou d'autres propriétés [38]. D'autre part il y a des nouvelles études sur la détermination des propriétés photoniques. Une revue scientifique est faite sur ce matériau remarquable et son élaboration, l'élaboration de composé ScAs est

faite par la méthode *épitaxie* en phase vapeur. Alors des couches monocristallines de ScAs sont obtenues par épitaxie sur des substrats en silicium à 300°K.

I.2.5.2.a. Propriétés structurales de (ScAs)

Rappelant que les propriétés structurales nous permettent d'étudier la stabilité du matériau, et beaucoup plus la transition de phase. C'est-à-dire, sous une pression bien définie, le matériau ScAs peut se cristalliser dans une autre structure plus proche qui peut présenter des propriétés idéales pour être destinée vers des applications industrielles.

Donc une étude théorique des propriétés structurales et optoélectroniques [39], sera faite sur le composé binaire ScAs dans les structures B1, B2, B3 et B4. Pour cela il faut déterminer l'énergie totale via la densité de charge. La détermination de paramètre de réseau d'équilibre, correspond à l'évaluation de l'énergie minimale. Cette dernière est déterminée selon la formule de *Murnaghan* :

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \left(\frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \right) \quad (I.10)$$

Où le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (I.11)$$

- **ScAs dans la structure Rock Salt NaCl (B1)**

La maille élémentaire du cristal ScAs dans la structure B1, se dispose de 8 atomes, 4 atomes de *Sc* et 4 atomes d'*As* pour former 4 sites d'octaèdre, dans ce cas il y a 6 coordinations. Dans cette phase (*cubique à faces centrées*), les ions As^{3-} se localisent aux nœuds et aux centres des faces. Les ions Sc^{3+} sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube. Il forme un second réseau cubique face centrée décalé de $2a$ par rapport à celui de l'*As*.

Tout en faisant nos recherches, on a trouvé que presque dans toutes les références, que ScAs est un matériau semi-conducteur qui cristallise dans la phase NaCl (B1), avec un minimum d'énergie. Par conséquent les paramètres structuraux sont déterminés, par l'approche (LAPW, Wien2k) et GGA, $E=-6050,846(Ry)$, $a=5,48\text{\AA}$, $V=41,33eV$, $B_0=86,61GPa$, $B'=4,19$. Et par la méthode (LMTO, ASA) plus l'approximation LDA, $a=5,47\text{\AA}$, $V=40,96eV$, $B_0=102,98 GPa$ et $B'=2,95$. A savoir que nos résultats sont similaires à celles de la littérature, sauf pour le

paramètre de réseau, on voit qu'il est sous-estimé hors que normalement la GGA surestime, certainement dû à la méthode de calcul choisie.

- **ScAs dans la structure CsCl (B2)**

Le composé ScAs, dans la structure B2 (*cubique simple*) les anions As^{3-} occupent les nœuds de cube et les ions Sc^{3+} occupent le centre de cube. Alors on peut dire qu'il y a un motif ScAs par maille.

Les données des paramètres de réseau sont, $a=3,411\text{\AA}$, $B_0=108,124\text{ GPa}$, $B'=2,846$ et $V=39,686\text{ eV}$. Ça nous permet de dire que ces valeurs sont en accord avec les notre (avec une petite différence due sûrement au choix de la méthode de calcul).

- **ScAs dans la structure Zincblende (B3)**

La structure d'Arséniure de scandium ScAs, selon le type zincblende ZnS ou B3 (système cubique à faces centrées), est donc formé de deux réseaux cubiques à faces centrées de scandium et d'Arsenic décalés d'un quart de la grande diagonale de cube. Sur la maille élémentaire, les anions As^{3-} sont sur les nœuds et les faces. Par contre les ions Sc^{3+} sont au centre de quatre tétraèdres de l'Arsenic. Donc le un demi des sites tétraédriques est occupé. $E=-6050.770\text{ (Ry)}$ $V=57.64\text{ eV}$, $a=6.13\text{ \AA}$, $B_0=55.98\text{ (GPa)}$, $B'=3.95$.

Et d'après A. Tebboune et al, $a=6.049\text{ \AA}$ $V=55.346\text{ eV}$, $B_0=58.549\text{ (GPa)}$ et $B'=3.408$.

- **ScAs dans la structure Wurtzite (B4)**

La description de la structure de composé ScAS dans la structure Wurtzite (structure hexagonale) est, un ion d' Sc^{3+} est lié à quatre ions d' As^{3-} , de même façon, un ion d' As^{3-} est lié à quatre ions d' Sc^{3+} pour former des tétraèdres de composé binaire ScAs.

Concernant les paramètres structuraux, peu de données dans la structure B4, $V=54.82\text{ eV}$, $B_0=54.401\text{ GPa}$, $B'=3.210$, $a=4.513\text{\AA}$, pour les paramètres internes ($c/a=1.377$ et $u=0.374$). On a injecté ces paramètres internes dans nos calculs, mais malheureusement ça n'a pas donné des résultats logiques. Alors, on a été obligé de prendre comme données, $u=0.380$ et à partir de la valeur de u on a pu tirer le $c/a=1.601$ théoriquement. Et ça a donné des bons résultats.

- **ScAs dans la structure Arséniure de Nickel NiAs (B8)**

Peu de données qui existent concernant ScAs dans la phase B8, les paramètres structuraux se présentent comme suit : $V = 41.01 \text{ eV}$, $a = 3.805 \text{ \AA}$, $B_0 = 89.720 \text{ (GPa)}$ et $B' = 4.003$. Pour le paramètre $c/a = 1.719$. La (Fig.I.12) [39], nous montre la courbe de la phase B8 est un peu proche de la phase B1, ce qui veut dire que la phase B8 est métastable.

Pour qu'on puisse commencer les calculs, on a besoin de définir, le NPW, Ecut-off, MTs et la position atomique de chaque atome du composé AlAs. Tous ces paramètres sont regroupés dans le (Tableau.I.3).

Tableau.I.3. Les valeurs de : nombre d'ondes planes, l'énergie de coupure, rayon de sphère Muffin-Tin et la position atomique utilisés dans nos calculs.

		B1		B2		B3		B4	
N PW	LDA	3942		4168		5064		12850	
	GGA	6566		7152		12050		28470	
E (Cut-off) (Ry)	LDA	89.952		95.337		87.395		101.339	
	GGA	119.696		130.745		145.462		166.047	
Position d' Atome	Sc	0.0 , 0.0 .0.0		0.0 , 0.0 .0.0		0.0 , 0.0 .0.0		1/2, 1/2√3, 0, 0 1/2, 1/2√3, 1/2	
	As	1/2. 1/2. 1/2		1/2. 1/2. 1/2		1/4. 1/4. ¼		1/2, 1/2√3, 0.380 1/2, 1/2√3, (0.5+0.380)	
MTS (u. a)		Sc	As	Sc	As	Sc	As	Sc	As
	LDA	2.633	2.530	2.842	2.730	2.469	2.469	2.471	2.471
	GGA	2.696	2.590	2.912	2.798	2.552	2.552	2.573	2.472

Pour résumer les propriétés structurales, la (Fig.I.12), montre la courbe de chaque phase, en faisant varier l'énergie totale en fonction de volume élémentaire. Encore ce graphe nous faisait passer à une autre propriété encore plus importante, c'est la transition de phase. D'après A. Tebboune et al, il existe une transition de la phase B1 vers la phase B2 sous une haute pression de 285.75 GPa et une compression de volume élémentaire de 40.956 eV à 39.686 eV.

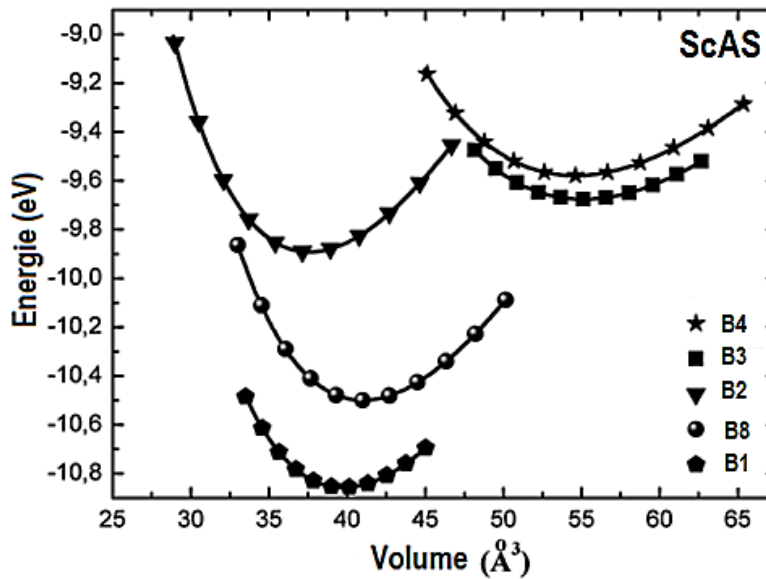


Fig.I.12. Courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire pour les structures B1, B2, B3, B4 et B8 [39].

I.2.5.2.b. Propriétés électroniques de (ScAs)

L'étude et la compréhension du comportement électronique du composé ScAs nécessite une aperçue sur les bandes d'énergie et la densité des états et la relation entre eux, et aussi nécessite une connaissance de la théorie fonctionnelles de la densité qui exige des méthodes de calcul de ces propriétés électroniques.

En faisant injecter la constante de réseau d'équilibre dans le logiciel de calcul et via le calcul de la densité de charge, les résultats apportés dans la (Fig.I.13) par V. Nayak *et al* disent que le graphique montre que le matériau ScAs est de nature *semi-métallique* dans la phase B1, car le (E_F) traverse la (BV). Et *semi-conducteur* dans la phase B3 avec une bande interdite large et *directe* d'énergie 1,41 eV. Le composé binaire ScAs peut être combiné avec par exemple AlAs pour former des alliages ternaires semi-conducteurs pouvant intervenir dans la fabrication de super-réseau semi-conducteurs.

La (Fig.I.13) montre que la structure de bande de ScAs dans la structure B2, on voit clairement qu'il y a un chevauchement multiple entre les (BV) et (BC) qui indique un comportement métallique.

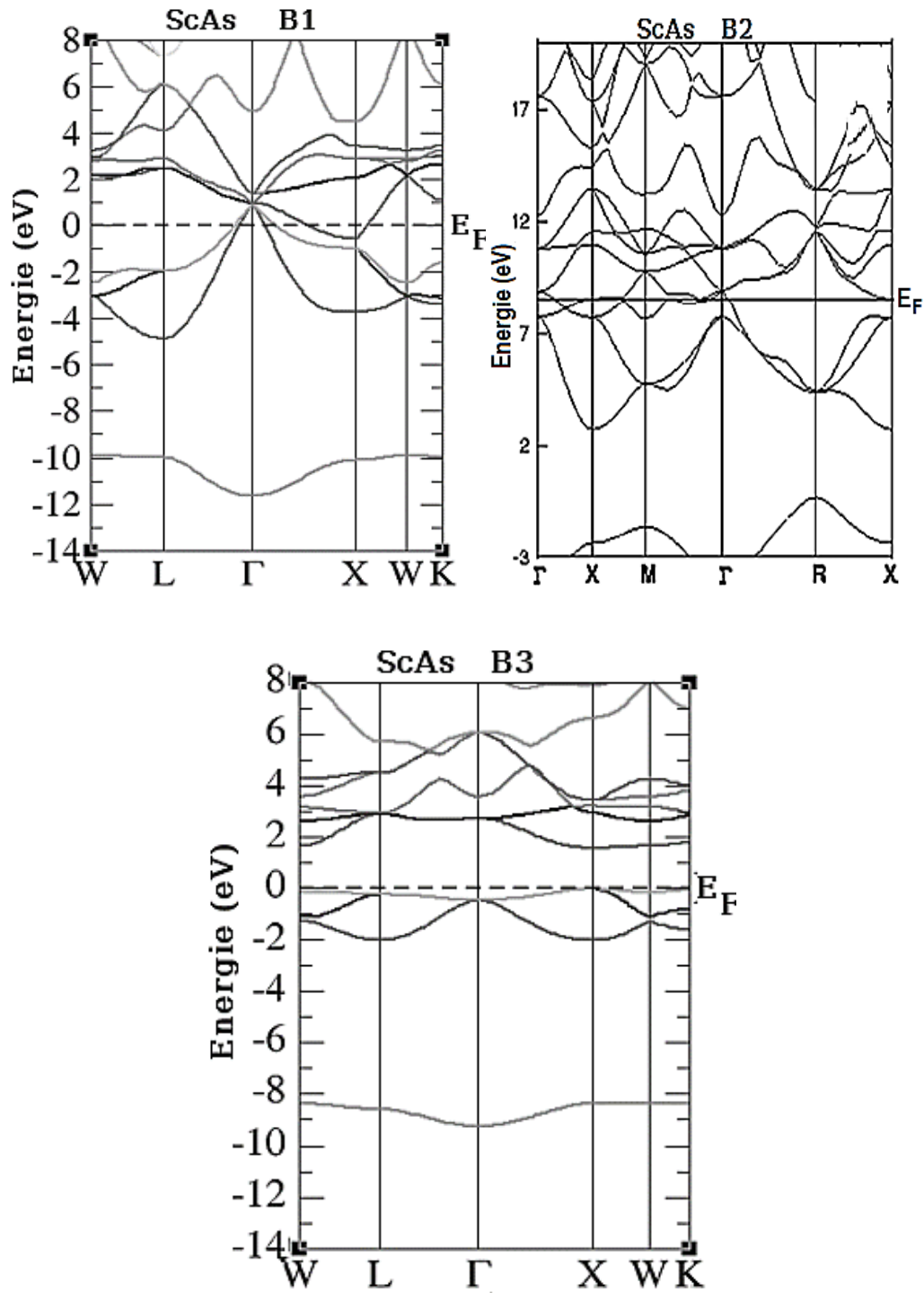


Fig.I.13. Présentation des structures de bandes pour les phases B1, B2 et B3 [39].

Un petit rappel sur : DOS, densité d'état totale, une propriété électronique caractérisée par un certain nombre d'états dans la structure du matériau, occupés par les électrons ayant une énergie bien définie.

PDOS, densité d'état partielle, illustre les niveaux des transitions électroniques et la nature des liaisons qui existent entre les composants de matériau.

Suite aux bandes d'énergie, la densité d'état (DOS) la structure du composé ScAs dans la phase B1, nous montre la contribution des orbitales des matériaux *Sc* et *As*. La (Fig.I.14) illustre que l'orbitale *4p-As* dominé dans la bande de valence. Pour le *Sc*, cet état contribue aussi mais faiblement par rapport à l'*As*.

Réciproquement à cela, l'orbitale *Sc-3d* contribue énormément dans la bande conduction et d'une façon moins importante dans la bande de valence. D'où l'existence d'une hybridation entre l'orbitale *4p-As* et *3d-Sc*.

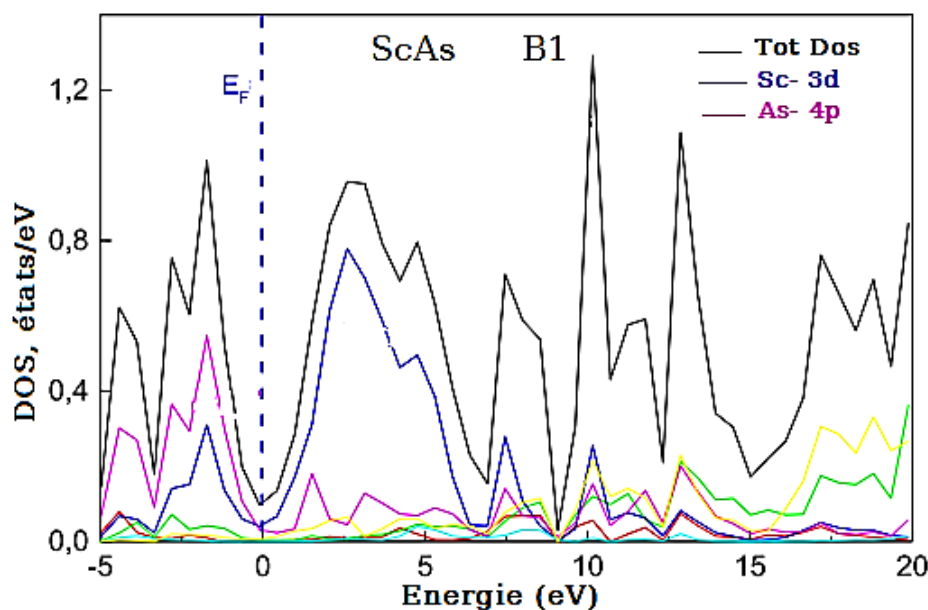


Fig.I.14. Présentation de la structure de la densité totale d'état de ScAs dans la phase B1[40].

La structure de la densité d'état de composé ScAs dans la phase B3, la (Fig. I.15) [40] montre que les états *4p-As* contribuent plus dans (*BV*) que dans (*BC*). Pour le *4p-Sc*, et loin de la zone de niveau de Fermi. Les états *3d-Sc* contribuent fortement dans la (*BV*) et (*BC*), où apparaissent les propriétés optiques du composé ScAs.

Donc les propriétés optiques de ce binaire sont liées plus à cet état. Pour l'*As*, cet état contribue dans la bande lointaine de conduction. L'état *4p-As* est caractérisé par un pic important. De même l'orbitale *3d-Sc* est caractérisé par un pic très important juste au-dessous de niveau de fermi. Par conséquent on remarque qu'il existe un croisement entre l'orbitale *3d-Sc* et l'orbitale *p*. De plus l'énergie de (*BV*) est de 3,22 eV (B3), et 6 eV(B1), ceci est dû au changement des propriétés chimiques parce que les liaisons chimiques ont été changées avec la transition de phase. Donc le matériau ScAs a subi une transition d'une structure semi-métallique vers une structure semi-conductrice.

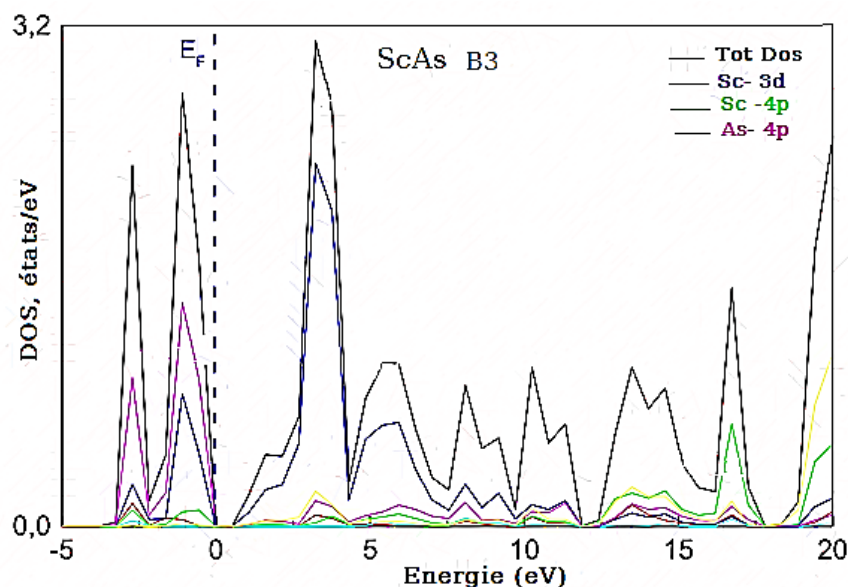


Fig.I.15. Présentation de la structure de la densité totale d'état de ScAs dans la phase B3[40].

I.2.6. Généralité sur les composés ternaires de groupe III-V

Un alliage ternaire, en général est une combinaison de trois éléments, où le matériau résultant a des propriétés métalliques différentes de celles de ses composants. En particulier les alliages semi-conducteurs ternaires formés à partir des matériaux de groupe III-V, présentent un large potentiel d'application dans les dispositifs infrarouge et l'optoélectronique. Concernant les applications photovoltaïques, ils figurent parmi les matériaux les plus destinés pour la conception des cellules photovoltaïques multi-jonction à haute rendement dans le futur. Donc une étude très brève, qui sera faite sur un alliage ternaire de formule $A_{(X)}B_{(1-X)}C$ naissant d'un système binaire AC/BC , qui sera dopé d'une fraction molaire d'un matériau choisi pour améliorer ses propriétés physico-chimiques.

I.2.6.1. Pourquoi Le composé (Arsenic d'Aluminium et de Scandium) $Al_{(X)}Sc_{(1-X)}As$?

On peut dire que c'est un nouvel alliage qui est encore peu connu sur le terrain de recherches scientifiques. Très peu de données et d'informations expérimentales et théoriques sur ce délicat matériau, et donc nos résultats seront utiles comme références pour de futures études. Notre alliage $Al_{(X)}Sc_{(1-X)}As$ est un semi-conducteur, constitué par des éléments chimiques appartenant au groupe III-V de tableau périodique. Ce composé ternaire est une naissance d'un système binaire $ScAs/AlAs$, ces deux derniers appartiennent aux groupes III_A-V_B/III_B-V_B .

La technologie moderne des semi-conducteurs exige des matériaux présentant une prescription précise à la fois du paramètre de réseau et de la bande interdite, ce qui a motivé l'étude d'alliage

ternaire. D'autre part, la synthèse de ce genre de matériau se fait par la croissance épitaxiale. Des avancées majeures dans cette technique qui ont contribué à une bonne explication des propriétés des matériaux semi-conducteurs du groupe III-V et de leurs composés.

I.2.6.2. Propriétés Structurales

Vue l'insuffisance des données sur les propriétés structurales optoélectroniques, concernant le matériau $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, on a profité le maximum des données disponibles pour faire l'étude théorique détaillée inspirée par *W. Lopez et al* [41]. Depuis cette référence les calculs de premier principe sont faits par l'approche *FP-LAPW* développé par le code WIEN2K, basé sur la DFT et en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour traiter le terme échange-corrélation. Alors, dans cette partie toutes les figures et tableaux appartiennent à la Réf [41].

D'après l'étude qu'on a faite précédemment sur les deux binaires qui constituent le système ternaire $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, on a pu conclure que les composés binaires ScAs et AlAs se cristallisent dans les phases B1 et B3 respectivement. Alors l'étude sur le ternaire choisi sera faite dans les deux phases B1 et B3.

I.2.6.2.a. Paramètres de réseau du composé $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B1

Les positions atomiques de l'alliage ternaire $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ suivant la concentration d' $Al(x=0)$ dans la phase B1 sont représentées sur la (Fig.I.16).

L'énergie minimale de la stabilité E_{tot} , le paramètre de maille d'équilibre a , le coefficient de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , sont obtenus via le calcul de la densité de charge et en faisant varier l'énergie totale en fonction de volume élémentaire suivant la formule d'état de *Murnaghan*. Ces paramètres sont obtenus pour chaque concentration d'aluminium, ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.00), résumés dans le (Tableau I.4).

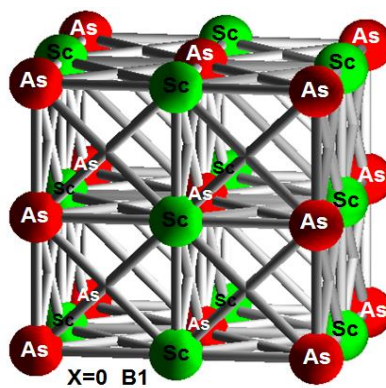


Fig.I.16. La structure atomique de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à ($x=0$) dans la phase B1.

Tableau. I.4. Evaluation des paramètres de réseau (a), module de compressibilité (B_0) et sa dérivé (B') des alliages $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B1, d'après[41].

		ScAs	$Al_{0,25}Sc_{0,75}As$	$Al_{0,50}Sc_{0,50}As$	$Al_{0,75}Sc_{0,25}As$	AlAs
a (Å)	LDA	5.36	5.33	5.29	5.26	5.21
	GGA	5.49	5.46	5.41	5.36	5.30
B_0 (GPa)	LDA	97.30	93.44	92.95	89.94	91.43
	GGA	83.48	80.19	79.77	78.62	80.82
B'	LDA	2.95 [42]				4.19[44]
	GGA	4.19 [43]				4.68[45]

On voit bien que d'après ces valeurs référentielles, l'approximation LDA sous-estime les valeurs de paramètre de maille a . Par contre l'approximation GGA les surestime, même distinctions pour le coefficient de compressibilité B_0 dans phases B1. Le paramètre de maille dépend fortement de la concentration en Al , pour les alliages $Al_xSc_{1-x}As$ dans la phase B1 ceci est illustrée à la (Fig.I.17). Notez que lorsque la concentration x augmente, la constante de réseau diminue de manière plus au moins non linéaire. Ce non linéarité montre un écart par rapport à la loi de Vegard [46] avec un rayon de courbure vers le haut de $(-0,048 \text{ Å})$ par GGA et $(-0,064 \text{ Å})$ par LDA. W. López-pérez et al révèlent également que la différence entre les énergies au volume d'équilibre des composés binaires est d'environ 3,2 eV pour la phase B1.

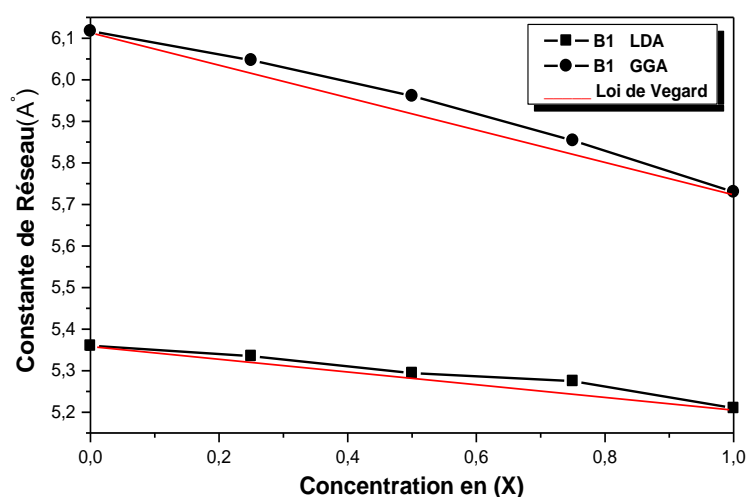


Fig.I.17. Présentation de la dépendance de la constante du réseau à ($x=0$; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1).

Par ailleurs dans la phase B1, le module de compressibilité diminue toute en augmentant la concentration en aluminium jusqu'à $x = 0,75$ Voir la (Fig.I.18). Un grand écart du module de compressibilité par rapport à la dépendance de la linéarité est observé avec une courbure vers le bas de 12,237 et 10,236 GPa en utilisant GGA et LDA, respectivement. Les écarts importants pourraient être principalement dus à la grande incompatibilité entre le module de compressibilité de AlAs et ScAs dans la structure B3 et B1, respectivement.

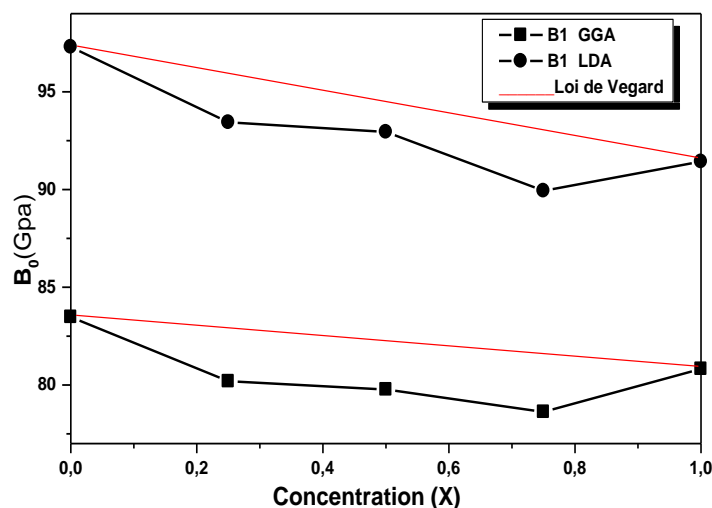
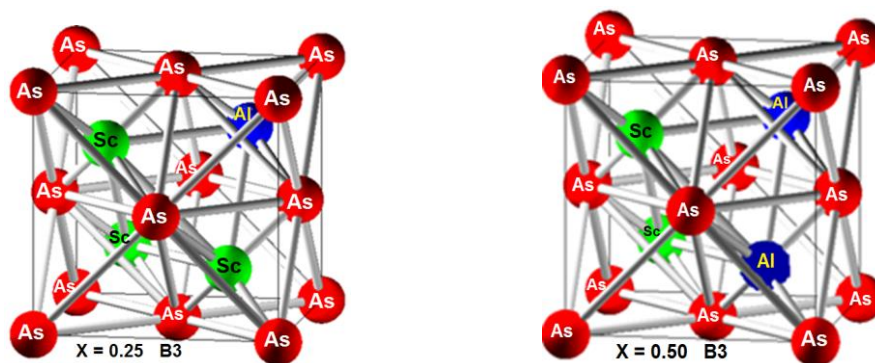


Fig.I.18. Présentation de la dépendance de coefficient de compressibilité à $x=0$; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1.

I.2.6.2.b. Paramètres de réseau du système $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{As}$ dans la phase B3

Les positions atomiques de la structure cristalline de l'alliage $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{As}$ dans la phase B3, suivant la concentration en Al, $x = 0,25, 0,50, 0,75$ et 1,00 sont représentés sur la (Fig.I.19).

Les paramètres structuraux et d'autres sont obtenus de la minimisation de l'énergie totale en fonction de volume élémentaire. La constante d'équilibre de réseau, coefficient de compressibilité et sa dérivée trouvés résumés dans le (Tableau.I.5).



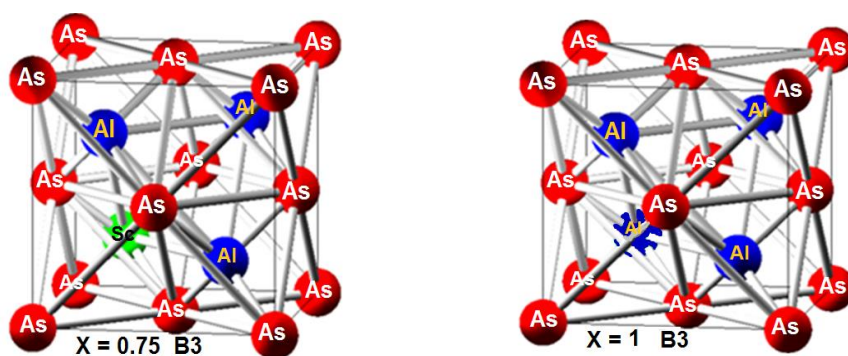


Fig.I.19. Représentation des structures cristallines de l'alliage $\text{Al}_x\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ dans la structure B3 à $x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.00 .

Tableau. I.5. Evaluation des paramètres de réseau (a), module de compressibilité (B_0) et sa dérivé (B') de l'alliage ternaire $\text{Al}_x\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ dans la phase B3.

		ScAs	$\text{Al}_{0.25}\text{Sc}_{0.75}\text{As}$	$\text{Al}_{0.50}\text{Sc}_{0.50}\text{As}$	$\text{Al}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{As}$	AlAs
a (Å)	LDA	5.98	5.92	5.84	5.74	5.63
	GGA	6.12	6.05	5.96	5.85	5.73
B_0 (GPa)	LDA	62.73	63.48	65.32	68.88	74.84
	GGA	54.43	56.62	57.93	60.94	66.48
B'	LDA	3.41				3.80
	GGA	3.95				3.89

La différence entre les énergies au volume d'équilibre des composés binaires est 1,6 eV pour la structure B3. Ces résultats indiquent que l'alliage ternaire $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{As}$ est plus favorable dans les structures B3. Pour les concentrations ($x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$). Notez que lorsque la concentration x augmente, la constante de réseau diminue de manière plus au moins non linéaire, cette diminutions dans les deux phases est du à ce que l'atome de *Sc* est plus lourd que l'atome d'*Al*. D'autre part, ce non linéarité montre un écart par rapport à la loi de *Vegard* avec un rayon de courbure vers le haut de $(-0,145 \text{ Å})$ calculer par GGA et $(-0,139 \text{ Å})$ par LDA voir (Fig.I.20).

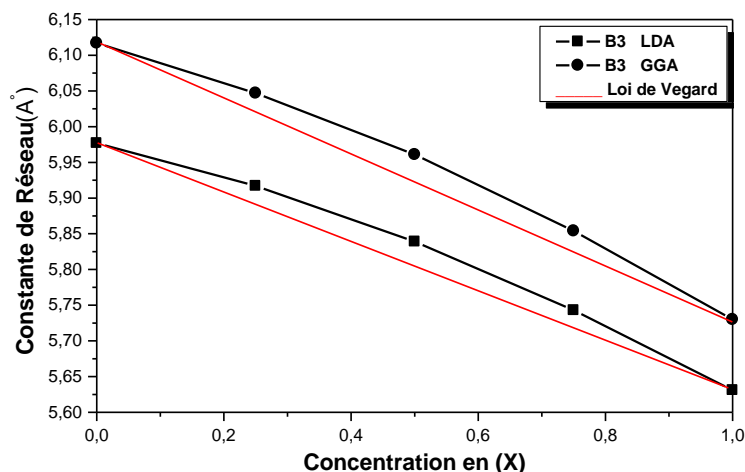


Fig.I.20. Présentation de la dépendance de la constante du réseau en fonction de la concentration en (Al) à $x=0$; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1.

La (Fig.I.21), montrons le changement du module de compressibilité selon la concentration x d'Al pour le composé $Al_xSc_{(1-x)}As$ dans la phase B3, calculé par GGA et LDA, cette variation présente une croissance en module de compressibilité toute en augmentant la concentration en aluminium. Par conséquent, le composé sous charge devient moins compressible lorsque la concentration x augmente. Un grand écart du coefficient de compressibilité relativement à la dépendance de la linéarité est observé avec une courbure vers le bas de 9,47 et 13,88 GPa en utilisant GGA et LDA, respectivement.

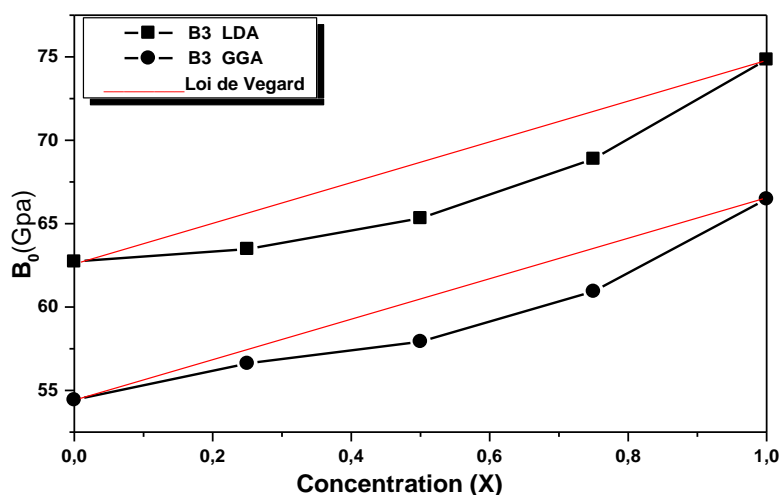


Fig.I.21. Présentation de la dépendance de coefficient de compressibilité selon la concentration en Aluminium dans la phase B3.

