

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master

4/130.064



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présenté par :*  
**Chaoui Samah**

---

**Etude de premier principe des propriétés thermodynamiques des  
composés semiconducteurs AIP et AIAs**

---

**Sous la Direction de : Dr.F.Kalarasse**

**Juin 2018**

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes chers parents pour leur patience et leur amour .*

*A ma cher frère .*

*A mes sœurs .*

*A toute ma famille .*

*A mes amies et à toute qui je souhait beaucoup de bonheur et de réussite .*

# *Remerciement*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Monsieur F.Kalarasse, Docteur à l'université de Guelma, qui a supervisé ce travail dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ses critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribuées de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

## Résumé

Ce mémoire est conçu dans le but d'étudier les propriétés structurales et thermodynamiques des composés semiconducteurs AIP et AlAs. Ainsi, nous avons commencé par décrire les modèle thermodynamiques. Puis, nous avons introduit les concepts fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que la théorie perturbatrice de la fonctionnelle de la densité, ainsi que la méthode des pseudopotentiels.

Enfin on résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature.

Nos résultats, montrent que l'approximation GGA PBEsol est la meilleur pour la description des propriétés de l'état fondamental. A partir de l'énergie totale et les spectres des phonons, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques dans le modèle de Debye et dans l'approximation quasi-harmonique. Les résultats montrent la défaillance du modèle de Debye et le succès de l'approximation quasi-harmonique.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Phonons et propriétés thermodynamiques</b>	<b>3</b>
2.1	Dynamique du réseau . . . . .	3
2.1.1	Approximation harmonique . . . . .	3
2.1.2	Équation du mouvement et relation de dispersion . . . . .	4
2.2	Les modèles thermiques . . . . .	6
2.2.1	L'approximation quasi-harmonique . . . . .	7
2.2.2	Modèle de Debye-Slater . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Méthode de calcul</b>	<b>12</b>
3.1	La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	12
3.1.1	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn . . . . .	12
3.1.2	Le formalisme de Kohn-Sham . . . . .	13
3.1.3	L'approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	14
3.1.4	L'approximation du Gradient Généralisé(GGA) . . . . .	15
3.1.5	Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .	15
	La méthode self-consistante . . . . .	16
3.2	Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	16
3.3	La méthode des pseudopotentiel . . . . .	17
3.3.1	Les fonctions de base . . . . .	17
3.3.2	Le formalisme mathématique . . . . .	18
3.3.3	Les pseudopotentiels ultra-lisses . . . . .	19
	Le formalisme . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Résultats et discussions</b>	<b>21</b>
4.1	Introduction . . . . .	21
4.2	Détail de calcul . . . . .	21
4.2.1	Tests de convergence . . . . .	22
4.3	Propriétés structurales . . . . .	23

---

4.4	Propriétés vibrationnelles . . . . .	27
4.5	Propriétés thermodynamiques . . . . .	32
4.5.1	Volume et module de compressibilité . . . . .	32
4.5.2	Chaleur spécifique . . . . .	33
4.5.3	Le paramètre de Grüneisen . . . . .	34
4.5.4	Dilatation thermique . . . . .	35
4.6	Conclusion . . . . .	43
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	44

## LISTE DES TABLEAUX

4.1	Energie de coupure en Ry. . . . .	23
4.2	Paramètres structurales de l'état fondamental. . . . .	24
4.3	Les fréquences des phonons aux points de haute symétrie $\Gamma$ et $X$ en ( $\text{cm}^{-1}$ ). . . . .	27

## TABLE DES FIGURES

2.1	Potentiel harmonique. . . . .	4
4.1	Tests de convergence pour le composé AIP. . . . .	22
4.2	Tests de convergence pour le composé AlAs. . . . .	23
4.3	L'équation d'état du composé AIP. . . . .	25
4.4	L'équation d'état du composé AlAs. . . . .	26
4.5	Relation de dispersion et densité d'états des phonons du composé AIP en utilisant l'approximation LDA. . . . .	28
4.6	Relation de dispersion et densité d'états des phonons du composé AIP en utilisant l'approximation GGA (PBEsol). . . . .	29
4.7	Relation de dispersion et densité d'états des phonons du composé AlAs en utilisant l'approximation LDA. . . . .	30
4.8	Relation de dispersion et densité d'états des phonons du composé AlAs en utilisant l'approximation GGA (PBEsol). . . . .	31
4.9	Variation du volume en fonction de $T$ pour AIP. . . . .	33
4.10	Variation du volume en fonction de $T$ pour AlAs. . . . .	34
4.11	Variation du module de compressibilité en fonction de $T$ pour AIP. . . . .	35
4.12	Variation du module de compressibilité en fonction de $T$ pour AlAs. . . . .	36
4.13	Variation de la chaleur spécifique à volume constant $C_v$ en fonction de $T$ pour AIP. . . . .	37
4.14	Variation de chaleur spécifique à volume constant $C_v$ en fonction de $T$ pour AlAs. . . . .	38
4.15	Variation du paramètre de Grüneisen $\gamma$ en fonction de $T$ pour AIP. . . . .	39
4.16	Variation du paramètre de Grüneisen $\gamma$ en fonction de $T$ pour AlAs. . . . .	40
4.17	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction de $T$ pour AIP. . . . .	41
4.18	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction de $T$ pour AlAs. . . . .	42

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

Les composés semiconducteurs ont d'importantes applications technologiques, en particulier dans la fabrication de dispositifs électroniques et électro-optiques. Les propriétés thermiques des cristaux à liaison tétraédrique tels que AlP, AlAs et AISb sont un sujet intéressant expérimentalement et théoriquement [1, 2].

Le calcul des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phase par des méthodes de premier principe est un outil très utile dans un certain nombre de domaines [3]. L'un des principaux avantages du calcul des propriétés d'un cristal en fonction de la pression et de température est la facilité avec laquelle des conditions extrêmes, inaccessibles par des moyens expérimentaux, peuvent être modélisés. En effet, les effets de pression peuvent être expliqués simplement par la compression de la géométrie cristalline à des petits volumes. Pour l'inclusion des effets de la température, il y a essentiellement deux façons classiques : simulations de dynamique moléculaire, et l'approximation quasi-harmonique (AQH).

Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des composés semiconducteurs AlP et AlAs avec une méthode de premier principe. Les méthodes de premier principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont très précises et indépendantes des sources expérimentales, donc complètement prédictives [4, 5].

L'application de la DFT consiste à remplacer l'équation de Schrödinger par un système

---

d'équation nommées "les équations de Kohn–Sham" [5]. Ces derniers sont des équation à une particule baignant dans un potentiel effectif. Ce dernier contient un terme dépendant d'une fonctionnelle dite d'échange et corrélation. La forme exacte de cette fonctionnelle est inconnue. Donc, il faut faire des approximations. Dans ce travail on a utilisé trois formes pour représenter l'énergie d'échange et corrélation à savoir ; L'approximation de la densité locale (LDA) [6–8] ; et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Pour cette dernière, nous avons utilisé deux approches, celui de J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof (PBE) [9] et celui de J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, et K. Burke [10] connu sous le nom PBE pour les solides (PBEsol).

Il existe plusieurs méthode pour résoudre les équations de Kohn–Sham, dans ce travail on à utilisé la méthode des pseudopotentiels [11].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend deux parties : La première partie est consacrée aux fondements théoriques, elle est composée de deux chapitres. Le premier est destiné au propriétés thermodynamiques des solides. Et le deuxième au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la théorie perturbatrice de la fonctionnelle de la densité. Ainsi que la méthode des pseudopotentiel. La deuxième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature. Enfin, une conclusion générale est donnée.

## CHAPITRE 2

# PHONONS ET PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

## 2.1 Dynamique du réseau

### 2.1.1 Approximation harmonique

Dans un solide le noyau peut osciller (vibrer) autour de sa position d'équilibre. Donc les nœuds du réseau sont des positions moyennes plutôt que des positions instantanées [12,13]. Les positions instantanées sont notées :

$$\vec{R}_n = \vec{R}_n^0 + \vec{u}_n \quad (2.1)$$

où  $\vec{R}_k^0$  est la position d'équilibre de l'atome  $n$  et  $u_n$  est son déplacement instantané par rapport à la position d'équilibre.

Les positions d'équilibre des noyaux,  $\vec{R}_n^0$   $n = 1, \dots, N$ , sont celles qui minimisent l'énergie  $E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ . pour des petits déplacements on peut effectuer un développement en série de la forme :

$$E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E(\vec{R}_n^0) + \sum_{\alpha, n=1}^{3, N} \frac{\partial E}{\partial u_{\alpha, n}} \Big|_0 u_{\alpha, n} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, n=1}^{3, N} \sum_{\beta, n'=1}^{3, N} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha, n} \partial u_{\beta, n'}} \Big|_0 u_{\alpha, n} u_{\beta, n'} + \dots \quad (2.2)$$

où les sommes sur les indices  $n, n'$  portent sur les différents atomes de la maille et celles sur les indices  $\alpha, \beta$  portent sur les trois directions de l'espace ( $x, y$  et  $z$ ).

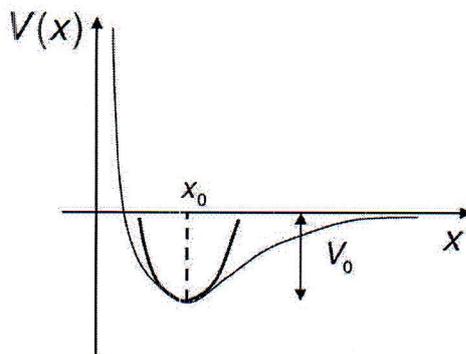


FIG. 2.1 – Potentiel harmonique.

Le premier terme correspond à l'énergie lorsque les noyaux sont à leurs positions d'équilibre. C'est une constante qu'on peut la prendre comme l'origine d'énergie (c'est à dire  $E(\vec{R}_n^0) = 0$ ).

Le second terme est nul (condition d'équilibre).

Le troisième terme est dit Harmonique et si on se limite à un développement au second ordre l'approximation est appelée Harmonique. Dans ce cas on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 E_{har}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, n=1}^{3, N} \sum_{\beta, n'=1}^{3, N} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha, n} \partial u_{\beta, n'}} \right|_0 u_{\alpha, n} u_{\beta, n'} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, n=1}^{3, N} \sum_{\beta, n'=1}^{3, N} C_{\alpha, \beta}(n, n') u_{\alpha, n} u_{\beta, n'}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Les coefficients  $C_{\alpha, \beta}(n, n')$  sont les constantes de forces inter-atomiques (IFC).

### 2.1.2 Équation du mouvement et relation de dispersion

Dans le cadre de la mécanique classique le mouvement des noyaux est régi par l'équation de Newton.

Dans ce cas, le mouvement de l'atome  $n$  dans la direction  $\alpha$  est donné par

$$M_n \frac{d^2 u_{\alpha, n}}{dt^2} = F_{\alpha, n} \tag{2.4}$$

où  $F_{\alpha,n}$  est la composante  $\alpha$  de la force résultante sur l'atome  $n$

$$\begin{aligned} F_{\alpha,n} &= -\frac{\partial E}{\partial u_{\alpha,n}} \\ &= -\sum_{\beta,n'=1}^{3,N} C_{\alpha,\beta}(n,n')u_{\beta,n'} \end{aligned} \quad (2.5)$$

et l'équation du mouvement s'écrit alors :

$$M_n \frac{d^2 u_{\alpha,n}}{dt^2} = -\sum_{\beta,n'=1}^{3,N} C_{\alpha,\beta}(n,n')u_{\beta,n'} \quad (2.6)$$

On cherche un comportement oscillatoire; comme pour l'oscillateur harmonique. On cherche donc les solutions sous la forme :

$$u_{\alpha,n}(t) = \frac{u_{\alpha,n}}{\sqrt{M_n}} e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

on substituons (2.7) dans (2.6) nous obtenons :

$$\begin{aligned} -\omega^2 \sqrt{M_n} u_{\alpha,n} e^{i\omega t} &= -\sum_{\beta,n'=1}^{3,N} C_{\alpha,\beta}(n,n') \frac{u_{\beta,n'}}{\sqrt{M_{n'}}} e^{i\omega t} \\ &\Rightarrow \sum_{\beta,n'=1}^{3,N} [D_{\alpha,\beta}(n,n') - \omega^2 \delta_{nn'} \delta_{\alpha\beta}] u_{\beta,n'} e^{i\omega t} = 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

avec

$$D_{\alpha,\beta}(n,n') = \frac{1}{\sqrt{M_n M_{n'}}} C_{\alpha,\beta}(n,n') \quad (2.9)$$

$D$  est la matrice dynamique.

L'équation (2.8) est un système linéaire homogène dans les inconnus  $\{u_{\beta,n'}\}$ . Les solutions (mode propres) existent quand :

$$\det[D - \omega^2 I] = 0 \quad (2.10)$$

où  $I$  est la matrice unité.

En pratique, pour le calcul des vibrations on procède comme suite :

1. Calcul de la matrice dynamique  $D_{\alpha,\beta}(n,n') = \frac{1}{\sqrt{M_n M_{n'}}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha,n} \partial u_{\beta,n'}}$ .
2. Diagonalisation de  $D$  pour obtenir les fréquences propres  $\omega_l^2$  et les vecteurs propres  $U_{lm}$ , ( $l, m = 1, \dots, 3N$ ).