De plus l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ a également été modélisé à l'aide d'un super réseau de 64 atomes qui correspond à un réseau cubique $2 \times 2 \times 2$ point de vecteur k dans la première zone de Brillouin a été utilisé. Les résultats montrent que l'énergie totale de super réseau à 64 atomes est inférieure d'environ 30 meV à celle du réseau primitive à 2 atomes, pour les composés binaires. La constante de réseau calculée pour un réseau de 64 atomes et 8 atomes ne diffère que de 9 mÅ à concentrations de ($x=0,25$; 0,5 et 0,75).

Le super réseau à 64 atomes a une constante de réseau légèrement inférieure à celle de réseau à 8 atomes. On constate que le super réseau à 64 atomes à une énergie minimale légèrement basse à celle de la cellule à 8 atomes de 0,1 eV.

I.2.6.3. Propriétés Electroniques

I.2.6.3.a. Modélisation de la Structure de Bandes

La plage des niveaux d'énergie de la bande électronique de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, a été calculée en utilisant des paramètres de réseau optimisés par rapport à la première zone de Brillouin d'un réseau cubique à 8 atomes. Les résultats indiquent un caractère métallique dans la phase B1. Tandis que dans la phase B3 indique un caractère semi-conducteur à ($x=0,25$), car le plus haut niveau de la (BV) est sur le plus bas niveau de la (BC) au point Γ d'une bande interdite $\Gamma \rightarrow \Gamma$ direct d'une énergie $E_g=1,43$ eV. De plus LDA et GGA sous-estime l'énergie de gap, $E_g=1,008$ et 0,820 eV pour la concentration ($x=1,00$). Ceci est attribué au fait que les approches LDA et GGA sont développées pour une description précise de l'approche d'échange-corrélation. La (Fig.I.22) montre une structure de bande représentative pour l'alliage $Al_{0.25}Sc_{0.75}As$.

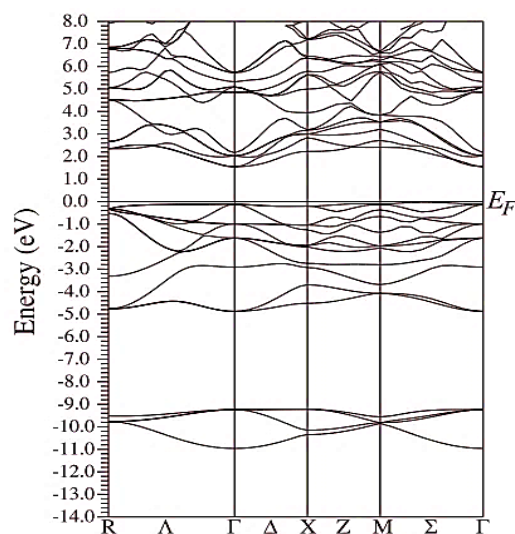


Fig.I.22. Présentation de la bande d'énergie du composé $Al_{0.25}Sc_{0.75}As$ ($x=0,25$) dans la phase B3, en utilisant l'approche LDA.

Les structures de bande d'énergie obtenues, présentent un comportement similaire tout en utilisant la constante de réseau d'équilibre optimisée avec les deux approximations LDA et GGA.

La principale différence réside dans les valeurs numériques de l'énergie de la bande interdite de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3. Par conséquent, la bande **directe** $X \rightarrow X$, la bande **indirecte** $\Gamma \rightarrow X$ et la bande **directe** $\Gamma \rightarrow \Gamma$ aux concentrations $x=0$; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1. Les valeurs des énergies de bandes interdites sont récapitulées dans le (Tableau I.6).

Tableau.I.6. Evaluation des bandes d'énergie en (eV) de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3 avec LDA et GGA.

		ScAs	$Al_{0.25}Sc_{0.75}As$	$Al_{0.50}Sc_{0.50}As$	$Al_{0.75}Sc_{0.25}As$	AlAs
$X \rightarrow X$ directe	LDA	1,34	1,62	2,06	2,68	3,46
	GGA	1,44	1,68	2,10	2,72	3,53
$\Gamma \rightarrow \Gamma$ directe	LDA	3,23	2,11	1,51	1,43	1,87
	GGA	3,32	2,14	1,47	1,32	1,67
$\Gamma \rightarrow X$ indirecte	LDA	1,90	2,10	2,05	1,76	1,23
	GGA	1,98	2,15	2,11	1,86	1,42

Par conséquent, on peut s'attendre à ce que la bande interdite de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3 qui doit subir un croisement de phase de la bande $X \rightarrow X$ vers la bande $\Gamma \rightarrow X$ à certaine concentration x en aluminium. La (Fig.I.23) montre par :

- **L'approximation LDA**

La (Fig.I.23) met en évidence le rayon de courbure qui se dirige vers le bas des énergies de bande interdite $X \rightarrow X$ et $\Gamma \rightarrow \Gamma$, par contre l'énergie de bande interdite $\Gamma \rightarrow X$ montre une courbure vers le haut entre $x = 0,359$ et $x = 0,858$. On observe une région de bande interdite $X \rightarrow X$ entre $x = 0$ et $x = 0,359$, une zone de bande interdite $\Gamma \rightarrow \Gamma$ de $x = 0,359$ à $x = 0,858$. Une troisième région de bande interdite $\Gamma \rightarrow X$ entre $x = 0,858$ et $x = 1$.

- **L'approximation GGA**

On voit qu'il y a une région de bande interdite $X \rightarrow X$ entre $x = 0$ et $x = 0,347$, une deuxième région de bande interdite $\Gamma \rightarrow \Gamma$ entre $x = 0,347$ et $x = 0,939$, et une troisième zone de bande interdite $\Gamma \rightarrow X$ entre $x = 0,939$ et $x = 1$. Les croisements de bande interdite $X \rightarrow X$ et $\Gamma \rightarrow \Gamma$ sont situés à des concentrations d'aluminium de 0,359 et 0,347 pour les deux approximations

LDA et GGA, respectivement. Les croisements de bande interdite $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et $\Gamma \rightarrow X$ sont situés à des concentrations d'aluminium de 0,858 et 0,939 pour LDA et GGA, respectivement.

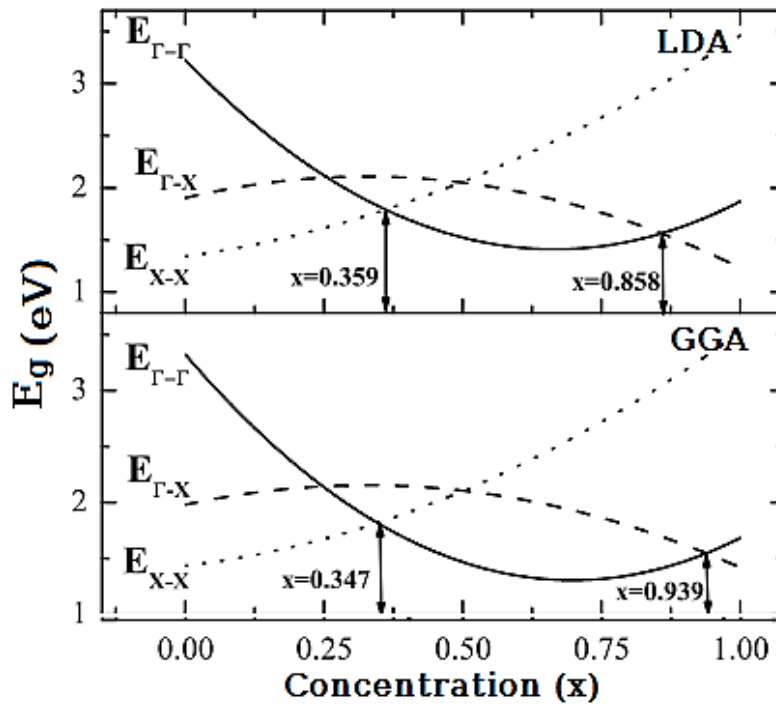


Fig. I 23. Présentation de l'énergie des bandes interdites selon la concentration en aluminium de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3 par LDA et GGA.

Dans le but d'expliquer physiquement l'écart de courbure des bandes d'énergie dans la phase B3 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, on a pu déterminer le paramètre de courbure b en utilisant la méthode de *Bernard et Zunger* [47]. Où on a décomposé le paramètre de courbure total b en trois contributions physiquement distinctes. Dans leur procédure, le paramètre total de la bande interdite à chaque concentration x , mesure le changement de bande interdite selon la relation :

$$E_g(x) = xE_g^{AlAs} + (1-x)E_g^{ScAs} - x(1-x)b \quad (I.13)$$

$$x(AlAs)a_{(AlAs)} + (1-x)(ScAs)a_{(ScAs)} \longrightarrow (Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As)a_{eq} \quad (I.14)$$

Où b , le paramètre total de courbure.

E_g , est l'énergie de gap, x est la concentration d'aluminium.

a_{eq} , la constante de réseau d'équilibre de $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$.

L'équation (I.10) peut être décomposée en trois étapes :

$$(AlAs)a_{(AlAs)} + (ScAs)a_{(ScAs)} \xrightarrow{VD} (AlAs)a + (ScAs)a \quad (I.15)$$

$$x(AlAs)a + (1-x)(ScAs)a \xrightarrow{CE} (Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As)a \quad (I.16)$$

$$(Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As)a \xrightarrow{SR} (Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As)a_{eq} \quad (I.17)$$

- La première étape, représente l'effet de déformation volumique (**VD**) sur la courbure, où b_{VD} représente les changements dans les bandes interdites des composés binaires $AlAs$ et $ScAs$ à la pression hydrostatique qui résulte du changement de leurs constantes de réseau d'équilibre à la valeur d'alliage $a = a(x) = x a(AlAs) + (1-x)a(ScAs)$.
- La deuxième étape, l'échange de charge (**CE**), où b_{CE} reflète l'effet de transfert de charge qui est dû au changement de la bande interdite, lorsque les deux matériaux binaires se combinent avec une constante de réseau $(a) = a(x)$, mais sans aucune relaxation de sous-réseau. Dans cette contribution, les différents comportements de liaison des deux constituants binaires sont à l'origine du transfert de charge.
- La mesure de l'étape finale change en raison de la relaxation de la structure (**SR**) lors du passage de l'alliage non relaxé à l'alliage relaxé par b_{SR} . Par conséquent, le paramètre total est défini par :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (I.18)$$

Où l'on peut montrer que :

$$b_{VD} = \frac{E_{(ScAs)}(a_{(ScAs)}) - E_{(ScAs)}(a)}{(1-x)} + \frac{E_{(AlAs)}(a_{(AlAs)}) - E_{(AlAs)}(a)}{(x)} \quad (I.19)$$

$$b_{CE} = \frac{E_{(ScAs)}(a)}{(1-x)} + \frac{E_{(AlAs)}(a)}{(x)} - \frac{E_{(AlScAs)}(a)}{x(1-x)} \quad (I.20)$$

$$b_{SR} = \frac{E_{(AlScAs)}(a) - E_{(AlScAs)}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (I.21)$$

Tous ces écarts d'énergie apparaissant dans les expressions (I.19) à (I.21) vont être calculés pour les structures atomiques et les constantes de réseau indiquées par les deux approches LDA et GGA dans la section 3 (Résultats et discussion / le chapitre III).

I.2.6.3.b. Densité D'états

Un couplage des deux états $p-d$ important augmente le maximum de la (**BV**), ce qui entraîne une réduction de l'énergie de gap calculée. La (*Fig.I.20*) montre une structure de bande représentative pour l'alliage **Al_{0.75}Sc_{0.25}As** avec LDA. Pour le composé $ScAs$ dans la phase B3, une forte présence des états de type **4p-As** et **3d-Sc** dans la bande de valence, et une plus petite contribution des états de type **4s-Sc**. D'autre part, il y a une plus grande présence des états de

type **3d-Sc** dans la (**BC**) et une petite présence des états de type **4p-As** et des états de type **4s-Sc** dans des proportions presque égales.

L'hybridation se produit entre les états de type **3d-Sc** et **4p-As** dans la bande de valence. En outre, les états de type **4s-As** et **3d-Sc** sont les états de type **3p-Al** dans la bande de conduction, en plus des états de type **4s-Sc** et 3d, et des états de type **4p-As**, se trouvent les états de type **3s-Al**. La contribution des états **Sc** aux (**BV**) et (**BC**) diminue avec l'augmentation de la concentration en aluminium. L'augmentation de cette dernière, contribue à une forte présence d'états d'**Al** dans les bandes de valence et de conduction. Les états de type **4p-As**, **3p-Al** et **3d-Sc** sont dans le plus haut niveau de la (**BV**) et sont donc responsables du passage de courant électrique dans le matériau.

L'alliage semi-conducteur $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ est formé par l'introduction d'ions de métaux de transition, tels que **Sc**, dans le semi-conducteur hôte **AlAs**. L'ion **Sc** a un état **d** partiellement remplie, qui donne naissance à des électrons non appariés. Généralement, lorsque les cations de l'hôte sont remplacés par des ions de métaux de transition **3d**, leur stabilité énergétique et leur structure électronique sont influencées par la forte hybridation entre les orbitales **3d** de l'ion de métal de transition et les orbitales **p** des anions voisins.

I.2.6.3.c. Enthalpie Et Stabilité de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$

Pour étudier la stabilité du composé ternaire $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, on doit calculer l'enthalpie (ΔH) du système via l'énergie libre de Gibbs (ΔG), l'entropie (ΔS) et la température absolue (T) suivant la concentration d'**Al** [48]. L'équation de Gibbs s'écrit comme suite :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.22)$$

L'enthalpie de système peut être obtenir depuis l'équation qui suit :

$$\Delta H = E_{Tot}^{Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As} - (x)E_{Tot}^{AlAs} - (1-x)E_{Tot}^{ScAs} \quad (I.23)$$

L'entropie s'écrit :

$$\Delta S = -R [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad (I.24)$$

Où **R** est la constante des gaz parfait.

Selon *W. Lopez et al* les résultats qu'ils les ont obtenues, ils déduisent que l'enthalpie d'un alliage dépend de l'interaction entre les atomes des constituants. Ces résultats indiquent que le composé ternaire $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ est plus favorable dans la structure de type (NaCl) B1.

Plus encore le matériau $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ se forme à une température critique très haute dans la phase B3, à $T_C = (3234,36 \text{ et } 2407,74) \text{ K}$ pour LDA et GGA respectivement. D'autre part dans la phase B1, l'alliage se forme à $T_C = (2227,57 \text{ et } 2126,03) \text{ K}$ pour LDA et GGA. Ces valeurs indiquent que l'alliage est stable à haute température. En outre les valeurs des enthalpies dans la phase B3 sont plus grandes que celles dans la phase B1. Ces mêmes valeurs obtenues par LDA sont supérieures à celles obtenues par GGA, cela est dû à la différence entre les énergies d'équilibre des deux composés binaires.

I.2.7. Conclusion

Dans ce chapitre, on a pu constater que les éléments chimiques étudiés, As, Sc et Al possèdent des propriétés physiques idéales pour pouvoir contribuer à la constitution d'un alliage semi-conducteur destiné vers des utilisations industrielles.

Concernant les calculs des propriétés physiques des composés binaires AlAs et ScAs, est faite par l'utilisation de l'approche pseudo-potentielle ab initio basée sur la DFT. La constante de réseau et l'énergie totale, ont été calculées par les deux approches LDA et GGA dans les phases B1, B2, B3, B4 et B8. Une autre étude très importante sur la transition de Phases.

D'après W. López-pérez *et al*, les alliages $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ sont de bons candidats pour être utilisés dans la conception et la production de dispositifs électroniques et optoélectronique.

Références

- [1] R. Dolique, L'Arsenic et ses composés, Faculté de pharmacie de Montpellier, Paris, (1968).
- [2] L. Boutenègre, L. Marpaux, R. Rullan, l'arsenic, propriétés et applications, Journal de physique et de chimie. 3 – 12. (2021).
- [3] Cullen, W.R, K.J. Reimer, «Arsenic speciation in the environment», Chem. Rev, n° 89, p. 713-764. (1989).
- [4] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz and A. Mujica, (2000) Phys. Rev. B6216612
- [5] L. Boutenègre, L. Marpaux, R. Rullan l'arsenic, propriétés et applications. (2021).
- [6] L. F. Mondolfo, Aluminium Alloys, structures and proprietes, Butterworth, 1st edition, London (1976)
- [7] Anne Labouret et Michel Viloz, installations photovoltaïques, Paris, (2012).
- [8] P. Blazy, V. Hermant, Ressources et métallurgie extractive du scandium, ENSG (2013).
- [9] G. Vachon, Les alliages d'aluminium-scandium Centre de Technologie et de Minéraux Critiques.
- [10] Pierre BLAZY, Virginie HERMANT, Ressources et métallurgie extractive du scandium, (ENSG). (2013).
- [11] https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/research_posters/poster6_e.html
- [12] <https://www.luciteria.com/elements/arsenic-aluminium-scandium>
- [13] K. Guler, L'aluminium et ses alliages, Fabrication. Emploi, BCV_N_112_066_1949_061.
- [14] J, N, Ruhstorfer, D. Döblinger, M., Matich, S. Loitsch, B. Koblmüller, G. Lauhon,. Connecting Composition-Driven Faceting with Facet-Driven Composition Modulation in GaAs–AlGaAs Core–Shell Nanowires. Nano Letters, 18(8), 5179–5185. (2018).
- [15] C. Harkati Kerboua. Thèse de doctorat, Mécanismes de déformation de nanoparticules d'Au par irradiation ionique. P 95. (2009).
- [16] P. Lorenzini P. Nice S. Dept. Électronique, Physique des semi-conducteurs, (2020)
- [17] MJL Sangster, U. Schroder, RM Atwood, J. Phys. C11 (1978) 1523.
- [18] A. Srivastava, N. Tyagi, U.S. Sharma, R.K. Singh, Pressure induced phase transformation and electronic properties of AlAs, India (2010).
- [19] R. G. Greene, H. Luov, T. Li, A.L Ruoff, Phys. Rév. Lett. 72 (1994) 2045.
- [20] S. M Sze, Physics of Semiconductor Device, Wiley Interscience Publication, New York, (1981).
- [21] L. Bornshtein, Données numériques et relations fonctionnelles. Physique des éléments du groupe IV et des composés III – V, vol. 22, Springer Verlag, Berlin, 1987.
- [22] A. Srivastava, N. Tyagi, High Pressure Behavior of AlAs Nanocrystal. Indian Institute of Information Technology and Management, Gwalior, Madhya Pradesh 474010, India. (2012).
- [23] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, et A. Zunger, Zinc-blende–Wurtzite in semiconductors, Phys. Rev. B, vol. 46, pp. 10086–10097, (1992).
- [24] J. L. Birman, “Simplified method for zincblende, Wurtzite, and mixed crystal structures,” Phys. Rev., vol. 115, pp. 1493–1505, (1959).
- [25] <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-8881>
- [26] S. Rameshkumar, G. Jaiganesh, V. Jayalakshmi, Refractive index of AlAs and AlSb compounds: An ab-initio study, Department of Physics, SRM University, Ramapuram Campus, Chennai – 600089, India.(2015).

- [27] T. S. Moss, Prog. Phys. Soc. B, Vol. 63, pp. 167-176 (1950).
- [28] N. M. Ravindra et al, Infra. Physics and Technology, Vol. 50, pp. 21–29 (2007).
- [29] P. Herve, L. G. K. Vandam, Infra. Physics and Technology, Vol. 35, pp.609-615 (1994).
- [30] S. Kasap, P. Capper, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer, p. 29, (2006).
- [31] S.T. Oyama, “The chemistry of transition metal carbides and nitrides,” in Blackie academic and professional, New York (1996).
- [32] S. Ugur, F. Soyalp, Solid State Comm. 147, 198 (2008)
- [33] W. M. Yim, E. J. Stofko, R. T. Smith Journal of Applied Physics **43**, 254 (1972).
- [34] Tyuterev, V. G. Vast, N. Murnaghan’s equation of state for the electronic ground stateenergy. Computational Materials Science, 38(2), 350–353.(2006).
- [35] V. Nayak, U. P. Verma, Study of Structural and Electronic Properties of ScN and ScAs in Rocksalt and Zincblende Structure: A DFT Approach, School of Studies in Physics, Jiwaji University, Gwalior-474011. (2015).
- [36] A. Tebboune, D. Rached, A. Benzair, N. Sekkal, A. H. Belbachir, Structural and electronic properties of ScSb, ScAs, ScP and ScN, Physica Status Solidi B, 243(12), 2788–2795 (2006).
- [37] N. Farrer and L. Bellaiche, Phys. Rev. B 66, 201203 (2002).
- [38] L. Boudaoud, Contribution à l’étude des Nanostructures, Thèse de Doctorat, Université Des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, (2010).
- [39] S. Nicolas G. Yoet L. P. William, Cálculos de primeros principios de las propiedades Structurales y electrónicas de los compuestos arsénicos XAs (X=In, Al, Sc), Revista Tumbaga 6, 173-189. (2011).
- [40] Vurgaftman, I, Meyer, JR, Ram-Mohan, LR. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. J. Appl. Phys. (2001).
- [41] W. Lopez-perez, N. Simon, R. Gonzalez, J. A. Rodriguez, First-principles study of the structural, electronic, and thermodynamic properties of Sc_{1-x}Al_xAs alloys, Colombia, (2013)
- [42] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 5390 (1944).
- [43] R.E. Newnham, Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, London, (2005).
- [44] A. Reuss, Z. Angew, Math Mech. 9, 49 (1929).
- [45] H. Y. Wang, X.S. Li, C.Y. Li, K.F. Wang, Mater. Chem. Phys. 117, 373 (2009).
- [46] L. Vegard, Z. Phys.5, 17 (1921).
- [47] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B 36, 3199(1987).
- [48] R. A. Swalin, Thermodynamics of Solids, Wiley, New York, (1961).

Chapitre II

Cadre Théorique

II.1 Introduction

Depuis que, la recherche scientifique expérimentale est devenue cher et difficile à réaliser beaucoup de chercheurs en physique et/ou en chimie sont orientés vers la simulation numérique ou les calculs théoriques ou plus exactement vers les approches quantiques. Mais quand même l'expérimental reste essentiel pour évaluer la théorie. Et au de là, où la DFT (Density Functional Theory) a marqué une place remarquable dans la recherche scientifique. Notamment l'évaluation des propriétés structurales, optoélectroniques et thermiques, leur étude exige des calculs *ab initio* de la DFT [1], basée sur les interactions interatomiques ou pseudo potentiels.

En outre pour traiter l'échange et corrélation, on utilisera l'approche de la Densité Locale (LDA) et l'approche de Gradient Généralisé (GGA). Alors dans ce chapitre on va définir d'une manière générale les modèles théoriques utilisés dans nos calculs.

Le contexte théorique du premier principe ou *ab initio* consiste à résoudre les équations différentielles de la mécanique quantique, telle que le formalisme de *Schrödinger*.

II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger

II.2.1. Système à plusieurs particules

La détermination de la structure des bandes d'énergie des matériaux à plusieurs particules est un problème très compliqué, car il nécessite de déterminer la solution de la formule de *Schrödinger* pour N-ions et n-électrons. La résolution de cette équation, cause un autre problème, est qu'il faut calculer la fonction d'onde correspondante et savoir comment cette fonction pourrait être appliquée pour calculer les valeurs des observables physiques du système. Il faut donc trouver une solution exacte, mais pratiquement est impossible.

Compte tenu de ce qui précède, des solutions approximatives doivent être recherchées à travers certaines techniques numériques. Cependant, une méthode numérique a presque toujours effectué une grande quantité de calculs arithmétiques, même avec les capacités des ordinateurs actuels peuvent représenter un réel obstacle.

Il faut donc faire très attention à choisir des algorithmes efficaces, qui permettent d'obtenir des délais de traitement acceptables. De toute façon, les vitesses et capacités de stockage des ordinateurs ont un rythme croissant impressionnant, ils permettent d'élargir sans cesse le domaine d'application des méthodes numériques de résolution.

II.2.2. L'Hamiltonien d'un Système

En général un matériau est un système formé de N -noyau chargés positivement qui contiennent une grande proportion de masse et de n -électrons chargés négativement de masse beaucoup plus petite. L'état stationnaire $|\Psi\rangle$ de ce système, selon la mécanique quantique non relativiste [2], peut être représenté par une fonction d'onde qui vérifie l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps :

$$\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \langle \vec{R}_I, \vec{r}_i | \Psi \rangle = \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (\text{II.1})$$

Le système neutre sera composé de particules $(N+Zn)$ ondes électromagnétiques en interaction, où Z est le numéro atomique. Il existe un problème quantique où plusieurs corps sont présents et, en raison de leur taille, l'hamiltonien précis de ce système est :

$$\hat{H}_{\text{tot}} \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E_{\text{tot}} \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II.2})$$

Remarque qu'on peut écrire l'énergie totale E_{tot} du système comme étant égale à la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien \hat{H}_{tot} dans l'état $|\Psi\rangle$: $E_{\text{tot}} = \langle \Psi | \hat{H}_{\text{tot}} | \Psi \rangle$. Dans ce cas l'énergie totale peut être déterminée en fonction de la fonction d'onde $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$.

\hat{H}_{tot} , Présente l'opérateur hamiltonien du système et E_{tot} est la valeur propre de l'énergie totale du système. On aura alors :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_N + \hat{T}_n + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I) + \hat{V}_{n-n}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-n}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II.3})$$

Chaque membre de cette équation est représenté par :

$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} (\vec{\nabla}_{\vec{R}_I})^2$	$E_{\text{Cinétique des noyaux}}$
$\hat{T}_n = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} (\vec{\nabla}_{\vec{r}_i})^2$	$E_{\text{Cinétique des électrons}}$
$\hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I) = - \sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 \ \vec{R}_I - \vec{R}_J\ }$	$E_{\text{Potentielle d'interaction entre les noyaux}}$
$\hat{V}_{n-n}(\vec{r}_i) = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \ \vec{r}_i - \vec{r}_j\ }$	$E_{\text{Potentielle de répulsion entre les électrons}}$
$\hat{V}_{N-n}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 \ \vec{R}_I - \vec{r}_i\ }$	$E_{\text{Potentielle d'attraction noyaux-électrons}}$

\vec{R}_i et M_i sont respectivement la position et la masse des noyaux.

\vec{r}_i et m_e sont respectivement la position et la masse des électrons.

Remarque que l'énergie totale E_{tot} du système peut aussi être représentée comme étant égale à la valeur moyenne de l'opérateur *hamiltonien* \hat{H}_{tot} dans l'état $|\Psi\rangle$: $E_{tot} = \langle \Psi | \hat{H}_{tot} | \Psi \rangle$. Dans ce point de vue [3], l'énergie peut être déterminée en fonction de la fonction d'onde $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$. Avec l'opérateur *hamiltonien* exprimé de cette manière, on devait immédiatement trouver la solution de la formule de *Schrödinger*.

$$(\hat{H} \Psi) = (\Psi E) \quad (II.4)$$

Il est possible de diminuer la complexité de cette équation en effectuant quelques approximations. La première est dite *adiabatique* ou *Approximatif de Born Oppenheimer*.

II.2.3. Approximation de Born Oppenheimer

Etant donné que les électrons moins lourds et moins lents que les noyaux, on peut alors considérer les noyaux fixés dans certaines positions et supposons que les électrons sont en équilibre instantané avec les noyaux. Ceux-ci ne sont considérés que comme des pourvoyeurs d'un potentiel de charge positive dans laquelle se déplacent les électrons. En d'autres termes, on peut considérer les coordonnées du noyau atomique comme des paramètres pour faire l'étude de mouvement des électrons. Dans ce cas, la fonction d'ondes des noyaux $\Psi_N(\vec{R}_I)$ deviendra celle des électrons $\psi(\vec{r}_i)$: $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \Psi_N(\vec{R}_I) \psi(\vec{r}_i)$.

Cependant, les noyaux sont considérés comme étant à l'extérieur de l'ensemble des électrons. Ainsi, on aura un système de particules négatives en interaction NZ se déplaçant dans le potentiel positif généré par les noyaux. Ceci a pour conséquence immédiate que dans l'équation (II.3) le premier terme disparaît et celle-ci devient une constante.

L'*hamiltonien* peut être écrit alors :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-n}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (II.5)$$

En ce moment, la formule de *Schrödinger* d'un système physique s'écrira en deux membres :

$$\begin{cases} [\hat{T} + \hat{V}_{n-n}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-n}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)] \psi(\vec{r}_i) = E(\vec{R}_I) \psi(\vec{r}_i) \\ [\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I) + E(\vec{R}_I)] \Psi_N(\vec{R}_I) = E_{tot}(\vec{R}_I) \Psi_N(\vec{R}_I) \end{cases} \quad (II.6)$$

$E = E(\vec{R}_I)$, étant l'énergie des électrons pour une structure donnée des noyaux. C'est une valeur propre de l'opérateur *hamiltonien* électronique \hat{H} , exprimée par :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{n-n}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-n}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (II.7)$$

Dans ce cas, l'énergie hamiltonienne est exprimée en additionnant les énergies cinétiques des électrons, de l'interaction coulombienne des électrons et noyaux et le potentiel externe produit par les noyaux. Les deux premiers termes ne prennent en considération que les électrons. Même si la simplification obtenue avec l'approximation de *Born-Oppenheimer* est importante, le degré de complexité de la formule résultante est toujours grand.

Cependant d'autres méthodes se présentent pour réduire l'équation (II.3) de manière plus gérable bien que cela ait bien sûr pour conséquence inévitable un modèle mathématique qui représente un vrai problème [4].

II.2.4. Approximation de Hartree-Fock

En général cette approximation est fondamentale dans la modélisation mathématique de la structure électronique. C'est la base de la théorie des orbitales moléculaires. Son postulat est que, chacun des électrons son mouvement peut être présenté par une fonction (orbitale) mono-électronique qui ne dépend pas explicitement du mouvement instantané d'autres électrons. Ces fonctions propres sont celles de l'*Hamiltonien* complet uniquement pour l'atome d'hydrogène et pour les atomes hydrogénoïdes.

Pour le reste des orbitales, ce ne sont que des approximations des fonctions propres réelles. Dans la mesure où il est satisfaisant de considérer que les molécules sont proches de leur équilibre géométrique, l'approximation de *Hartree-Fock* fournit des résultats dans de nombreux cas suffisamment exacte.

L'approche de *Hartree-Fock* [5] est appliquée pour déterminer la solution de la formule électronique de *Schrödinger* ayant déjà appliqué en cela l'approximation de *Born-Oppenheimer*. En unités atomiques et en utilisant \mathbf{r} pour désigner l'emplacement des électrons, et \mathbf{R} pour les coordonnées des noyaux, cette équation devient :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.8})$$

Une notation plus compacte pour cette équation :

$$[\hat{T}_n(\mathbf{r}) + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I) + \hat{V}_{n-n}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-n}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.9})$$

La fonction d'onde des électrons est, $\Psi(r, R)$ peut être utilisée pour déterminer beaucoup de paramètres sur les molécules. Le postulat de base de l'approche *Hartree-Fock* est de résoudre l'équation de *Schrödinger* pour le cas de l'atome d'hydrogène puisqu'il n'a qu'un seul électron. Si un autre électron est ajouté à cet atome pour obtenir H . Supposer, par approximation, que les deux électrons n'interagissent pas entre eux, c'est-à-dire que $V_{n-n} = 0$, alors l'hamiltonien est séparable et la fonction d'onde totale $\Psi(r_1, r_2)$ qui décrit le mouvement des deux électrons est égal au produit de deux fonctions d'onde d'hydrogène qui sont $\Psi(r_1)$ et $\Psi(r_2)$. De toute évidence, supposer que les électrons ne peuvent pas interagir entre eux, or que c'est faux (*approximation irréalisable*). Cependant, on doit proposer d'une manière ou d'une autre comme première possibilité, une fonction d'onde de la forme générale.

$$\Psi_{HF}(r_1, r_2, \dots r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N) \quad (\text{II.10})$$

Cette expression est appelée ‘‘produit Hartree’’. Bien que cette fonction soit acceptable en principe, elle présente un sérieux inconvénient, elle ne convient pas au principe d'antisymétrie qui établit qu'en fonction d'onde décrivant les fermions doit être antisymétrique, (elle doit inverser son signe si on intervertisse les coordonnées de deux électrons), par rapport à l'échange de n'importe quel ensemble de coordonnées de spin. Ceci indique que les fermions ont non seulement trois degrés de liberté spatiale mais possèdent également une coordonnée de spin intrinsèque qu'on notera α ou β . De plus on utilisera ω pour une coordonnée générique de spin (α ou β) et $x = \{r, \omega\}$ pour les coordonnées spatiales et spin combinées.

La notation des orbitales sera également modifiée, passant de $\phi(r)$ avec une coordonnée spatiale uniquement, à $\chi(x)$, appelée orbitale de spin. (Dans la plupart des cas l'orbite de spin n'est que le produit d'une orbitale spatiale et d'une fonction de spin α ou β), par exemple, $\chi(x) = \phi(r) \alpha$. Plus correctement alors, et avec l'ensemble complet de coordonnées, le produit de *Hartree-Fock* sera :

$$\Psi_{HF}(x_1, x_2, \dots x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \quad (\text{II.11})$$

Cette fonction d'onde ne convient pas au principe d'antisymétrie des fermions. Cela peut être vu en regardant le cas le plus simple de deux électrons,

$$\Psi_{HF}(x_1, x_2) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \quad (\text{II.12})$$

En échangeant la position des deux électrons, on n'obtient pas une simple inversion. Dans le signe de Ψ_{HF} puisque, en général, $\Psi_{HF}(x_2, x_1) = \chi_1(x_2)\chi_2(x_1) \neq -\Psi_{HF}(x_1, x_2)$

Et ça, c'est valable pour n'importe quel nombre d'électrons considérés. Alors le produit *Hartree* n'a pas la propriété d'antisymétrie. Pour que cette propriété se réalise, il le faut trouver le déterminant de Slater. Une fonction d'onde pour deux électrons qui satisfait le principe de l'antisymétrie est :

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)] \quad (\text{II.13})$$

En effet, on devra écrire :

$$\begin{aligned} \Psi(x_2, x_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(x_2)\chi_2(x_1) - \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)] = -\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)] \\ &= -\Psi(x_1, x_2) \end{aligned}$$

Donc on peut écrire l'équation (II.13) en termes de déterminant :

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

Cette représentation de la fonction d'onde a aussi une caractéristique importante, qui est : Si on pose $\chi_1 = \chi_2$ c'est-à-dire, essayer de mettre deux électrons avec les mêmes coordonnées spatiales et le même spin dans une même orbitale, la valeur du déterminant serait nulle et donc la fonction est annulée. La forme d'onde et la probabilité que cela puisse physiquement être fait serait nulle. C'est précisément le principe d'exclusion de *W. Pauli* [6]. Alors l'équation (II.13) de la fonction d'onde est en accord avec le principe d'exclusion de *Pauli* qui nécessite que des électrons identiques soient dans des orbitales asymétriques.

L'équation pour N électrons est :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Cette fonction est antisymétrique pour l'échange de deux électrons. $x_i \leftrightarrow x_j$, on rappelle que le signe d'un déterminant s'inverse si on change deux lignes quelconques. Aussi, deux lignes égales au déterminant causent leur annulation, un fait qui correspond à deux électrons décrit par le même spin-orbital avec la fonction d'onde Ψ par conséquent égal à zéro. Un déterminant orbital tel que celui ci-dessus est appelé un déterminant orbital Slater, de *John Slater* [7].

Pour simplifier cette expression, si l'on connaît la liste des orbitales occupées, nous pourrions en fait reconstruire le déterminant, donc c'est une manière plus compacte d'écrire la fonction d'onde est sous la forme d'un ket $|\chi_i \chi_j \dots \chi_K\rangle$ ou, encore plus simple, $|i j \dots k\rangle$

Le facteur de normalisation $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ a été supprimé car cette expression ne nécessite pas que la fonction soit normalisée. L'utilisation du déterminant comme générateur de la fonction d'onde garantit l'antisymétrie relativement à l'échange de particules ainsi que l'impossibilité que deux particules soient dans le même état quantique.

Pour obtenir des expressions plus précises de la fonction d'onde. On peut montrer que la forme précédente de la fonction d'onde (produit antisymétrie) équivaut à admettre que chacun des électrons se déplace dans le champ moyen généré par le reste d'électrons, n'étant pas nécessaire. En considérant les interactions entre les électrons, on élimine ainsi les principales sources de complexité du modèle. Cependant, il convient de considérer une nouvelle interaction que l'électron éprouve et qui trouve son origine.

II.2.4.1. L'Hamiltonien (*Version simple*)

L'opérateur $h(i)$ d'un seul électron est définie par :

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{II.16})$$

L'opérateur de deux électrons est :

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.17})$$

L'hamiltonien qui apparaît dans (II.8) peut maintenant être exprimé d'une façon plus simple. L'hamiltonien électronique est :

$$\hat{H}_n = \sum_i h(i) + \sum_{i<j} (i,j) + V_{NN} \quad (\text{II.18})$$

En outre V_{NN} la troisième étape de l'expression (II.8) est une constante, car aux positions fixes des noyaux on peut cette fois ci, ignorer ce potentiel (les fonctions propres recherchées restent inchangables, reste à déterminer la valeur propre de l'énergie.

II.2.4.2. Formalisme de L'Energie Propre

L'énergie est exprimée de manière habituelle par une fonction d'onde (Ψ) normalisé :

$$E_n = \langle \Psi | \hat{H}_n | \Psi \rangle \quad (\text{II.19})$$

La méthode variationnelle peut alors être utilisée pour trouver une meilleure valeur pour l'énergie. Au-delà, une meilleure approximation de la fonction d'onde Ψ . Les orbitales les plus appropriées sont celles qui minimisent l'énergie électronique E_n . Les orbitales moléculaires peuvent être obtenues numériquement, en effectuant une intégration sur un réseau ou utiliser une combinaison linéaire d'un ensemble de fonctions de base. C'est-à-dire des orbitales atomiques qui vont être généralement des fonctions gaussiennes centrées sur les atomes.

En remplaçant l'équation (II.18) (avec $V_{NN} = 0$) dans l'équation (II.19), on peut réaliser le calcul de l'énergie. L'expression résultante utilisée est une combinaison des intégrales d'un et deux électrons, dont l'ensemble des coefficients $\{C_{\mu i}\}$ qui déterminent les orbitales moléculaires et la fonction d'onde et au-delà, on peut déterminer les propriétés du système. Les coefficients référencés sont obtenus en utilisant la méthode variationnelle qui sous-estime l'énergie du système. La solution nécessite de résoudre l'équation matricielle :

$$[F_{\mu i}][C_{\mu i}] = E[C_{\mu i}][S_{\mu i}] \quad (\text{II.20})$$

Où $[C_{\mu i}]$ est la matrice des coefficients, $[S_{\mu i}]$ est la matrice de recouvrement, E l'énergie donnée par la diagonale de la matrice des coefficients et $[F_{\mu i}]$ est la matrice de *Fock* qui dépend des intégrales d'un et deux électrons, ainsi que des coefficients. Une formule de résolution est également appelée *SCF* (Self Consistent Field) Champ cohérent et auto-cohérent. Un diagramme est présenté à la (Fig. II.1) de la procédure de développement de la méthode *Hartree-Fock*.

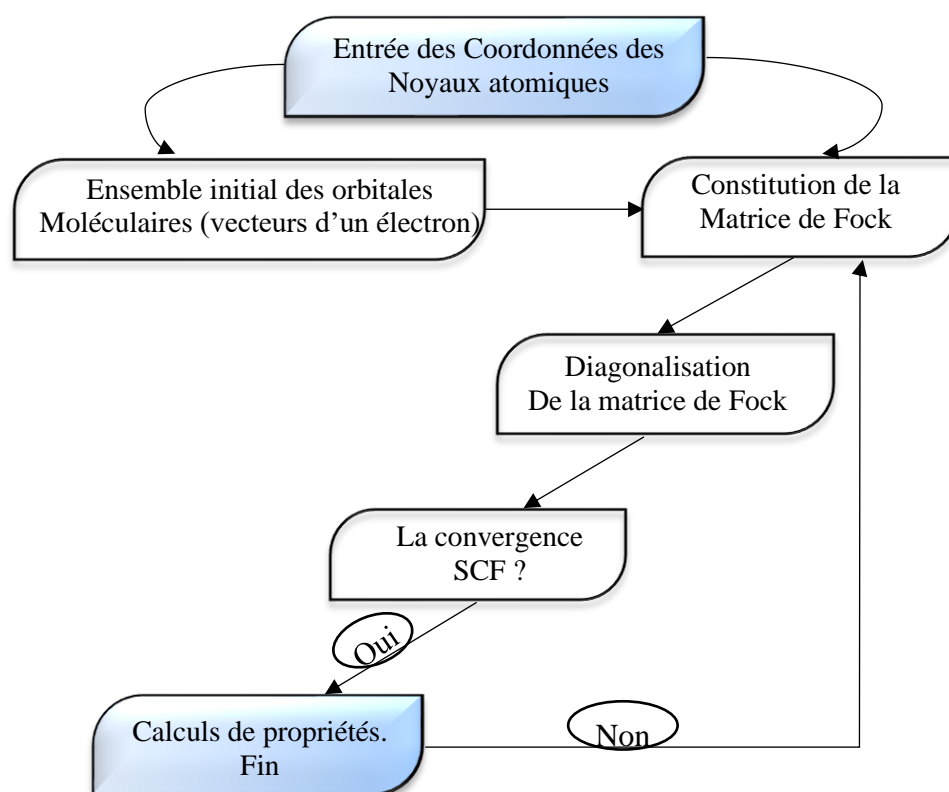


Fig.II.1. Présentation de l'Organigramme simplifié de l'approche 'Hartree-Fock'.

II.2.5. La Densité Electronique et la DFT

Un système physique est caractérisé par son énergie totale qui est décrite par les lois de la mécanique quantique. Cette énergie peut être déterminée grâce à la distribution spatiale des électrons appelée densité électronique, selon *Hohenberg* et *Kohn* [8]. Cela veut dire que l'énergie dépend de la densité électronique, maintenant comment déterminer cette dépendance. D'après *Kohn* [9], la dépendance énergie-densité est similaire à celle existante dans un système imaginaire à électrons libres. En fait, cette approche a donné lieu à d'innombrables investigations jusqu'à obtenir une équation suffisamment exacte qui permet l'étude des grands systèmes moléculaire.

Cette théorie présente une méthode différente de trouver la solution du formalisme de *Schrödinger* où la distribution de densité électronique joue un rôle central de la fonction d'onde. C'est actuellement l'une des méthodes la plus utilisable, principalement dans les calculs des propriétés des cristaux, où il permet d'obtenir des meilleurs résultats.

La DFT utilise la fonction de la densité électronique pour arriver au même résultat que l'approche traditionnelle basée sur la fonction d'onde. Car, la densité est une quantité beaucoup plus petite que la fonction d'onde et donc plus facile à calculer.

La fonction d'onde d'un système de N électrons dépend de $3N$ variables, tandis que la densité électronique ne dépend que de 3 variables. Un inconvénient est que, sauf dans les cas plus simples, la fonction qui relie cette densité avec l'énergie du système est l'agitation des électrons dans un milieu condensé est très corrélé donc on peut dire qu'il est impossible de le décrire correctement en utilisant un modèle pour les particules libres.

Cependant, on peut utiliser un autre modèle, celui d'un système de n particules sans interaction, dont l'énergie totale E et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ correspondent aux fonctions similaires au système réel et tous les effets de l'interaction entre les électrons sont décrits par un champ externe. C'est l'essence de la DFT.

La base théorique de la DFT est représentée dans deux théorèmes fondamentaux qui montrent que l'énergie est une fonction de densité et que la densité du système réduit cette fonction.

II.2.5.1. Premier Théorème de Hohenberg-Kohn

A vrai dire, il existe une seule relation entre la densité électronique de l'état de base $\rho(\mathbf{r})$ du système à plusieurs électrons (atomes, molécules, matériau) et le potentiel externe V_{ext} :

$$\rho(\mathbf{r}) \Leftrightarrow V_{ext} \quad (\text{II.21})$$

Donc la fonction de densité $\rho(\mathbf{r})$ détermine la valeur (*dans son état fondamental*) de tout observable qui peut être exprimé autant qu'une fonction de la densité électronique de l'état de base :

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (\text{II.22})$$

Autrement dit, la propriété physique du système auquel se réfère l'opérateur \hat{O} , dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Ça signifie que la fonction d'onde et la densité électronique peuvent déterminer des valeurs appropriées. Alors la densité d'électron joue un rôle similaire à la fonction d'onde. Cela s'avère vraiment surprenant puisque la densité électronique est une fonction de trois variables spatiales et la fonction d'onde est dépendante de $3N$ variables (N désigne le nombre d'électrons).

II.2.5.2. Deuxième Théorème de Hohenberg-Kohn

Ce théorème explique comment établir la relation entre la densité électronique de l'état de base $\rho(\mathbf{r})$ du système et le potentiel externe V_{ext} . Ainsi prédire la densité du système et rend cela possible en postulant que la densité électronique obéit à un principe variationnel.

\hat{H} , est la fonctionnelle d'énergie à l'état fondamental, $H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$ est de la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II.23})$$

La première partie de deuxième membre de l'expression (II.23) est la fonction de la densité de *Hohenberg-Kohn*, $E_{V_{ext}}[\rho]$, est l'énergie totale qui atteint sa valeur minimale à état fondamental du système qui correspondant à V_{ext} .

La méthode qui sera présentée par la suite est fondée sur le premier principe de la théorie de DFT. Cette dernière est soumise à un traitement par *Hohenberg* et *Kohn*. En principe tous les calculs des propriétés structurales et optoélectroniques, peuvent être effectués qu'à partir de la densité électronique.

Kohn et *Sham* ont présenté une approche ingénieuse de la fonction de l'énergie cinétique, ce qui a considérablement amélioré la précision de la DFT. Cependant, cela est un pas en avant vers la réintroduction de la méthode des ondes planes et linéarisé. Ainsi, la théorie de la DFT de *Kohn-Sham* n'est plus uniquement construite à partir de fonction de la densité explicite, bien qu'elle soit d'avantage une théorie exacte en principe. Le principal problème de la théorie DFT est qu'elle n'a pas des fonctions exactes d'échange corrélation, sauf pour le gaz d'électrons libres. Cependant, il existe des approximations qui permettent de calculer certaines grandeurs physiques avec précision, comme la densité électronique locale (LDA), selon laquelle la fonction ne dépend que de la densité électronique dont les coordonnées où la fonction est évaluée.

L'approximation du gradient généralisé (GGA), qu'on va l'utiliser dans ce projet est également local, mais tient compte du gradient de densité électronique dans les coordonnées où la fonction est évaluée. Avec cette dernière approximation de très bons résultats ont été obtenus pour les géométries moléculaires et les énergies de l'état de base. Dans l'*hamiltonien* d'un système à n électrons, il existe trois groupes d'interactions électrostatiques qu'il faut prendre en compte : interactions noyaux-noyaux, interactions électrons-noyaux et interactions

électrons-électrons. La loi de *Coulomb* permet de calculer le potentiel produit par les charges q_1 et q_2 .

$$U = [K_C] \frac{q_1 q_2}{r_{12}} \quad (\text{II.24})$$

Où k_C , est la constante de Coulomb.

L'énergie potentielle totale de l'interaction de tous les noyaux est égale à la somme des interactions de toutes les paires de noyaux :

$$U_{N-N} = \frac{1}{2} [K_C] e^2 \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (\text{II.25})$$

Où e est la charge de l'électron, R_{IJ} est la séparation entre les noyaux et $\frac{1}{2}$, est un facteur de correction qui évite de considérer une double interaction de chaque paire de noyaux. Donc l'interaction électrostatique électron-noyau, à la position x est :

$$V_N(x) = -[K_C] e^2 \sum_i \frac{Z_I}{R_I} \quad (\text{II.26})$$

Où R_I est la distance du point x au noyau I . Si l'unité de la densité électronique est *électrons/ unité de volume* $n(x)$, le nombre d'électrons dans le volume dV au voisinage de x est $n(x) dV$. Alors l'énergie de potentiel total des électrons interagissant avec le noyau est :

$$U_{n-N} = \int V_N(x) n(x) dV \quad (\text{II.27})$$

Où l'intégration est effectuée pour tout l'espace.

Les interactions électron-électron doivent être prises en considération. La loi de Coulomb, dit que l'énergie potentielle d'un seul électron situé dans le point x , provenant des électrons situés au point x' est $\frac{[K_C] e^2 n(x') dV'}{|x-x'|}$ où $|x-x'|$ est la distance entre les points x et x' . Alors le potentiel

total pour un seul électron au point x' est : $\phi(x) = [K_C] e^2 \int \frac{n(x') dV'}{|x-x'|}$

Alors on doit résoudre l'équation de Poisson, pour aboutir à une solution de potentiel $\phi(x)$:

$$\nabla^2 \phi(x) = -4\pi [K_C] e^2 n(x) \quad (\text{II.28})$$

Si on a $\phi(x)$, l'énergie potentielle d'interaction électron-électron prend la même forme que l'équation (II.27), l'ajout de facteur de correction $\frac{1}{2}$ évite l'interaction double de chaque paire d'électrons :

$$U_{n-n} = \frac{1}{2} \int \phi(x) n(x) dV \quad (\text{II.29})$$

Une fois les potentiels sont définis, on calcule la densité d'électron $n(x)$ et l'énergie cinétique des électrons. La théorie DFT est utilisée pour obtenir ces deux grandeurs.

Si on utilise $\psi_i(x)$ pour désigner les orbitales électroniques, donc la densité électronique est déterminée par l'équation suivante :

$$n(x) = \sum_i f_i |\Psi_i(x)|^2 \quad (\text{II.30})$$

Où f_i représente les électrons appartenant à l'orbitale. L'énergie cinétique des électrons T_n est égale à la somme des énergies cinétique électronique des orbitales :

$$T_n = \sum_i f_i \int \Psi_i^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(x) \right] dV \quad (\text{II.31})$$

L'équation (II.30), définit la densité électronique dans la mécanique quantique. Mais ce n'est qu'une moyenne qui a des petites erreurs mais importantes de l'équation (II.29). Ces erreurs de corrélation doivent être corrigées en conséquence. Une très bonne approximation de cette correction d'échange corrélation, est l'approche de la densité locale (LDA) :

$$E_{xc} = \int f_{xc}(n(x')) dV \quad (\text{II.32})$$

Reste à savoir la façon de calculer $f_{xc}(n(x'))$.

D'après le principe variationnel, si on combine tous les équations ci-dessus, on obtient :

$$E[(\Psi(x))] = \sum_i f_i \int \Psi_i^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(x) \right] dV + \int V_N(x) n(x) dV + \frac{1}{2} \int \phi(x) n(x) dV + \int f_{xc}(n(x')) dV + U_{N-N} \quad (\text{II.33})$$

Soit f_{xc} une fonction connue, $V_N(x)$, l'énergie potentielle du champ créé par les noyaux, U_{N-N} est l'interaction noyau-noyau et f_i est l'ensemble des électrons de l'orbitale i , à une condition est que les orbitales doivent être remplies pour satisfaire l'équation suivante :

$$\Psi_i^*(x)\Psi_i(x)dV = \delta_{ij} \quad (\text{II.34})$$

L'expression (II.34), montre que pour chaque ensemble d'orbitales électronique $\{\Psi_i(x)\}$ correspond à une valeur unique de l'énergie du système physique, cela veut dire que l'énergie totale est une fonction des orbitales $\Psi_i(x)$. Les orbitales qui doivent être utilisés sont ceux qui produisent le moins d'énergie.

II.2.6. Equation de Kohn-Sham

Utilisation des opérateurs de *Lagrange* pour incorporer la condition (II.35) dans une seule équation, la minimisation de la fonction de l'équation (II.34) sera :

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(x)} \left[T_n + U_{n-N} + U_{n-n} + E_{ex} + U_{n-N} - \sum_i \lambda_i \int \Psi_i^*(x)\Psi_i(x)dV \right] = 0$$

En effectuant les dérivées indiquées, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(x) + [V_N(x) + \phi(x) + f'_{xc}(n(x))]\Psi_i(x) = \frac{\lambda_i}{f_i} \Psi_i(x)$$

Le potentiel est défini par :

$$V(x) = V_N(x) + \phi(x) + f'_{xc}(n(x)) \quad (\text{II.35})$$

On peut obtenir $\varepsilon_i = \frac{\lambda_i}{f_i}$ par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(x) + V(x)\Psi_i(x) = \varepsilon_i \Psi_i(x) \quad (\text{II.36})$$

La forme standard du formalisme de *Schrödinger* est le terme $f'_{xc}(n(x))$, $V_{xc}(x)$ est le potentiel d'échange corrélation et (ε_i) est l'énergie de chaque orbitale. Pour résoudre le système d'équations déjà présenté à la possibilité de trouver l'énergie totale E . Pour évaluer les différents termes de l'équation (II.36,) les orbitales $\Psi_i(x)$ correctes sont nécessaires et peuvent être obtenues à partir de potentiel $V(x)$, si on résout la formule de *Schrödinger* (II.36).

Pour trouver $V(x)$ Selon l'équation (II.35), le potentiel nucléaire est nécessaire, qui est obtenu de l'expression (II.26), le potentiel des électrons obtenus de l'expression (II.28), en utilisant une procédure pour résoudre la formule de *Poisson* pour un nombre d'électrons donné. Et enfin, une procédure pour calculer $f'_{xc}(n(x))$ pour les valeurs de $n(x)$.

Le minimum de l'énergie E n'est obtenu que lorsque toutes les équations précédentes sont satisfaisantes. En particulier, la densité doit être auto-cohérente. La densité d'entrée $n_{in}(x)$ donnée doit conduire à un potentiel $V(x)$, qui est à son tour donne lieu à un ensemble d'orbitales $\{\Psi_i(x)\}$ qui produisent une densité finale $n_{out}(x)$ sur la densité d'entrée. La (Fig.II.2) montre le chemin à suivre pour résoudre les formules de *Kohn-Sham*.

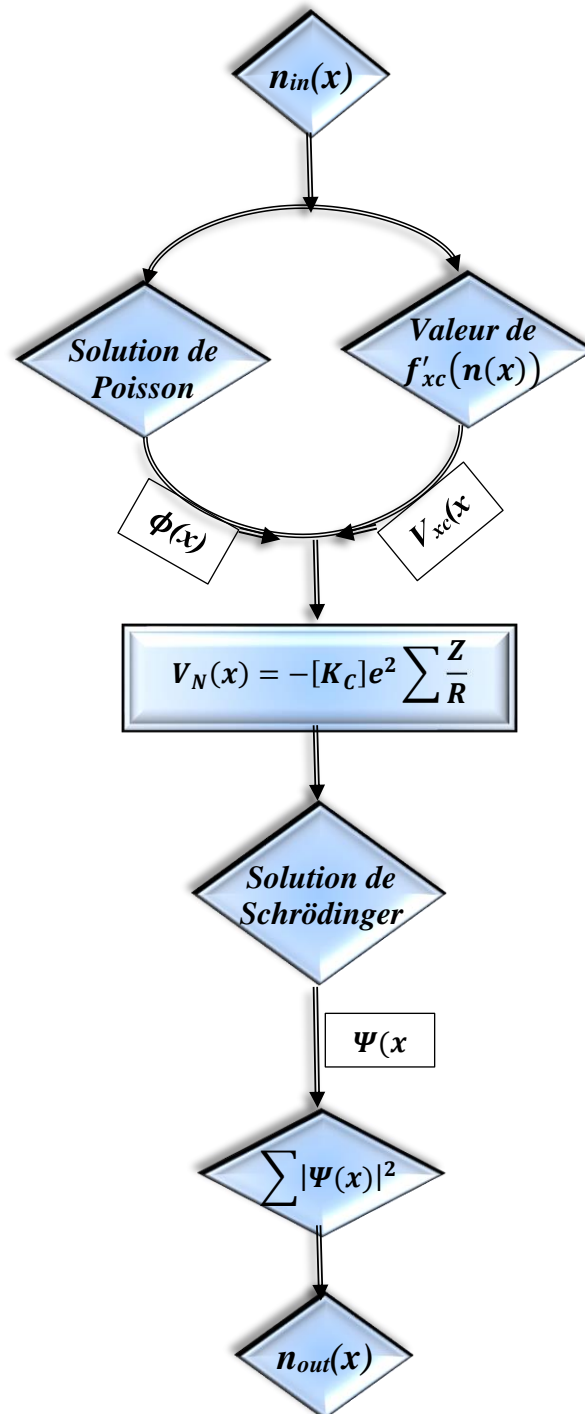


Fig.II.2. Présentation schématique de la solution de l'équation de Kohn-Sham.

II.2.7. Théorème de Bloch

Dans le cas où un potentiel se répétant régulièrement dans un cristal [10], la solution du formalisme de *Schrödinger* apparaît dans les bandes d'énergie autorisées et non autorisées. La largeur des bandes non autorisées détermine les propriétés physiques ou le comportement de matériaux s'il est conducteur, isolant ou semi-conducteur.

La détermination du comportement des électrons dans un potentiel périodique, exige de trouver la fonction d'onde de ce potentiel et qui résoudra l'équation de *Schrödinger*. On verra qu'une fonction de ces caractéristiques a pour conséquence que les électrons peuvent avoir certaines bandes d'énergie mais pas en dehors d'elles, c'est-à-dire qu'il y a des bandes d'énergie autorisées et bandes interdites pour le mouvement de l'électron dans un potentiel périodique. La fonction d'onde est une onde plane qui s'écrit :

$$\chi(x) = e^{\pm ikx} \quad (\text{II.37})$$

Si la distance entre les ions dans un réseau cristallin est d , alors l'énergie potentielle à une distance x de l'origine sera égale à l'énergie potentielle à une distance $x+d$, $x+2d$, ...etc. Ainsi on aura :

$$E_p(x) = E_p(x + d) \quad (\text{II.38})$$

Le théorème de *Bloch* stipule que, pour une particule déplaçant dans un potentiel périodique, la fonction d'onde $\chi(x)$ devient :

$$\chi(x) = u_k(x)e^{\pm ikx} \quad (\text{II.39})$$

Avec

$$u_k(x) = u_k(x + d) \quad (\text{II.40})$$

La fonction $u_k(x)$, puis le module de la fonction $e^{\pm ikx}$ à la même périodicité que le potentiel. D'après l'équation (II.40), en espérant que la possibilité qu'une particule se trouve en un point x donné est la même que la probabilité de la trouver à un point $x+d$. Ceci est vérifié par l'équation (II.39) et l'expression de la densité de probabilité est : $|\chi(x)|^2$.

$$\chi^*(x)\chi(x) = u_k^*(x)e^{-ikx}u_k(x)e^{ikx} = u_k^*(x)u_k(x) \quad (\text{II.41})$$

Si on remplace l'expression (II.40) dans (II.41), le résultat est :

$$\chi^*(x)\chi(x) = \chi^*(x+d)\chi(x+d) \quad (\text{II.42})$$

La forme spécifique de la fonction $u_k(x)$ dépendra de la forme du potentiel $E_p(x)$.

➤ Les Potentiels

Et par conséquent la formule de l'énergie totale sera :

$$E_{tot}^{KS} = T_S + V_{n-n} + V_{n-N} + V_{N-N} + E_{xc} \quad (\text{II.43})$$

Où

T_S est l'énergie cinétique des électrons.

V_{n-n} est l'énergie coulombienne de répulsion entre les électrons.

V_{n-N} est l'énergie coulombienne d'attraction entre les électrons et les noyaux

V_{N-N} est l'énergie coulombienne d'interaction entre les noyaux

$E_{xc} = E_x + E_c$ sont les énergies d'échange corrélation. Ces énergies correspondent à l'interaction quantique entre les électrons, le premier terme est dû au principe d'exclusion de *Pauli* entre les électrons de même spin et le second est la partie quantique de la répulsion coulombienne. La forme exacte d'une fonction $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connu, les approximations qui doivent donc être proposées pour ces énergies sont :

- L'approche de la densité locale (LDA)
- L'approche du gradient généralisé (GGA)

II.2.8. La Fonctionnelle d'Energie Echange-Corrélation

La recherche des fonctions d'échange corrélation est le défi permanent central au sein de la DFT avec des décennies d'échecs et de succès difficiles. Tout au cours de ce projet, deux niveaux d'approximation des potentiels d'échange-corrélation ont été utilisés $V_{xc}(\vec{r})$, qu'on va les décrire brièvement :

Le potentiel $V_{xc}(\vec{r})$ est la dérivée fonctionnelle de terme d'échange-corrélation, relativement à (\vec{r}) :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.44})$$

II.2.8.1. L'approximation de densité locale (LDA)

On considère le potentiel $V_{xc}(\vec{r})$, correspondant à un gaz d'électrons homogène, où cette fonctionnelle est locale, c'est-à-dire uniquement de la valeur de la densité $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} devrait être noté que le potentiel exact n'est pas local, c'est-à-dire qu'il dépend de la densité en différents points. À première vue, il semblerait que cette approche ne devrait fonctionner que cela fonctionne bien dans les systèmes où la densité varie peu d'un point à un autre, mais il donne des résultats acceptables dans un grand nombre de systèmes et de propriétés.

Et donc l'équation de l'énergie d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \iiint \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.45})$$

Le terme $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ choisi est analytique [11], celui d'un gaz électronique homogène.

Où $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'échange et $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est le terme de corrélation, leur somme donne :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.46})$$

Si on intègre le terme d'échange et d'après Dirag [12] l'équation sera :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.47})$$

L'un des principaux problèmes de cette fonction d'approximation est qu'elle n'annule pas de manière adéquate l'auto-interaction coulombienne des électrons, ce qui est discuté dans la section sur le modèle *Hartree-Fock*. L'approche LDA minimise les valeurs du gap ou de la bande interdite, sous-estime légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésions [13, 14]. Cela produit des erreurs dans les propriétés de base telles que les géométries d'équilibre, les fréquences de vibration ou densités de charge. Les erreurs sont encore beaucoup plus importantes dans les excitations, en particulier la bande interdite dans des matériaux qui ont des structures géantes.

II.2.8.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche (GGA) est non locale, mais elle inclut des termes qui dépendent du gradient de densité $\vec{\nabla}(\rho)$, qui est strictement local, mais il tient compte de la densité du milieu. Cette approche améliore en quelque sorte les résultats issus de la (LDA) dans des propriétés telles que la géométrie, les fréquences et la densité de charge.

Par contre GGA surestime les résultats dans la bande interdite ou les petites interactions. Les temps de calcul sont généralement environ deux fois plus longs qu'en LDA.

La formule de l'énergie d'échange-corrélation pour cette approche est :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \iiint \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.48})$$

Où le terme $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par interaction électron-électrons dans un système de densité non uniforme. De ce fait l'énergie d'échange sera :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \varepsilon_x^{GGA}[\rho] - \sum_{\sigma} \int d^3r \rho \sigma(r)^{\frac{3}{4}} F_x(x_{\sigma}) \quad (\text{II.49})$$

Avec

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (\text{II.50})$$

Où l'élément σ est le spin, le facteur x_{σ} est le gradient de la densité réduite. Tant que, le facteur ρ_{σ} est considéré comme une mesure de l'inhomogénéité du système, et peut prendre des valeurs importantes quand la densité tend vers zéro.

II.3. Méthodes utilisées pour la Simulation

À partir du premier principe de la mécanique quantique, Les calculs *ab initio* dépendent de la résolution des équations de la DFT dans les matériaux réels. En se basant sur la composition atomique du matériau. À l'aide d'une simulation numérique, il est possible de prédire toutes les propriétés physiques des matériaux solides.

De nos jours, de nombreuses méthodes qui se présentent pour effectuer des calculs numériques des structures de bandes, en résolvant le formalisme de *Kohn et Sham* concernant les structures cristallines. Ces méthodes se caractérisent par le choix des fonctions d'onde, ainsi que le

potentiel, tout en choisissant la base du principe variationnel. Comme potentiel, on utilisera les approximations des orbitales sphériques et le pseudo-potentiel.

II.3.1. La méthode de pseudo-potentiels

Différentes bases de fonctions ont été utilisées au cours de la simulation réalisée pour décrire les différents électrons de chacun des atomes qui constituent les matériaux cristallins. Ces bases peuvent être séparées en deux grandes catégories en :

- * Fonction où les orbitales sont considérées comme noyau et électron de valence, les bases entièrement électroniques et les bases de pseudo-potentiels. Les bases de tous les électrons considèrent explicitement tous les électrons de chaque atome, à la fois le noyau et la valence, en donnant des fonctions de base pour les décrire.

- * Les bases avec des pseudo-potentiels divisent les électrons d'un atome entre le noyau et la valence, où seules ces dernières sont explicitement décrites. Tandis que l'effet complexe des électrons du noyau est remplacé par un potentiel effectif qui ont à presque les mêmes effets que le potentiel réel. Cela signifie un coût de calcul inférieur (*moins d'électrons, base plus petite*) par rapport à toutes les bases électroniques, ce qui est très utile pour les calculs des propriétés des matériaux solides.

II.3.2. Pourquoi L'approche FP-LAPW

L'approche d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel *FP-LAPW*, permet de calculer précisément les propriétés structurales et optoélectroniques des composés binaires et ternaires. Les applications des méthodes *APW* et *LAPW* utilisaient des approximations de forme, sur le potentiel $V(\mathbf{r})$ utilisé dans l'*Hamiltonien*, généralement le potentiel dans la cellule unitaire.

- **Pourquoi Le Concept (APW)**

Dans cette méthode [15, 16, 17], où l'espace est divisé en une région interstitielle (*IR*) et des orbitales Muffin-Tin (*MT*) non superposées centrées sur les sites atomiques [18]. Cela permet une description précise à la fois des fonctions d'onde à évolution rapide (oscillantes), du potentiel et de la densité électronique à proximité des noyaux ainsi que de la partie la plus lisse de ces quantités entre les atomes. Dans la (*IR*), l'ensemble de base est constitué d'ondes planes $\exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r})$. Le choix d'une représentation efficace et précise des fonctions d'onde dans les orbitales (*MT*) a été discuté par plusieurs auteurs [19, 20].

$$\varphi_G(k, r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(G+k)r} \\ \sum_{lm} A_L^{\mu G}(k) u_l(r) Y_L(\hat{r}) \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

Où le premier terme dans l'accolade concerne la région interstitielle (**IR**). D'autre part le deuxième terme est pour les orbitales (**MT**), \mathbf{k} est le vecteur de *Bloch*, Ω est le volume élémentaire de la maille, \mathbf{G} est un vecteur de réseau réciproque, \mathbf{L} est l'abrégié les nombres quantiques l et m et u_l est la solution régulière du formalisme radial de *Schrödinger*.

$$\left[-\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.52})$$

Pour un paramètre énergétique E_l donné, $V(r)$ présente les coordonnées sphériques du potentiel. Les coefficients $A_L^{\mu G}(k)$ sont déterminés à partir des fonctions d'onde qui doivent être continues à la limite des orbitales (**MT**). Par conséquent, les ondes planes (**APW**) forment un ensemble de fonctions de base continues qui couvrent tout l'espace. Chaque fonction de base consiste en une onde plane dans (**IR**) plus une somme de fonctions, qui sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* pour un ensemble donné de moment cinétique, nombres quantiques (l, m) et le paramètre E_l à l'intérieur des orbitales (**MT**).

Dans la formulation **APW** originale introduite par *Slater*, les ondes planes sont augmentées aux solutions exactes de la formule de *Schrödinger* dans l'orbitale (**MT**) aux valeurs propres calculées. Cette approche est coûteuse en calcul, car elle conduit à une dépendance énergétique qui explicite des fonctions de base, (et par conséquent des matrices de l'*Hamilton* ont de chevauchement) et donc à un problème de valeurs propres non linéaire. Le problème de la dépendance énergétique de l'ensemble de base est résolu dans la méthode **APW** linéarisée, en utilisant un ensemble fixe de fonctions radiales (**MT**) adaptées.