## 2.2 Les modèles thermiques

La fonction qui contrôle la géométrie et la stabilité de phase d'un solide sous une pression et une température données est l'énergie libre de Gibbs [3],

$$G^*(x.V; p, T) = E_{sta}(x, V) + pV + F_{Vib}^*(x.V; T) + F_{el}^*(x.V; T) \quad (2.11)$$

Où  $E_{sta}$  est l'énergie statique et  $F_{Vib}^*$  est l'énergie libre de Helmholtz.

La structure cristalline est entièrement déterminée par le volume  $V$ , et un certain nombre de coordonnées, y compris les positions atomiques et les paramètres de maille, ce que nous appelons collectivement  $x$ .

Pour représenter les degrés de liberté additionnels dans le solide, plusieurs termes sont utilisés :

$F_{el}^*$  : est l'énergie libre électronique, magnétique, défauts etc...

A une température et une pression données ( $p, T$ ), la géométrie de l'équilibre est obtenue en minimisant  $G^*$  par rapport aux autres variables :

$$G(p, T) = \min_{x, V} G^*(x.V; p, T) \quad (2.12)$$

Ce qui donne les coordonnées d'équilibre interne,  $x(p, T)$ , et le volume,  $V(p, T)$ , ainsi que la fonction d'équilibre de Gibbs  $G(p, T)$ . Pour surmonter la difficulté de calculer  $G^*$  pour toute la surface d'énergie potentielle, une approche classique limite les variables internes à ceux résultant d'une minimisation de l'énergie statique à n'importe quel volume suivant :  $x_{opt}(v)$  À partir de

$$E_{sta}(V) = \min_{x, V} E_{sta}(x.V) \quad (2.13)$$

Qui transforme :

$$G^*(V; p, T) = E_{sta}(x_{opt}, V) + pV + F_{Vib}^*(x_{opt}, V; T) + \dots \quad (2.14)$$

La minimisation de l'équation ci-dessus par rapport au volume conduit à la condition d'équilibre mécanique :

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -p_{sta} + p - p_{th} \quad (2.15)$$

Où  $p_{sta} = -dE_{sta}/dv$  est la pression statique,  $p_{th} = -dF_{Vib}^*/dv$  est la pression thermique et  $p$  est la pression externe appliquée.

### 2.2.1 L'approximation quasi-harmonique

Dans le modèle harmonique, les vibrations d'un cristal sont traitées en tant que gaz de  $3nN$  phonons sans interaction avec des fréquences,  $\omega_i$ , indépendantes de volume, où  $n$  est le nombre d'atomes par maille élémentaire et  $N$  le nombre de cellules composant l'échantillon. L'absence totale d'anharmonicité dans ce modèle conduit à un comportement non physique, par exemple ce modèle conduit à une conductivité thermique infinie et un coefficient de dilatation thermique nul.

La façon la plus simple pour tenir en compte des effets anharmoniques est de considérer l'approximation harmonique à n'importe quelle géométrie cristalline donnée ce qui conduit à l'approximation quasi-harmonique.

Dans l'AQH, l'énergie libre de Helmholtz est donnée par la relation suivante :

$$F_{Vib}^*(x.V.T) = \sum_{j=1}^{3nN} \frac{\omega_j}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\omega_j/k_B T}) \quad (2.16)$$

$$F_{Vib}^*(x.V.T) = E_{sta}(x, V) + F_{Vib}^*(x.V.T) \quad (2.17)$$

Où la fréquence de vibration  $\omega_j$  dépend de la géométrie du cristal ( $x.V$ ). Le solide considéré est périodique de  $n$  atomes par maille élémentaire, soit un total de  $N$  cellules. Il est d'usage de mesurer de vastes quantités thermodynamiques par maille  $\frac{F_{vib}^*}{N}$  (dans l'équation ci-dessus). Aussi, il n'est pas possible de calculer les fréquences de vibration d'un grand nombre de cellules d'un cristal fini. De cela, la première zone de Brillouin est utilisée, et il est supposé que chaque point de l'espace réciproque représente un certain volume. Cela revient normaliser les fréquences

$$3n = \sum_j \omega'_j \quad (2.18)$$

Et

$$\frac{F_{vib}^*}{N} = \sum_i \left[ \frac{\omega'_i}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\omega'_i/k_B T}) \right] \quad (2.19)$$

Où  $j$  l'indice de fréquence calculées.

Dans ce qui suit, nous allons abandonner les primes des fréquences de vibration et nous supposons que les quantités importantes sont calculées par cellule primitive.

La Sommations sur les fréquences comme dans l'équation. (2.16) peut être calculée par intégration à l'aide de la densité d'état de phonon (ph DOS) :

$$g(w) = \frac{dG}{dw} ; G(w) = \int_0^w \sum_{j=1}^{3nN} \delta(w-w_j) dw \quad (2.20)$$

$$F_{Vib}^* = \int_0^\infty \left[ \frac{w_j}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-w_j/k_B T}) \right] g(w) dw \quad (2.21)$$

La condition de normalisation (2.18) se transforme en :

$$3n = \int_0^\infty g(w) dw \quad (3.12) \quad (2.22)$$

Dans un calcul typique, l'utilisateur saisit une grille de volume ainsi que l'énergie  $E(V)$  statique résultante de la minimisation des coordonnées  $x$  interne. En plus, que ce soit les fréquences ou la densité d'états de phonon dans chaque volume sont également fournis. Pour la température choisie, trois quantités sont calculées sur la grille de volume d'entrée : l'énergie statique, l'énergie libre de Helmholtz et l'entropie. L'ajustement de  $F^*$  par l'équation d'état est utilisé pour déterminer le volume d'équilibre,  $V(p, T)$ . La pression thermique peut également être calculée comme suit :

$$p_{th} = \frac{\partial F_{vib}^*}{\partial V} = \sum_j \left[ \frac{w_j \gamma_j}{2V} + \frac{w_j \gamma_j / V}{e^{-w_j/k_B T} - 1} \right] \quad (2.23)$$

où  $\gamma = -\partial \ln w_j / \partial \ln V$  sont les modes de Grüneisen.

Une fois que le volume d'équilibre est connu, un certain nombre de propriétés thermodynamiques sont directement dérivées de  $F^*$  (2.17). À savoir, l'entropie d'équilibre ( $S$ ), l'énergie libre de Helmholtz ( $F$ ), l'énergie libre de Gibbs ( $G$ ), l'énergie interne ( $U$ ), la capacité calorifique à volume constant ( $C_V$ ) et le module de compression isothermes ( $B_T$ ) :

$$F = F^*(V(p, T), T), \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} S &= S(V(p, T), T) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ &= \sum_j \left[ -k_B T \ln(1 - e^{-w_j/k_B T}) + \frac{w_j}{T} \frac{1}{e^{w_j/k_B T} - 1} \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$U = U(V(p, T), T) = F + TS = E_{sta} + \sum_j \frac{w_j}{2} + \sum_j \frac{w_j}{e^{w_j/k_B T} - 1} \quad (2.26)$$

$$G = U + PV - TS \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} C_V(V(p, T), T) &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \sum_j C_{V,j} = \sum_j k_B \left( \frac{w_j}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-w_j/k_B T}}{(e^{-w_j/k_B T} - 1)} \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$B_T = -V \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_T = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \quad (2.29)$$

Un deuxième ensemble des propriétés dépendentes du rapport thermodynamique Grüneisen :

$$\gamma_{th} = \frac{\alpha B_T V}{C_V} \quad (2.30)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique volumétrique. Dans l'approximation quasi-harmonique, il peut être calculé à l'aide :

$$\gamma_{gha} = \frac{\sum_j \gamma_j C_{V,j}}{C_V} \quad (2.31)$$

Cependant, il est préférable d'éviter le calcul des modes de gammas. Dans ce cas, nous utilisons la relation thermodynamique :

$$\alpha B_T = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.32)$$

Ainsi nous pouvons utiliser la dérivé de volume de  $-TS$  par rapport à volume pour calculer

$$\gamma_{th} = -\frac{V}{C_V T} \left( \frac{\partial (-TS)}{\partial V} \right)_T \quad (2.33)$$

Une fois que le rapport Grüneisen est connu, le coefficient de dilatation thermique, la capacité calorifique  $C_p$  et le module de compressibilité adiabatique ( $B_S$ ) sont obtenus comme suit :

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma_{th} C_V}{V B_T} \quad (2.34)$$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_V (1 + \gamma_{th} \alpha T) \quad (2.35)$$

$$B_S = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = B_T (1 + \gamma_{th} \alpha T) \quad (2.36)$$

### 2.2.2 Modèle de Debye-Slater

Même avec ses limites intrinsèques, l'AQH a récemment obtenu beaucoup de succès dans la prédiction des équations d'état et des propriétés thermodynamique des matériaux. Toutefois, le calcul des spectres complets de vibration d'un cristal sur une grille de volumes est encore une tâche complexe et coûteuse.

Un modèle simple des vibrations de cristal proposée par P. Debye en 1912. Le modèle décrit correctement les limites à basse et haute température de la capacité calorifique à volume constant. La base de modèle est l'observation qu'à basse température, seuls les modes de basse fréquence contribuent à la capacité calorifique (grande longueur d'onde).

La densité des états des phonons estimés par le modèle de Debye est construite en traitant tous les phonons comme des ondes stationnaires dans un solide non structurées, est donnée par la relation suivant :

$$g_D(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (2.37)$$

Où  $\omega_D$  est la fréquence de Debye, liée directement à la température de Debye par :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{K_B} = \frac{1}{K_B} \left( \frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} v_0 \quad (2.38)$$

Dans le modèle de Debye,  $\theta_D$  est une fonction du volume, et le rapport de Grüneisen est :

$$\gamma_D = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (2.39)$$

l'insertion de  $g_D$  dans les formules de l'approximation quasiharmonique donne :

$$F = E_{sta} + \frac{9}{8} nK_B\theta_D + 3nK_B T \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - nK_B T D(\theta_D/T) \quad (2.40)$$

$$S = -3nK_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4nK_B D(\theta_D/T) \quad (2.41)$$

$$U = E_{sta} + \frac{9}{8} nK_B\theta_D + 3nK_B T D(\theta_D/T) \quad (2.42)$$

$$C_V = 12nK_B D(\theta_D/T) - \frac{9nK_B\theta_D/T}{e^{-\theta_D/T} - 1} \quad (2.43)$$

$$P_{th} = \frac{\gamma_D}{V} \left[ \frac{9}{8} nK_B\theta_D + 3nK_B T D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] = \frac{\gamma_D U_{vib}}{V} \quad (2.44)$$

Où  $D$  est l'intégrale de Debye :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (2.45)$$

Et  $U_{vib} = U - E_{sta}$  est l'énergie libre de vibration. Par ailleurs, l'Eq (2.44) est connue comme l'équation d'état de Mie-Grüneisen.

Il ya un certain nombre de façons pour calculer la fonction  $\theta_D(V)$ . Idéalement, on pourrait l'obtenir à partir des vitesses moyenne  $v_0(V)$ , qui à son tour peut être calculé à partir des vitesses transversales et longitudinales en utilisant :

$$\frac{3}{v_0^3} = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \left( \frac{2}{v_t^3(\Omega)} + \frac{1}{v_l^3(\Omega)} \right) \quad (2.46)$$

Une approximation raisonnable de  $\theta_D(V)$  a été proposé par Slater [28], dont la température de Debye est calculée en supposant un solide isotrope et  $B_S \approx B_{sta}$

$$\theta_D = \frac{1}{K_B} (6\pi^2 n V^{1/2})^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{sta}}{M}} \quad (2.47)$$

Où  $M$  est la masse moléculaire par maille élémentaire, et  $B_{sta}$  et  $\sigma$  sont le module de compressibilité statique et le coefficient de Poisson à la géométrie d'équilibre. La fonction  $f(\sigma)$  est défini par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left( \frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (2.48)$$

## CHAPITRE 3

# MÉTHODE DE CALCUL

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires, les noyaux lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [11] :

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

$H$  est l'hamiltonien exact d'un cristal. Cette équation décrit l'état stationnaire de toutes les particules en interaction, constituant un cristal. La résolution d'une telle équation dans sa forme générale ne peut être menée à terme sans l'introduction d'un certain nombre d'approximations.

### 3.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Cette théorie a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham [4, 5]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps et fournit une base théorique principale pour le calcul des propriétés des atomes, molécules et solides.

#### 3.1.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure

électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et qui s'énoncent comme suit :

**Théorème 1 :** *L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $v_{ext}(r)$  donné.*

**Théorème 2 :** *La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.*

D'après le premier théorème, la densité de l'état fondamental fixe le potentiel et donc l'Hamiltonien du système à une constante près. En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger donne alors accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamental et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes. Ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental.

D'après le deuxième théorème, la minimisation de la fonctionnelle d'énergie ainsi définie est équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger.

### 3.1.2 Le formalisme de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [5] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité d'état fondamental d'un système de particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme :

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr \quad (3.2)$$

par l'expression suivante :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V(s) \quad (3.3)$$

où  $T_s[\rho]$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction.

$V(s)$  le potentiel dans lequel les électrons se déplacent.