- **Pourquoi Le Concept (LAPW)**

L'approche (*Linearized augmented plane waves*) **LAPW** repose sur l'idée de base d'ajouter des libertés de variation à la base à l'intérieur des orbitales (**MT**), de sorte qu'il n'est pas nécessaire de régler les énergies E_l car elles sont égales aux énergies de la bande. Cela se fait non seulement par la solution radiale de l'équation de *Schrödinger*, mais par sa dérivée par rapport à l'énergie. Par ailleurs cette proposition, suggérée pour la première fois par *Andersen* [21], peut être considérée comme une approximation de l'**APW**. Afin de saisir cela, il est important de se souvenir que dans la méthode **APW**, les u_l sont influencés par les énergies des bandes et

peuvent donc être interprétés comme des fonctions de \mathbf{r} et ϵ . Ainsi, il est possible d'étendre \mathbf{u}_l à une série *Taylor* autour de l'énergie E_l .

$$u_l(\epsilon, r) = u_l(E_l, r) + \dot{u}_l(E_l, r)(\epsilon - E_l) + O(\epsilon - E_l)^2 \quad (\text{II.53})$$

Où $\dot{\mathbf{u}}_l$ désigne la dérivée énergétique de \mathbf{u}_l , $\partial u_l(\epsilon, r)/\partial \epsilon$, et $O(\epsilon - E_l)^2$ désigne les erreurs qui sont quadratiques dans la différence d'énergie E_l , la méthode *LAPW* introduit une erreur d'ordre $(\epsilon - E_l)^2$ dans la fonction d'onde. Donc, selon le principe variationnel l'erreur sur les énergies de bande calculées est de l'ordre $(\epsilon - E_l)^4$. En raison de ce niveau élevé dans cet ordre, la linéarisation fonctionne très bien même sur des régions d'énergie assez grande. Dans certains cas, un seul ensemble de paramètres énergétiques suffit pour toute la bande de valence. Cependant, la région énergétique doit être divisée en deux ou plusieurs parties avec des ensembles séparés des paramètres énergétiques. Avant de discuter sa qualité et sa précision. Les fonctions de base *LAPW* sont écrites comme suit :

$$\varphi_G(k, r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(G+k)r} & (IR) \\ \sum_{lm} A_L^{\mu G}(k) u_l(r) Y_L(\hat{r}) + B_L^{\mu G}(k) \dot{u}_l(r) Y_L(\hat{r}) & (MT) \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

Où le terme $B_L^{\mu G}(k) \dot{u}_l(r) Y_L(\hat{r})$ le coefficient supplémentaire selon la méthode *APW*, qui peut être calculé en utilisant la fonction de base et aussi ses dérivées par rapport à \mathbf{r} . Ces dernières sont des limites continuées de l'orbitale (*MT*). Alors il est utile d'utiliser la normalisation suivante :

$$\langle \mathbf{u} | \mathbf{u} \rangle = \int_0^{RMT} u_l^2(r) r^2 dr = 1 \quad (\text{II.55})$$

Où *RMT* est le rayon Muffin-Tin. Si on détermine la dérivée de l'équation (II.55) par rapport à l'énergie. De ce fait on peut montrer que \mathbf{u}_l et $\dot{\mathbf{u}}_l$ sont orthogonaux. La dérivée $\dot{\mathbf{u}}_l$ est calculée à partir de l'équation de *Schrödinger*, en fonction la dérivée de l'énergie de l'équation (II.52) par rapport à E_l :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II.56})$$

La solution de cette équation est orthogonale à \mathbf{u}_l . De moment que \mathbf{u}_l et $\dot{\mathbf{u}}_l$ sont orthogonaux alors les fonctions de base à l'intérieur des orbitales forment un ensemble de bases complètement orthogonal, car les fonctions angulaires lm , $Y_L(\hat{r})$ sont également orthogonaux. Cependant, les fonctions *LAPW* ne sont en général pas orthogonales aux états principaux. Ce

fait peut poser des problèmes d'après *Singh et al* [22]. Avec le formalisme de la base de *LAPW*, les principaux problèmes de la méthode *APW* sont résolus :

- Car ce n'est pas nécessaire de définir les paramètres énergétiques égaux aux énergies des bandes, ce dernier peut être déterminé par la diagonalisation de la matrice hamiltonienne.
- Si u_l à la limite de l'orbitale et sa dérivée radiale \dot{u}_l sont non nul. Par conséquent, les conditions aux limites peuvent être utilisées.

Il convient de dire, d'après *E. Krasovskii* and *E. Sjöstedt* [23, 24], que les orbitales locales avaient été suggérées pour modifier l'ensemble de base de *LAPW* et *APW* pour améliorer la convergence de nombre de fonctions de base et pour augmenter la largeur d'énergie appropriée.

✓ La méthode *FP-LAPW* présente un avantage significatif surtout pour les systèmes des métaux de transition. De plus, cette méthode donne toutes les informations supplémentaires sur le système étudié. Cette méthode a été développée par *Wimmer* et *Hamann* [25, 26], toute approximation de forme dans la région (*IR*) et à l'intérieur des orbitales (*MT*) sont abandonnés. Cette généralisation est obtenue par le potentiel interstitiel constant V_I^0 et l'approximation de l'orbitale (*MT*), $V_{MT}^0(r)$ en raison de l'inclusion d'un interstitiel $\sum V_I^{Ge^{iGr}}$ et les termes non sphériques à l'intérieur des orbitales (*MT*):

$$V(r) = \begin{cases} \sum_G V_I^{Ge^{iGr}} & IR \\ \sum_L V_{MT}^L(r) Y_L(\hat{r}) & MT \end{cases} \quad (II.57)$$

La méthode *FP-LAPW* est devenue réalisable grâce au développement d'une technique permettant d'obtenir le *Potentiel coulombien*, pour une densité de charge périodique générale sans approximations de forme et avec l'inclusion des éléments de la matrice hamiltonienne. En raison de l'interstitiel déformé et termes non sphériques du potentiel, la densité de charge est représentée de la même manière que le potentiel :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_G \rho_I^{Ge^{iGr}} & (IR) \\ \sum_L \rho_{MT}^L(r) Y_L(\hat{r}) & (MT) \end{cases} \quad (II.58)$$

II.3.3. Pourquoi l'Approche *FP-LMTO*

On va décrire la méthode *LMTO* de manière générale, puisque ça sera celle qu'on utilisera dans tous le travail présenté, pour tous les détails du calcul. (*Full-Potential Linearized Muffin Tin Orbitals*), est l'une parmi les approches qui peut être utilisé comme outil pour extraire des

pseudo-potentiels adaptés aux matériaux. Son principal avantage est la grande simplicité de travail avec les systèmes algébriques. De plus, cette méthode a la possibilité de calculer beaucoup des propriétés compliquées et prudentes qui doivent incorporer une très grande quantité de fonctions pour avoir bien décrit le problème. Notamment, celui des ondes planes car dans les cas résolubles, il présente un effet extrêmement simple. Encore *FP-LMTO* est largement utilisé dans les simulations de la dynamique moléculaire.

Dans les méthodes les plus connues où les bases dépendent de l'énergie, l'espace est divisé en deux types de régions différentes. L'une est considérée comme des orbitales centrées (*MT*), où le potentiel peut avoir une grande variation, y compris la divergence coulombienne du noyau atomique. L'autre zone interstitielle (*IR*), où le potentiel varie progressivement du constant au nul, cette configuration est appelée Mutin-Tin (*Fig. II.3*) [27]. Selon laquelle les fonctions d'onde sont choisies pour le développement dans la région interstitielle dont on a parlé de la méthode des ondes planes linéarisées et augmentée *LAPW*, quand les ondes sont planes ou celle des orbitales Muffin-Tin linéarisées *LMTO*, il s'agit donc de la fonction de *Hankel*. Tous deux sont de point de vue formel totalement équivalents et donnent des résultats comparables pour des systèmes convergés.

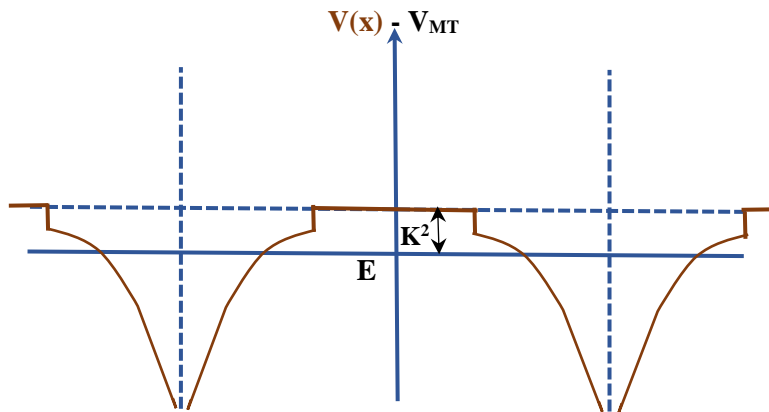


Fig.II.3. Schéma de la configuration du muffin-Tin, présentant le potentiel et l'énergie cinétique k^2 .

Supposons, qu'on ait une seule orbitale et le reste de l'espace est vide. Pour la configuration Muffin-Tin, la solution au problème quantique sera possible à exprimer comme une combinaison d'ondes partielles, chacune d'elles représente les nombres quantiques l et m .

Où la solution de l'équation de *Helmholtz* est :

$$\Delta\psi = -k^2\psi \quad (\text{II.59})$$

Où les solutions numériques de l'équation de *Schrödinger* sont incluses :

$$\frac{d^2(r,\varphi)}{dr^2} = \left[\frac{L(L+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - \varepsilon \right] (r, \varphi) \quad (\text{II.60})$$

Multiplié par les harmoniques sphériques correspondantes donne :

$$\varphi_{Rlm}(\varepsilon, k^2, r) = Y_{lm}(r) \begin{cases} \varphi_{Rl}(\varepsilon, r) & \text{Si } r \leq r_{MT} \\ h_l(k^2, r) - P_{Rl}(\varepsilon, k^2) j_l(k^2, r) & \text{Si } r \geq r_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.61})$$

ε , désigne l'énergie du système, ($k^2 \equiv \varepsilon - V_o$) est l'énergie cinétique à l'extérieur de l'orbitale (*MT*) et de rayon r_{MT} , R est un indice qui indique la position de la constante d'intégration, P_{Rl} est la normalisation qui sera obtenue par la continuité de la fonction d'ondes et sa dérivée. À ce processus d'unification, les solutions à l'intérieur et à l'extérieur des orbitales sont appelées augmentations de la fonction d'onde (*Fig. II.4*). Sur cette base, on définit les orbitales du Muffin-Tin comme suite :

$$\chi_{Rlm}(\varepsilon, k^2, r) = Y_{lm}(r) \begin{cases} \varphi_{Rl}(\varepsilon, r) + P_{Rl}(\varepsilon, k^2) j_l(k^2, r) & \text{Si } r \leq r_{MT} \\ h_l(k^2, r) & \text{Si } r \geq r_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.62})$$

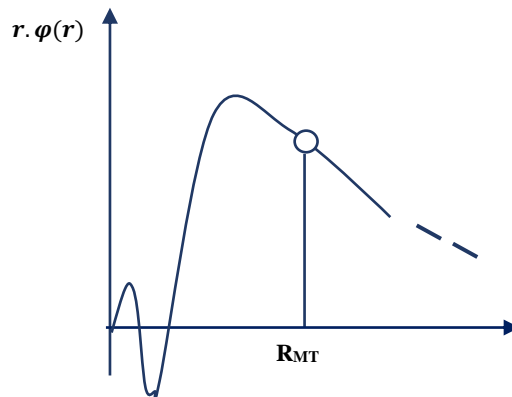


Fig.II.4. Présentation graphique d'augmentation de la fonction d'onde.

Si on veut aller un peu plus loin, on dira que le concept de la méthode *LMTO* peut-être développer en intégrant les ondes planes de *Fourier*. Pour cela les orbitales Muffin-Tin sont définies dans tout l'espace comme suite :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau), \quad r_\tau < S_\tau \quad (\text{II.63})$$

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = H_{Lk\tau}^H(r_\tau), \quad r_\tau > S_\tau \quad (\text{II.64})$$

La fonction $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est fondée à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et sa dérivé $\dot{\phi}_v$ en prenant compte de l'augmentation de la surface de l'orbitale.

- **Les avantages de FP-LMTO**

L'un des plus importants avantages est que l'approche *LMTO* a été réalisée pour être assimilées aux fonctions d'onde du cristal. Si le potentiel cristallin est proche d'une forme semblable à un rayon Muffin-Tin, *sphériquement symétrique et constant dans l'espace*. Les fonctions d'onde dans le cristal s'avèrent être des combinaisons linéaires finies de fonctions *LMTO*. Puisque la forme du rayon Muffin-Tin n'est pas une mauvaise approximation, il est nécessaire de prévoir que pour les fonctions d'onde potentielles correctes peuvent être écrites sous forme d'addition de quelques fonctions de *Hankel*. De ce faite, les besoins en mémoire et temps de calcul sont réduits. Ceci est très important lorsqu'il s'agit de systèmes comportant un grand nombre de constituants. Les aspects positifs partagés avec le *LAPW* sont la stabilité au sens de résoudre l'équation de *Schrödinger*.

- Le LMTO s'applique bien à tous les atomes du tableau périodique.
- Comme dans les autres méthodes utilisant tous les électrons, les informations sur les états de la couche sont accessibles et permet de calculer les grandeurs liées à la densité électronique dans le noyau, comme les déplacements chimiques et les gradients de champ électrique.
- Également on peut obtenir l'énergie de liaison directement à partir de la différence des énergies totales. Ceci est très utile pour la spectroscopie des rayons X. Du point de vue méthodologique, pour un calcul plein potentiel et en utilisant une base *LMTO* il n'y a qu'un seul problème difficile à résoudre c'est évaluer les éléments matriciels du potentiel dans la région interstitielle pour une base donnée.
- Maintenant pour le concept d'augmentation dans les méthodes linéaires *LMTO* et *LAPW* et Comme on a déjà signalé, l'augmentation fonctionne essentiellement en divisant l'espace dans des orbitales Muffin-Tin centrées sur plusieurs noyaux et dans des régions interstitielles. Dans chaque orbitale atomique, la fonction analytique de l'*enveloppe de Hankel* est remplacée par une fonction numérique de l'équation de *Schrödinger*. Cela peut être calculé relativement car le potentiel est très proche d'un potentiel sphérique et permet la solution directe des différentes

composantes du moment cinétique de l'équation radiale. Les différentes méthodes se distinguent par les fonctions d'ondes qu'elles utilisent, la fonction linéaire (*onde plane augmentée*) *LAPW*, utilise des ondes planes et *LMTO* utilise des fonctions *Hankel* sphérique.

LMTO-ASA : une autre *approximation de l'orbitale atomique*, qui consiste à remplir la cellule unitaire de l'orbitale et par chevauchement peut couvrir son volume total. Ce chevauchement est connu sous le nom d'approximation de l'orbitale atomique *ASA* avec la condition :

$$V^{CU} = \sum_i \frac{4\pi}{3} S_i \quad (\text{II.65})$$

Où l'indice *CU* représente l'orbitale dans la cellule unitaire.

La méthode *LMTO-ASA* n'est pas efficace là où il existe des bases symétriques. Car les énergies liées de telles structures ne sont pas bien définies, et donc cette méthode ne peut pas calculer les forces agissantes sur les atomes, or que les forces sont une condition nécessaire dans les calculs. Cette version de *ASA* ne permet pas de traiter les cristaux non compacts, par contre *LMTO* le permet et encore avec une précision remarquable et bien définie.

II.3.4. Le logiciel (*Mindlab*) Utilisé pour les calculs

Pour effectuer la simulation sur les propriétés physiques de nos composés binaires et ternaires, on a utilisé le logiciel scientifique *Mindlab* [28] implémenté dans le code *lmtART*. Ce programme fut le premier à être installé sous Windows et sous Linux.

Mindlab utilise dans les calculs les bibliothèques suivantes :

BandLab pour effectuer des calculs de structure de bande.

DMFTLab pour résoudre le mode impur.

MScene à des fins de visualisation. Ces bibliothèques sont liées dynamiquement à *MStudio*.

Variables utilisé dans les changements de variables.

Fonctions fait appel aux modèles théoriques.

Parmi les propriétés qu'on pourrait calculer directement dans *Mindlab* sont :

- le calcul du groupe cristallin où les positions atomiques sont bien définies.
- Le calcul des énergies de bande électroniques.
- Le calcul de la densité d'état.
- Les calculs des intégrales de *Hopping* pour les ajustements à liaison étroite.
- Calcul des propriétés optiques.

- Visualisations 2D de la densité de charge et du plein potentiel.
- Tracés de la densité de charge.
- Visualiser la structure cristalline.
- La visualisation des champs vectoriels, y compris les champs de vitesse au-dessus de la surface de fermi et les magnétisations 3D.

Les fonctionnalités ajoutées incluent

Version 2 : la prise en charge complète de l'approche ($LDA+U$) pour les systèmes électroniques corrélés.

Version 3,4 : entrée étendue et bien d'autres options pour les exécutions personnalisées. Plusieurs bugs ont également été corrigés avec la version actuelle.

La version 5 : ou ultérieure inclut *DMFTLab* qui résout le modèle d'impuretés en utilisant la théorie dynamique du champ moyen pour les systèmes fortement corrélés.

Le logiciel *Mindlab*, un programme scientifique, est désormais maintenu et mis à jour grâce à la collaboration entre l'Université de *Californie Davis* et l'Université *Rutgers*. Les principaux contributeurs incluent *Guan Yin* et *Xiangang Wan*. En plus de logiciel *Mindlab*, on utilisera au cours de ce travail, l'approche *FP-LMTO*, que *Savrasov* [29] a introduite et qui traite les zones interstitielles et les orbitales Muffin-Tin. Ceci est rendu possible en faisant une expansion du potentiel en ondes planes dans ces zones interstitielles.

II.3.5. Conclusion

Durant cette section, on a pu définir les modèles théoriques utilisés dans les calculs. Tels que la *DFT* (*Density Fonctionnel Theory*), les deux approches d'échange-corrélation (*LDA*) et (*GGA*). De plus on a défini la méthode utilisée, *FP-LMTO*. Encore on a expliqué *Mindlab*, le logiciel utilisé pour déterminer des propriétés structurales, optoélectroniques et thermiques des matériaux choisis.

Références

- [1] Arias, T. A., Notes on the ab initio theory of molecules and solids: Density functional theory (DFT), Cornell University. New York, USA, 480/680. (2004).
- [2] W. Pauli, Théorie quantique relativiste des particules obéissant à la statistique de Einstein=Bose Annales de l'I. H. P., tome 6, no 2 p. 137-152, (1936).
- [3] R. Tokiniaina. Ranaivoson, R. Andriambololona, H. Andrianaina, R. Hanitriaina, La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et ses applications en Nanotechnologie, (INSTN-Madagascar), (2018).
- [4] Cottenier S. Density Functional Theory and the family of LAPW methods, (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium), ISBN 90-807215-1-4. USA. (2002).
- [5] Nemoshkalenko, V. V., V. N. Antonov. Computational Methods in Solid State Physics, Gordon and Breach Science Publishers. (1998).
- [6] J. Marc, L. Leblond, La quantique à grande échelle, Le monde quantique, (2015).
- [7] V. Robert, Méthodes de Chimie Théorique, Label RFCT, M2, Université de Strasbourg
- [8] P. Hohenberg, W.Khon, Phys. Rev, 136(3B): B 864. Germany. .
- [9] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functional Reviews of Modern Physics, 71(5) 1253. (1998).
- [10] Joshua, S. J, Symmetry Principles and Magnetic Symmetry in Solid State, Physics, Adam Hilger. New York, USA. (1991).
- [11] J. P. Perdew et A. Zunger, Correlation energy, structure factor, radial distribution function and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas, Physical Review B, vol. 23, no. 10, (1981).
- [12] Dirac, P. A. M.; Proc. Cambridge Phil. Soc. 26; 376. (1930).
- [13] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functional, Rev. Mod. Phys 71, 1253, (1999)
- [14] C. Hajlaoui, Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V, Thèse INSA Rennes, (2014)
- [15] J. C Slater, Les progrès de la chimie quantique 1 35 (1964).
- [16] T. L Loucks, Méthode d'onde plane augmentée, Benjamin, New York, (1967).
- [17] L. F Mattheiss, J.H. Wood and AC Switendick, Meth. Comp. Phys 8 64 (1968).
- [18] JC. Slater, physicien. Rév. 51 (1937) 846. 2041. (1975)
- [19] H. Bross, Phys. Condens. Mater. 3 (1964). Phys. B 81 233. (1990).
- [20] P. Marcus, Int. J. Quantique. Chim. Suppl. 1 567 (1967).

- [21] O. K. Andersen, Solid State Commun. Phys. Rev. B 12 (1975).
- [22] D. J. Singh. Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method. Kluwer, (1994).
- [23] E.Krasovskii and, W.Schattke. The extended-lapw-based k·p method for complex band structure calculations. Solid State Comm. (1995)
- [24] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, and D.J. Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid State Comm. (2000).
- [25] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces. Phys. Rev. B. (1981).
- [26] D. R. Hamann. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. Phys. Rev. Lett. (1979).
- [27] O. Krogh Andersen, ‘‘Linear Methods In Band Theory’’, Vol. 12, 8. Technical, Lyngby, Denmark, (1975).
- [28] <http://www.physics.ucdavis.edu-mindlab/>
- [29] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470, (1996)

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Dans ce présent chapitre on propose une simulation numérique des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des deux binaires $AlAs/ScAs$ dans les phases B1, B2, B3 et B4, ainsi que leur alliage ternaire $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans les phases cubiques (B1) et (B3), en incluant les transitions des phases pour les trois matériaux. L'approche *FP-LMTO* est introduite dans le contexte de la théorie fonctionnelle de la densité *DFT*.

La structure de la bande d'énergie et la densité des états électroniques des matériaux choisis ont été déterminées numériquement, en utilisant le code de calcul *Lmtart* (*Mindlab*) dans lequel est implémentée la méthode *LMTO-LPW* [1], à l'aide des approches du gradient généralisé (*GGA*) et de la densité locale (*LDA*). Ces deux approches théâtrales ont fourni la solution qui a permis aux premières méthodes quantiques de base de développer et de calculer l'énergie totale, la structure des bandes d'énergie et la densité d'états *DOS* ainsi que toutes les propriétés physiques possibles avec une précision très satisfaisante.

III.2. Procédures de calcul

Dans cette étude, les calculs des premiers principes ont été effectués à l'aide de la méthode orbitale muffin-tin linéaire à plein potentiel *FP-LMTO* [2,3] à partir de la théorie *DFT*, telle qu'implémentée dans le code *Lmtart* *Mindlab*. Les potentiels d'échange corrélation ont été calculés à l'aide de l'approximation de la densité locale *LDA* et *GGA* paramétrées [4]. *FP-LMTO* est une méthode améliorée par rapport aux méthodes précédentes *LMTO* et est actuellement l'une des méthodes de calcul les plus précises. Les propriétés physiques des solides. Les fonctions de base sont représentées par des séries de Fourier dans les régions IR (*Région interstitielle*), tandis qu'à l'intérieur des MT (*Muffin-Tin*). Il s'agit de solutions numériques de l'équation radiale de *Schrödinger* pour les fonctions de base.

L'ensemble de bases *LMTO* et la densité de charge sont étendus dans les harmoniques sphériques jusqu'à $L_{max} = 6$. L'intégration du k au-dessus de la zone Brillouin est réalisée jusqu'à une grille $26 \times 26 \times 26$ selon la méthode du tétraèdre concernant les binaires. On considère que les calculs auto-cohérents sont convergés lorsque l'énergie totale du système est constante entre 5 et 10 Rydberg. Pour éviter le chevauchement des sphères atomiques, le rayon *MT* pour chaque position atomique est considéré comme différent dans chaque cas.

Comment se font les calculs via le logiciel Mindlab ?

Concernant les calculs en faisant entrer les instructions nécessaires dans deux fichiers :

* Le premier nommé *STRFILE*, ce fichier contient quatre sections : <HEDS=nom du matériau>, <STRS=contrôle de la structure>, <TRAN=translation primitive> et <BASS=positions atomiques>.

* Le deuxième nommé *INIFILE*, ce fichier contient sept ou huit sections tout dépend du nombre d'atomes que contient le matériau : <HED=nom de matériau>, <CTRL=contrôle des paramètres>, <EXCH=exchange-corrélation>, <ITER=procédures itératives>, <MAIN=données principales de atomes>, <SORT=tri et charge d'atome>. Si on a un atome, on aura un <SORT>, si on a 2 atomes on aura 2 <SORT> ... etc.

1. On fait intégrer une valeur de constante de réseau a en (u. a) dans le fichier *INIFILE* et on fait exécuter le programme. On appui Sur *Database* de la boîte de dialogue qui se présente. Ensuite sur *Semiconductors*, puis sur l'alliage choisi, ensuite sur *Load Data*, puis sur *Find Sphères*, pour relever les valeurs des rayons et les positions atomiques voir (Fig.III.1). Aussi relever d'autre valeurs de paramètres telque : *Number of plane waves*, *energy Cut off*, *Reciprocal lattice sphere radius* and *Fast Fourier transform divisions*.

2. Pour déterminer la structure de bande et la densité d'états, on fait entrer la valeur de a d'équilibre, ensuite appui sur *properties*, puis sur *Charge Density*, puis sur *Compute* (pour donner la valeur de l'énergie totale), ensuite sur *Fat Bande* ou *Density of States* (Fig.III.2) et d'autres paramètres qu'on souhaitera déterminer.

Pour être plus claire, l'énergie totale fût une grandeur indispensable pour déterminer n'importe quelle propriété physique de n'importe quel matériau solide. Et pour obtenir ce remarquable paramètre il faut passer par la densité de charge. Dans certains matériaux, l'instabilité de la structure conduit à des redistributions de la densité de charge pour former une modulation spatiale périodique, (*onde de densité de charge*), une expression discutée par [5,6]. La modulation de la densité électronique modifie le potentiel ionique dans le réseau afin que les ions se déplacent vers de nouvelles positions d'équilibre ce qui explique bien la transition de phases. Donc l'onde de densité de charge est toujours accompagnée d'une distorsion de réseau périodique d'après [7].

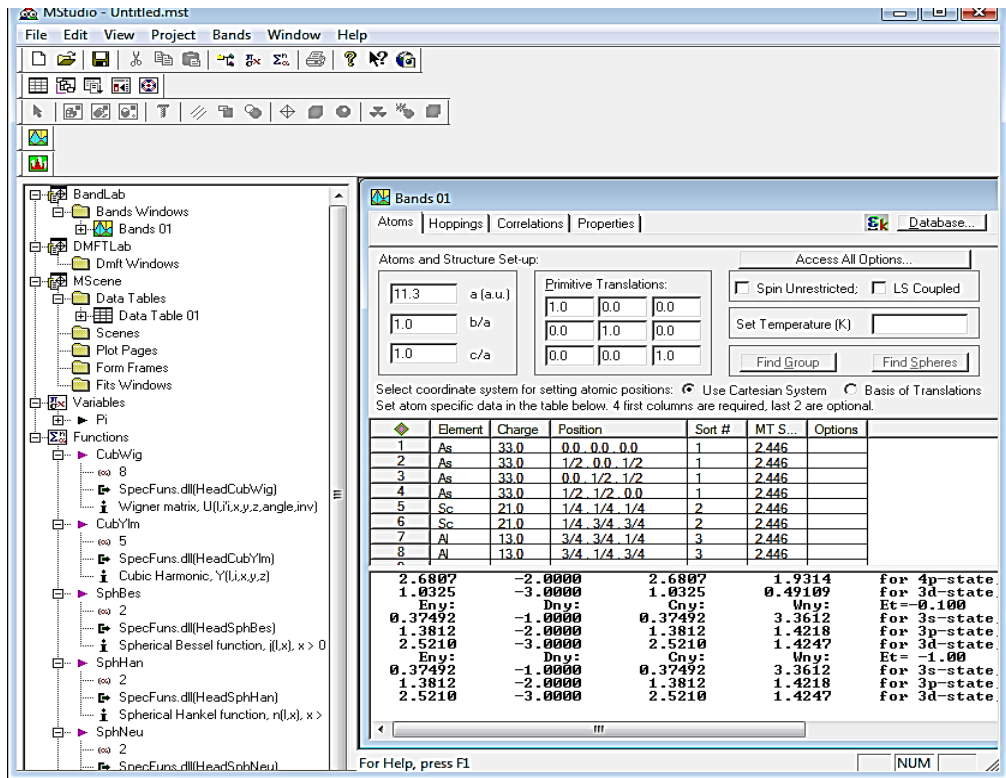


Fig.III.1. Présentation de la première fenêtre d'exécution de Mindlab.

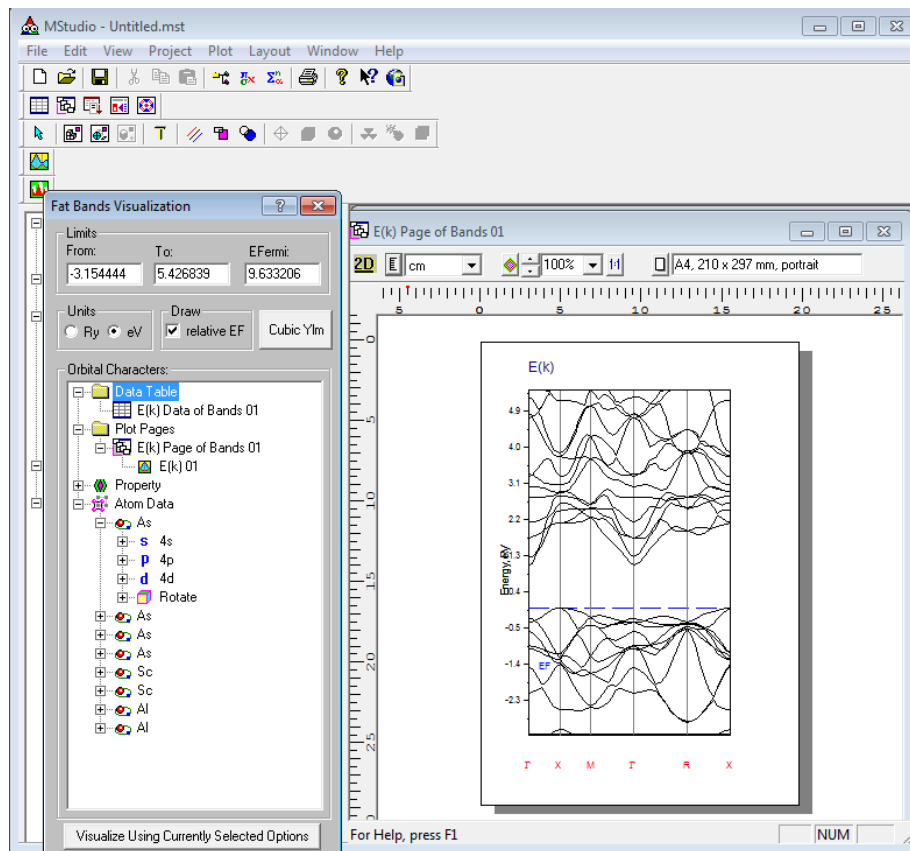


Fig.III.2. Présentation de la deuxième fenêtre d'exécution de Mindlab, pour déterminer les propriétés électroniques.

III.3. Analyse et Résultats

III.3.1. Le composé binaire AlAs

III.3.1.1. Propriétés Structurales

Les paramètres structuraux tel que, la constante du réseau a , le module B de compressibilité et sa dérivé B' ont été déterminé dans les structures B1, B2, B3 et B4 par les deux approches *LDA* et *GGA*. La stabilité de la structure a été déterminée à partir de la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire (*Fig.III.3*).

On a discuté cette courbe, étant donné que le composé AlAs se cristallise dans la phase B3 d'une énergie plus basse. De plus, toutes les valeurs des paramètres structuraux déterminées selon l'équation de *Murnaghan*, sont résumées dans le (*Tableau.III.1*). La ligne continue rouge qui se trouve sur le graphe représente l'ajustement de courbe non linéaire (*NonLinear Curve Fitting Selct*).

Les volumes dans chaque phase étaient calculés via les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{a^3}{4} && \rightarrow \text{Pour la phase B1} \\
 V &= a^3 && \rightarrow \text{Pour la phase B2} \\
 V &= \frac{a^3}{4} && \rightarrow \text{Pour la phase B3} \\
 V &= \frac{1}{2} \left[a^3 c \left[\frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \right] && \rightarrow \text{Pour la phase B4}
 \end{aligned}$$

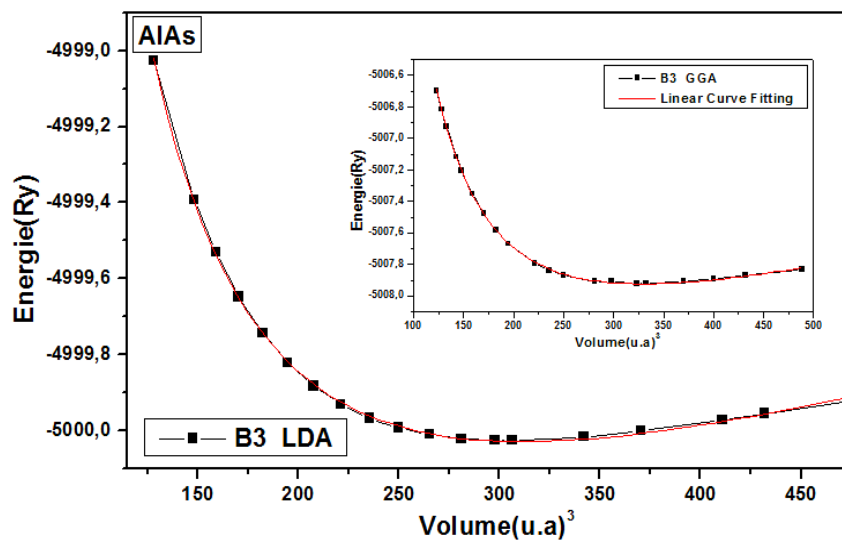


Fig.III.3. Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé AlAs dans sa phase stable B3 pour LDA et GGA.

Tableau.III.1. Evaluations des paramètres structuraux, du composé AlAs dans les phases B1, B2, B3 et B4, extraites de nos résultats. ^aRéf [8]

Phases	a_0 (Å)	Autres	c (Å)	c/a	Autres	U	Autres	B (GPa)	Autre	B'	Autres
B1	LDA	5.272	5.240 ^a					99.886	96.600 ^a	3.465	4.300 ^a
	GGA	5.394						95.914		3.428	
B2	LDA	3.266	3.220 ^a					82.380	78.530 ^a	3.272	3.030 ^a
	GGA	3.329						79.732		3.084	
B3	LDA	5.646	5.660 ^a					85.469	82.000 ^a	3.164	4.160 ^a
	GGA	5.724						84.881		3.043	
B4	LDA	4.011	4.280 ^a	6.422	1.601	1.633 ^a	0.374	0.375 ^a	76.790		3.333
	GGA	4.031		6.539	1.622				88.853		3.294

Comparaison des résultats

Le (Tableau.III.1) nous montre que l'approximation GGA surestime les valeurs des paramètres suivants : E énergies totale, V volume d'équilibre de la maille élémentaire, a constante d'équilibre, c/a , u et B' la dérivée du module de compressibilité B . Par contre l'approximation LDA les sous-estime. Concernant le nanocristal AlAs dans la phase B3 où le matériau se cristallise, la précision sur l'énergie minimale est de (0,57%, GGA) et (0,067%, LDA). Ainsi, il est évident que nos résultats sont conformes à ceux de la dernière référence.

Concernant la phase B4, la valeur de paramètre u calculé théoriquement est 0,374. Par contre celui des résultats est 0,384, similaire à celui de la référence [8] la valeur était 0,380 d'une précision de 0.01%. Or que normalement dans une structure Wurtzite le paramètre $u=0,375$ [9]. Il existe une forte relation entre ce dernier et le rapport c/a , cependant lorsque u diminue, le paramètre (c/a) augmente de telle façon que les liaisons tétraédriques se stabilisent au cours d'une distorsion des angles lors des interactions polaires. Revenant aux valeurs des énergies totales, la différence entre celles de la phase B3 et celles de B4 est de : (0,03 eV, LDA) et (0,06 eV, GGA). Et d'après ces miniatures valeurs, on se permette de dire que la phase (Wurtzite) B4 est une structure métastable du matériau cristallin AlAs. Contrairement à la référence citée par la Réf [10] la différence d'énergie qui était 0,2 eV, qui est d'ailleurs bien apparue sur la (Fig.I.5) du chapitre I. La (Fig.III.4) montre qu'il existe trois transitions de phases de B3 vers B4, B3 vers B2 et de B3 vers B1.