La densité électronique  $\rho(r)$  est strictement égale à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe  $V(s)$  est défini comme :

$$V(s) = V + U + (T - T_s) \quad (3.4)$$

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_s(\vec{r})\right] = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{\rho_s(\vec{r})\rho_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}\rho_s(\vec{r}) \quad (3.6)$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique.

### 3.1.3 L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour trouver une forme pour la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(r)]$ , Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA), qui traite un système non homogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}dr^3 \quad (3.7)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation. Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électron :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (3.8)$$

$\varepsilon_x[\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(r)]$  l'énergie de corrélation. Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr^3 \quad (3.9)$$

### 3.1.4 L'approximation du Gradient Généralisé(GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient [9, 10] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (3.10)$$

### 3.1.5 Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

L'ansatz de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham, peut être transformée en une simple résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule, d'après Kohn et Sham [11] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.11)$$

Où

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (3.12)$$

Avec :  $E$  : La valeur propre d'un seul électron dans l'état  $i$ .

$\psi_i$  : La fonction propre d'un seul électron dans l'état  $i$ .

$V(r)$  : Le potentiel de coulomb.

$V_H(r)$  : Le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (3.13)$$

$V_{xc}(r)$  Le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique. Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons, les équations de Kohn-Sham deviennent :

$$H\psi_i = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m} + V_{eff}(r)\right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.14)$$

Toutes les méthodes de résolutions ont pour but la simplification des calculs relatifs à l'énergie totale. Ainsi, les méthodes itératives simplifient la solution des équations de Kohn-Sham et calculent directement l'énergie de l'état fondamental qui correspond aussi au minimum de l'énergie totale. Ces approches minimisent directement l'énergie totale en utilisant des algorithmes qui diagonalisent la matrice Hamiltonien par itérations successives. Les orbitales des Kohn-Sham peuvent être écrite sous la forme :

$$\varphi_i = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (3.15)$$

les  $\phi_\alpha(r)$  se sont les fonctions de bases et  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de développement.

### La méthode self-consistente

L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice Hamiltonien par des itérations successives. La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie totale est variationnelle, la densité de la charge de la  $(i + 1)$ ième itération à la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{int}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (3.16)$$

où  $\alpha$  est le paramètre de mixage.

## 3.2 Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité

Quand une perturbation externe (le déplacement d'un atome, l'application d'une contrainte ou l'application d'un champ électrique externe)  $\lambda$ , le potentiel d'auto cohérent est modifié en conséquence [14, 15] :

$$V_{SCF} \longrightarrow V_{SCF} + \lambda V_{SCF}^{(1)} \quad (3.17)$$

Avec  $\lambda$  est le paramètre de perturbation, et l'exposant indique le premier ordre dans la variation des quantités d'état fondamental. De la théorie standard des perturbations au

premier ordre, les variations linéaires d'une fonction d'onde  $\psi_i^{(1)}$  et de la densité de charge  $\rho^{(1)}$  peuvent être obtenus à partir de la résolution auto-cohérente de l'ensemble d'équations suivant :

$$[H_{KS} + \alpha P_v - \varepsilon_i] P_c \psi_i^{(1)} = -P_c V_{SCF}^{(1)} \psi_i \quad (3.18)$$

$$\rho^{(1)}(r) = 2 \operatorname{Re} \sum_{i \in \text{occ}} |\psi_i^{(*)} \rangle (r) \langle \psi_i^{(1)} \rangle (r) \quad (3.19)$$

$$V_{SCF}^{(1)}(r) = V_{bar}(r) + \int \frac{\rho^{(1)}(r')}{|r - r'|} dr' + \rho^{(1)}(r) \frac{dV_{xc}}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho_0} \quad (3.20)$$

Ici  $\alpha$  est un paramètre choisi de telle manière que l'opérateur gauche n'est pas singulier,  $P_v$  et  $P_c$  sont les projecteurs des états remplis (valence) et de conduction (vide) respectivement :

$$P_v = \sum_{i \in \text{occ}} |\psi_i \rangle \langle \psi_i| \quad (3.21)$$

$$P_c = 1 - P_v \quad (3.22)$$

Les équations de la DFPT ressemblent beaucoup à l'ensemble des équations de Kohn-Sham sauf que la première équation dans l'ensemble n'est pas une équation aux valeurs propres, mais exige la résolution d'un problème linéaire.

### 3.3 La méthode des pseudopotentiel

#### 3.3.1 Les fonctions de base

Pour effectuer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour développer les fonctions d'onde et une forme du potentiel cristallin. Parmi les choix disponibles de fonctions de base, on note essentiellement les bases de types ondes planes.

La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'onde à l'aide de séries de *Fourier* :

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3.23)$$

Théoriquement le nombre d'onde plane est infini. Mais en pratique, on introduit une énergie de coupure  $E_{cut}$  qui impose un nombre limite d'ondes. Concrètement on introduit une énergie de coupure et pour un vecteur d'onde  $\vec{k}$  donné, seuls les vecteurs du réseau réciproque  $\vec{G}$  qui vérifient :

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq \frac{m_e E_{cut}}{\hbar^2} \quad (3.24)$$

sont retenus pour le développement.

### 3.3.2 Le formalisme mathématique

La fonction d'onde est donnée par la somme d'onde planes et des états atomiques occupés du coeur  $\varphi_c$  [16-19].

$$\phi_{OPW}(k + G) = \phi_{PW}(K + G) - \sum_{\alpha, c} \langle \varphi_C | (K + G) \rangle \varphi_c \quad (3.25)$$

où  $\phi_{PW}$  est une onde plane,  $\phi_{OPW}$  l'onde plane augmentée correspondante, la somme est sur tout les états du coeur et des atomes, ainsi l'atome d'indice  $\varphi_C$  a été supprimé.

Un pseudopotentiel peut être construit de la façon suivante :

Considérons  $H$  comme étant l'Hamiltonien d'origine avec les fonctions d'onde du coeur et de valence  $\varphi_c$  et  $\varphi_v$ .

$$H\varphi_C = \varepsilon\varphi_C \quad (3.26)$$

$$H\varphi_v = \varepsilon\varphi_v \quad (3.27)$$

Soit

$$\varphi_v^{PS} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc}\varphi_c \quad (3.28)$$

les pseudo-états, avec :

$$a_{vc}\varphi_c = \langle \varphi_C | \varphi_v^{PS} \rangle \quad (3.29)$$

Appliquons  $H$ , nous obtenons

$$H|\varphi_v^{PS}\rangle = \varepsilon|\varphi_v^{PS}\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc}(\varepsilon_C - \varepsilon_V)|\varphi_C\rangle \quad (3.30)$$

Avec  $\epsilon_C$  et  $\epsilon_V$  sont respectivement les valeurs propres de coeur et de valence. La nouvelle forme du potentiel :

$$V^R = \sum_{\alpha c} (\epsilon_C - \epsilon_V) |\varphi_C\rangle \langle \varphi_C| \quad (3.31)$$

où  $V^R$  diffère du terme d'un potentiel normal du fait qu'il dépend de l'énergie  $\epsilon_v$ . L'addition de  $V^R$  au potentiel original  $V$ , contenu dans l'Hamiltonien, produit le pseudopotentiel de Phillips-Klienman  $V^{PK}$ . A l'extérieur de la région du coeur,  $V^{PK}$  devient égal à  $V$  puisque les fonctions d'onde du coeur disparaissent. Ainsi, il y a quelques valeurs de rayons  $r_c$  autour d'un atome pour lesquels la contribution de ce même atome à  $V^R$  est négligeable. Le pseudopotentiel est généralement plus faible que le potentiel d'origine, donnant une convergence satisfaisante du développement en ondes planes des pseudofonctions d'ondes.

### 3.3.3 Les pseudopotentiels ultra-lisses

En 1990 Vanderbilt a proposé un nouveau concept de la norme conservée [20]. Dans cette nouvelle approche, les pseudofonctions d'onde sont supposées d'être égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons à l'extérieur de  $r_c$ , elles sont les plus lisses possible. A fin de réaliser ceci, la contrainte de la conservation de la norme est supprimée.

#### Le formalisme

Dans l'approche de Vanderbilt, l'énergie totale est donnée par :

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (3.32)$$

où  $T$  est l'opérateur d'énergie cinétique,  $V^L$  la composante locale du pseudopotentiel,  $V^{NL}$  la composante non locale du pseudopotentiel de Vanderbilt, et les  $\varphi_j$  les pseudofonctions d'ondes. La forme séparable non locale complète pour  $V^{NL}$ , est :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{mn}^{(0)} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (3.33)$$

où, pour la simplicité, seulement un atome est considéré. Le pseudopotentiel est caractérisé par les fonctions  $\beta_m$ , les coefficient  $D_{mn}^{(0)}$  et la composante locale  $V^L(r)$ . La partie angulaire des  $\beta_m$  est représentée par des harmoniques sphériques. Les fonctions radiales

du temps (typiquement 1 ou 2 utilisées pour chaque lm) disparaissent en dehors du coeur  $r_c$ . On a :

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\varphi_j^* \varphi_j(r) + \sum_{nm} Q_{nm}(r) \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle] \quad (3.34)$$

où les  $Q_{nm}(r)$  sont les fonctions locales déterminées durant la génération du pseudopotentiel. Appliquons le principe variationnel aux trois équations précédentes, l'équation séculaire est :

$$H|\varphi_j \rangle = \epsilon_j S|\varphi_j \rangle \quad (3.35)$$

Avec

$$H = T + V_H(r) + V_{xc}(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{mn} |\beta_n \rangle \langle \beta_m| \quad (3.36)$$

Et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n \rangle \langle \beta_m| \quad (3.37)$$

où 1 indique l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3(r) Q_{nm}(r) \quad (3.38)$$

est l'intégrale prise sur toute la sphère définie par  $r_c$ . Les  $D_{nm}$  sont les  $D_{nm}^0$  avec un terme d'écran :

$$D_{nm} = D_{nm}^0 + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (3.39)$$

où V indique le potentiel local, donné par le pseudopotentiel local plus les potentiels d'échange et de corrélation et celui de Hartree.

## 4.1 Introduction

Les semi-conducteurs AIP AIs étudiés dans ce chapitre cristallisent dans la structure zinc-blende. La structure zinc-blende peut être représentée par deux réseaux cubique à faces centrées (cfc).

Le réseau réciproque de la structure zinc-blende est un réseau cubique centré (cc).

Au cours de ce chapitre, nous avons effectué un calcul de premier principe (ab-initio) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des pseudopotentiels, afin d'étudier les propriétés structurales. Nous avons utilisé la DFPT pour étudier les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques.

## 4.2 Détail de calcul

Les calculs sont faits en utilisant le code QUANTUM ESPRESSO [21, 22] qui permet l'utilisation des pseudopotentiels à norme conservé (NC) et les pseudopotentiels ultra-lisse (ultrasoft en anglais (US)). Dans ce travail nous avons utilisé des pseudopotentiels NC et US. Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé trois fonctionnelles : pour l'approximation LDA nous avons utilisé la formule de Perdew et Zunger [6] et pour l'approximation GGA nous avons utilisé la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [9] et PBE pour les solides (PBEsol) [10].

### 4.2.1 Tests de convergence

Pour chaque type de pseudopotentiel nous avons utilisé les trois fonctionnelles pour calculer l'énergie totale en fonction du nombre de points  $k$  utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin [23], et en fonction de l'énergie de coupure  $encut$  qui controle le nombre d'ondes planes utilisée pour développer la fonction d'onde.

Les figures (Fig. 4.1, Fig. 4.2) montrent qu'une maille de  $8 \times 8 \times 8$  qui correspond à 29 points assure une bonne convergence. L'énergie de coupure varie de 30 Ry à 70 Ry. Dans le reste des calculs nous avons utilisé les paramètres cités dans le tableau .