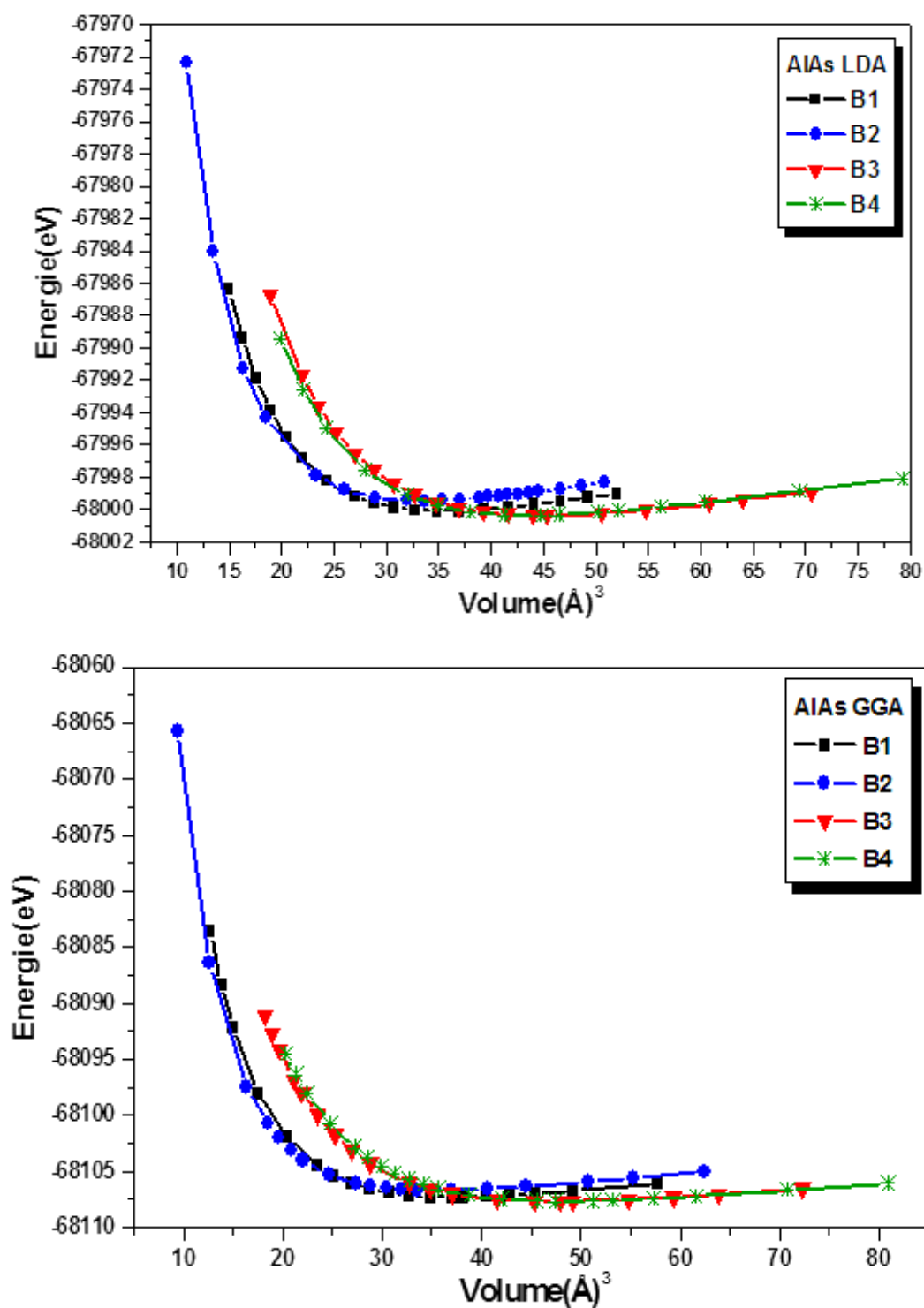


Fig.III.4. Variation de l'énergie totale sur le volume de la maille élémentaire du matériau AlAs dans les phases B1, B2, B3 et B4.

III.3.1.2. Propriétés Thermodynamiques, Transition de phases

Le (*Tableau.III.2*) montre que nos résultats valaient très bien avec celles des références concernant la pression de transition. L'idée de transformation d'une structure à une autre métastable met en évidence des nouvelles propriétés thermodynamiques des matériaux cristallins. La (*Fig.III.4*) montre que la phase B3 est plus stable pour matériau AlAs et possède la plus basse enthalpie, a un volume d'équilibre plus grand que les autres structures analysées et que sa valeur énergétique minimale est plus proche de celle de la structure du Wurtzite (B4).

Une transition de phase peut se produire entre eux en appliquant une pression externe, la courbe correspondante à la phase la plus stable B3 croise chacune des courbes des structures B4, B2 et B1 de volumes d'équilibre plus faibles, indiquant une transition de phase à haute pression. Pour décrire la transition de phase, on a calculé l'enthalpie en fonction de la pression pour chaque structure à $T=0$ °K à partir de l'équation $H = E + PV$, déjà démontrée dans le (*chapitre I*). La (*Fig.III.5*) montre la variation de l'enthalpie en fonction de la pression, qu'à des pressions de 3,50 ; 7,25 et 8,00 GPa, il existe trois transitions de phase entre la structure B3→B4, de B3→B2 et de B3→B1.

Autrement dit, au-delà de ces valeurs de pression les valeurs d'enthalpie sont plus faibles, ce qui prouve la stabilité relative de la structure dans cette plage de pression. Remarque que la transition de phase dépend fortement de la structure électronique du matériau qu'on va l'étudier dans les paragraphes qui suivent.

Tableau.III.2. Evaluation des pressions de transition de phases, calculées par LDA et GGA de matériau cristallin AlAs. ^aRéf [8] ; ^bRéf [11]

Transition	$\Delta V(\text{\AA})^3$		Pression (GPa)		Autres valeurs
	LDA	GGA	LDA	GGA	
$B3 \rightarrow B4$	1,39	2,87	3,50	6,00	3,88 ^a
$B3 \rightarrow B2$	11,26	11,96	7,25	14,48	7,12 ^a
$B3 \rightarrow B1$	9,44	9,84	8,00	15,00	8,18 ^b

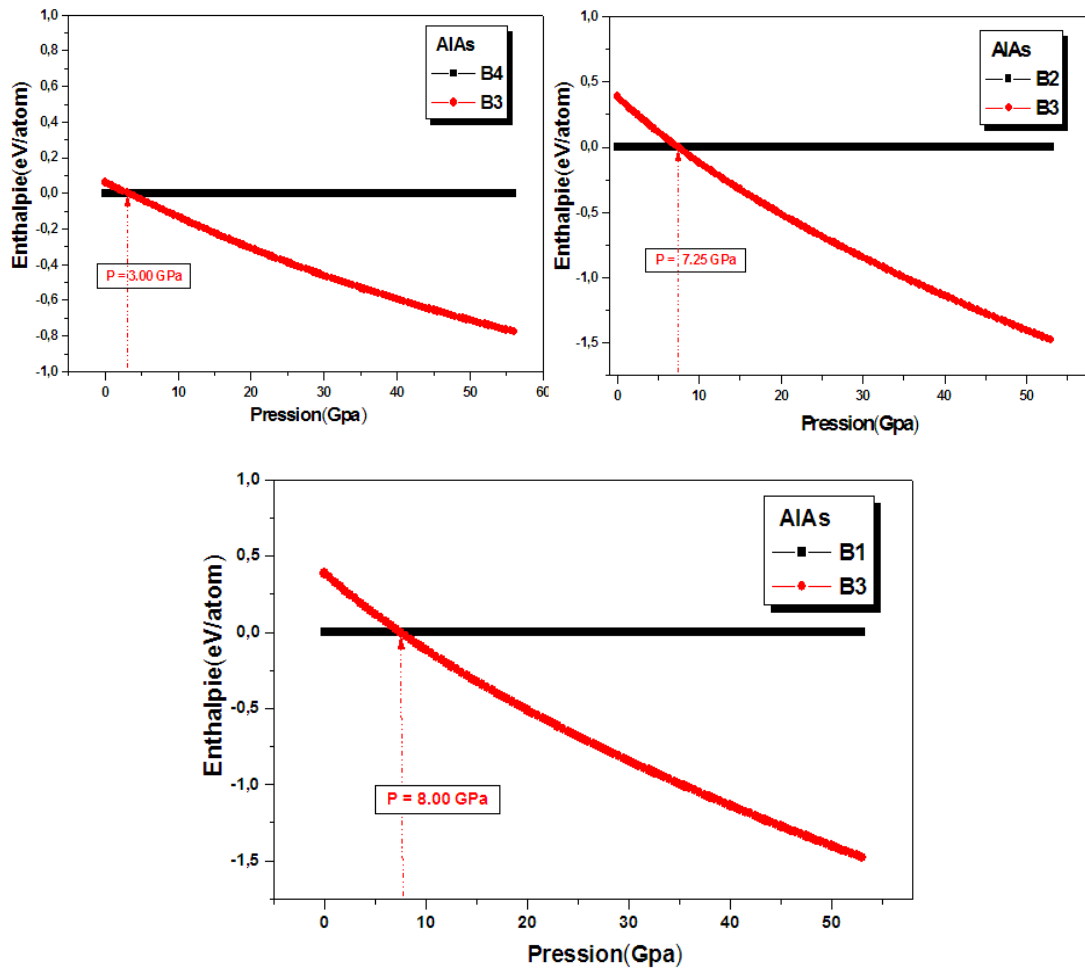


Fig.III.5. Evaluation de l'Enthalpie en fonction de la pression, montrant la transition de phases, de B3 vers les phases B4, B2 et B1 du matériau cristallin AlAs.

III.3.1.3. Propriétés électroniques

La (Fig.III.6) correspond à la structure de bande ou (DOS, *Density Of States*) du composé AlAs dans sa phase stable B3. Cette dernière figure montre que le matériau est un semi-conducteur, car aucun niveau d'énergie de la (BV) ou de la (BC) ne dépasse le niveau de fermi E_F . Étant donné que le plus haut niveau (BV) et le plus bas niveau (BC) ne se trouvent pas au même point de haute symétrie.

Le composé AlAs est un matériau semi-conducteur à bande d'énergie indirecte ($X \rightarrow \Gamma$). Il présente un écart d'énergie de gap d'environ 1,78 eV et 1,51 eV respectivement par LDA et GGA, ce qui est vérifié dans le graphique de la densité d'états, (Fig.III.7) comparé à (1,33eV et 1,53eV) d'après A. Srivastava *et al.* En outre et par rapport aux autres phases B1, B2 et B4, le composé AlAs représente un comportement métallique car les (BC) et de (BV) dépassent le niveau de Fermi.

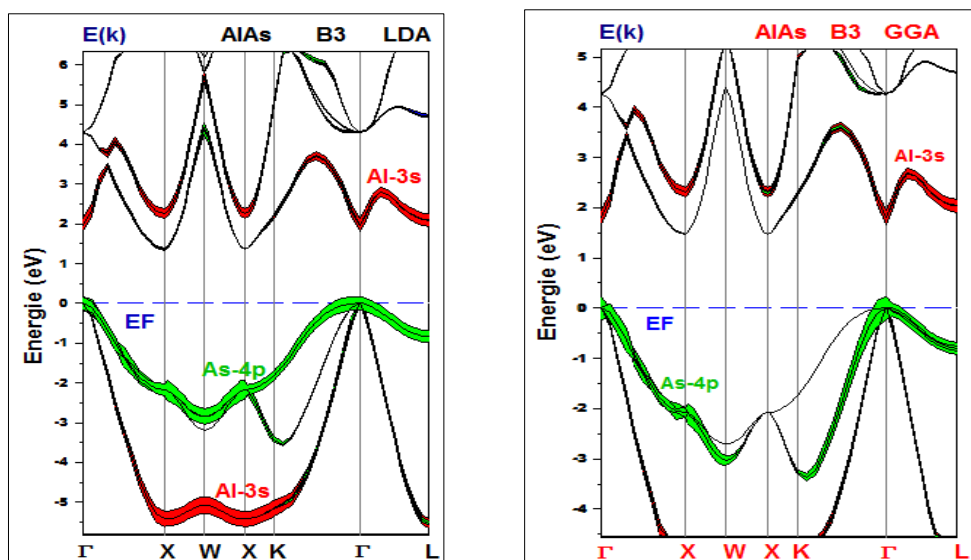


Fig.III.6. Présentation de la structure de bande du composé AlAs dans sa phase stable B3, déterminée par les deux approches LDA et GGA.

La (Fig.III.7) montre qu'il n'y a pas d'états électroniques au niveau de Fermi (E_F) (0 eV). Cette même figure révèle également que, tant dans la (BV) que dans la bande de conduction, l'état qui contribue le plus au densité d'état totale est $3s\text{-Al}$, présentant son plus grand pic, ce qui indique la présence d'états situés dans une zone d'énergie étroite, où l'on trouve majoritairement l'état $3s\text{-Al}$ et présence minoritaire de l'état $4p\text{-As}$, certainement dû à ce que l'atome d'As est plus lourd que l'atome d'Al. Les mêmes états se présentent dans la zone de la (BC) où les pics d'énergie indiquant des états bien situés.

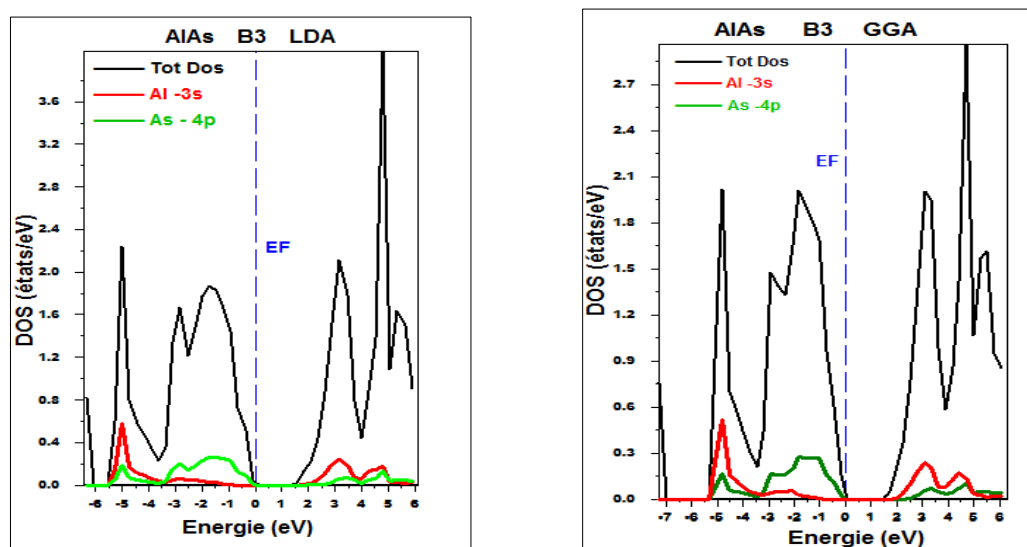


Fig.III.7. Présentation de la densité d'état du composé AlAs dans sa phase stable B3, déterminée par les deux approches LDA et GGA.

III.3.1.4. Propriétés Optiques

Ce qui caractérise les propriétés optiques, la fonction diélectrique, le module d'absorption, la fonction de perte d'énergie électronique et l'indice de réfraction. De plus les propriétés optiques comme toute propriété sont influencés par la pression et la température.

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ décrit le comportement du matériau quand il est excité par un rayon lumineux et comprend deux parties, **la partie imaginaire $\epsilon_{Im}(\omega)$** et **la partie réelle $\epsilon_{Re}(\omega)$** qui est la dérivée de la partie imaginaire. La formule de la fonction diélectrique totale d'après [12,13] est donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{Re}(\omega) + i\epsilon_{Im}(\omega) \quad (\text{III.1})$$

Où la partie réelle s'écrit sous la forme :

$$\epsilon_{Re}(\omega) = \frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_{Im}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III.2})$$

$$\epsilon_{Im}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_{Re}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III.3})$$

Où \wp est la valeur principale

La fonction de la perte d'énergie électronique $L(\omega)$ définie par :

$$L(\omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right] \quad (\text{III.4})$$

Cette fonction interprète l'interaction électron-matière et la diffusion inélastique des électrons dans un matériau en fonction d'une excitation lumineuse ou température. Ces paramètres sont essentiels pour comprendre la spectroscopie (étude de l'interaction entre le matériau et un rayonnement électromagnétique) et la photoélectrique (électrons éjectés de la section du matériau lors d'une excitation lumineuse). Cependant, les constantes optiques de la plupart des composés sont inconnues dans l'intervalle d'énergie de 10 à 50 eV, où les interactions électron-solide sont fortes. Les calculs se font dans un intervalle d'énergie de 0 à 13.6 eV.

La partie réelle $\epsilon_{Re}(\omega)$ sur la (Fig.III.8) du spectre optique de composé AlAs à pression nulle en fonction de l'énergie des photons est fortement liée à la longueur d'onde. Son maximum est atteint pour une énergie de photon d'environ 3,32eV comparé à 3,36 eV [14], et il atteint également un minimum inférieur à zéro pour une énergie de photon d'environ 4,92 eV. Or que la partie imaginaire $\epsilon_{Im}(\omega)$, son maximum est à 4,13eV et un minimum de 4,48eV. D'autre part, le spectre de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$. On observe le pic important à 10,10 eV

comparé à 9,50 eV de la même Référence. Nos résultats sont similaires avec celle mesurés et obtenues expérimentalement à partir des constantes optiques par [15]. C'est pour cette raison que ce matériau si riche et qui a donné lieu à tant d'études originales.

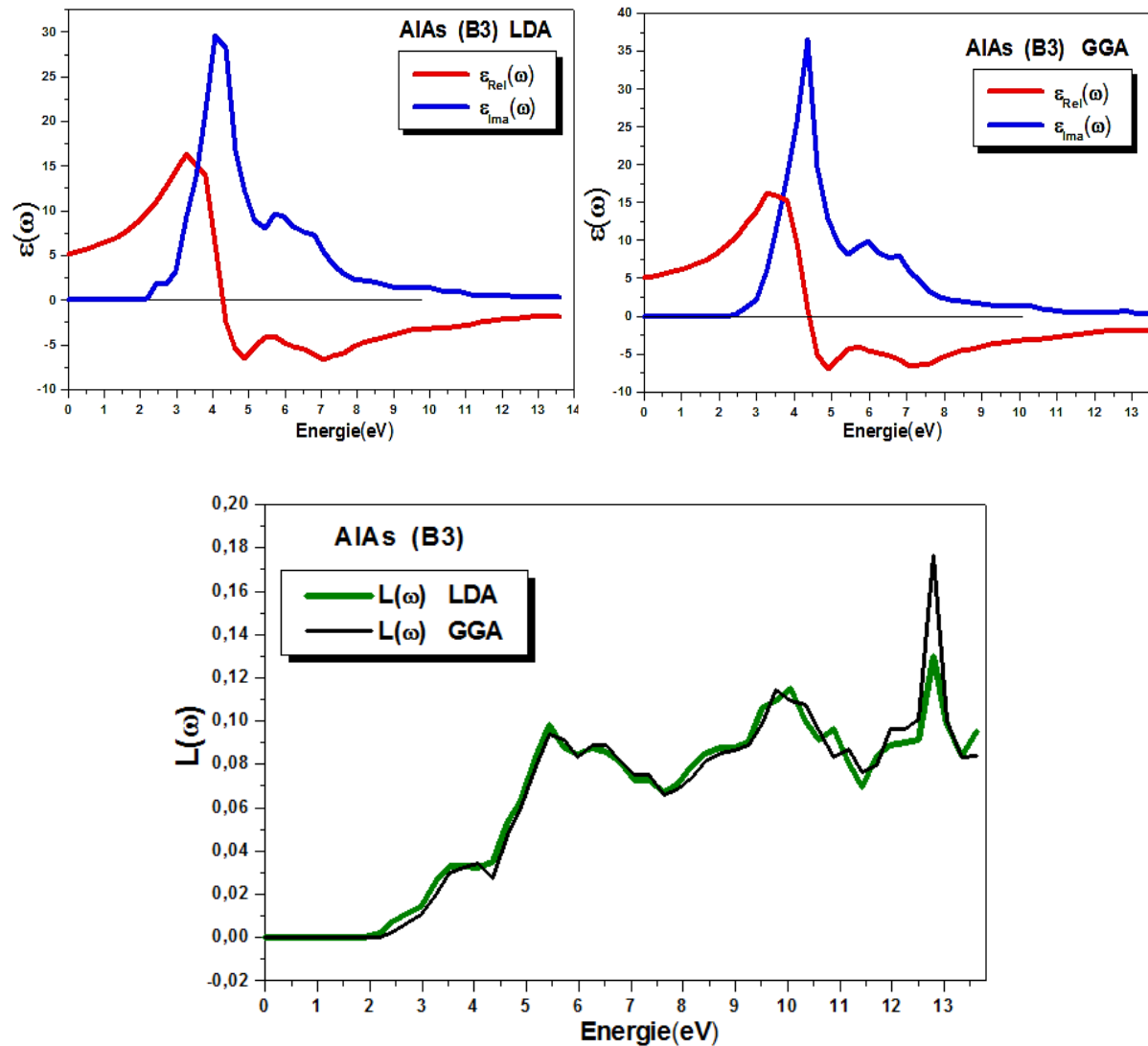


Fig.III.8. Présentation graphique des fonctions diélectriques, imaginaire $\epsilon_{Im}(\omega)$, réelle $\epsilon_{Re}(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ de matériau AlAs à pression nulle.

L'indice de réfraction n d'un matériau est l'un des paramètres optiques les plus importants. Son étude est préalable dans des applications bien distinctes dans les structures optoélectroniques tel que les fibres optiques et les cellules photovoltaïques.

Dans cette partie de travail, on va discuter de différentes méthodes de calcul des indices de réfraction de matériaux AlAs et ScAs. On a examiné la littérature qui a montré trois méthodes de calculs qui ont été bien expliqués au (chapitre I). Par contre, dans notre simulation on a utilisé une autre formule donnée par [16] :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{Rel}}(\omega) + \sqrt{(\varepsilon_{\text{Rel}}^2(\omega) + \varepsilon_{\text{Im}}^2(\omega))}}{2}} \quad (\text{III.5})$$

Dans le cas ($\omega=0$), ce sont des basses fréquences, l'équation (III .5) sera :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_{\text{Rel}}(0)} \quad (\text{III.6})$$

Tableau.III.3. Variation des valeurs de l'indice de réfraction de matériau cristallin AlAs dans la phase B3. ^aRéf [17], ^bRéf [18], ^cRéf [19]

$n(0)$		Autres résultats		
LDA	GGA			
2.27	2.24	2.81 ^a	2.86 ^b	2.93 ^c

III.3.2. Le composé binaire ScAs

III.3.2. 1. Propriétés Structurales

Etant donné que la phase stable du composé ScAs est la structure NaCl (B1), et donc on va analyser tous nos résultats dans la phase B1. On mettra davantage l'accent sur les propriétés obtenues avec la paramétrisation des deux A. G. Tebboune et N. Vikas, étant donné qu'elle présentait un meilleur accord avec les résultats théoriques et expérimentaux, rapportés précédemment par d'autres auteurs. C'est en minimisant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire qu'on a obtenu les valeurs de la constante du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. On constate d'après la (Fig. III. 9) que l'approximation GGA surestime la valeur d'énergie totale, par contre l'approche LDA la sous-estime. Tous les paramètres structuraux sont résumés dans le (Tableau.III.4). Par exemple si on compare la valeur de la constante de réseau de ScAS dans la phase B1 avec celle donné par [20] qui est $a=5,4640\text{\AA}$, on trouve une différence de $0,001\text{\AA}$, c'est-à-dire $0,0001\%$. Si on veut maintenant comparer les valeurs des autres paramètres avec celles données par A. Tebboune et al, on trouve pour le volume $V (\text{\AA})^3$ $0,005\%$, pour le module B (GPa) $0,01\%$ et pour son dérivé B' $0,04\%$. La (Fig.III.10) nous a permet de comparer les énergies et volumes d'équilibre des différentes phases cristallines, considérées pour l'analyse du composé binaire ScAs, et obtenues par les deux approximations LDA et GGA. La phase structurale la plus stable, trouvée par les deux approches, est le mélange Rock Salt NaCl (B1), car elle a un minimum d'énergie inférieur à celui des autres phases analysées. Cette structure a une importance remarquable par rapport

aux autres structures considérées, car elle détermine le caractère général du composé ScAs, puisqu'elle correspond à état de base.

Les énergies et les volumes ont été représentés sur la (Fig.III.10), les symboles correspondent aux données calculées et la ligne continue à l'ajustement de Murnaghan (Murnaghan *et al*, 1944). L'énergie nulle a été choisie comme la somme des énergies des atomes isolés de scandium Sc et d'Arsenic As.

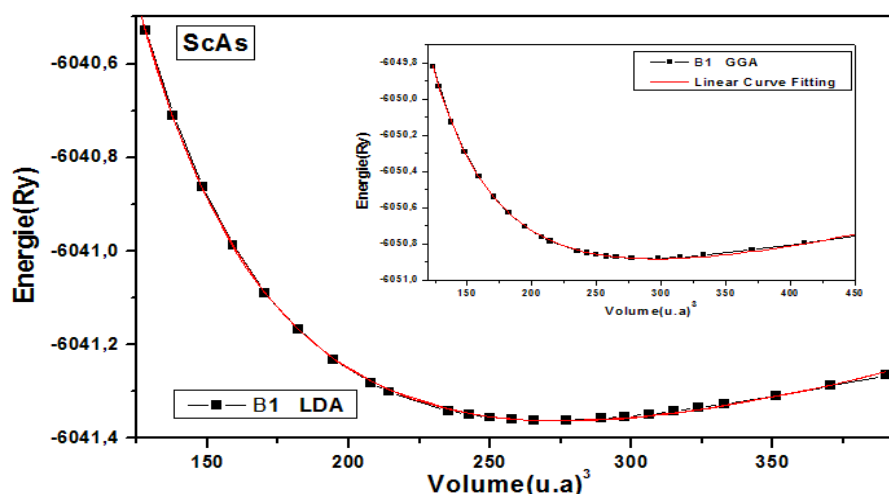


Fig.III.9. Changement de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire du matériau ScAs dans sa phase stable B1, pour LDA et GGA.

Tableau.III.4. Evaluation des paramètres structuraux du composé ScAs dans les structures B1, B2, B3 et B4 pour LDA et GGA. ^aRéf [21]

Phases	a_0 (Å)	Autres	c (Å)	c/a	Autres	U	Autres	B (GPa)	Autres	B'	Autres
B1	LDA	5.453	5.470 ^a					101.813	102.980 ^a	3.134	2.950 ^a
	GGA	5.573						85.990		3.123	
B2	LDA	3.404	3.411 ^a					84.881	108.124 ^a	3.640	2.850 ^a
	GGA	3.488						69.729		3.629	
B3	LDA	6.003	6.130 ^a					62.421	55.980 ^a	3.402	3.950 ^a
	GGA	6.236						55.424		3.212	
B4	LDA	4.296	4.513 ^a	6.827	1.589	1.601 ^a	0.375	54.871	54.401 ^a	3.252	3.210 ^a
	GGA	4.387		7.048	1.606			53.841		2.987	

Sur la (Fig.III.10) et (Fig.III.10), pour les raisons ci-dessus, il est peu probable qu'une transition de phase se produise de la structure NaCl (B1) vers toute autre structure considérée ici. Pour réaliser la transition, une très haute pression devrait être appliquée au composé. On

va étudier les transitions de phases possibles du matériau cristallin ScAs dans le prochain paragraphe.

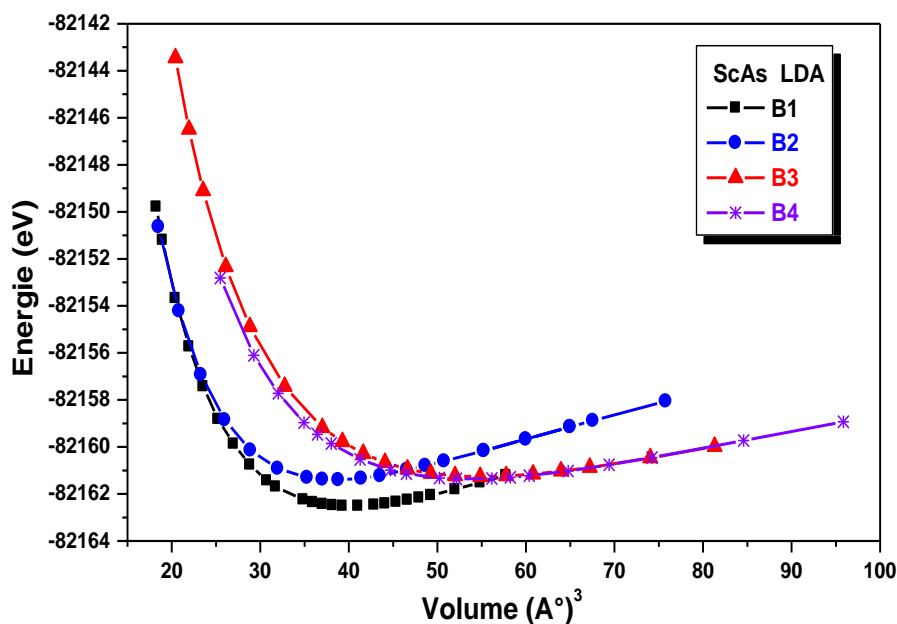


Fig.III.10. Changement de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire du matériau ScAs dans les phases B1, B2, B3, B4 et B8 par LDA.

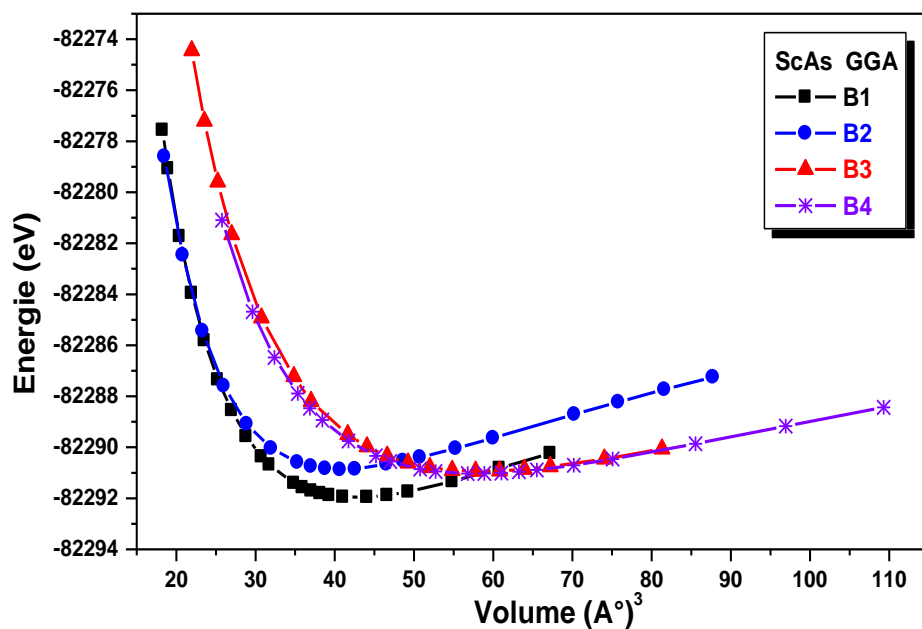


Fig.III.11. Changement de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire du matériau ScAs dans les phases B1, B2, B3, B4 et B8 par GGA.

III.3.2. 2. Etude de la Transition de phases

La transition de phase ou le changement d'une structure à une autre plus stable s'effectue sous l'effet de la pression et la température. Le calcul de l'enthalpie à haute pression nous permet de déduire la transition de phase du composé ScAs, autrement dit la phase qui a une valeur d'enthalpie minimale est une phase stable thermodynamiquement. A vrai dire peu de références qui ont abordé le sujet de la transition de phase concernant le composé ScAs. Selon les prédictions de *S. Nicolas et al*, il n'y a aucune transition possible entre la phase la plus stable B1 vers une autre pour le composé ScAs. Effectivement, selon notre simulation et calcul, aucune transition de phase ne s'est produite. D'ailleurs les Figures (III.10 et III.11) montrent qu'aucun croisement de la courbe B1 avec une autre courbe des autres phases.

III.3.2. 3. Propriétés électroniques

Le tracé de la structure de bande de ScAs en phase B1 a été illustré sur la (Fig.III.12), qui montre que le ScAs est de nature semi-métallique, qui est similaire au résultat prédit précédemment dans le (chapitre I). La bande interdite est de (0,50 eV par LDA et 0,48 eV par GGA) eV par LDA et GGA. La bande d'énergie directe $\Gamma \rightarrow \Gamma$ est de $E_g = 1,41$ eV. La petite différence dans la valeur du gap est soit due au choix d'une méthode de calcul différente, soit au choix d'une constante de réseau différente. Dans les travaux antérieurs, la structure de bande rapportée correspond à la constante de réseau 6,05 Å selon [22] et notre structure de bande calculée correspond à 5,59 Å. On constate que, la constante de réseau augmente, la valeur du gap diminue. La structure de bande du composé ScAs, sur la (Fig.III.12), la courbe $E(k)$ en fonction de longueur d'ondes montre que le matériau possède un comportement semi-métallique, puisque les niveaux d'énergie de la (BC) et de la (BV) dépassent le niveau de Fermi E_F , c'est-à-dire d'un chevauchement d'à peu près 0,55 eV. En raison de son comportement métallique, le ScAs est utile pour la construction de couches conductrices. Dans la première zone Brillouin, on enregistre les vecteurs k le long de certaines directions de haute symétrie sur l'axe horizontal. Le niveau de Fermi a été considéré comme étant zéro en termes d'énergie, ceci est observé sur la (Fig.III.12), compte tenu de l'état métallique du composé, il n'y a pas de différence d'énergie identifiable entre la (BC) et celle de valence, ce qui est vérifié en observant la densité d'états du matériau.