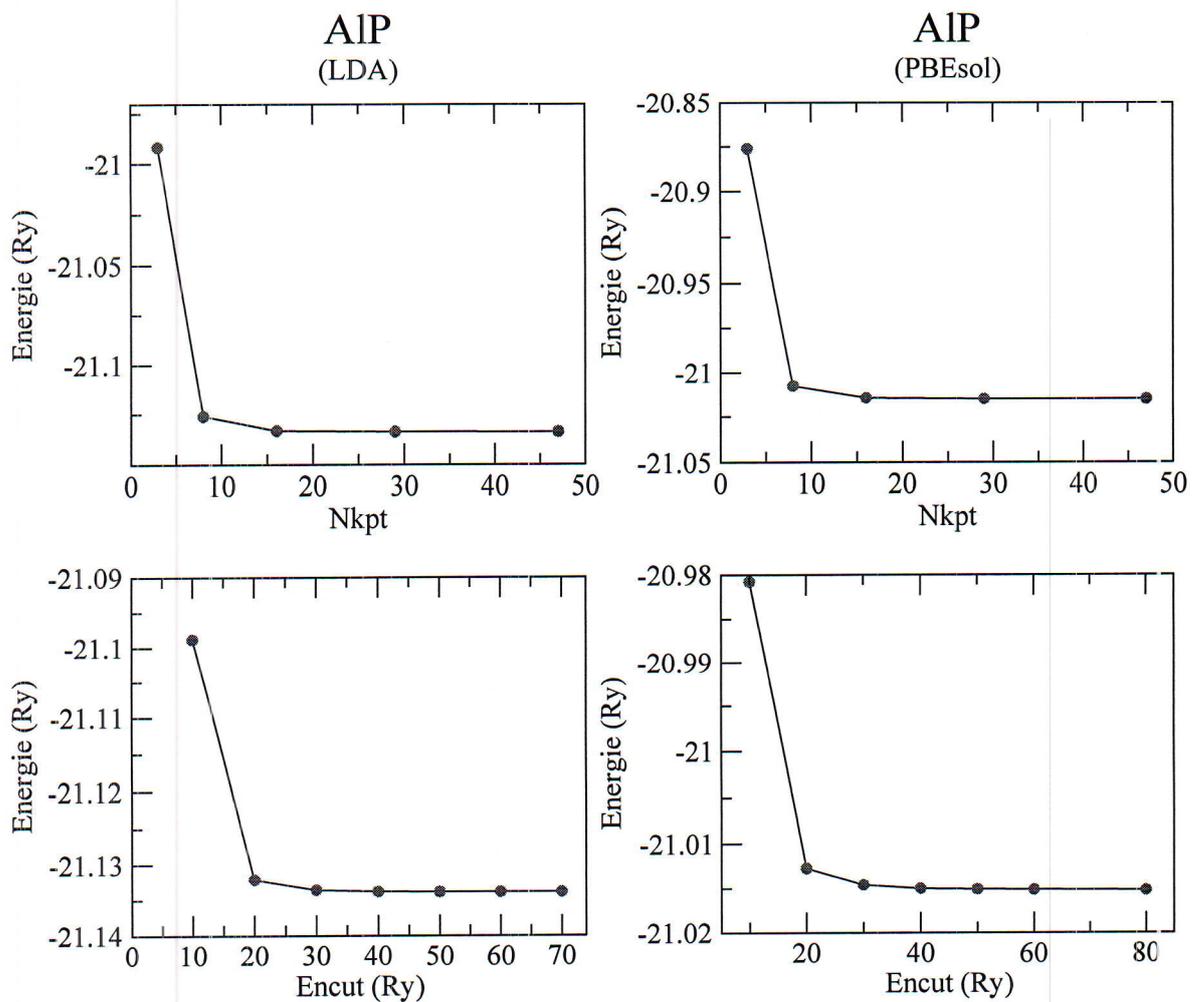


FIG. 4.1 – Tests de convergence pour le composé AIP.

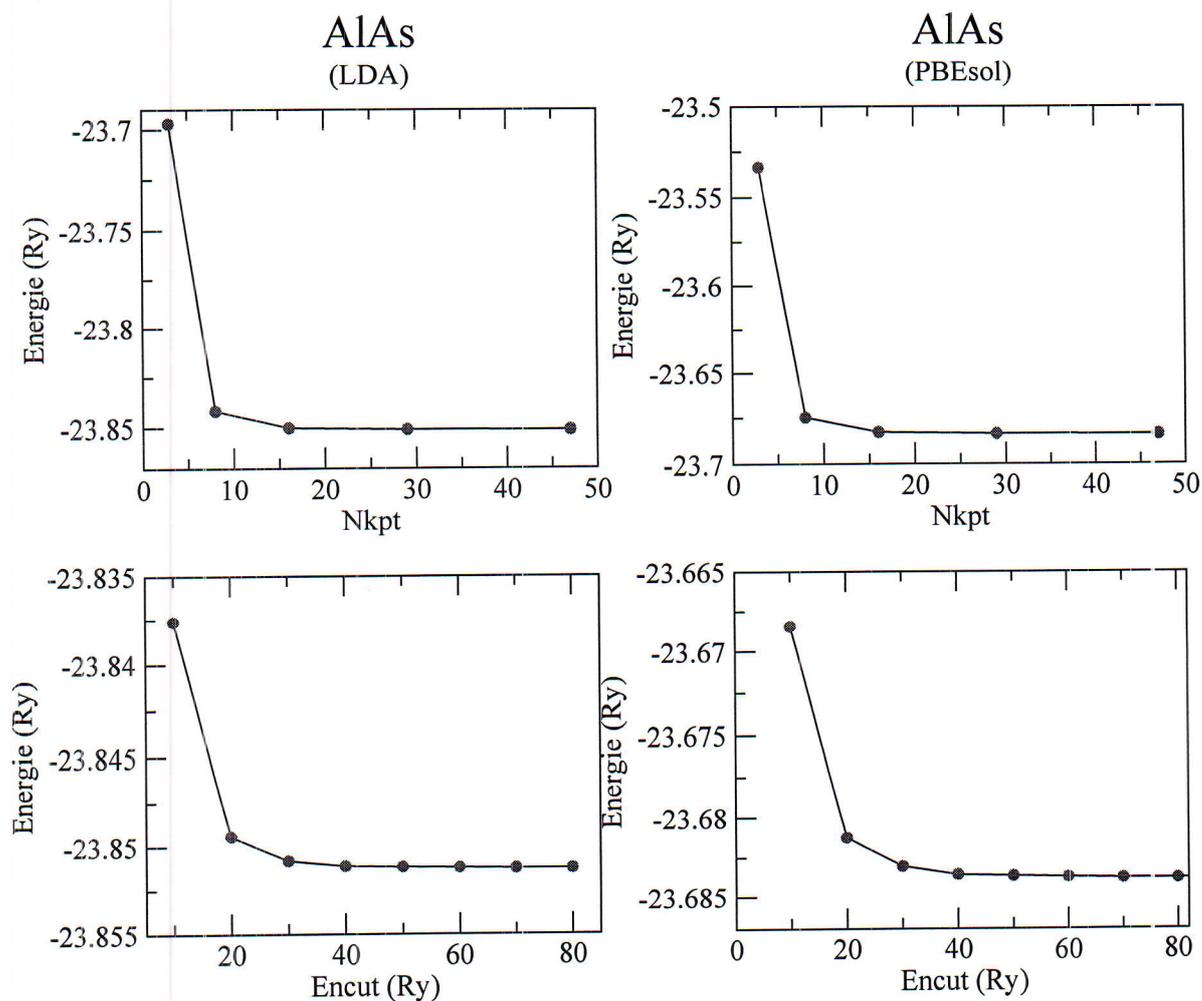


FIG. 4.2 – Tests de convergence pour le composé AlAs.

TAB. 4.1 – Energie de coupure en Ry.

	LDA (NC)	LDA (US)	PBE (NC)	PBE (US)	PBEsol (NC)	PBEsol (US)
AIP	30	40	30	50	40	70
AlAs	35	40	33	40	40	50

### 4.3 Propriétés structurales

Afin de trouver les propriétés structurales des composés AIP et AlAs, on calcule l'énergie totale  $E_{tot}$  pour différentes valeurs du volume au voisinage de sa valeur expérimentale et on ajuste la courbe de l'énergie totale en fonction de volume  $V$  à l'équation d'état de

Murnaghan [24] donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \left(\frac{BV}{B'}\right) \left[ \left(\frac{V_0/V}{B'-1}\right)^{B'} + 1 \right]$$

où  $E_0$  est l'énergie de l'état fondamental ;  $B$  le module de compressibilité

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2},$$

$B'$  la dérivée de  $B$  par rapport à la pression

$$B' = \frac{dB}{dp},$$

$V_0$  le volume à l'équilibre.

Les équations d'états  $E(V)$  et  $p(V)$  sont illustrés sur les figures et les paramètres du réseau ainsi que les modules de compressibilité sont listés dans le tableau (4.2). D'après ces résultats on constate que les meilleurs résultats sont obtenus avec les pseudopotentiels ultra lisses (US). En plus, la comparaison avec les résultats expérimentaux montre que LDA sous estime le paramètre du réseau et surestime le module de compressibilité, tandis que la GGA (PBE) fait l'inverse. Cependant, la GGA (PBEsol) donne des résultats très proches aux résultats expérimentaux pour les deux grandeurs. Donc dans ce qui suit on va utiliser les deux approximation LDA et GGA (PBEsol) avec des pseudopotentiels ultra lisses seulement.

TAB. 4.2 – Paramètres structurales de l'état fondamental.

	LDA (NC)	LDA (US)	PBE (NC)	PBE (US)	PBEsol (NC)	PBEsol (US)	Expt.
<b>AIP</b>							
a (Å)	5.408	5.411	5.502	5.497	5.501	5.461	5.4635
$\Delta a/a$ %	1.01	0.96	0.7	0.62	0.69	0.04	
B (GPa)	88.6	84.1	81.1	83.2	82.0	87.7	
$B'$	4.16	15.0	3.95	4.11	3.99	4.00	
<b>AIAs</b>							
a (Å)	5.63	5.626	5.749	5.723	5.748	5.67	5.661
$\Delta a/a$ %	0.49	0.61	1.55	1.09	1.53	0.15	
B (GPa)	71.1	76.7	64.9	68.8	65.9	74.1	74.0
$\Delta B/B$ %	3.91	3.64	12.29	7.02	23.1	0.13	
$B'$	3.66	3.92	3.91	3.85	3.80	3.82	5.0

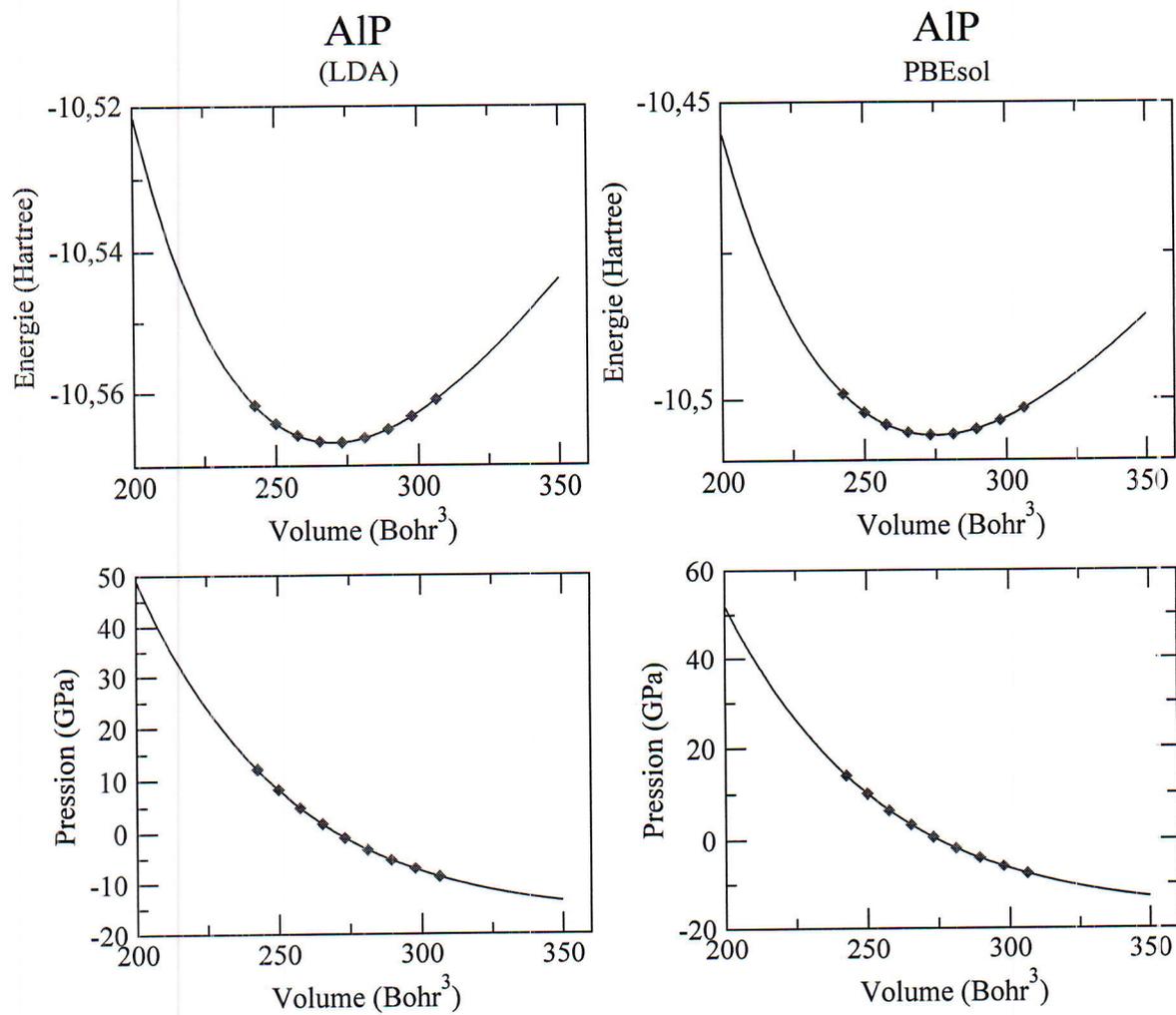


FIG. 4.3 – L'équation d'état du composé AIP.

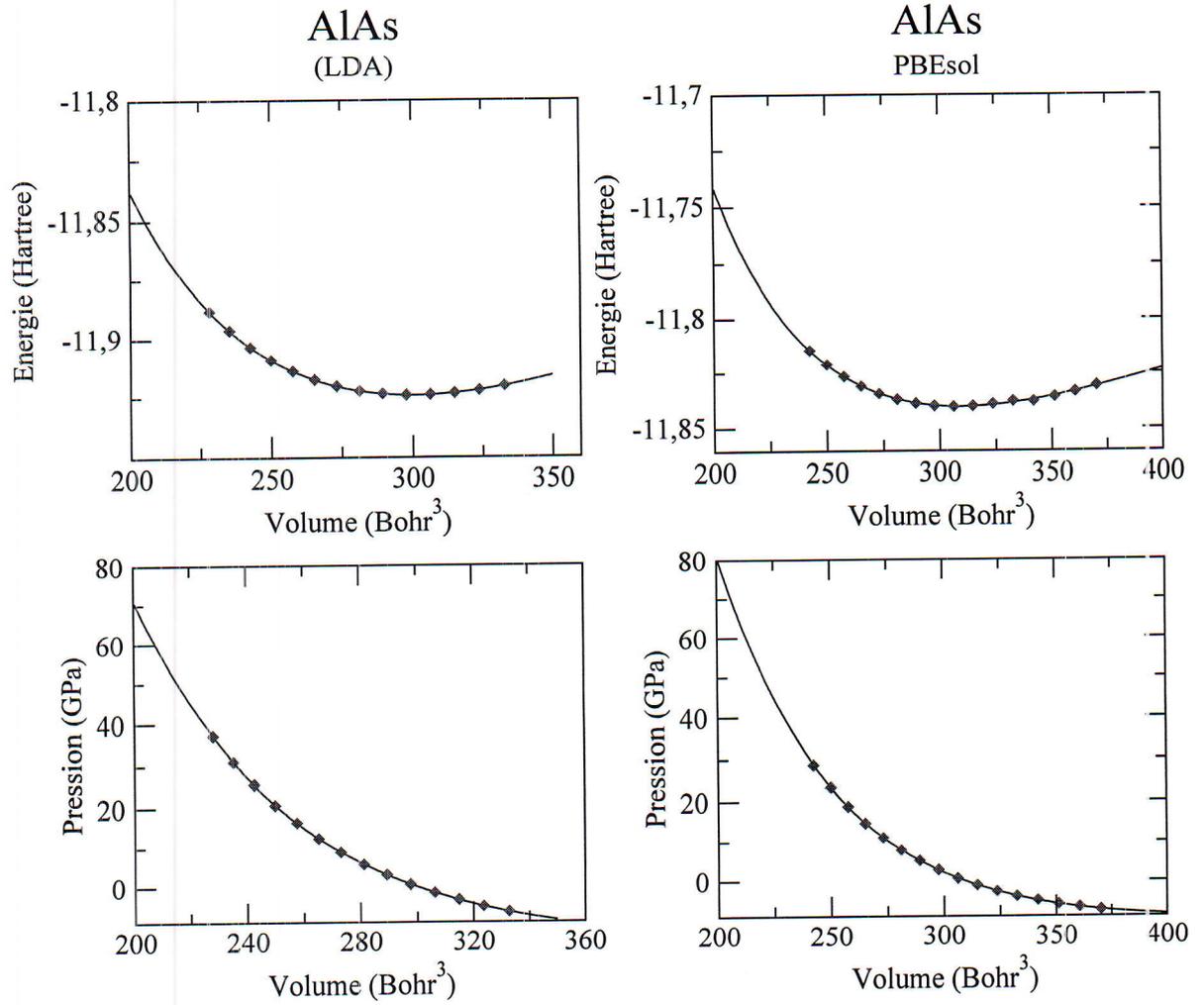


FIG. 4.4 – L'équation d'état du composé AlAs.

## 4.4 Propriétés vibrationnelles

Pour obtenir la relation de dispersion on a calculé les fréquences des phonons sur une maille de  $4 \times 4 \times 4$  q-point dans la zone de Brillouin en utilisant la DFPT. Et à partir des données obtenus on peut calculer les fréquences pour n'importe quel point. Les fréquences de phonons calculées aux points  $\Gamma$  et  $X$  des deux composés sont listées dans le tableau (Tab.4.3) et sont comparées avec les valeurs expérimentales. Nos résultats sont raisonnablement en accord avec les valeurs expérimentales.

TAB. 4.3 – Les fréquences des phonons aux points de haute symétrie  $\Gamma$  et  $X$  en ( $\text{cm}^{-1}$ ).

	$\Gamma_{TO}$	$\Gamma_{LO}$	$X_{TO_1}$	$X_{LO_1}$	$X_{TO_2}$	$X_{LO_2}$
AIP						
LDA	446.92	499.14	27.74	47.63	445.96	498.20
PBEsol	436.74	489.70	27.44	46.76	435.75	488.78
Expt.	439.4–442.5	501.0–504.5				
AlAs						
LDA	342.28		20.20	32.26	342.07	343.74
PBEsol	355.95	390.30	19.08	32.76	354.96	390.27
Expt.	404	361	109		335	403

Les figures (Fig.4.5–Fig.4.8) illustrent les spectres des phonons ainsi que les densités d'états pour les deux composés en utilisant les deux approximations (LDA et GGA).

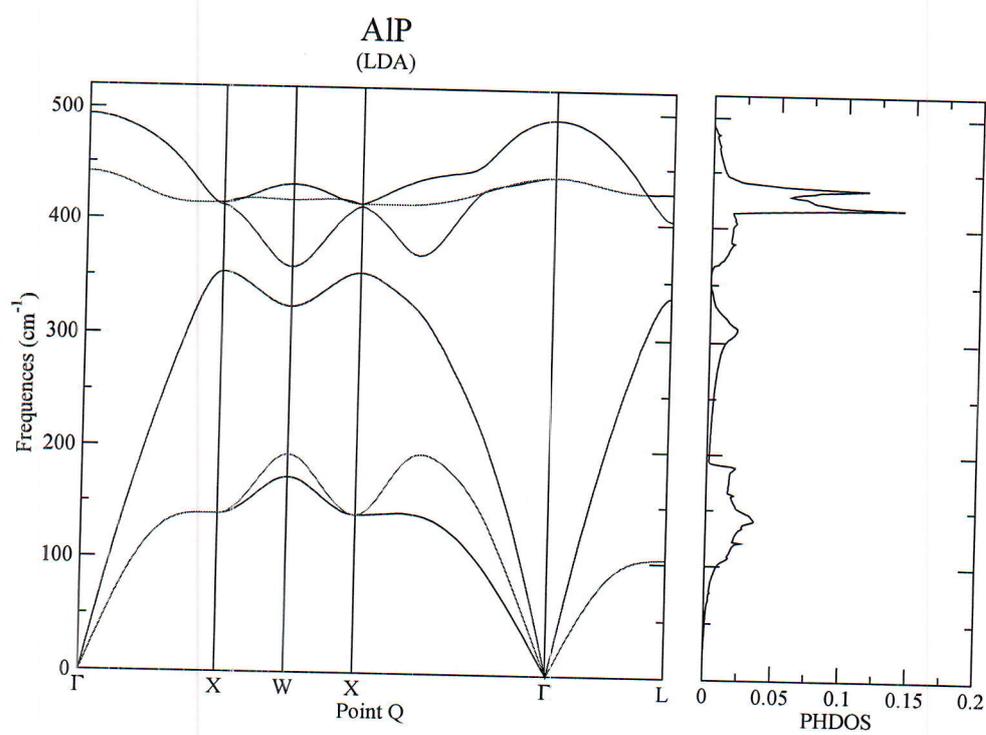


FIG. 4.5 – Relation de dispersion et densité d'états des phonons du composé AIP en utilisant l'approximation LDA.

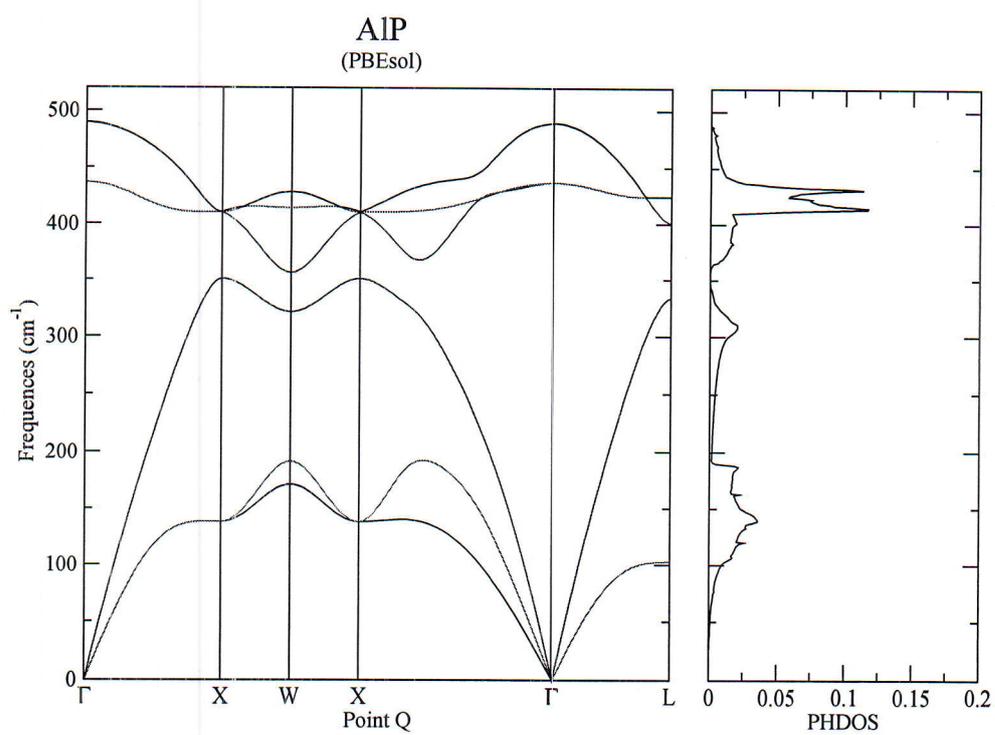


FIG. 4.6 – Relation de dispersion et densité d'états des phonons du composé AIP en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

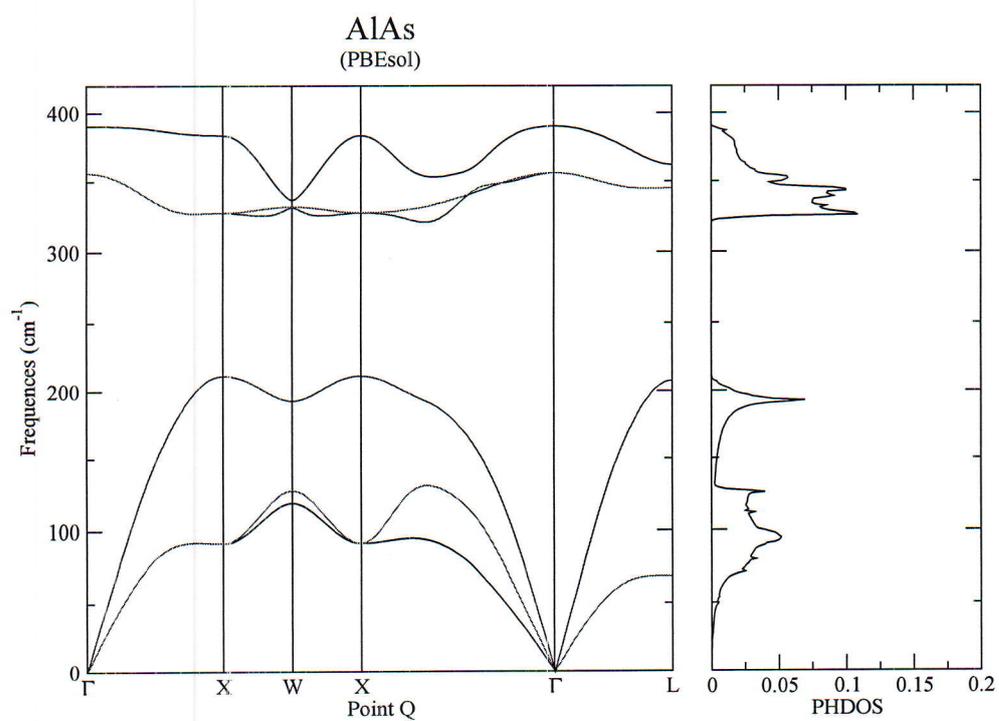


FIG. 4.8 – Relation de dispersion et densité d'états des phonons du composé AlAs en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