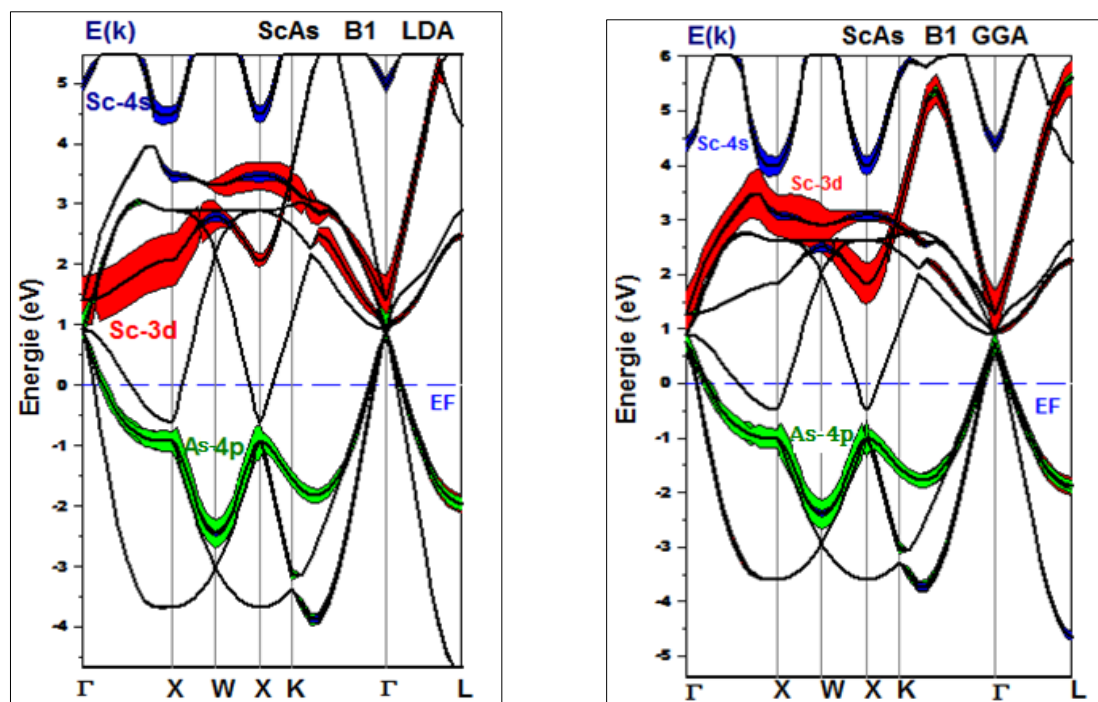


Fig.III.12. Présentation graphique de la (DOS, Density Of States) du composé ScAs dans la phase B1, déterminées par les deux approches LDA et GGA.

Concernant la densité d'états, la (Fig.III.13), on peut ajouter que **Sc-d** est celui qui contribue le plus au DOS total, présentant son plus grand pic à environ 3 eV, ce qui explique une excellente localisation des états dans une fenêtre énergétique étroite. L'état **d** se retrouve principalement, dans la bande de conduction, Les pics d'énergie indiquant des états bien localisés dans une fenêtre d'énergie dans le tracé DOS.

La contribution des orbitales des matériaux **Sc** et **As** où la (Fig.III.13) illustre que l'orbitale **4p-As** dominé dans la bande de valence. Pour le **Sc**, cet état contribue aussi mais faiblement par rapport à l'**As**. Réciproquement à cela, l'orbitale **Sc-3d** contribue énormément dans la (**BC**) et d'une façon moins importante dans la (**BV**). D'où l'existence d'une hybridation entre l'orbitale **4p-As** et **3d-Sc**. Et est clairement apparu que la constante de réseau a une énorme influence sur les propriétés électronique et optiques du matériau.

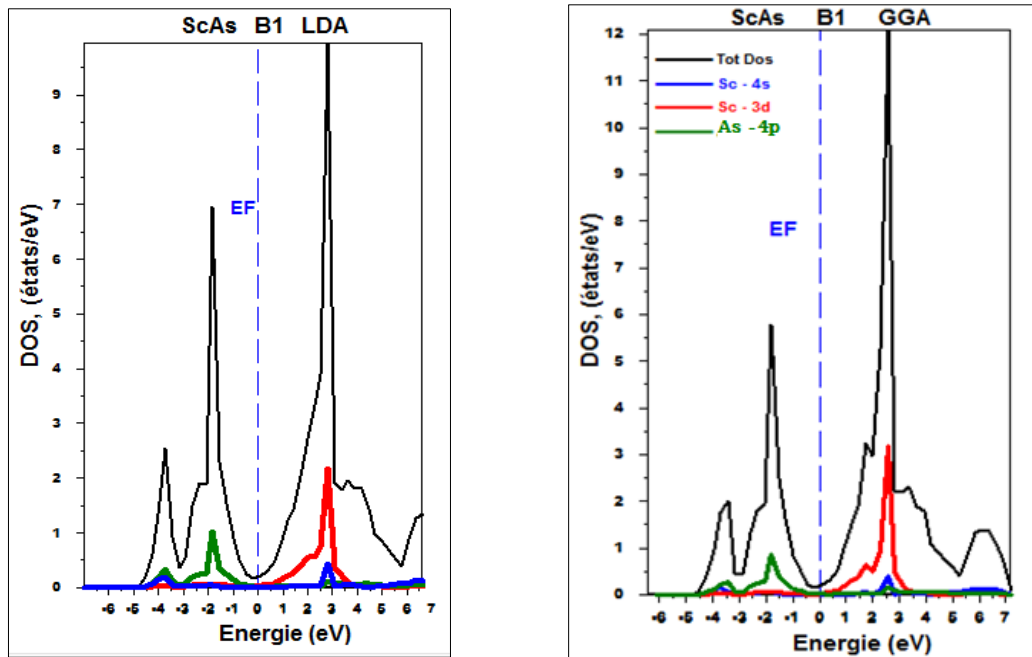


Fig.III.13. Présentation graphique de la (DOS, Density Of States) du Matériau ScAs dans la phase B1, calculée par les deux approximations LDA et GGA.

III.3.2. 4. Propriétés Optiques

Les Propriétés optiques sont fortement influencées par le paramètre (*Indice de Réfraction*), qui dépend à son tour de l'énergie de la bande interdite. Une relation qui a été donné par *T. Peng*, qui détermine l'indice de réfraction en fonction de **la partie imaginaire $\epsilon_{Im}(\omega)$** et **la partie réelle $\epsilon_{Re}(\omega)$** . Ces derniers paramètres sont représentés sur la ((Fig.III.14), où la partie réelle $\epsilon_{Re}(\omega)$ du spectre optique de composé ScAs à pression nulle, son premier pic atteint (4.35 eV pour LDA et GGA), pour une énergie de photon d'environ 1,6 eV. Or que la partie imaginaire $\epsilon_{Im}(\omega)$, son premier pic atteint (3.35 et 4,0 eV pour LDA et GGA). D'autre part, le spectre de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$. On observe l'existence d'un pic plus important dans ce spectre situé autour d'une énergie de (8,43 et 7,89 eV pour LDA et GGA). Au-delà la perte d'énergie diminue tout en augmentant l'énergie de photon.

L'indice de réfraction calculé par LDA, trouvé 2,37 et par GGA 2,25. Apparemment il n'y a pas une grande différence entre l'indice de réfraction des deux composés AlAs et ScAs. L'écart est de 0,10 par LDA et 0,01 par GGA

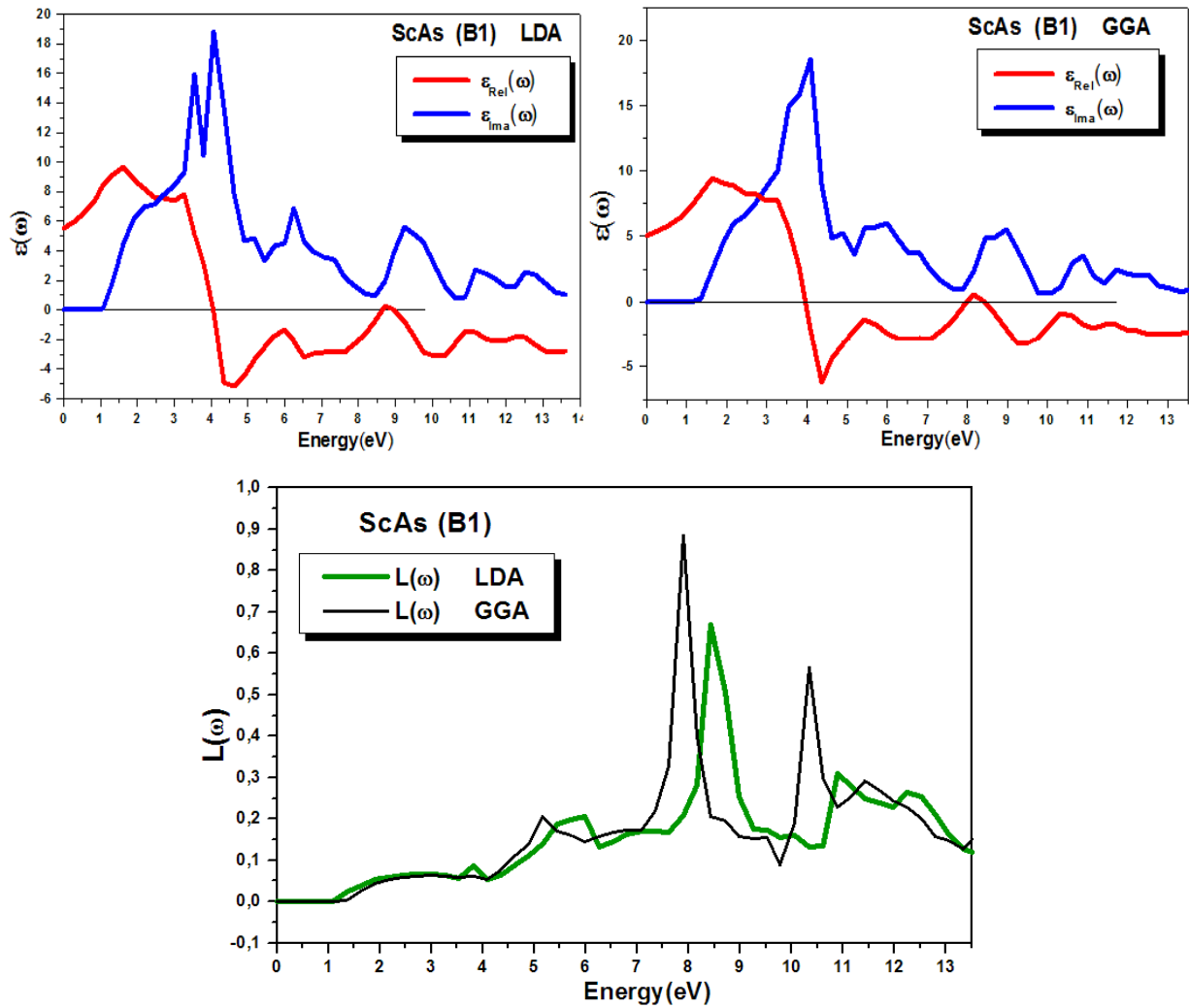


Fig.III.14. Représentation graphique du spectre de la fonction diélectrique du composé binaire ScAs dans sa phase stable B1 à pression nulle.

D'après nos calculs des propriétés optiques, on a trouvé qu'il existe une transition optique d'un semi-conducteur transparent à un semi-conducteur absorbant de lumière, dans un intervalle d'énergie de photon de 2,72 à 3,81 eV, concernant les deux binaires AlAs et ScAs dans leurs structures de cristallisation, dans la phase Zinc blende (B3) et la phase Rock Salt (B1). D'autre part l'indice de réfraction est un paramètre principal qui dépend de la partie imaginaire qui explique (l'absorbance de la lumière par le semi-conducteur) et la partie réelle qui explique (la transparence du matériau). De plus pour que le semi-conducteur soit un matériau absorbant à la lumière, il faut que la valeur de la partie imaginaire soit supérieure à celle de la partie réelle et donc cette valeur sera le point de transition optique ou tout simplement le point critique, ces derniers n'ont jamais été rapportés auparavant dans la littérature pour faire une comparaison. Ce point va orienter les deux matériaux binaires vers des applications de fabrication des cellules photovoltaïques. Le (tableau.III.5) montre les points critiques des spectres optiques des deux

binaires. De plus on remarque que les valeurs de la perte d'énergie sont très petites aux cours de l'excitation.

Tableau. III.5. Évaluation des points critiques des spectres optique des matériaux ScAs et AlAs, signalés par LDA et GGA.

Matériaux	E(eV) photon		$\varepsilon_{Img}(\omega)$		$\varepsilon_{Ret}(\omega)$		$L(\omega)$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
ScAs	2.99	2.99	8.44	8.71	7.65	7.72	0.067	0.064
AlAs	3.81	3.81	21.13	18.59	13.89	15.18	0.033	0.032

III.3.3. Le composé Ternaire AlScAs (l'Arséniure d'Aluminium et de Scandium)

Etant donné que le composé ternaire **AlScAs** est un nouvel matériau, peu de recherches scientifiques sont menées sur son étude. Et donc l'objectif de notre projet est de faire une étude globale des propriétés physiques de ce composé.

Par conséquent les résultats supplémentaires seront nouveaux et sortent de notre simulation. Avant d'analyser nos résultats sur le composé ternaire **Al_(x)Sc_(1-x)As**, on se permet de dire que durant notre recherche bibliographique, il y avait qu'une seule référence qui comporte l'étude des propriétés physiques de ce composé.

De plus la comparaison des résultats sera faite à base de cette référence qui est celle de W. López-Pérez *et al.* L'alliage **Al_(x)Sc_(1-x)As** est un produit issu du système AlAs/ScAs, les deux matériaux se cristallisent dans les phases B3 et B1 respectivement.

C'est pour cette raison qu'au cours de notre étude, il peut y avoir une transition de la phase B3 vers la phase B1 de cet alliage. La simulation est basée sur les paramètres suivants, le nombre d'ondes planes PW , l'énergie de coupure $E_{cut\ off}$ varient pour assurer la convergence totale de l'énergie et les valeurs du rayon Muffin-Tin de la sphère MTS appliqué à chaque atome, le nombre d'ondes planes PW , utilisées dans nos calculs sont résumées dans le (Tableau III.6).

Tableau.III.6. Les paramètres, PW , $E_{cut-off}$ (Ryd) et RMT (a.u) utilisés dans le calcul en LDA et GGA pour les composés $AlAs$ et $ScAs$ et $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans les phases B3 et B1.

	NPLW		Ecut-off (Ryd)		RMT (u.a)			
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA		GGA	
ZnS (B3)					Sc	Al	As	
AlAs	33400	65266	115.57	208.00	-----	2.480 2.311	2.581 2.406	
$Al_{0.75}Sc_{0.25}As$	33400	65266	133.00	200.00	2.359 2.407	2.359 2.407	2.359 2.407	
$Al_{0.5}Sc_{0.5}As$	33400	65266	128.25	193.28	2.402 2.446	2.402 2.446	2.402 2.446	
$Al_{0.25}Sc_{0.75}As$	33400	65266	125.15	188.00	2.431 2.481	2.431 2.481	2.431 2.481	
ScAs	33400	65266	121.38	181.16	2.469 2.577	-----	2.469 2.476	
RS (B1)					Sc	Al	As	
AlAs	20478	44472	113.26	183.29	-----	2.509 2.552	2.509 2.552	
$Al_{0.75}Sc_{0.25}As$	20478	44472	110.21	177.31	2.568 2.620	2.535 2.586	2.531 2.582	
$Al_{0.5}Sc_{0.5}As$	20478	44472	107.05	171.70	2.606 2.663	2.555 2.611	2.555 2.611	
$Al_{0.25}Sc_{0.75}As$	20478	44472	107.00	170.75	2.591 2.653	2.557 2.618	2.570 2.631	
ScAs	20478	44472	106.97	170.89	2.581 2.643	-----	2.643 2.696	

III.3.3. 1. Propriétés structurales

Les paramètres structuraux : le paramètre de maille élémentaire d'équilibre (a_{eq}), le coefficient de compressibilité (B_{eq}) et sa première dérivée (B'_{eq}) ont été calculés pour les alliages ternaires $Al_xSc_{1-x}As$ selon l'approche de A. Zunger [23], en utilisant une super cellule de huit atomes par cellule unitaire. Ensuite, les mailles unitaires des alliages ont été obtenues à partir des structures B1 et B3 en remplaçant un, deux, trois et quatre atomes d'As par des atomes d'Al, pour les concentrations en aluminium $x = 0.00, 0.75, 0.50, 0.25$ et 1.00 respectivement.

Les structures B1 et B3 résultantes pour le composé binaire ont les groupes d'espace # 225, $Fm\bar{3}m$ et # 215, $P\bar{4}3m$, respectivement en $x=0$ et $x=1$. La structure B3 résultante a le groupe d'espace # 215, $P\bar{4}3m$, pour $x = 0,25$ et $x = 0,75$ tandis que la composition de $x = 0,50$ a le groupe d'espace # 16, $P222$. Les positions atomiques des alliages binaires et ternaires dans les structures B1 et B3 sont résumés dans le (Tableau.III.7).

Tableau.III.7. Les positions atomiques de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, dans les phases B1 et B3

	x	Atom	Atomic position
Rock Salt (B1)	1.00	As	(0 0 0), (1/2 1/2 1/2), (1/2 1/2 0), (1.0 1.0 1/2)
		Al	(1/2 0 1/2), (1.0 1/2 1.0), (0 1/2 1/2), (1/2 1.0 1.0)
	0.75	As	(0 0 0), (1/2 1/2 1/2), (1/2 1/2 0), (1.0 1.0 1/2)
		Sc	(1/2 0 1/2)
	0.50	Al	(1.0 1/2 1.0), (0 1/2 1/2), (1/2 1.0 1.0)
		As	(0 0 0), (1/2 1/2 1/2), (1/2 1/2 0), (1.0 1/2 1.0)
		Sc	(1/2 0 1/2), (1.0 1/2 1.0)
	0.25	Al	(0 1/2 1/2), (1/2 1.0 1.0)
		As	(0 0 0), (1/2 1/2 1/2), (1/2 1/2 0), (1.0 1.0 1/2)
		Sc	(1/2 0 1/2), (1.0 1/2 1.0), (0 1/2 1/2)
	0.00	Al	(1/2 1.0 1.0)
		As	(0 0 0), (1/2 1/2 1/2), (1/2 1/2 0), (1.0 1/2 1.0)
Zincblende (B3)	1.00	Sc	(1/2 0 1/2), (1.0 1/2 1.0), (0 1/2 1/2), (1/2 1.0 1.0)
		As	(0 0 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), (1/2 1/2 0)
	0.75	Al	(1/4 1/4 1/4), (1/4 3/4 3/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4)
		As	(0 0 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), (1/2 1/2 0)
	0.50	Sc	(1/4 1/4 1/4)
		Al	(1/4 3/4 3/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4)
		As	(0 0 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), (1/2 1/2 0)
	0.25	Sc	(1/4 1/4 1/4), (1/4 3/4 3/4)
		Al	(3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4)
		As	(0 0 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), (1/2 1/2 0)
	0.00	Sc	(1/4 1/4 1/4), (1/4 3/4 3/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4)
		As	(0 0 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), (1/2 1/2 0)

Etant donné que la phase stable de notre composé ternaire est la structure B3 pour les concentrations en aluminium ($x=0.25$; 0.50 ; 0.75 et 1.00). Alors qu'au cours de notre étude, l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ peut se cristalliser dans la phase B1 pour la concentration ($x=0,00$) et dans la phase B3 pour ($x=1$; $0,75$; $0,50$ et $0,25$). Les paramètres structuraux de l'état fondamental ont été déterminés en calculant l'énergie totale des composés binaires et de leurs alliages à différents volumes d'équilibre, dans les structures B1 et B3.

Ensuite, on a ajusté les valeurs d'énergie totale calculées en fonction de la formule de *Murnaghan* [24], voir les Figures (III.15) et (III.16) qui montrent clairement que les différences d'énergie calculées par l'approche LDA est de (-0,0080 eV) pour $x=0,00$ et (0,033, 0,038, 0,045 et 0,059 eV) pour les concentrations en aluminium ($x = 0,25$; $0,50$; $0,75$ et $1,00$) respectivement.

D'autre part, l'approximation GGA sous-estime les différences d'énergies par rapport à la concentration $x=0,00$ est de (-0,0083 eV) et (0,046 ; 0,047 ; 0,053 ; 0,065 eV) pour ($x=0,25$;

0,50 ; 0,75 et 1,00) respectivement. Ce qui signifie que l'alliage est stable dans la structure B3 pour les concentrations ($x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et 1,00) et encore stable dans la structure B1 pour ($x = 0,00$). Les paramètres structuraux calculés sont répertoriés dans le (Tableau.III.8) et comparés aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles avec les deux approximations LDA et GGA.

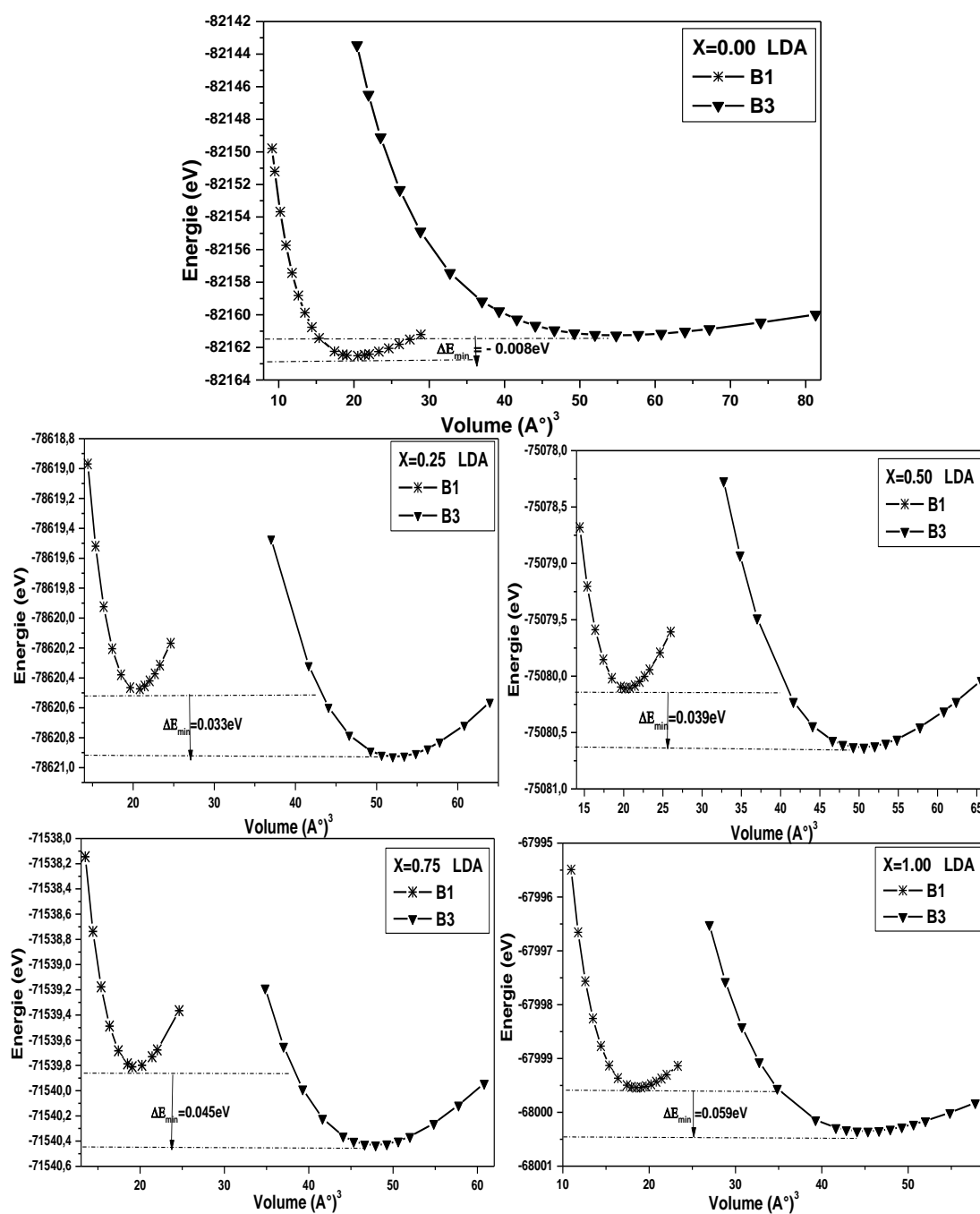


Fig.III.15. Variation des énergies totales en fonction du volume élémentaire dans les phases B1 et B3 de $Al(x)Sc(1-x)As$ à ($x = 0,00 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et 1,00) par LDA.

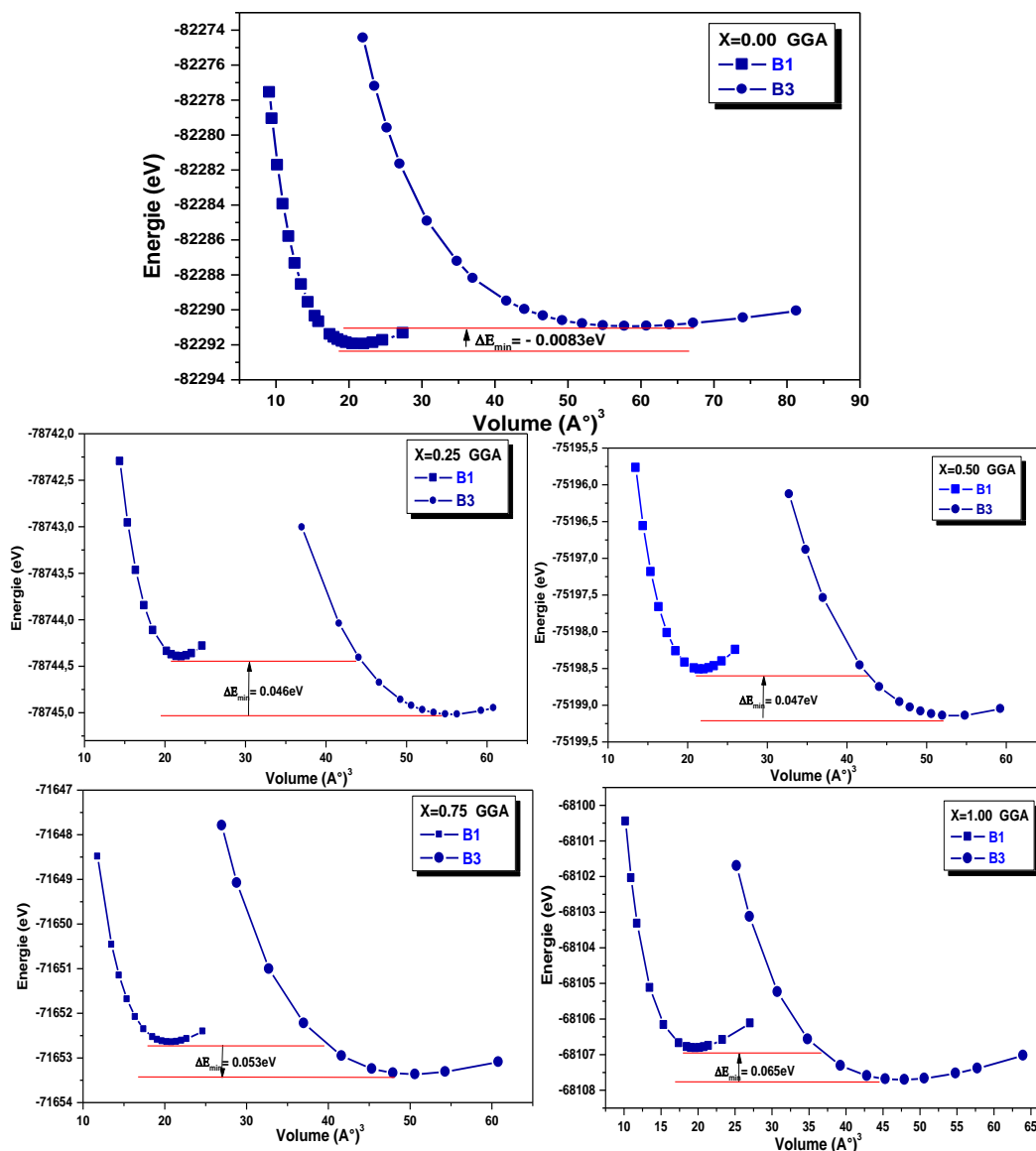


Fig.III.16. Variation des énergies totales en fonction du volume élémentaire dans les phases B1 et B3 de $Al(x)Sc(1-x)As$ à ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.00) par GGA.

Nos constantes de réseau calculées, pour les structures B1 et B3 de ScAs et AlAs, comme indiqué dans le (Tableau.III.8), sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux, avec une très petite différence (environ 0,02 % pour B1 ScAs et 0,004 % pour B3 AlAs), et légèrement meilleurs que les autres résultats théoriques données. Les résultats trouvés sont inférieurs à ceux d'expérimentales ; il s'agit d'une tendance bien connue de l'approximation LDA. Les valeurs calculées du module de compressibilité sont inférieures aux valeurs expérimentales, en raison de l'effet volume.

Les résultats actuels des constantes de réseau pour les structures B1 et B3 des alliages ternaires $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) se comparent bien à ceux mesurés expérimentalement pour les concentrations (0,00 et 1,00) . La constante de réseau s'écarte de $1,8 \cdot 10^{-4} \%$ et de 0,001 % des valeurs expérimentales mesurées respectivement à $x = 0,00$ et $x = 1,00$. À notre connaissance, la structure B3 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ est très peu synthétisée et très peu de calculs théoriques antérieurs qui existent pour ces alliages. Nos données pourraient constituer un résultat de prédiction pour ces alliages ternaires dans cette structure. Sur la (Fig.III.17), on a tracé la différence des énergies totales d'équilibre en fonction de la concentration x d'aluminium des deux structures B1 et B3 et par les deux approches LDA et GGA.

Tableau.III.8. Les paramètres structuraux calculés par rapport aux valeurs expérimentales de ScAs et AlAs et de leurs alliages $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$. ^aRéf[25] ^bRéf[26] ^cRéf[27]

RS (B1)		ScAs	Al _{0.25} Sc _{0.75} As	Al _{0.50} Sc _{0.50} As	Al _{0.75} Sc _{0.25} As	AlAs
a_0 (Å)	LDA	5.463	5.466	5.461	5.382	5.305
	GGA	5.594	5.596	5.580	5.491	5.401
Autres	LDA	5.360 ^c	5.330 ^c	5.290 ^c	5.260 ^c	5.210 ^c
	GGA	5.490 ^c	5.460 ^c	5.410 ^c	5.360 ^c	5.300 ^c
Exp		5.464 ^a				
B_0 (GPa)	LDA	101.798	76.790	74.584	80.615	82.969
	GGA	85.911	67.375	67.228	69.729	78.114
Autres	LDA	97.300 ^c	93.440 ^c	92.950 ^c	89.940 ^c	91.430 ^c
	GGA	83.480 ^c	80.190 ^c	79.770 ^c	78.620 ^c	80.820 ^c
B'	LDA	3.075	3.719	3.689	3.549	3.659
	GGA	3.087	3.528	3.409	3.599	3.426
ZB (B3)		ScAs	Al _{0.25} Sc _{0.75} As	Al _{0.50} Sc _{0.50} As	Al _{0.75} Sc _{0.25} As	AlAs
a_0 (Å)	LDA	6.034	5.942	5.869	5.764	5.655
	GGA	6.174	6.063	5.977	5.881	5.764
Autres	LDA	5.980 ^c	5.920 ^c	5.840 ^c	5.740 ^c	5.63 ^c
	GGA	6.120 ^c	6.050 ^c	5.960 ^c	5.850 ^c	5.73 ^c 5.66 ^b
B_0 (GPa)	LDA	62.521	61.638	62.816	65.463	71.494
	GGA	54.724	59.284	62.962	61.344	63.550
Autres	LDA	62.730 ^c	63.480 ^c	65.320 ^c	68.880 ^c	74.840 ^c
	GGA	54.430 ^c 77.900 ^b	56.620 ^c	57.930 ^c	60.940 ^c	66.480 ^c
B'	LDA	3.630	3.231	3.329	3.829	3.618
	GGA	2.756	2.896	2.905	3.231	3.492
Autres	LDA	3.410 ^c				3.800 ^c
	GGA	3.950 ^c				3.890 ^c

La (Fig.III.16), montre que la transition se produit approximativement autour de $x < 0,25$. Dans le cas de $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, la transition $B3 \rightarrow B1$ se produit approximativement à $x = 0,15$ pour LDA. Ainsi, on peut conclure qu'en dessous de cette valeur, il est préférable de fabriquer un système de matériau $AlAs/Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ car $AlAs$ et $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ cristallisent tous deux dans la structure B3. Cependant, pour $x > 0,15$, il est préférable de fabriquer un système de matériau $ScAs/Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ car les deux matériaux devraient cristalliser dans la structure B1 avec un décalage de réseau de seulement 0,037% pour le système $ScAs/Al_{0.50}Sc_{0.50}As$. De ce faite on remarque une variation linéaire et on peut signaler que notre alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ se cristallise dans la structure B1 pour les concentrations (x) inférieures à 0,15 par LDA et GGA. De plus le même alliage $Al_xSc_{1-x}As$ se cristallise dans la structure B3 pour les concentrations (x) supérieures à 0,15 par LDA et GGA.

Malheureusement, comme indiqué ci-dessus, le manque de données pour $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la littérature ne nous a pas permis d'avoir une approximation. Idée de l'erreur dans notre valeur de transition ($x=0,15$). Cependant, on suppose que l'erreur n'est peut-être pas significative car les tests de convergence ont montré que le composé $ScAs$ et les ternaires $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ associés convergent rapidement.

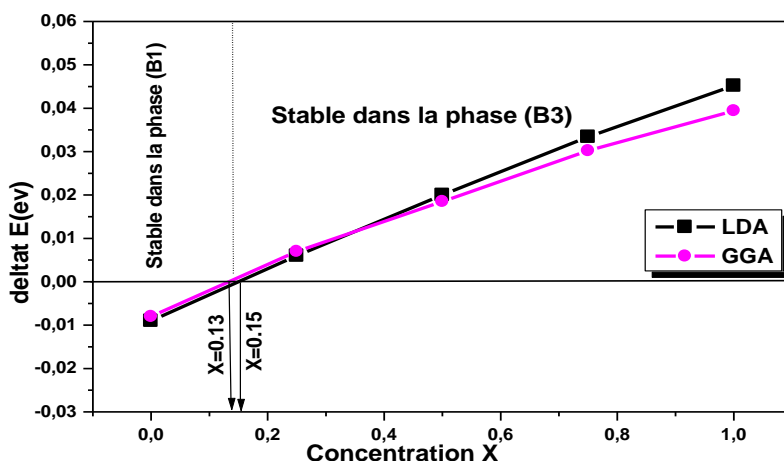


Figure.III.17. Variation de la différence de l'énergie totale la plus stable des phases B1 et B3 en fonction de la concentration en Al, avec LDA et GGA.

III.3.3. 2. Propriétés Thermodynamiques Transition de phases

L'énergie libre de Gibbs la plus basse indique la stabilité d'une structure quelle que soit la donnée par $G = E + PV - TS$, où E est l'énergie interne, S représente l'entropie vibrationnelle, P est la pression donnée et V représente le volume.

Puisque on a effectué les calculs à $T = 0\text{K}$ l'énergie libre de Gibbs " G " est alors équivalente à l'enthalpie $H = E + PV$ et la pression P pour laquelle les énergies de Gibbs des deux structures sont égales est définie comme la transition entre ces deux phases.

Nos calculs montrent que la configuration de l'état fondamental est la structure de type NaCl. On peut en déduire une possibilité de transition sous pression, de la phase B3 vers la phase B1. Sur la (Fig.III.18 et 19) pour l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, on illustre l'enthalpie sous l'effet de la pression pour la phase B1 en référence à la structure B3.