## 4.5 Propriétés thermodynamiques

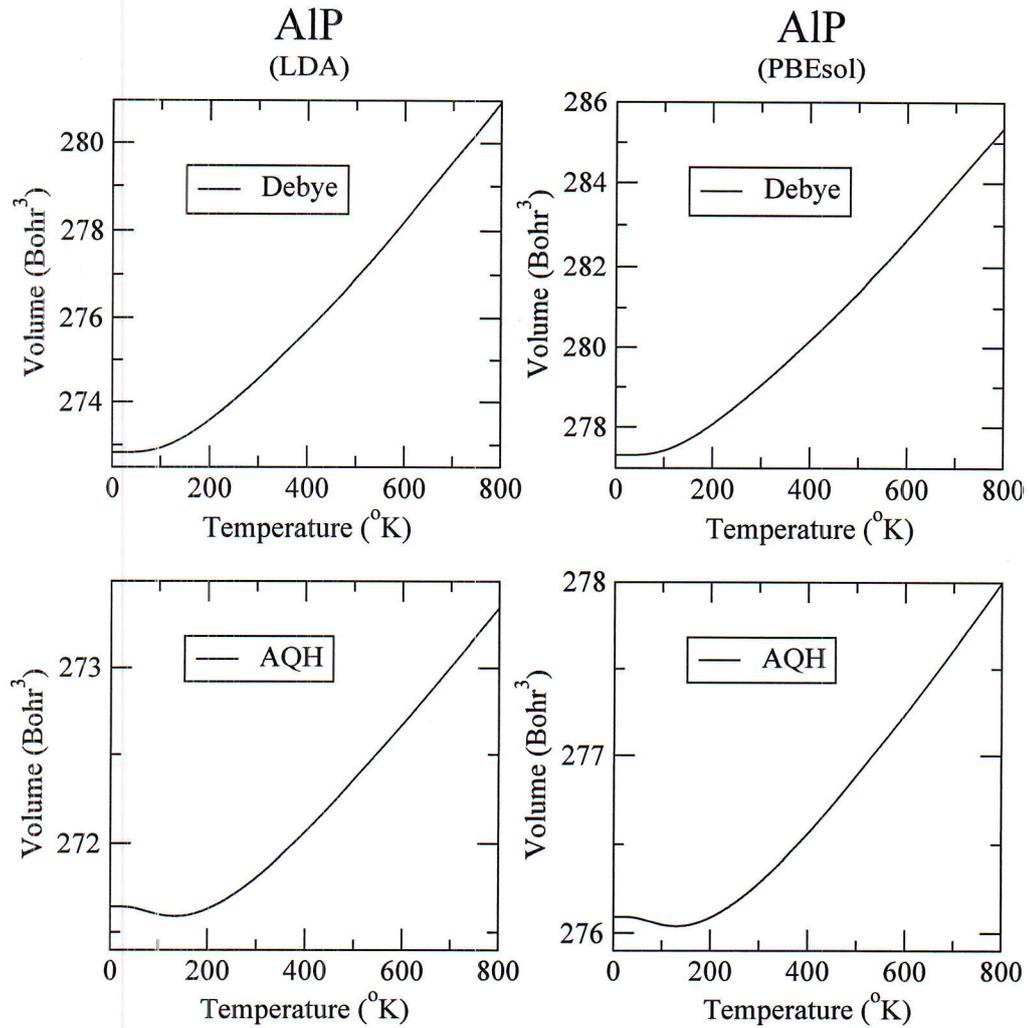
Dans cette partie nous étudions les propriétés thermodynamique des composés AlP et AlAs due aux vibration des atomes utilisant le modèle de Debye et l'approximation quasi-harmonique mis en œuvre dans le code Gibbs2. Pour le modèle de Debye les données utilisés pour l'équation d'état suffit pour calculer les propriétés thermodynamiques. Pour l'approximation quasi-harmonique il faut calculer la densité d'états pour chaque valeur du volume.

Nos résultats montrent que les courbes obtenues en utilisant les deux fonctionnelles d'échange et corrélation (LDA et GGA) présentent le même comportement (allure) pour chaque grandeur considérés dans ce travail avec de petites différences dans les valeurs. Tandis que les résultats obtenus par les deux modèles thermodynamiques sont qualitativement et quantitativement différentes.

### 4.5.1 Volume et module de compressibilité

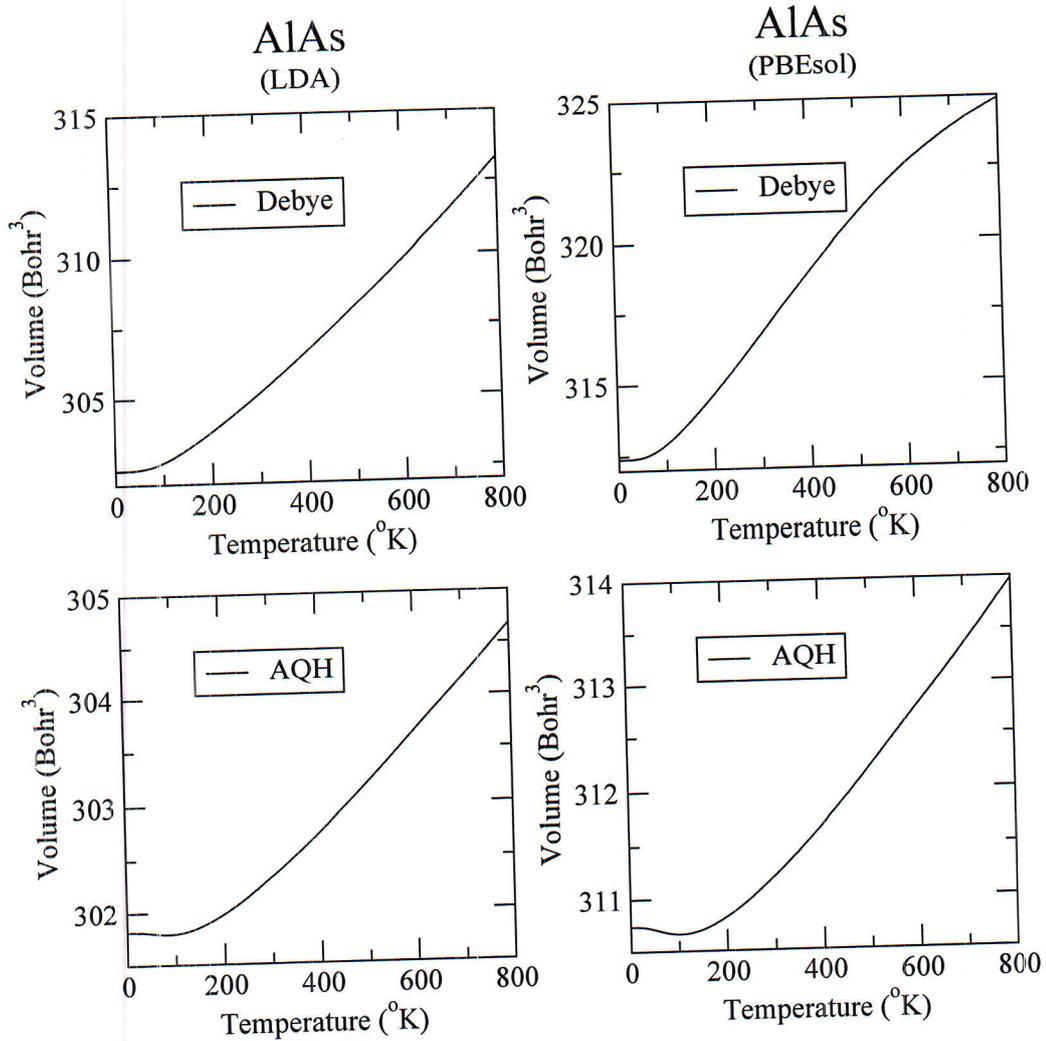
Les figures (Fig. 4.11 et Fig. 4.12) montrent la variation du volume en fonction de  $T$ . Ces figures montrent que dans les deux modèles le volume augment linéairement pour  $T > 200 K$ . Cependant, à basse température le comportement est différent. Le modèle de Debye indique une augmentation du volume. Mais, l'approximation AQH indique une diminution du volume puis une augmentation. La diminution du volume pour certain valeurs de température est en bon accord avec les données expérimentales.

Les figures montrent la variation du module de compressibilité en fonction de la température pour AlAs et AlP. A partir de ces figures on note que le module de compressibilité décroît quasi-linéairement avec l'accroissement de la température ( $T > 200K$ ). Cette décroissance s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés.

FIG. 4.9 – Variation du volume en fonction de  $T$  pour AIP.

#### 4.5.2 Chaleur spécifique

La variation de la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  pour les deux composés AIA et AIP en fonction de la température est schématisé sur les figures (Fig. 4.13 et Fig. 4.14). On peut constater qu'à basse température,  $C_v$  augmente fortement avec la température. Par contre pour les température élevées, elle converge lentement vers la limite de Dulong et Petit [13].

FIG. 4.10 – Variation du volume en fonction de  $T$  pour AlAs.

### 4.5.3 Le paramètre de Grüneisen

Dans les figures (Fig. 4.15 et Fig. 4.16), nous présentons la variation du paramètre de Grüneisen  $\gamma$  pour les deux composés AlAs et AlP en fonction de la température. On remarque que dans l'approximation quasi-harmonique la valeur du paramètre de Grüneisen croît rapidement avec la température est elle négative quand la température tend vers zéro. À température élevée  $\gamma$  augmente en fonction de la température. Dans le modèle de Debye elle prend des valeurs positives avec un accroissement plus lent par rapport à l'approximation AQH.

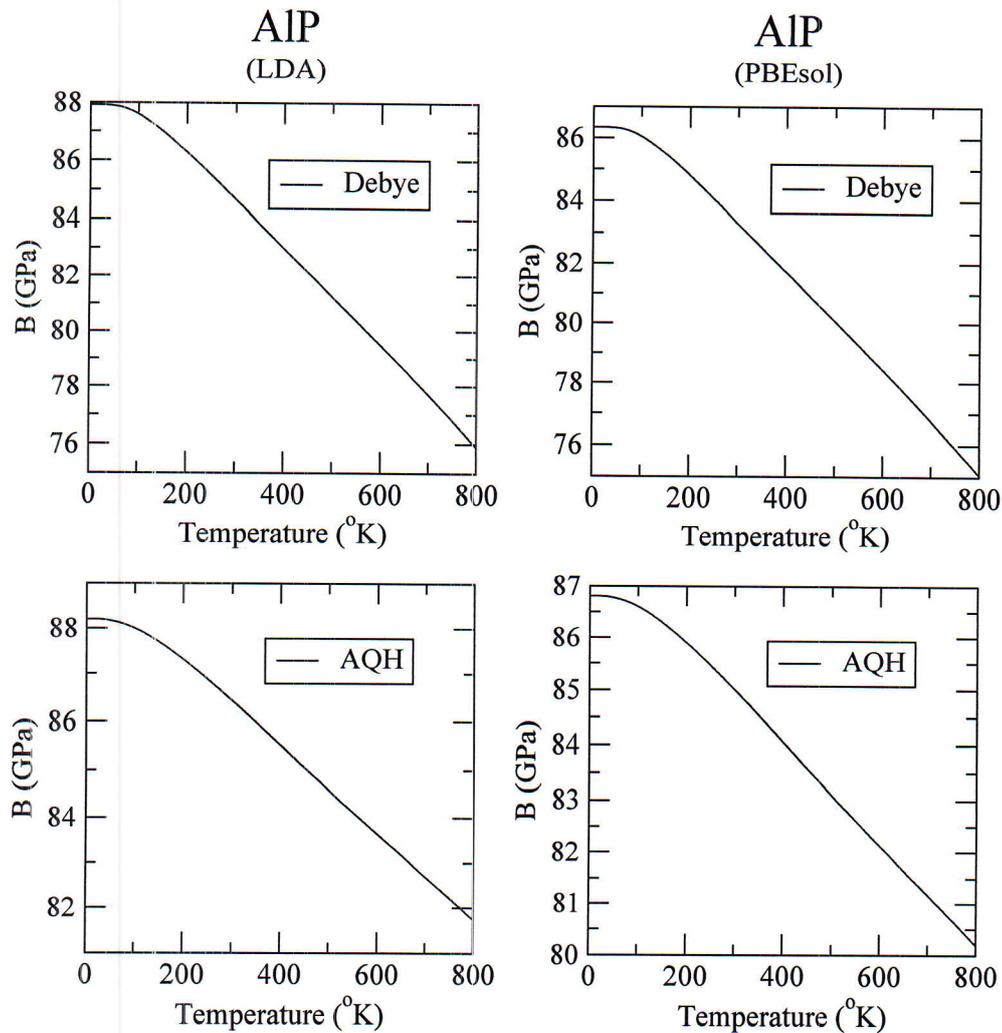
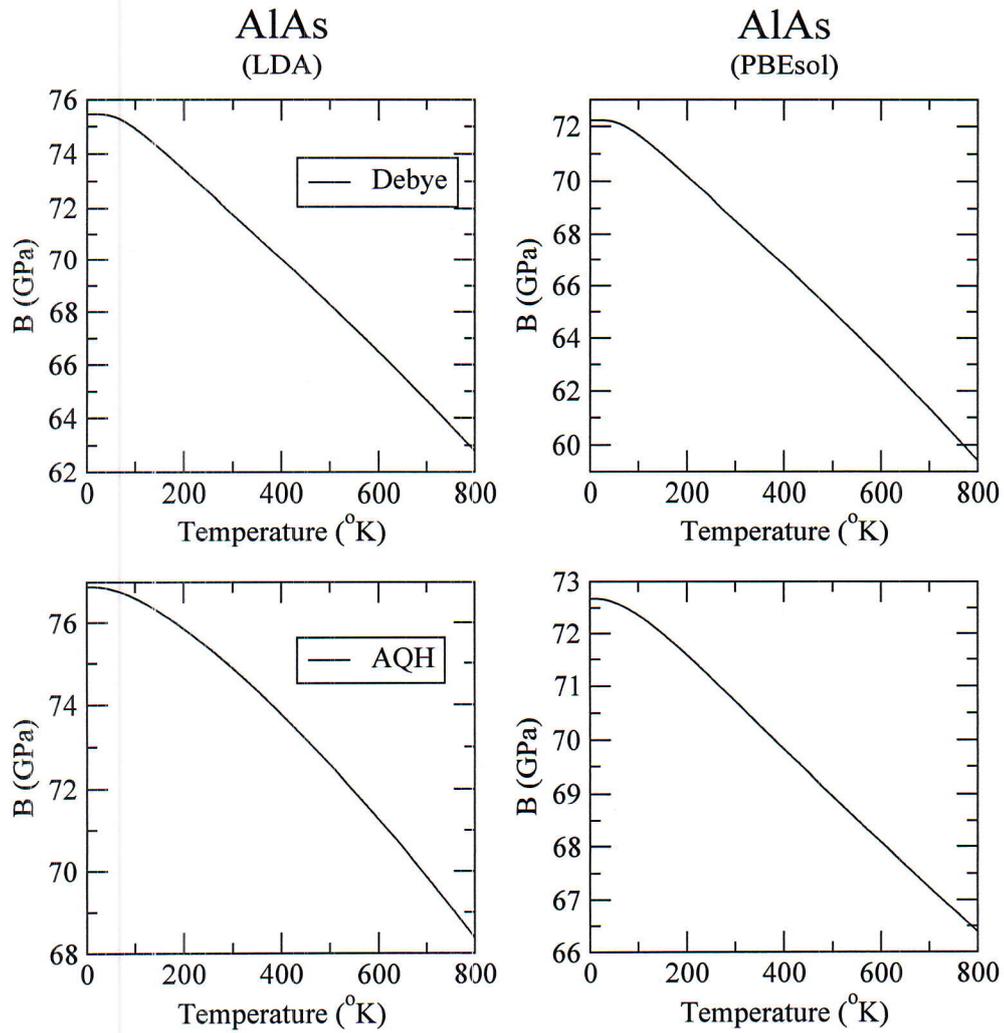


FIG. 4.11 – Variation du module de compressibilité en fonction de  $T$  pour AIP.