Les résultats obtenus montrent que, $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ ne subit qu'une seule transition de phase structurale sous pression. La transition de phase (B3 \rightarrow B1) devrait se produire entre (7,00 et 23,00 GPa par LDA) et entre (10,00 et 25,00 GPa par GGA) à des concentrations ($x = 0,25$; 0,50 ; 0,75 et 1,00), avec une réduction de volume remarquable, voir (Tableau.III.9). Au meilleur de nos recherches, aucun résultat théorique ou expérimental n'a été trouvé permettant de faire une comparaison par conséquent, notre résultat constituera une référence pour les futurs travaux.

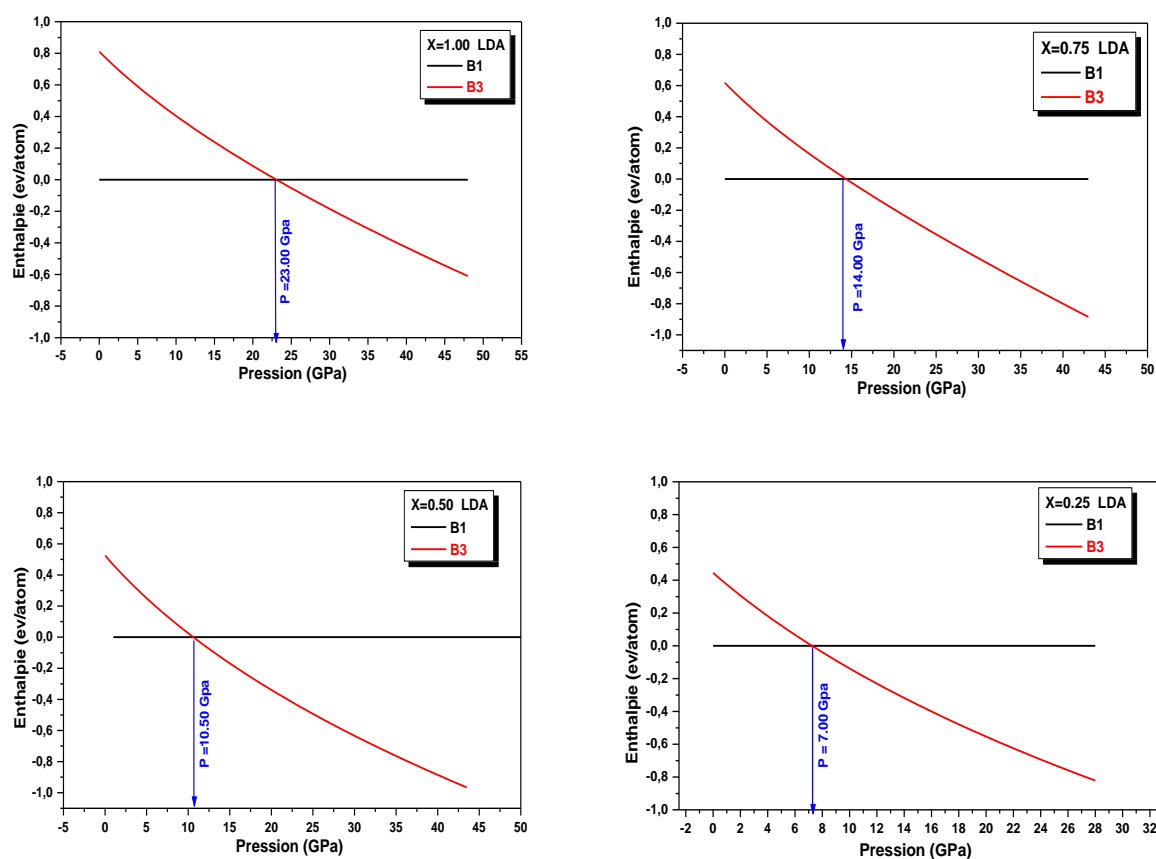


Fig.III.18. Variation d'enthalpie sous l'effet de la pression pour la phase B1 et B3 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ pour LDA.

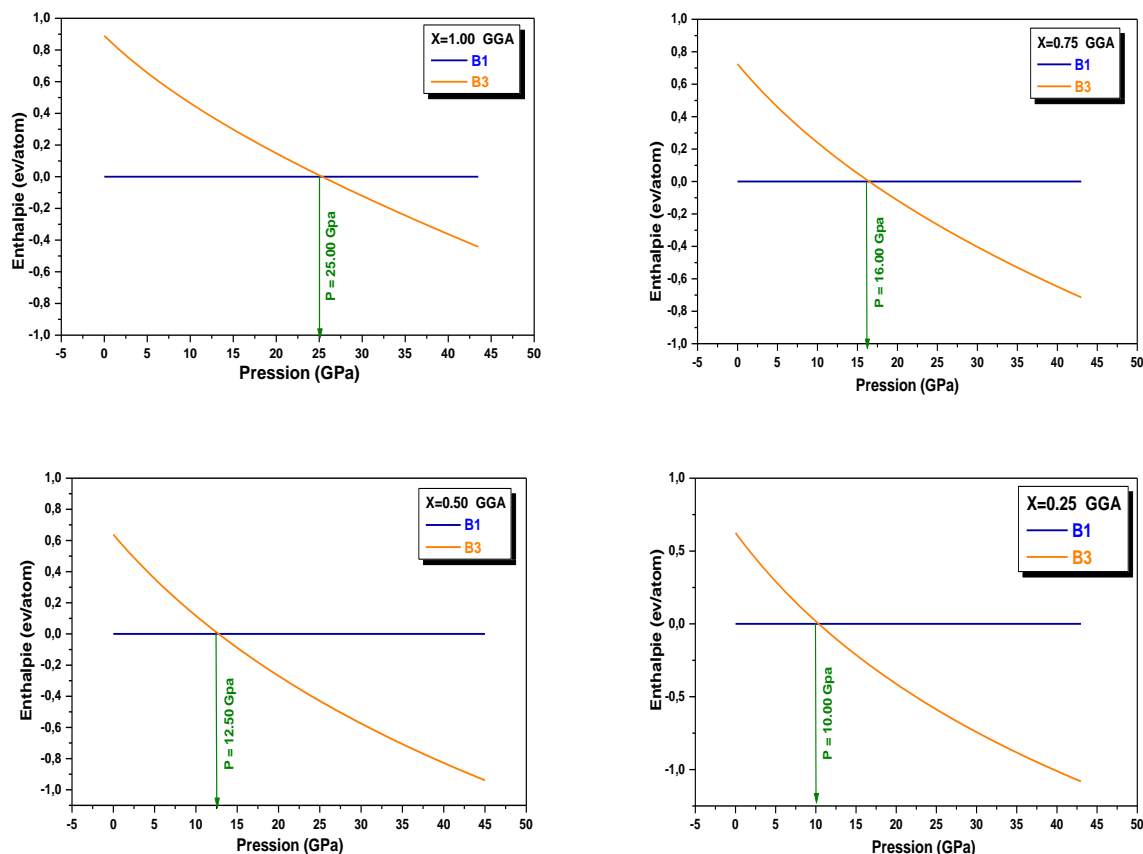


Fig.III.19. Variation des différences d'enthalpie ΔH sous l'effet de la pression pour la phase B1 et B3 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ pour GGA.

Suite à l'explication détaillée de la transition de phase, le (Tableau.III.9) résume toutes les valeurs calculées des pressions de transition en giga pascal, les volumes d'équilibre des deux phases B1 et B3 ainsi que leurs différences de volumes en électron volt. A ajouter bien sûr que les calculs ont été obtenus à l'aide des deux approximations LDA et GGA. Ce même tableau nous montre que plus la concentration en aluminium x augmente, la pression augmente, le volume et la différence de volume diminuent. Pour cette raison qu'il y a eu une transition de phase suite à une compression de volume.

Tableau.III.9. Evaluation des pressions de transition sous l'effet de la concentration x d'aluminium par les deux approximations LDA et GGA.

	P (GPa)		V (Å) ³ (B1)		V (Å) ³ (B3)		ΔV (Å)	
B3→B1	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
0.25	7,00	10,00	40,827	43,809	52,449	55,718	11,622	11,908
0.50	10,50	12,50	40,715	43,435	50,539	53,381	9,824	9,946
0.75	14,00	16,00	38,974	41,389	47,875	50,850	8,902	9,460
1.00	23,00	25,00	37,325	39,388	45,210	47,875	7,886	8,487

Lors de l'étude des alliages, on suppose généralement que les atomes sont situés aux sites de réseau idéal et que le paramètre de réseau évolue de manière linéaire avec la concentration en aluminium selon la loi de *Vegard* :

$$a [Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As] = x a[AlAs] + [1-x] a[ScAs] \quad (III.7)$$

Où $a(AlAs)$ et $a(ScAs)$ sont les paramètres de réseau d'équilibre des matériaux $AlAs$ et $ScAs$ consécutives, $a (Al_x Sc_{1-x}As)$ est le paramètre de réseau d'alliage. Cependant, des écarts ont été observés dans les alliages semi-conducteurs, tant expérimentalement que théoriquement. Ainsi, le paramètre de réseau de l'alliage peut être réécrite sous l'expression suivante :

$$a (Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As) = x a AlAs + (1-x) a ScAs - x (1-x) b \quad (III.8)$$

Où b représente le paramètre d'inclinaison.

Le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la concentration en $Al (x)$, comme le montre la (*Fig.III.20*). En effet, l'atome de scandium est plus lourd que l'atome d'aluminium en raison de leurs masses atomiques. Cette même figure montre que les constantes de réseau calculées pour différentes concentrations d'alliage dans la structure B3 obéisse à la loi de *Vegard* avec un léger paramètre d'inclinaison vers le bas de $-0,064 \text{ \AA}$ et $-0,036 \text{ \AA}$ respectivement par LDA et GGA, cela signifie que la différence à l'égard de la loi de *Vegard* est en très bon accord avec ceux obtenus par *W. Lopez et al* qui ont été $-0,048 \text{ \AA}$ avec GGA et $-0,064 \text{ \AA}$ avec LDA. En outre dans la phase B1 le paramètre d'inclinaison est peu prononcé de $-0,29 \text{ \AA}$ avec GGA et $-0,27 \text{ \AA}$ avec LDA. Ces paramètres d'inclinaison ont été obtenus en ajustant les valeurs calculées de (a) avec les polynômes suivants du second ordre.

$$a (x)^{B3 \text{ GGA}} = 6.17 - 0.37x - 0,036x^2 \quad a (x)^{B3 \text{ LDA}} = 6,03 - 0,31x - 0,064x^2 \quad (III.9)$$

$$a (x)^{B1 \text{ GGA}} = 5.59 + 0.19x - 0,29x^2 \quad a (x)^{B1 \text{ LDA}} = 5.46 - 0,11x - 0,27x^2 \quad (III.10)$$

Cet écart est principalement dû à la concordance des constantes de réseau de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ est de 0,03 % pour $(x=0)$ dans structure B1 et 0,07 % pour la structure B3. Par rapport à la prédiction de *Vegard* (ligne pointillée noire) et à la ligne théorique.

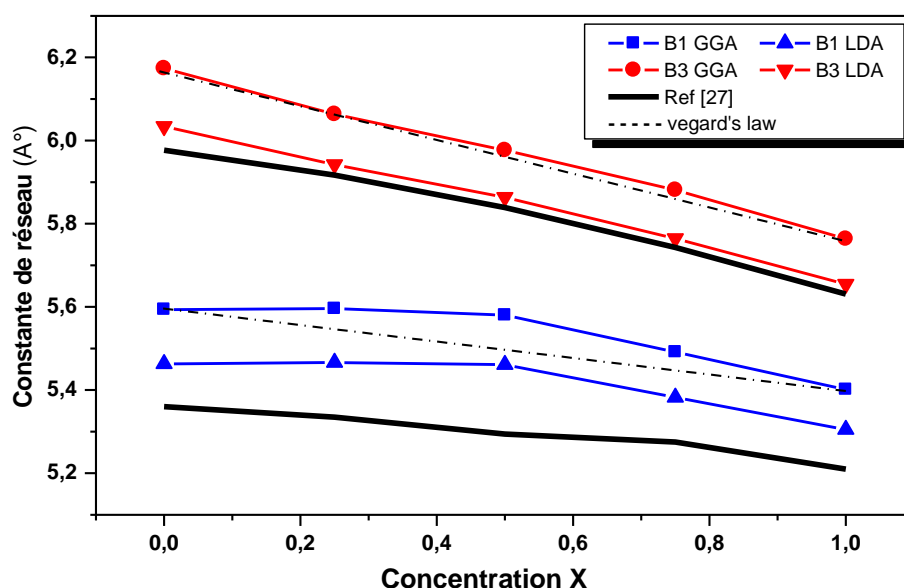


Fig.III.20. Présentation de paramètre de réseau sous l'effet de la concentration (x) en aluminium de l'alliage $Al(x)Sc(1-x)As$ dans les phases B1 et B3 par LDA et GGA.

D'autre part, le coefficient de compressibilité en fonction de la composition x croît avec l'augmentation de la concentration en $Al(x)$, comme le montre la (Fig.III.21), ce qui indique que lorsque x augmente de $x = 0,00$ à $x = 1,00$, les alliages deviennent moins compressibles et on voit bien la linéarité se réaliser de $x=0,75$ à $x=1,00$. Le module de compressibilité a été ajusté avec les polynômes suivants du second ordre

$$B(x)^{B3\ GGA} = 55.17 + 14.75x - 6.86x^2 \quad (III.11)$$

$$B(x)^{B3\ LDA} = 63.87 - 5.54x + 16.48x^2 \quad (III.12)$$

Une différence significative se manifeste par rapport à la dépendance linéaire en concentration avec un paramètre d'inclinaison vers le haut de (-6,86 GPa pour GGA) et vers le bas de (16,48 GPa pour LDA) dans la structure B3, d'une différence de 0,2% pour (LDA) et 1,7% pour (GGA) en comparaison avec le résultat trouvé par *W. López-pérez et al.*

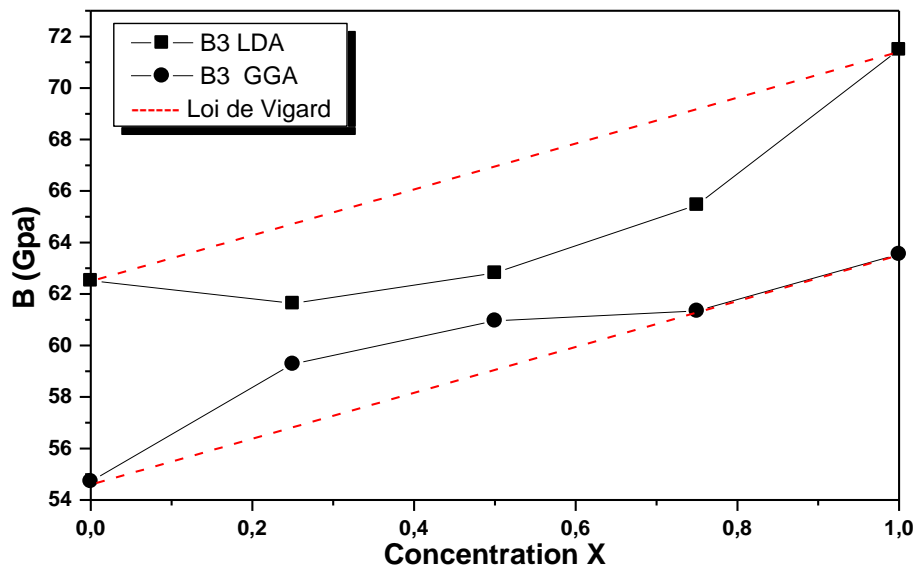


Fig. III.21. Dépendance à la composition du module de compressibilité calculé dans la structure B3 de l'alliage $Al_xSc_{1-x}As$ comparés à la prédiction de la dépendance linéaire à la concentrations, calculés par LDA et GGA.

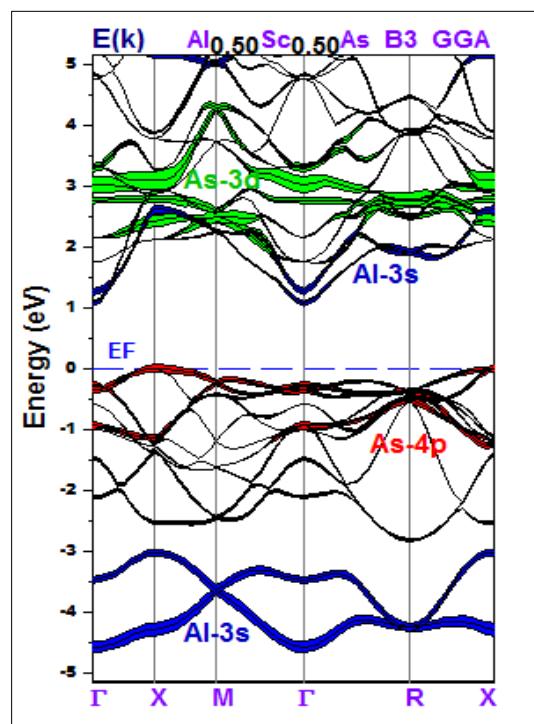
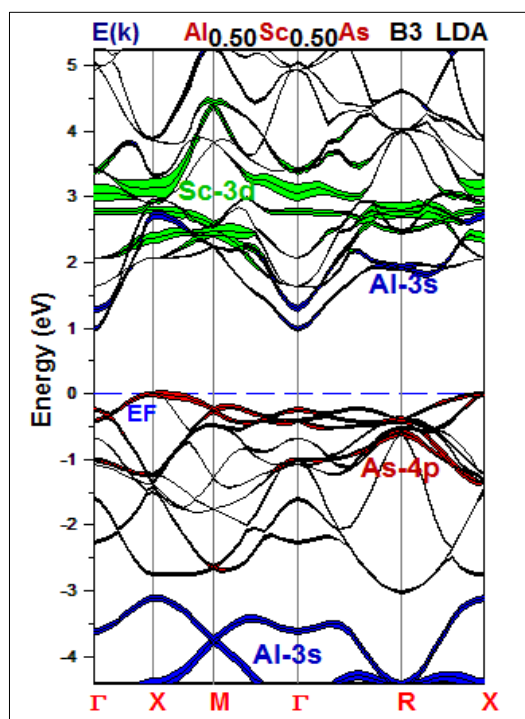
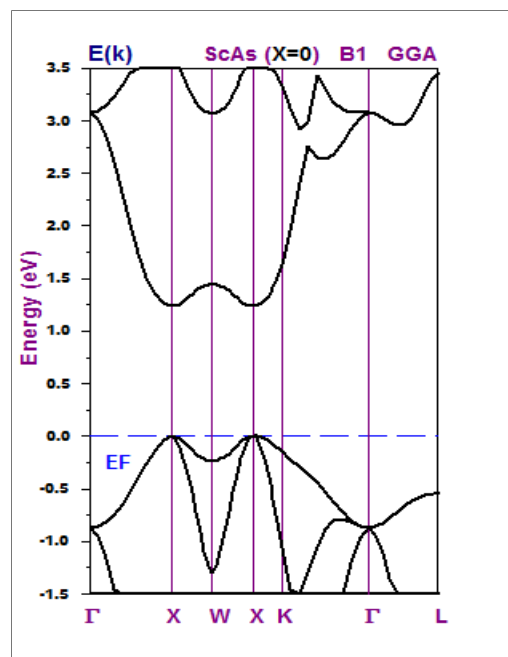
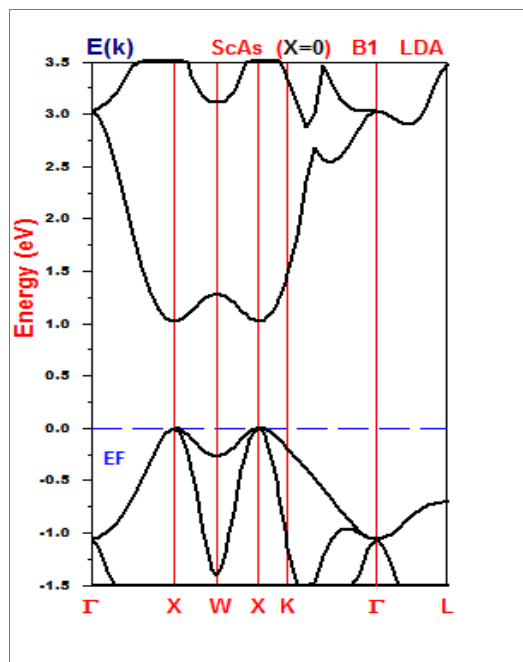
III.3.3. 3. Propriétés électroniques

III.3.3. 3. a. Structure de bande

La configuration des bandes d'énergie des matériaux semi-conducteurs joue un rôle important dans l'industrie de la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Basé sur les résultats structuraux optimisés, les structures de bandes électroniques correspondantes aux points de symétrie élevés dans la première zone de Brillouin aux constantes de réseau calculées ont été obtenues par les approximations LDA et GGA dans les structures B1 et B3. La (Fig. III.22) montre, à titre de prototype, la structure de bande de l'alliage $Al_xSc_{1-x}As$ à ($x = 0,00$) dans la structure B1 et à ($x = 0,50$; $x = 1,00$) dans les structures B3. Le niveau de Fermi (E_F) synchronise avec le haut de la (BV), comme le montre la (Fig. III.22).

On peut remarquer que pour les concentrations $x = 0,00$ le plus bas d'énergie de la (BC) est supérieur au plus haut niveau d'énergie de la (BV) au point X dans la phase B1. Ainsi que pour les concentrations ($x = 1,00$; $0,25$ et $0,75$) ; le plus bas d'énergie de la (BC) est supérieur au plus haut niveau d'énergie de la (BV) au point F, ce qui signifie que les quatre concentrations sont des composés de bande interdite directe dans la structure B1 pour $x = 0.00$ et dans la structure B3 pour ($x = 1,00$; $0,25$ et $0,75$). D'autre part, à ($x = 0,50$), la bande de conduction a un minimum au point F et le plus bas d'énergie de la (BC) est supérieur au plus haut niveau

d'énergie de la (*BV*) a un maximum au point *X* dans la structure B3, ce qui indique que dans la structure B3 le composé ternaire a des bandes interdites indirectes.



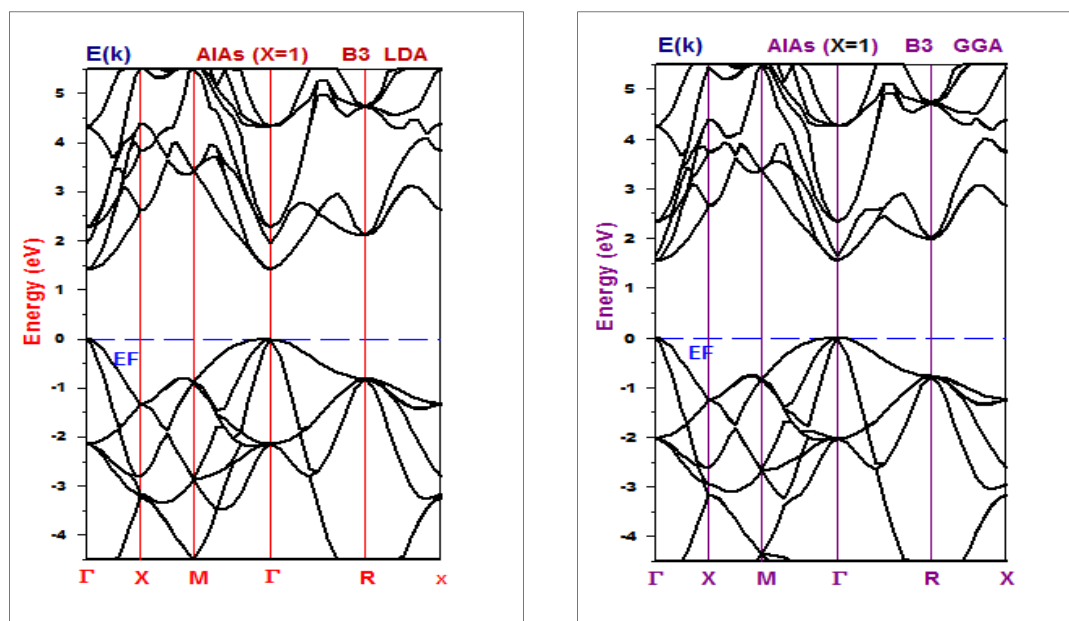


Fig.III.22. Présentation de la structure de bande d'énergie de l'alliage $Al_xSc_{(1-x)}As$ ($x= 0,00$; $x = 0,50$ et $x=1,00$) dans les phases B1 et B3 calculée par LDA et GGA.

Les données du (Tableau III.10) présentent les valeurs calculées des bandes d'énergie interdite pour chaque concentration étudiée ($x = 0,00$; $0,25$; $0,50$; $0,75$ et $1,00$) dans les structures B1 et B3, en comparaison avec les autres données théoriques disponibles. Encore une fois, les valeurs répertoriées montrent clairement que bande d'énergie calculée a des bandes interdites directes ($\Gamma - \Gamma$) et ($X - X$) pour les composés binaires AlAs et ScAs B1 et B3, leurs alliages ternaires $Al_xSc_{1-x}As$ dans la phase B3 ont des bandes interdites directes ($\Gamma - \Gamma$) pour $Al_xSc_{1-x}As$ ($0 \leq x \leq 1$), sauf en $x = 0,50$ ont une bande interdite indirecte ($X - \Gamma$) dans B3.

Tableau.III.10. Evaluation des bandes interdites directes et indirectes calculées dans les structures B1 et B3 des alliages $Al_xSc_{(1-x)}As$ à des concentrations ($x= 0,00$; $x = 0,50$ et $x=1,00$) par LDA et GGA. ^aRéf[27] ^bRéf[28]

	$\Gamma \rightarrow X$				exp	$\Gamma \rightarrow \Gamma$				$X \rightarrow X$			
	Nos calcul		Autre Calcul			Nos calcul		Autre Calcul		Nos calcul		Autre Calcul	
	LDA	GGA	LDA	GGA		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
0.00	1.416	1.342	1.903	1.981 ^a		3.036	3.075	3.229	3.323 ^a	1.981	2.194	1.342	1.435 ^a
0.25	0.861	1.057	2.098	2.145 ^a		1.816	1.966	2.112	2.137 ^a	1.803	1.978	1.615	1.676 ^a
0.50	0.515	0.821	2.050	2.106 ^a		2.066	2.159	1.514	1.469 ^a	1.647	1.797	2.059	2.104 ^a
0.75	0.377	0.633	1.762	1.864 ^a		1.602	1.658	1.434	1.318 ^a	1.515	1.652	2.675	2.721 ^a
1.00	0.448	0.494	1.232	1.420 ^a	2.240 ^b	1.401	1.542	1.872	1.685 ^a	1.45	1.543	3.463	3.526 ^a

En fait, il est porté à notre connaissance que l'approche LDA sous-estime fortement les résultats expérimentaux, bien que la structure de bande obtenue ait le bon ordre de niveaux d'énergie et de forme des bandes par rapport à la valeur expérimentale, car LDA ne prend pas en compte l'auto-analyse des quasi-particules. L'énergie est prise en compte et donc l'échange corrélation ainsi que sa dérivée de charge ne peuvent pas être reproduits correctement.

De plus, les valeurs calculées dans la DFT sont à $T = 0^\circ \text{ K}$, alors que les valeurs expérimentales sont généralement mesurées à température ambiante. Cela signifie que la contribution des vibrations du réseau n'est pas considérée dans la présente simulation. Bien que la constante de réseau puisse suivre la loi de *Vegard*, ce n'est pas le cas de la bande interdite. Il s'écarte de la moyenne linéaire et peut être exprimé comme suit :

$$E_g(x) = xE_g^{AlAs} + (1-x)E_g^{ScAs} - x(1-x)b \quad (\text{III.13})$$

Où E_g^{AlAs} et E_g^{ScAs} sont respectivement les écarts énergétiques des composés binaires *AlAs* et *ScAs*. La (Fig.III.23) montre les énergies de bande interdite $E_g(x)$ calculées sous l'effet de la concentration d'aluminium. Dans la structure B1, il est bien évident que E_g diminue de façon non linéaire à mesure que la concentration en aluminium augmente jusqu'à atteindre $x = 1,00$.

Dans la structure B3, l'énergie de la bande interdite, comme indiqué dans la même figure diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration en aluminium. L'écart par rapport à La loi de *Vegard* est plus prononcé dans la phase B3 que dans la phase B1.

En ajustant la variation non linéaire les valeurs du gap calculées sous l'effet de la concentration (x), on a déterminé le paramètre d'inclinaison [29, 30], avec une fonction quadratique, comme dans les équations suivantes :

$$E_g(\Gamma-X)^{B1\text{ LDA}}(x) = 1,416 - 2,636x + 1,668x^2 \quad (\text{III.14.a})$$

$$E_g(\Gamma-X)^{B1\text{ GGA}}(x) = 1,342 - 1,236x + 0,388x^2 \quad (\text{III.14.b})$$

$$E_g(X-X)^{B3\text{ LDA}}(x) = 1,981 - 0,759x + 0,183x^2 \quad (\text{III.15.a})$$

$$E_g(X-X)^{B3\text{ GGA}}(x) = 2,194 - 0,937x + 0,286x^2 \quad (\text{III.15.b})$$

Comme on le voit, à partir des équations. (III.14.a, III.14.b) et (III.15.a, III.15.b), les paramètres d'inclinaison pour la structure B1 dans les approximations LDA et GGA sont (+1,668eV, +0,388eV) et sont supérieurs au paramètre d'inclinaison pour la structure B3 en

approximation LDA et GGA (+0,183eV, +0,286eV), ce qui est cohérent avec la (Fig.III.23). On pense que la déviation des énergies de la bande interdite est le résultat de la constante de réseau et du décalage d'électronégativité des atomes parents.

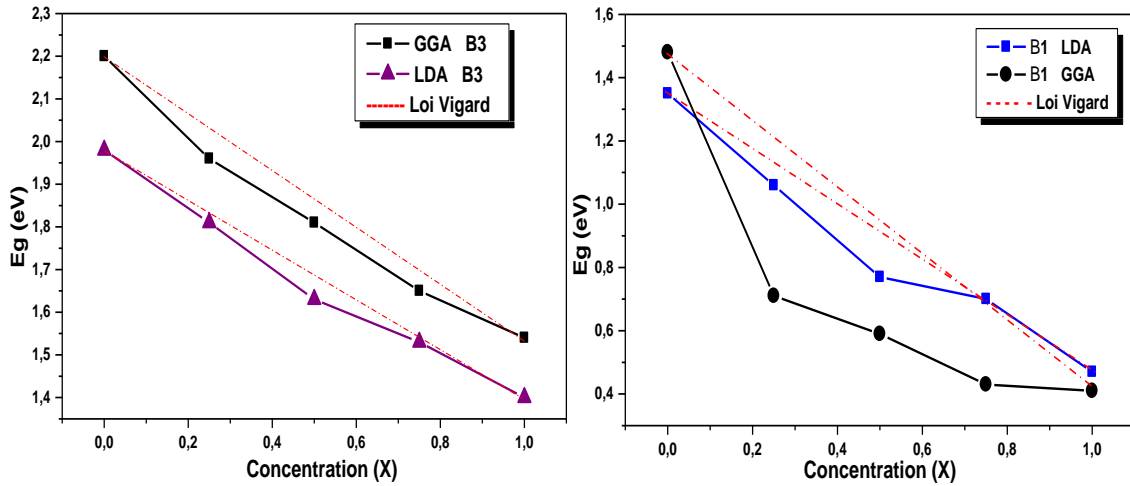
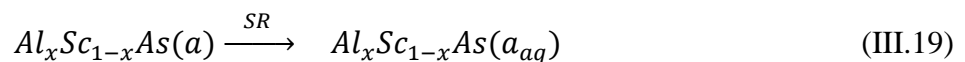
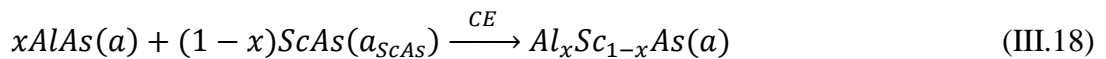
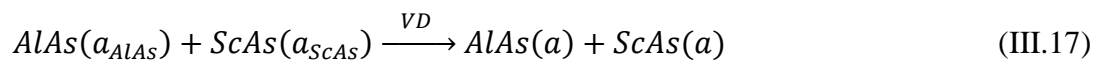


Fig.III.23. Présentation graphique de la dépendance de l'énergie de bandes interdites à la concentration (x) calculée par les approches LDA et GGA pour les alliages $Al_xSc_{1-x}As$.

Les origines physiques des paramètres d'inclinaison dans l'alliage $Al_xSc_{1-x}As$ peuvent être mieux comprises si on suit la procédure suggérée par *Bernard et Zunger* [31], où ils ont décomposé le paramètre d'inclinaison total (b) en trois contributions physiquement distinctes. Dans leur procédure, la bande globale et le paramètre d'inclinaison de l'écart à chaque concentration (x) mesurent la variation de la bande interdite selon la relation :

$$xAlAs(a_{AlAs}) + (1 - x)ScAs(a_{ScAs}) \rightarrow Al_xSc_{1-x}As(a_{aq}) \quad (III.16)$$

La réaction peut être décomposée en trois étapes :



La première étape représente l'effet de déformation volumique (VD) sur l'inclinaison, où b_{VD} qui mesure la réponse relative de la structure de bande des deux matériaux $AlAs$ et $ScAs$ à la pression hydrostatique qui résulte du changement de leurs constantes de réseau d'équilibre

individuelles par rapport à la valeur de l'alliage $a = a(x)$. La deuxième contribution, la contribution d'échange de charges (CE) b_{CE} , reflète l'effet de l'échange de charges qui est dû à l'influence de la liaison sur la constante de réseau (a). La mesure de l'étape finale change en raison de la relaxation structurale (SR) lors du passage de l'alliage non détendu à l'alliage détendu par b_{SR} . Par conséquent, le paramètre d'archet total est défini par :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (III.20)$$

Où l'on peut montrer que :

$$b_{VD} = \frac{E_{ScAs}(a_{ScAs}) - E_{ScAs}(a)}{1-x} + \frac{E_{AlAs}(a_{AlAs}) - E_{AlAs}(a)}{x} \quad (III.21)$$

$$b_{CE} = \frac{E_{ScAs}(a)}{1-x} + \frac{E_{AlAs}(a)}{x} + \frac{E_{AlScAs}(a)}{x(1-x)} \quad (III.22)$$

$$b_{SR} = \frac{E_{AlScAs}(a) - E_{AlScAs}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (III.23)$$

Tous ces écarts d'énergie apparaissant dans les expressions (III.21) à (III.23) ont été calculés pour les structures atomiques et les constantes de réseau indiquées. Le (Tableau.III.11) montre nos résultats pour le paramètre d'inclinaison b (pour les concentrations $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) par rapport à ceux obtenus par ajustement quadratique, comme indiqué dans les équations (III.14) et (III.15).