#### 4.5.4 Dilatation thermique

Les (Fig. 4.15 et Fig. 4.16) représentent la variation du coefficient de dilatation thermique volumique  $\alpha$  en fonction de la température pour les composés AlAs et AIP. Il est clair que le coefficient de dilatation thermique varie de même manière que le paramètre de Grüneisen. Pour l'approximation AQH la dilatation n'apparaît qu'au de la température de  $T > 100$  K. Les valeurs négatives de  $\alpha$  sont en bon accord avec les données expérimentales.

FIG. 4.12 – Variation du module de compressibilité en fonction de  $T$  pour AlAs.

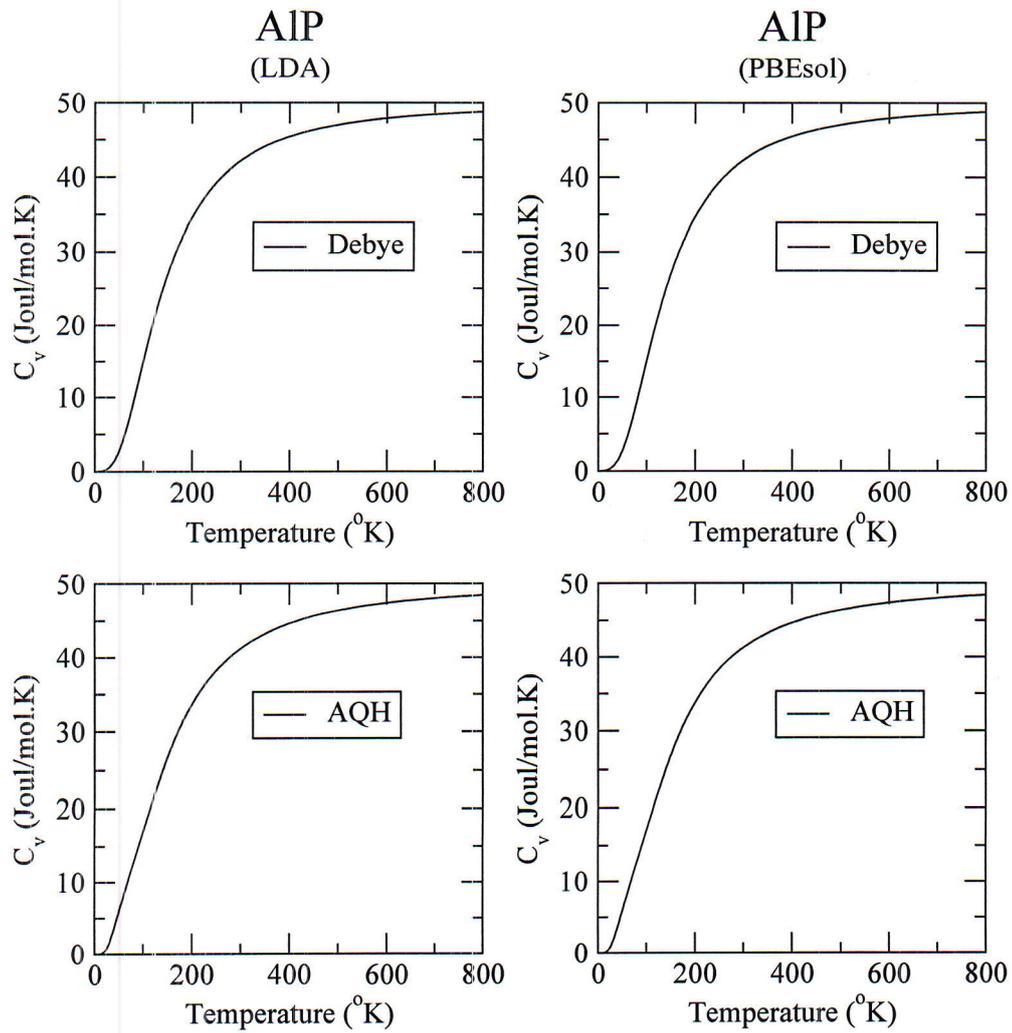


FIG. 4.13 – Variation de la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  en fonction de  $T$  pour AIP.

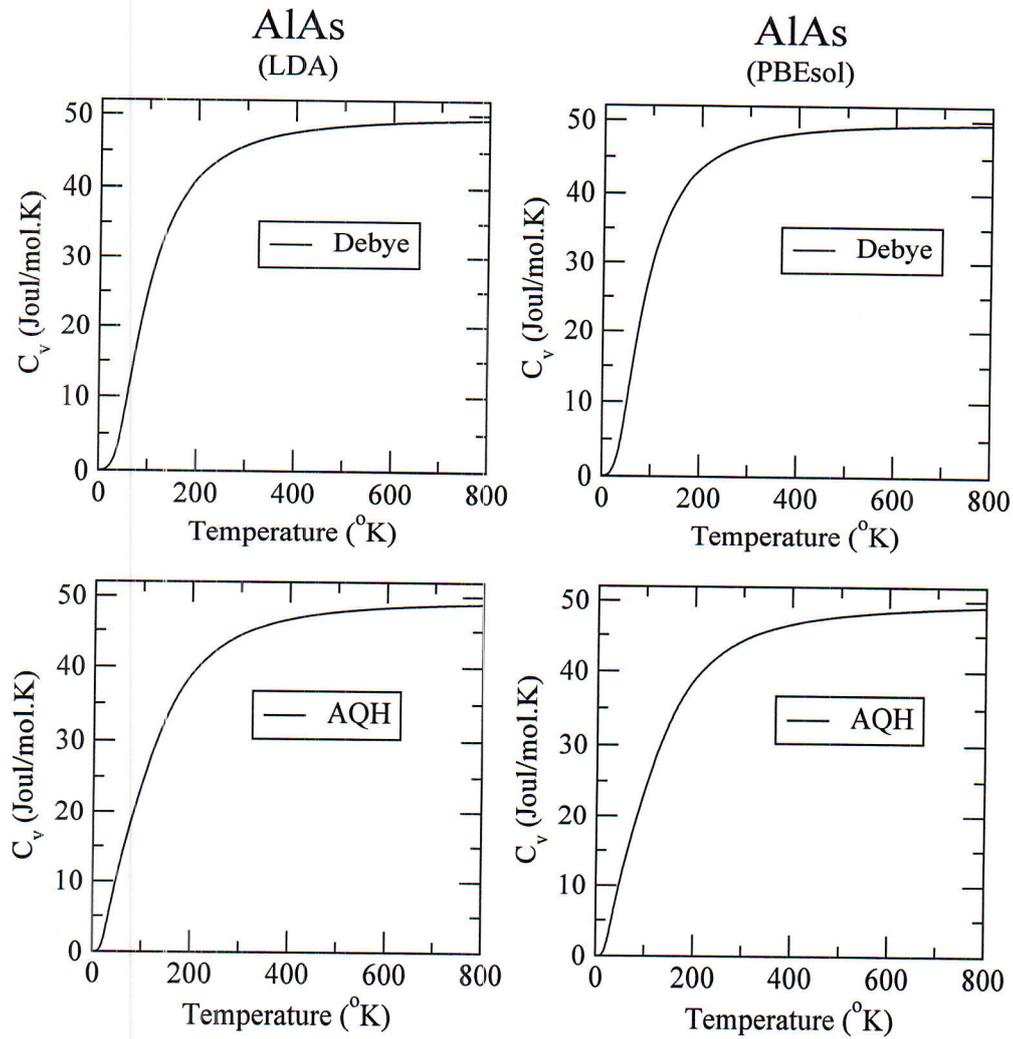
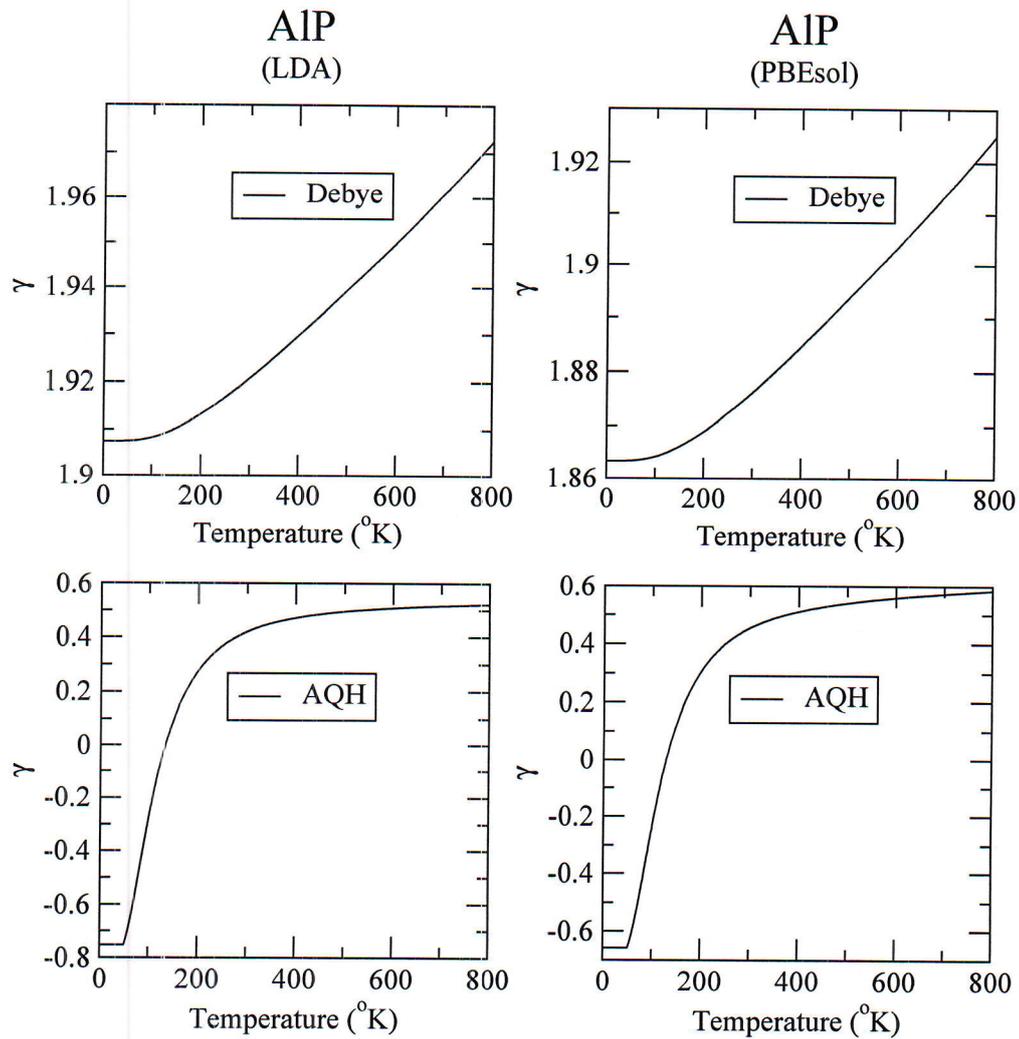
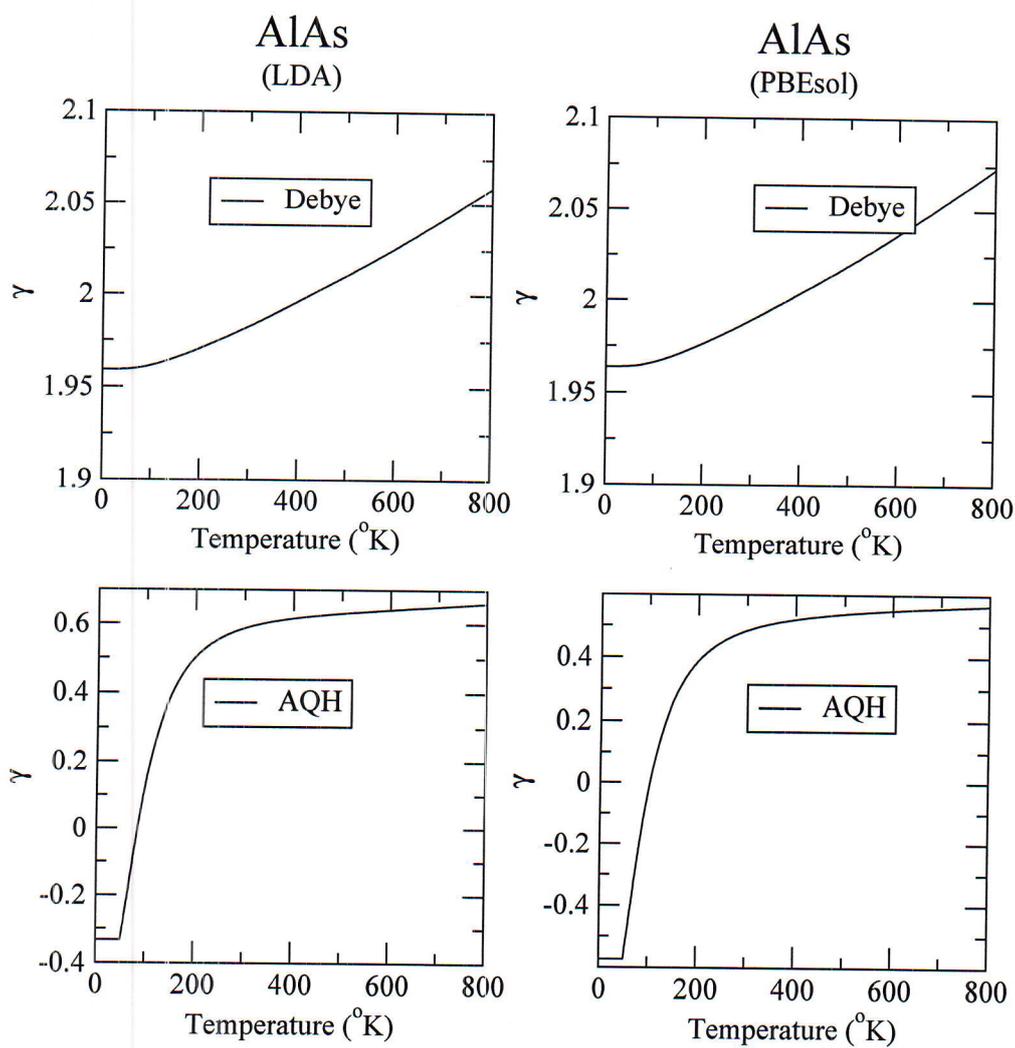


FIG. 4.14 – Variation de chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  en fonction de  $T$  pour AlAs.

FIG. 4.15 – Variation du paramètre de Grüneisen  $\gamma$  en fonction de  $T$  pour AIP.

FIG. 4.16 – Variation du paramètre de Grüneisen  $\gamma$  en fonction de  $T$  pour AlAs.

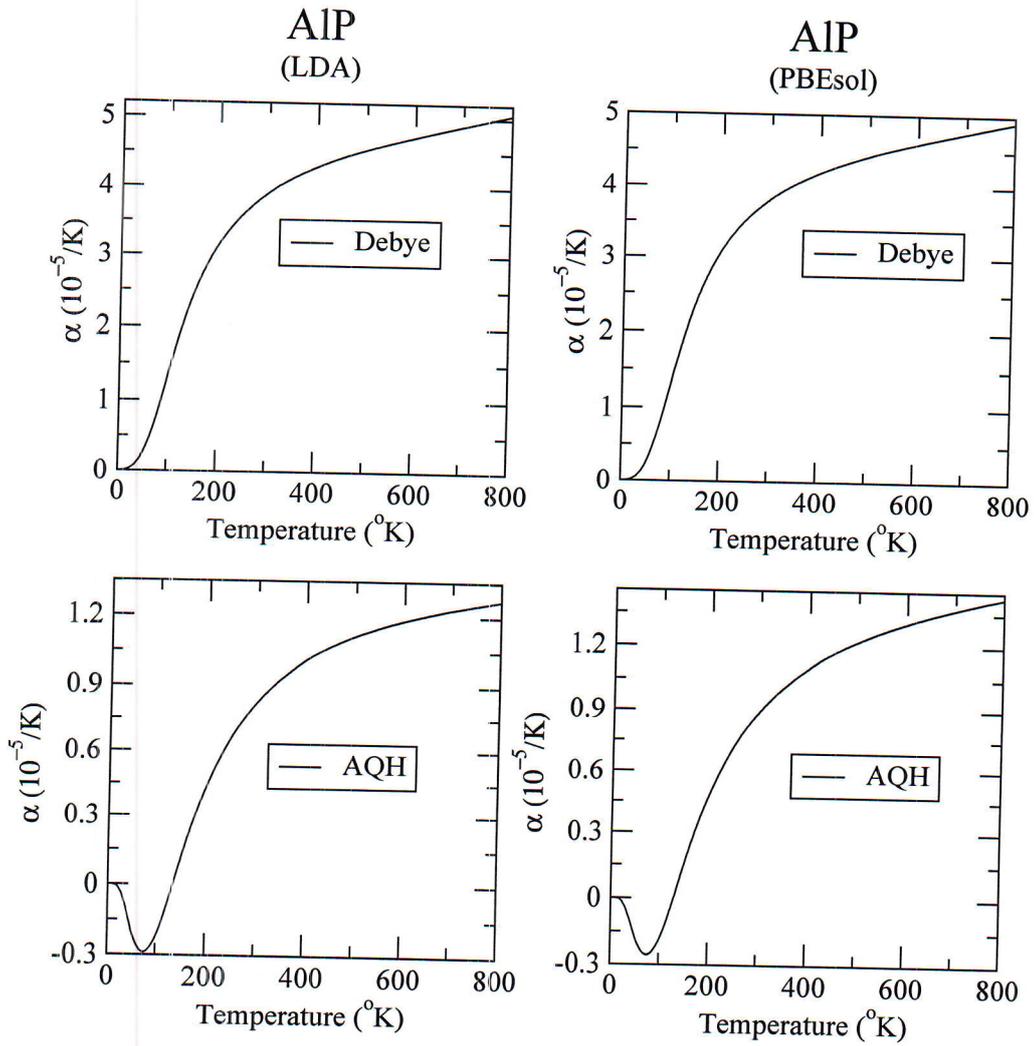
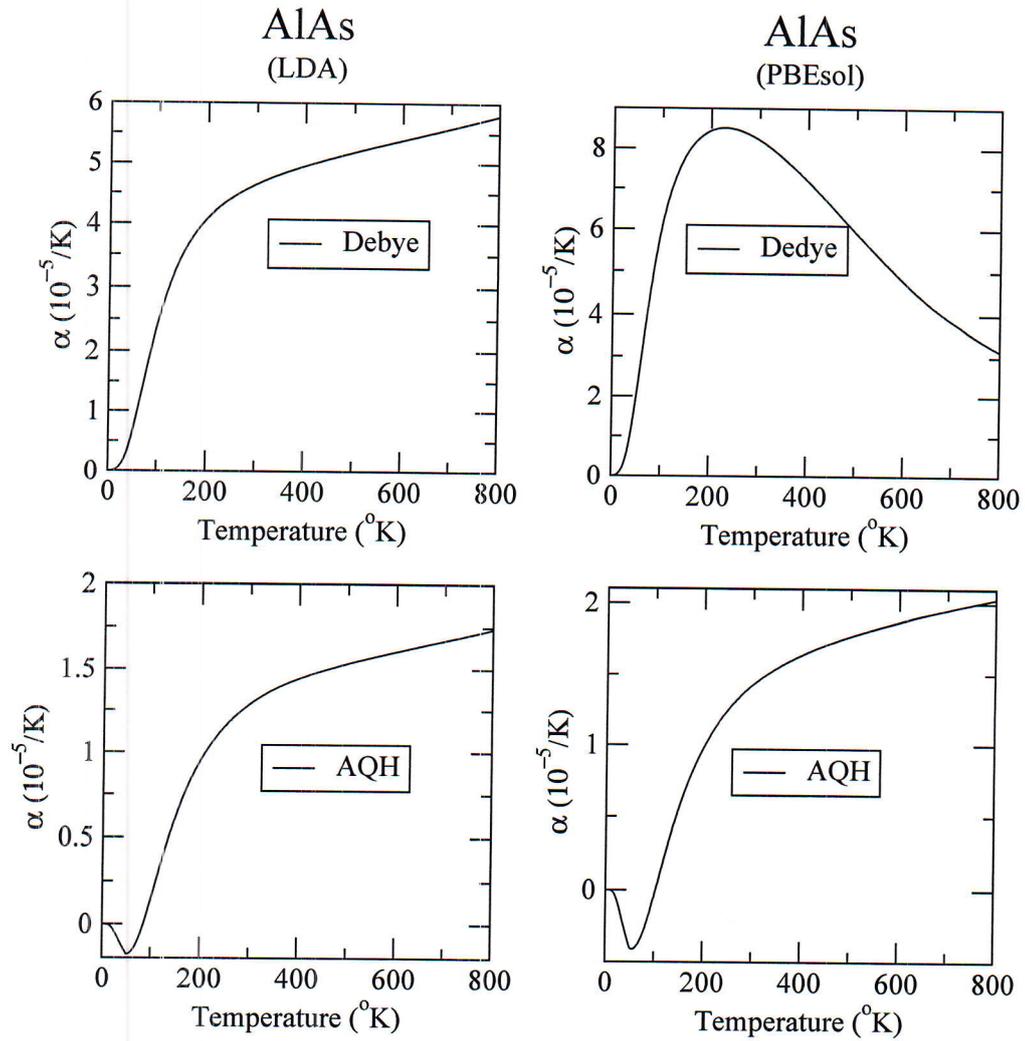


FIG. 4.17 – Variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de  $T$  pour AIP.

FIG. 4.18 – Variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de  $T$  pour AlAs.

## 4.6 Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des composés semiconducteurs AIP et AIA. Pour cette fin, nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes dans le cadre de la DFT pour étudier les propriétés de l'état fondamental. Pour calculer les spectres des phonons nous avons appliqué la théorie de perturbation DFPT. Pour les propriétés thermodynamiques nous avons utilisé le modèle de Debye ainsi que l'approximation quasi-harmonique.

Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé trois fonctionnelles, la formule de Perdew-Zunger pour la LDA et PBE et PBEsol pour la GGA. Et pour chacune de ces fonctionnelles, nous avons testé deux types de pseudopotentiel ; les pseudo à norme conservée et ultra-lisse. Nos résultats montrent que LDA sous-estime le volume et surestime le module de compressibilité et vice-versa pour la GGA PBE, tandis que PBEsol donne des résultats presque exactes. En plus, les pseudo ultra-lisses sont les meilleurs pour décrire les propriétés de l'état fondamental. Ainsi, les résultats obtenus en combinant PBEsol avec les pseudo ultra-lisses sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons calculé les spectres des phonons et les densités de modes et les résultats obtenus sont en accord avec l'expérience.

Pour propriétés thermodynamiques on note, la défaillance du modèle de Debye dans la description de ces propriétés à basse et à haute températures, et le succès de l'approximation quasi-harmonique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, *Fundamental of semiconductors*, Springer, Third edition (2001).
- [2] Sadao Adachi, *Properties of Group IV, III-V and II-VI semiconductors*, Antony Rowe Ltd , Chippenham, Wilshire, (2005).
- [3] Otero-de-la-Roza, A. ; Abbasi-Pérez, David ; Luaña, Víctor, *GIBBS2 : A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation*, Comput. Phys. Commun. 182 (2011) 2232-2248
- [4] P. Hohenberg and W. kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 ,(1964).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **140**, 1133, (1965).
- [6] J. P. Perdew and Alex Zunger *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [7] J. P. Perdew, E. R. McMullen, and Alex Zunger *Phys. Rev. A* 23 (1981) 2785.
- [8] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244 .
- [9] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [10] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [11] David J. Singh, *planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers 1994.
- [12] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin, "*Physique des Solides*", EDP Sciences, 2006.

- 
- [13] Charles Kittel, "*Introduction To Solid State Physics*", Dunod, seventh Edition.
- [14] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1861.
- [15] X. Gonze, Phys. Rev. A 52, 1086 (1995); X. Gonze, Phys. Rev. A 52 (1995) 1096.
- [16] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [17] L. Kleinman and J. C. Phillips, Phys. Rev. 118 (1960) 1153.
- [18] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [19] G. P. Kerker, J. Phys. C 13 (1980) 189.
- [20] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47 (1993) 10142.
- [21] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, J. Phys. : Condens. Matter 21 (2009) 395502.
- [22] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero-de-la-Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu and S Baroni, J. Phys. : Condens. Matter 29 (2017) 465901.
- [23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin zone integrations. Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [24] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. **USA**. 30 (1994) 244.