Le paramètre d'incurvation de bande interdite calculé par LDA et GGA, montre un paramètre d'incurvation faible qui dépend de la concentration, où il varie de (-0,154 à -1,439 eV et 0,883 à -1,205eV) dans la structure B1 et de (2,208 à 0,935 eV et 1,052 à -1,108eV) dans la structure B3 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$. On peut également noter que b_{CE} dans la structure B1 de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ est plus grand que les deux autres contributions, à savoir b_{VC} et b_{SR} , ce qui signifie que la principale contribution à l'inclinaison de l'écart dans la structure B1 est due à l'influence d'échange de charges.

Ce rapport est dû aux différentes électronégativités des atomes As et Sc ou Al . Ceci est également vrai pour la structure B3 avec une concentration ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$).

Tbleau.III.11. Evaluation du paramètre b et les contributions (b_{VD}), (b_{CE}) et (b_{SR}) par rapport à celles obtenues par un ajustement quadratique, toutes les valeurs en sont (eV).

x		RS (B1)				ZB (B3)			
		Approche		ajustement		Approche		ajustement	
		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
0.25	b_{VD}	-0.497	0.534			0.879	0.694		
	b_{CE}	0.356	0.365			1.363	0.396		
	b_{SR}	-0.012	-0.017			-0.035	-0.0375		
	b	-0.154	0.883	1.668	0.388	2.208	1.052	0.183	0.286
0.5	b_{VD}	-0.260	0.222			0.562	0.226		
	b_{CE}	0.449	0.459			1.447	0.492		
	b_{SR}	-1.640	-1.678			-1.763	-1.798		
	b	-1.452	-0.997	1.668	0.388	0.246	-1.079	0.183	0.286
0.75	b_{VD}	-0.509	-0.254			0.984	-0.0906		
	b_{CE}	1.123	1.148			2.150	1.229		
	b_{SR}	-2.053	-2.098			-2.199	-2.247		
	b	-1.439	-1.205	1.668	0.388	0.935	-1.108		0.286

III.3.3. 3. b. Densité des États

La densité d'état électronique (DOS) pour les alliages $Al_xSc_{1-x}As$ ($x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,00$) dans les phases B1 et B3 donnent un aperçu excédentaire des différents états des (BC) et de (BV). Pour les alliages $Al_xSc_{1-x}As$, le calcul de la densité totale d'états $TDOS$ et de la densité partielle d'états $PDOS$, illustré dans la (Fig.III.24), peut être bénéfique pour déterminer le type d'états de bande pour une composition x spécifique.

La (Fig.III.24) montre que la région allant du niveau de Fermi à -6,5 eV est principalement dominée par les états ($As-4p$, $Sc-3d$) en phase B1 pour $ScAs$ et pour les états ($As-4p$, $Al-3s$) en phase B3 pour les composés binaires $AlAs$ en approximation LDA et GGA. Les $TDOS$ et $PDOS$ pour la structure B3 de l'alliage $Al_{0.50}Sc_{0.50}As$, sur la (Fig.III.25), montrent que la (BC) est dominée par les états $Sc-3d$ et $Al-3s$ dans cet alliage ternaire. Avec l'augmentation de la concentration d' Al , le pic de Scandium se déplace vers le niveau de Fermi, comme le montre clairement la (Fig.III.25). Le plus bas niveau d'énergie de (BV) est complètement occupée par les états $As-4p$ et $Al-3s$.

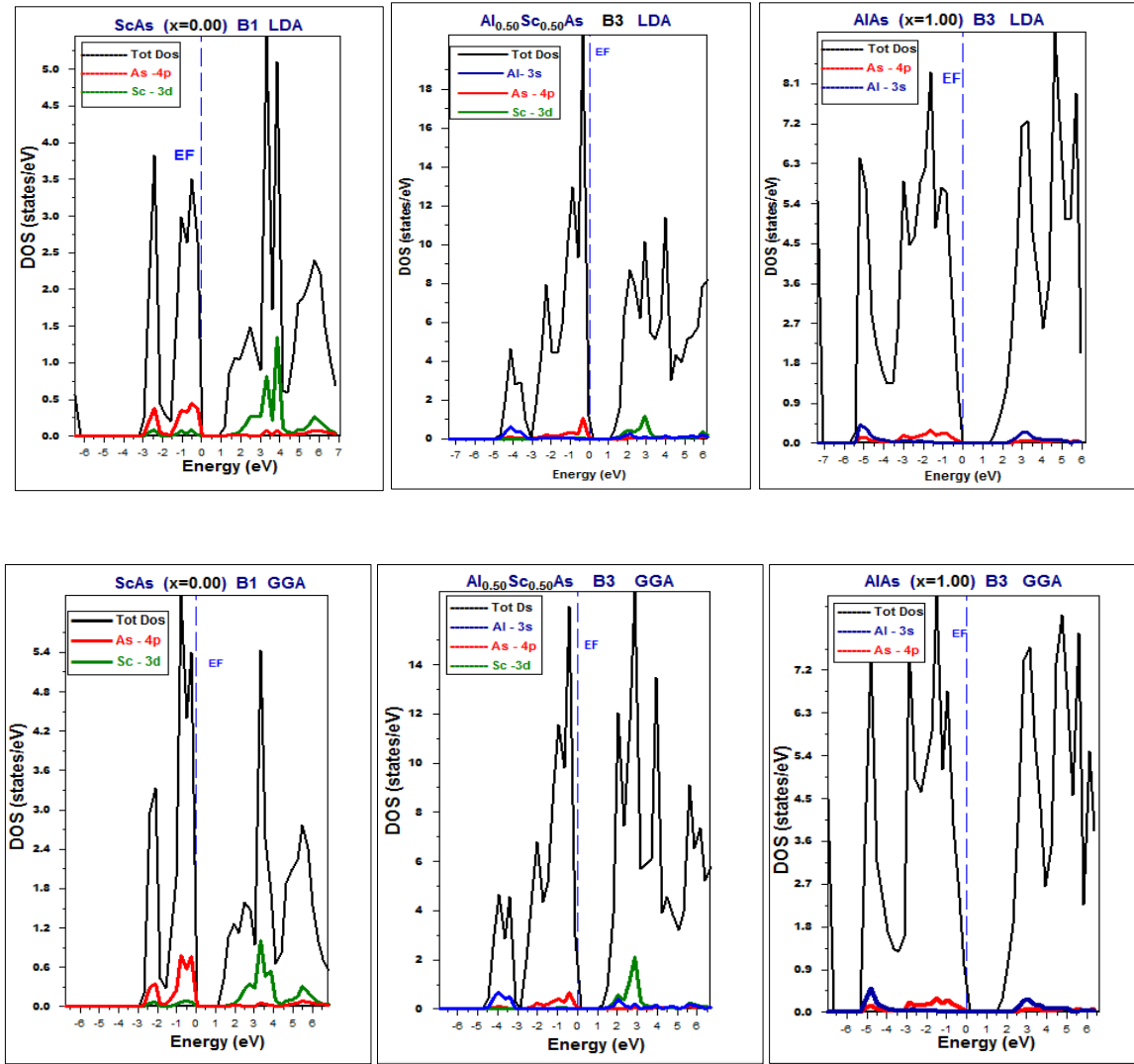


Fig.III.24. Présentation de la densité d'états totale et densité d'états partielle de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à ($x= 0,00$ dans B1) et à ($x=0,50 ; 1,00$ dans B3) par LDA et GGA.

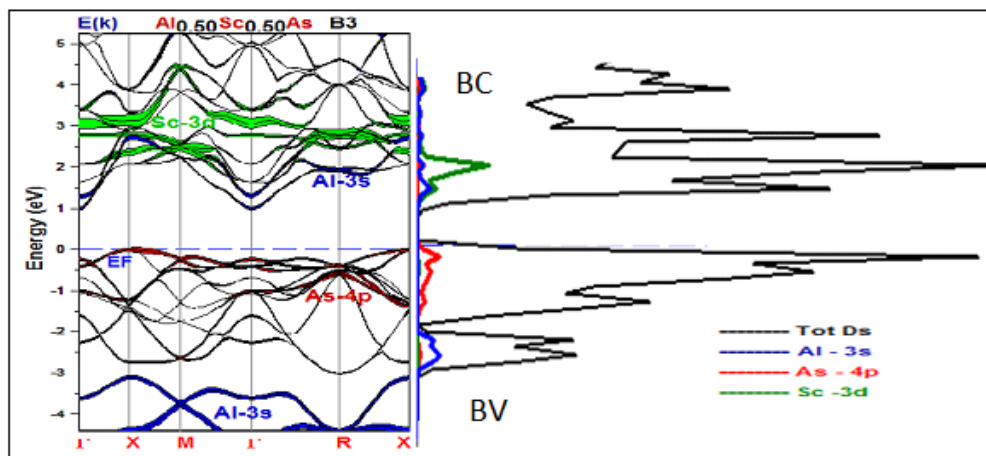


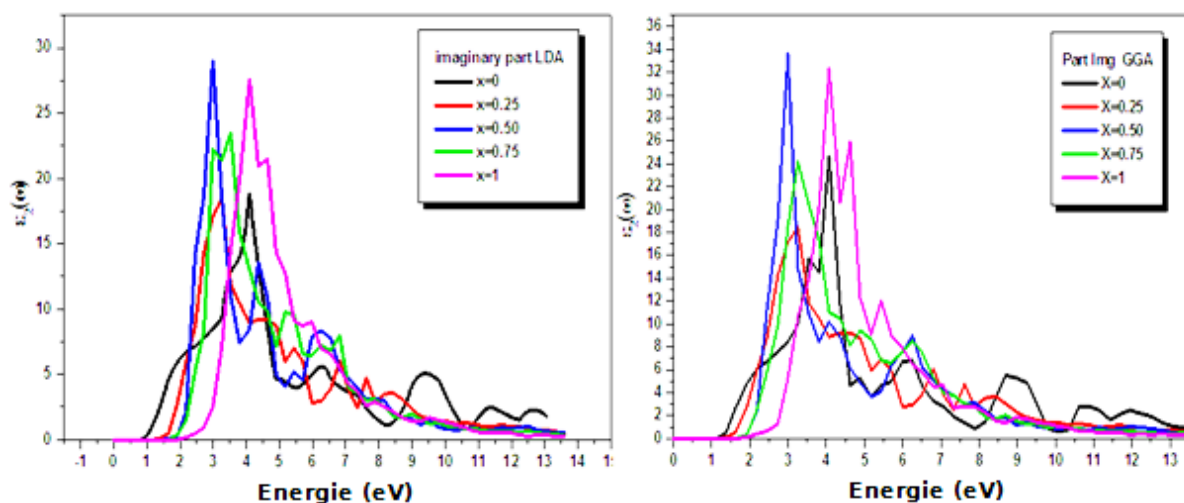
Fig.III.25. Présentation graphique de la densité d'états totale TDOS et densité d'états partielle PDOS de l'alliage $Al_{0.50}Sc_{1-0.50}As$, dans les phases B1 et B3 par LDA et GGA.

III.3.3. 4. Propriétés thermiques

En général, les propriétés thermiques, en particulier (*le point de fusion*) T_m et la température de Debye θ_D des solides, sont en étroite corrélation avec leurs propriétés élastiques [32, 33]. Pour les matériaux à structure cubique, le point de fusion T_m est ajusté au module de compressibilité B comme suit : $T_m = 9,3 B + 607$ [34], où T_m est exprimé en Kelvin, tandis que B est exprimé en GPa. En utilisant cette formule, le point de fusion T_m de ScAs dans la phase (B1), $Al_{0,5}Sc_{0,5}As$ et AlAs dans la phase (B3) a été trouvé égal à 1406, 1192.5 et 1198 K, respectivement. Malheureusement, à la connaissance des auteurs, le point de fusion T_m du composé ScAs dans (B1) et de l'alliage $Al_{0,5}Sc_{0,5}As$ dans (B3) n'est jamais été mentionné dans la littérature pour permettre une comparaison.

III.3.3. 5. Propriétés optiques

Sur la (Fig.III.26) du spectre optique de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ à pression nulle, la partie réelle $\epsilon_{Re}(\omega)$ est fortement influencée par l'énergie des photons, qui est fortement liée à la longueur d'onde. Sa valeur maximale est de (1,63 ; 2,18 ; 2,18 ; 2,72 et 3,26) eV pour les concentrations ($x=0$; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1). Il atteint également un minimum inférieur à zéro pour une énergie de photon d'environ (4,35 ; 3,81 ; 3,26 ; 3,81 et 4,89) eV. On a comparé la valeur à $x=1$ à celle trouvée par *S. Rameshkumar et al*, on a trouvé une différence de 0,02%. Le maximum de la partie imaginaire $\epsilon_{Im}(\omega)$ sur la (Fig.III.26), est à (4,08 ; 3,26 ; 2,99 ; 3,54 et 4,08) eV respectivement pour les concentrations ($x=0$; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1) ces points représentent une limite au-delà où commence une transition optique sous l'effet de l'énergie de gap. Par conséquent la fonction diélectrique dépend fortement de la transition qui se produit à l'intérieur des bandes d'énergie.



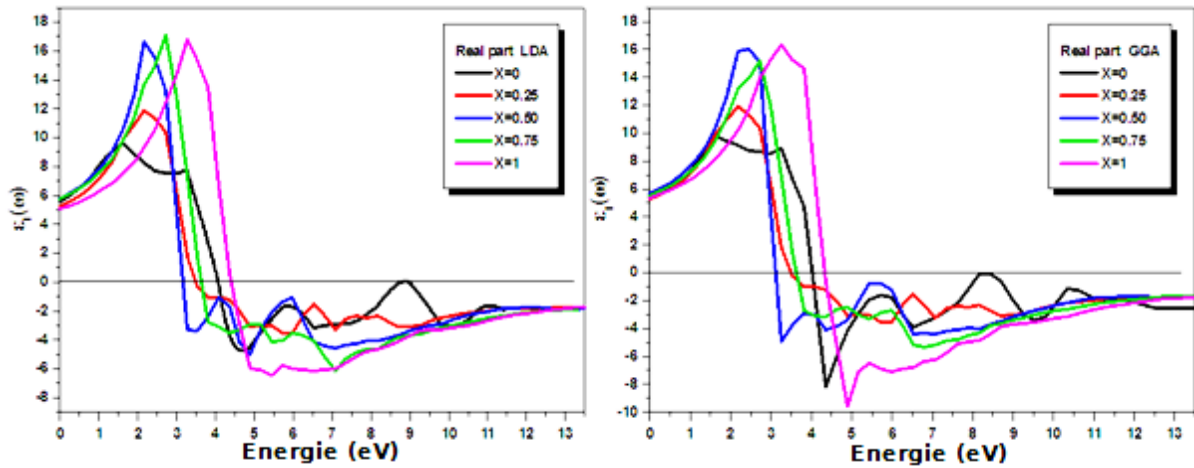


Fig.III.26. Représentation graphique des fonctions diélectriques imaginaire et réelle de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ en fonction de l'énergie calculée par LDA et GGA.

La fonction de la perte d'énergie électronique $L(\omega)$

D'autre part, le spectre de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est présenté sur la (Fig.III.27). On observe les pics importants à 8.44, 6.53, 3.81, 4.89 et 9.52 eV. On a comparé la valeur à $x=1$ à celle trouvée par *S. Rameshkumar* et par *H. Shinotsuka* obtenues expérimentalement, on a trouvé une différence de 0.002%. C'est pour cette raison que ce matériau si riche donnera lieu à tant d'études dans les futures recherches.

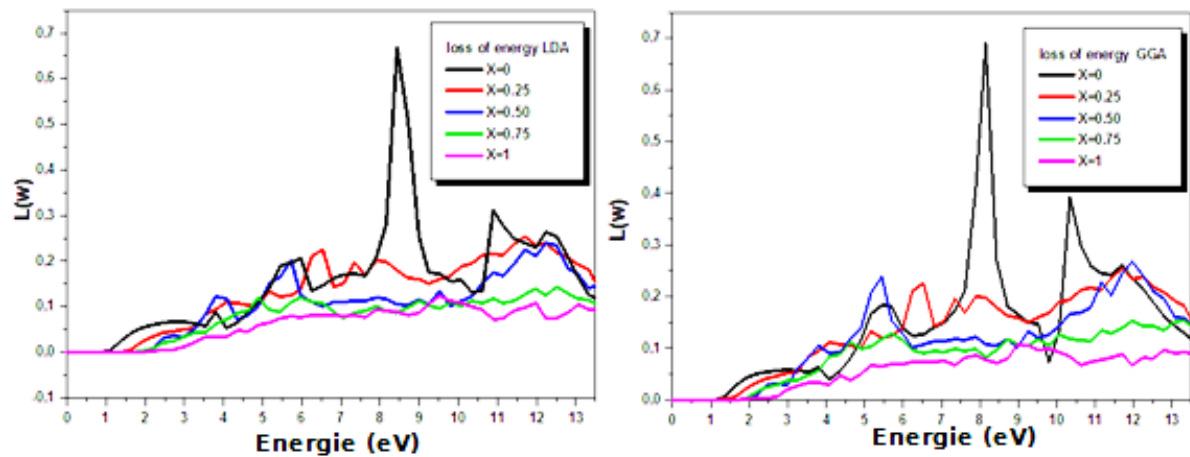


Fig.III.24. Représentation graphique de la fonction de perte d'énergie de l'alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ en fonction de l'énergie calculée par LDA et GGA.

L'indice de réfraction n d'un semiconducteur est l'un des paramètres optiques les plus importants. Son étude est préalable dans des applications bien distinctes dans les structures optoélectroniques tel que les fibres optiques et les cellules photovoltaïques. L'indice de réfraction calculé par les deux approches LDA et GGA, par l'équation selon *T. Peng et al.*

Selon le (Tableau III.12), les indices de réfraction, la fonction diélectrique réelle et l'énergie de gap du composé $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ sont représentés pour les concentrations d'Aluminium $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 . Il est évident que l'approximation LDA sous-estime l'énergie de la bande interdite, ce qui suggère que les paramètres optiques devraient être inférieurs aux valeurs expérimentales.

Tableau.III.12. Variation des valeurs de l'indice de réfraction de matériau cristallin $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$ dans la phase B3.

	$n(0)$		$\varepsilon_{Rel}(0)$		E_g (eV)	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
ScAs	2,356	2,309	5,554	5,334	1,478	1,625
$Al_{0.25}Sc_{0.75}As$	2,289	2,249	5,243	5,058	1,048	1,108
$Al_{0.50}Sc_{0.50}As$	2,403	2,374	5,776	5,634	1,383	1,421
$Al_{0.75}Sc_{0.25}As$	2,396	2,345	5,742	5,499	1,53	1,622
AlAs	2,396	2,312	5,049	5,345	1,400	1,542

Au cours de notre simulation sur les propriétés optiques de notre alliage $Al_{(x)}Sc_{(1-x)}As$, on a pris au compte que l'indice de réfraction dépend fortement de la partie imaginaire (absorbance de la lumière par le matériau) et la partie réelle (transparence du matériau). Donc d'après nos calculs des propriétés optiques, on a pu trouver les points critiques d'une transition optique de la transparence à l'absorbance du matériau dans un intervalle d'énergie de photon très petit environ de (2,72 à 3,81) eV. Ce point se présente où la valeur de partie imaginaire soit supérieur a celle de la partie réelle comme c'est montre au (Tableau. III. 13).

D'autre part on a constaté que la perte d'énergie de semiconducteur au cours de l'excitation est minimale et c'est respectivement pour les concentrations ($x=0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et 1). (Tableau III.13) illustre les points de transition où la partie imaginaire sera supérieure à la partie réelle et cela traduit que le matériau semiconducteur $Al_xSc_{1-x}As$ sera un bon absorbant à la lumière.

Tableau. III.13. Évaluation des points critiques de la transition optique de l'alliage $Al_xSc_{1-x}As$ à $x=.0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 .

Concentration x	E (eV) photon	$\varepsilon_{Img}(\omega)$	$\varepsilon_{Rel}(\omega)$	$L(\omega)$
ScAs	2.99	8.43	7.35	0.067
$Al_{0.25}Sc_{0.75} As$	2.72	14.32	10.38	0.042
$Al_{0.50}Sc_{0.50} As$	2.99	28.96	4.92	0.036
$Al_{0.75}Sc_{0.25} As$	2.99	22.26	12.82	0.034
AlAs	3.81	19.89	13.53	0.034

Références

- [1] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470, (1996)
- [2] Walter. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, A1133 Published (1965).
- [3] Sergey. Savrasov, Z. Kristallogr. Program Lmtart for electronic calculation, 220, 555 Newark, NJ 071002, USA (2005).
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. A 45, 13244 (1992).
- [5] Gruner. G, Density Waves in Solids, Addison-Wesley Publishing Company, (1994).
- [6] Peierls R.E., Quantum Theory of Solids, Oxford University, New York, (1955).
- [7] Fröhlich. H, Proc. R. Soc. Lon. Ser-A 223 (1954).
- [8] A. Srivastava, N. Tyagi, ‘‘High Pressure Behavior of AlAs Nanocrystal. Indian Institute of Information Technology and Management’’, Gwalior, Madhya Pradesh 474010, India. (2012).
- [9] J. L. Birman, ‘‘Simplified method for zincblende, Wurtzite, and mixed crystal structures,’’ Phys. Rev., vol. 115, (1959).
- [10] S. Nicolas G.Yoet L. P. William, ‘‘Cálculos de primeros principios de las propiedades Structurales y electrónicas de los compuestos arsénicos XAs (X=In, Al, Sc)’’, Revista Tumbaga 6, 173-189. (2011).
- [11] S.T. Oyama, ‘‘The chemistry of transition metal carbides and nitrides,’’ in Blackie academic and professional, New York (1996).
- [12] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, Luminescence. 135, 243 (2013).
- [13] O. Stenzel, Kramers-Kronig Relations in Springer Series in Surface Sciences, Springer International Publishing (2016).
- [14] S. Rameshkumar, G. Jaiganesh, V. Jayalakshmi, Refractive index of AlAs and AlSb compounds: An ab-initio study, Department of Physics, SRM University, Ramapuram Campus, Chennai – 600089, India. (2015).
- [15] H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, S. Tanuma, first principles calculations of optical energy loss function for 30 compound and 5 elemental semiconductors. Japan (2021)
- [16] T. Peng, J. Piprek, ‘ ‘Refractive index of AlGalnN alloys’’ Electronics, letters 32, 24 (1996).
- [17] A. Tebboune, D. Rached, A. Benzair, N. Sekkal, A. H. Belbachir, Structural and electronic properties of ScSb, ScAs, ScP and ScN, Physica Status Solidi B, 243(12), 2788–2795 (2006).
- [18] N. Farrer and L. Bellaiche, Phys. Rev. B 66, 201203 (2002).
- [19] L. Boudaoud, Contribution à l’étude des Nanostructures, Thèse de Doctorat, Université Des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, (2010).
- [20] Berger. R, Acta Chem. Scand. A 31 (1977).

- [21] V. Nayak, U. P. Verma, Study of Structural and Electronic Properties of ScN and ScAs in Rocksalt and Zincblende Structure: A DFT Approach, School of Studies in Physics, Jiwaji University, Gwalior-474011. (2015).
- [22] S. K. Tripathy, Optical materials (2015).
- [23] A. Zunger, M.L. Cohen, Phys. Rev. B: Condens. Matter 20-1189 (1979).
- [24] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 5390 (1944).
- [25] W. M. Yim, E. J. Stofko, and R. T. Smith, J. Appl. Phys.43, 254 (1972).
- [26] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI semiconductors. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications (John Wiley and Sons Ltd, New York, 2009).
- [27] W. Lopez-perez, N. Simon, R. Gonzalez, J. A. Rodriguez, First-principles study of the structural, electronic, and thermodynamic properties of Sc_{1-x}Al_xAs alloys, Colombia, (2013)
- [28] A. Maachou, B. Amrani, and M. Driz, Physica B388, 384 (2007).
- [29] R. Ahmed, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M .Ahmed, and F. E-Aleem, Comput. Mater. Sci.39, 580 (2007).
- [30] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys.89, 5815 (2001).
- [31] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B 36, 3199 (1987).
- [32] N. Bioud, X-W. Sun, S. Daoud, T. Song, R. Khenata, S. Bin Omran, Optic, (2018).
- [33] S. Daoud, N. Bioud, L. Belagraa, N. Lebga, J. Nano- Electron. Phys., 5-04061 (2013).
- [34] T. Özer. Can. J. Phys., 98-357 (2020).

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce long travail, on a pu constater que les éléments chimiques étudiés, As, Sc et Al possèdent des propriétés physiques idéales pour pouvoir contribuer à la constitution d'un alliage semi-conducteur destiné vers des applications industrielles.

Concernant la simulation des propriétés physiques des composés binaires AlAs et ScAs, est faite par l'utilisation de l'approche pseudo-potentielle *ab initio* basée sur la DFT. Toutes les propriétés ont été calculées par les deux approches LDA et GGA dans les phases B1, B2, B3 et B4.

On a pu définir les modèles théoriques utilisés dans les calculs. Tels que la *DFT* (*Density Fonctionnel Theory*), les deux approches d'échange-corrélation *LDA* (*Local Density Approximation*) et *GGA* (*General Gradient General*). De plus on a défini les méthodes utilisées, *FP-LPW* (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) et *FP-LMTO* (*Full Potential Linearized Muffin Tin Orbitals*). Encore on a expliqué *Mindlab*, le logiciel utilisé pour les calculs des propriétés structurales et électroniques des matériaux choisis.

Des résultats prédisent que les alliages $Al_xSc_{1-x}As$ sont de bons candidats pour être utilisés dans la conception et la production de dispositifs électroniques et optoélectroniques dans l'avenir. En l'absence d'études expérimentales sur les alliages $Al_xSc_{1-x}As$, nous espérons que cette étude inspirera de futures recherches expérimentales sur ces alliages. D'après la simulation effectuée, on conclut qu'en faisant varier l'énergie totale, on a pu constater que la phase B3 se révèle plus stable que la phase B1, aux conditions ambiantes, pour l'alliage $Al_xSc_{1-x}As$ à ($x = 0,25$, $x = 0,50$, $x = 0,75$ et $1,00$) tandis que pour $x=0,00$ dans la phase B1 est plus stable en utilisant à la fois LDA et GGA.

Concernant les constantes de réseau, pour la structure B3, suivant la loi de *Vegard* avec un léger écart par rapport à une dépendance linéaire en concentration. L'écart est plus prononcé dans la structure B1.

De plus on a vu que la transition de phase se produit autour de $x < 0,25$. Dans le cas de $Al_xSc_{1-x}As$, la transition $B3 \rightarrow B1$ se produit à $x = 0,15$ pour LDA. Ainsi, on peut conclure qu'en dessous de cette valeur, il est préférable de fabriquer un système de matériau $AlAs/Al_xSc_{1-x}As$ car $AlAs$ et $Al_xSc_{1-x}As$ cristallisent tous deux dans la structure B3. Cependant, pour $x > 0,15$, il est préférable de fabriquer un système de matériau $ScAs/Al_xSc_{1-x}As$ car les

deux matériaux devraient cristalliser dans la structure B1 avec un décalage de réseau de seulement 0,037% pour le système $ScAs/Al_{0.50}Sc_{0.50}As$. De ce fait on remarque une variation linéaire et on peut signaler que notre alliage $Al_xSc_{1-x}As$ se cristallise dans la structure B1 pour les concentrations (x) inférieures à 0,15 et 0,25 par LDA et GGA. De plus le même alliage $Al_xSc_{1-x}As$ se cristallise dans la structure B3 pour les concentrations (x) supérieures à 0,15 et 0,25, par LDA et GGA. Car les tests de convergence ont montré que le composé ScAs et les ternaires $Al_xSc_{1-x}As$ associés convergent rapidement.

Les propriétés électroniques calculées montrent que les alliages $Al_xSc_{1-x}As$ ont une bande interdite directe ($\Gamma - \Gamma$) pour les concentrations $x = 0,25 ; 0,75 ; 1,00$ dans la structure B3 et une bande interdite directe (X-X) pour $x = 0,00$ dans la structure B1. À la concentration $x = 0,50$, l'alliage présente une bande interdite indirecte (Γ -X) en phase B3, suggérant la possibilité de leur utilisation dans les applications optoélectroniques à grande longueur d'onde.

La principale contribution au paramètre d'inclinaison dans B1 et B3 est due à l'effet d'échange de charges pour toutes les concentrations $x = 0,25 ; 0,50$ et $0,75$. Cette contribution est due aux différentes électronégativités des atomes As et Sc ou Al.

En effet, on remarque que la structure B3 des alliages $Al_xSc_{1-x}As$ confirme la stabilité mécanique aux conditions ambiantes.

On a pu déterminer le point de fusion T_m du composé (B1) ScAs et de l'alliage (B3) $Al_{0.5}Sc_{0.5}As$ n'a jamais été rapporté auparavant dans la littérature pour faire une comparaison.

On a pu trouver le point critique d'une transition optique de la transparence à l'absorbance du matériau dans un intervalle d'énergie de photon très petit, où le matériau semiconducteur $Al_xSc_{1-x}As$ sera un bon absorbant à la lumière et qui peut être destiné aux applications Optoélectroniques. Pour cela, il faut faire une étude précise sur l'épaisseur de la couche absorbante de l'alliage.

الملخص

في عملنا هذا، نقدم دراسة للخصائص الهيكلية والإلكترونية الضوئية والحرارية للمركبات الثنائية والثلاثية القائمة على الزرنيخ، باستخدام نهج FP-LMTO والموجات المستوية LAPW. المركبات المختارة هي AlAs و ScAs ومركبهما الثلاثي $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ بتركيزات الألومنيوم ($x=0; 0.25; 0.50; 0.75; 1$). تم إجراء هذا التحليل باستخدام حسابات أب ابتدائية تستند إلى نظرية الكثافة الوظيفية DFT في إطار تقريبي LDA و GGA. البنى التي تتبلور فيها موادنا هي: AlAs في بنية الزنكلند (B3)، و ScAs في بنية كلوريد الصوديوم (B1) و $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ في بنية (B1) عند التركيز ($x=0$) وفي طور (B3) عند ($x=0.25; 0.50; 0.75; 1$). نظهر نتائجنا حدوث انتقالات من البنية المستقرة إلى بنية آخرى أكثر استقراراً. في المركب الثنائي AlAs، تم إنتاج ثلاثة انتقالات من البنية (B3) إلى البنية (B4) (Wurtzite)، ومن (B3) إلى (B2) CsCl أو كلوريد السيزيوم) ومن (B3) إلى (B1) تحت ضغط يتراوح بين 3 و 8 جيجا باسكال. أما في المركب الثلاثي $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ تم الانتقال من البنية B3 إلى B1 عند التركيزات ($x=0.25; 0.50; 0.75; 1$) تحت ضغط يتراوح بين 7 و 25 جيجا باسكال محسوبة بواسطة LDA و GGA. مع انخفاض أو انضغاط كبير في الحجم بنسبة 0.6% في LDA و 0.7% في GGA. وبالتالي، يمكن القول إن بنية $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ مستقرة في البنية B1 عند التركيز $x < 0.15$ وفي البنية B3 عند التركيز $x > 0.15$. وبالإضافة إلى ذلك، فإن هذه المركب الثلاثي الجديد ذات الخصائص الضوئية المثالية موجه نحو التطبيقات الإلكترونية الضوئية المحتملة مثل الخلايا الكهروضوئية، من خلال احتوائها على معامل انكسار ذي جودة متميزة للضوء.

كلمات المفاتيح: DFT, FP-LMTO, FP-LAPW، المركب $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ ، الخصائص الهيكلية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الضوئية

Résumé

Dans notre projet, on présente une étude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermiques des composés binaires et ternaires à base d'Arsenic, en utilisant l'approche FP-LMTO et des ondes planes LAPW. Les composés choisis sont AlAs, ScAs et leur alliage ternaire $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ à des concentrations d'aluminium ($x=0; 0.25; 0.50; 0.75$ et 1). Cette analyse a été réalisée en utilisant un calcul *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle densité DFT sous les approximations LDA et GGA. Les structures où se cristallisent nos matériaux sont : (AlAs dans la phase (B3) *Zincblende*), (ScAs dans la phase (B1) *Rocksalt*) et $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ dans la phase (B1) à la concentration $x = 0$ et dans la phase (B3) à $x = 0.25; 0.50; 0.75$ et 1). Nos résultats montrent qu'il s'est produit des transitions de la phase stable vers une autre phase encore plus stable. Dans le composé binaire AlAs, trois transitions qui ont été produites de la phase B3 vers B4 (*Wurtzite*), B3 vers B2 (*CsCl* ou le *chlorure de césium*) et B3 vers B1 sous une pression entre 3 à 8 GPa. Dans le composé ternaire $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ la transition a été produite de la phase B3 vers B1 à des concentrations ($x= 0.25; 0.50; 0.75$ et 1), sous des pressions entre 7 et 25 GPa calculées par LDA et GGA. Avec une réduction ou une compression importante de volume de 0.6% par LDA et 0.7% par GGA. Par conséquent on peut dire que l'alliage $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ est stable dans la phase B1 à $x < 0.15$ et dans la phase B3 à $x > 0.15$. De plus, ce nouvel alliage ternaire aux propriétés optiques idéales, est orienté vers un potentiel d'application optoélectroniques néanmoins les cellules photovoltaïques, en contenant un indice de réfraction de qualité absorbant de la lumière.

Mots-clés : DFT, FP-LMTO, FP-LAPW, alliage $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques.

Abstract

In our project, we present a study of the structural, optoelectronic and thermal properties of Arsenic-based binary and ternary compounds, using the FP-LMTO and LAPW plane wave approaches. The selected compounds are AlAs, ScAs and their ternary alloy $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ at aluminium concentrations ($x=0; 0.25; 0.50; 0.75$ and 1). This analysis carried out using an *ab initio* calculation based on DFT density functional theory under the LDA and GGA approximations. The structures in which our materials crystallise are: (AlAs in the (B3) *Zincblende* phase), (ScAs in the (B1) *Rocksalt* phase) and ($\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ in the (B1) phase at concentration ($x = 0$) and in the (B3) phase at ($x = 0.25; 0.50; 0.75$ and 1). Our results show that transitions occurred from the stable phase to another, even more stable phase. In the binary compound AlAs, three transitions were produced from the B3 to B4 phase (Wurtzite), B3 to B2 (CsCl or cesium chloride) and B3 to B1 under a pressure of between 3 and 8 GPa. In the ternary compound $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ the transition was produced from the B3 phase to B1 at concentrations $x(= 0.25; 0.50; 0.75$ and $1)$, under pressures between 7 and 25 GPa calculated by LDA and GGA. With a significant volume reduction or compression of 0.6% by LDA and 0.7% by GGA. The $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$ alloy can therefore be said to be stable in the B1 phase at $x < 0.15$ and in the B3 phase at $x > 0.15$. In addition, this new ternary alloy with ideal optical properties is oriented towards potential optoelectronic applications such as photovoltaic cells, by containing a refractive index of light-absorbing quality.

Keywords: DFT, FP-LMTO, FP-LAPW, alloy $\text{Al}_{(x)}\text{Sc}_{(1-x)}\text{As}$, Structural properties, Electronic properties, Optical properties.