

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE IBN KHALDOUN-TIARET  
FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE

## MEMOIRE

Présenté Par :

**M<sup>elle</sup>: DAOUD Ikram**

Pour obtenir le diplôme de

### MASTER

Filière : Physique

Spécialité : Génie des Matériaux

Sujet :

**Contribution à l'étude des propriétés structurales et  
électroniques du  $B_xIn_{1-x}As$**

Soutenu le 14 /06 / 2017 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> . Rabeh RIANE	PRESIDENT	Pr	l'Université de Tiaret
M <sup>r</sup> . Ahmed ABDICHE	EXAMINATEUR	Pr	l'Université de Tiaret
M <sup>r</sup> . M'hamed GUEMOU	ENCADREUR	MCA	l'Université de Tiaret

**Année Universitaire 2016-2017**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma mère qui m'a entouré d'amour,*

*A mon père qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui  
que dieu le garde et le protège.*

*A Mes sœur ( Sihem, Ahlem , Amína , Habíba)*

*A Mes grandes Mères  
que dieu le gardes et le protèges.*

*A mes amies proches (Melleh Hafsa , Benhlíma Nacera ,  
khelífa djíhed , Daoud Halíma, Hatab khadíja , Bendahoua Alía  
zahía ,souhíla , Nefoucí Rahma ).et tous mes amies de GM*

*A toute la familles Bouanani et l a familles Daoud our toute  
personne m'ayant aidé de près ou de loin, qu'il trouve ici  
l'expression de reconnaissance.*

*Daoud ikram*

## ***Remerciements***

*J'aimerais tout d'abord remercier, énormément notre Grand Dieu, qui m'a donné la patience et la santé.*

*Au terme de notre mémoire, je tiens particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur le Docteur GUEMOU M`hamed, pour le soutien, l'aide et les conseils précieux qu'il m'a apportés tout au long de ce travail, je lui exprime toute ma gratitude.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **RIANE RABEH**, Professeur à l'université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur **ABDICHE AHMED**, professeur à l'université de Tiaret, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.*

# Liste des matières :

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

## Chapitre 01 :

### Généralités sur les semi-conducteur III –V

I-1 Introduction .....	4
I-2 Définition des semi-conducteurs III-V .....	4
I-3 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III-V	
I-3-1 Les composés binaires.....	5
I-3-2 Les composés ternaires et quaternaires .....	6
I-4 Structure cristalline et bande d'énergie .....	6
I-5 Le $B_xIn_{1-x}As$ .....	7
I-6 Réseau réciproque- La zone de Brillouin .....	8

## Chapitre II

### Méthode de Calcul : La théorie de la fonctionnelle de la densité

II-1 Introduction .....	11
II-2 L'Approximation Born-Oppenheimer.....	11
II-3 L'Approximation Hartree-Fock. ....	12
II-4 Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn .....	14
II-5 Equations de Kohn-Sham .....	15
II-5-1 Approximation de la densité locale (LDA).....	16
II-5-2 APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA).....	17
II-6 EQUATIONS DE KOHN-SHAM .....	17
II-7 LA METHODE DES ONDES PLANE AUGMENTEES LINEARISEES (FP- LAPW) .....	21
II-7-1 LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES APW .....	21
II-8 Code de calcul (Wien2k) .....	23

# CHAPITRE III

## Résultats et discussions

III 1. Introduction .....	26
III 2. Propriétés structurales .....	27
III 3 . Propriétés Electroniques .....	33
III 3.1 Structure de bandes d'énergie.....	34
III 3.2 densité d'états (DOS) .....	42
Conclusion .....	47

## Liste des figures :

<b>Fig. I-1</b> : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.....	6
<b>Fig. I-2</b> : Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende.....	9
<b>Fig.II.1</b> : Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs DFT .....	19
<b>Fig. II.2</b> : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes .....	20
<b>Fig.II.3</b> : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions .....	22
<b>Fig.II.4</b> : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	22
<b>Fig.II.5</b> : la structure du Programme Wien2k.....	24
<b>Fig.III.1</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé binaire BAs (Wc) .....	28
<b>Fig.III.2</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé binaire InAs (Wc).....	28
<b>Fig.III.3</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé ternaire $B_{0.5} In_{0.5}As$ (Wc) .....	29
<b>Fig.III.4</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé ternaire $B_{0.25}In_{0.75} As$ (Wc).....	29
<b>Fig.III.5</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé ternaire $B_{0.75}In_{0.25} As$ (Wc).....	30
<b>Fig.III.6</b> : Variation du paramètre de maille calculé en fonction de la concentration x pour $(B_xIn_{1-x}As)$ .....	32
<b>Fig.III.7</b> : La variation du module de compressibilité en fonction de la composition x pour $B_xIn_{1-x} As$ .....	33
<b>Fig.III.8</b> : Structure de bande du composé BAs .....	35
<b>Fig.III.9</b> : Structure de bande du composé InAs.....	36
<b>Fig.III.10</b> : Structure de bande du ternaire cubique $B_{0.25}In_{0.75} As$ .....	37
<b>Fig.III.11</b> : Structure de bande du ternaire cubique $B_{0.5}In_{0.5} As$ .....	38

<b>Fig.III.12:</b> Structure de bande du ternaire cubique $B_{0.75}In_{0.25}As$ .....	39
<b>Fig. III.13(a-b)</b> : Variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration .....	41
<b>Fig.III.14:</b> Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de BAs.....	43
<b>Fig.III.15</b> : Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de InAs .....	44
<b>Fig.III.16</b> : Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de $B_{0.5}In_{0.5}As$ .....	44
<b>Tableau I-1</b> : Extrait de la classification périodique des éléments.....	5
<b>Tableau I-2</b> : Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K .....	5
<b>Table.III.1</b> :Propriétés structurales de $B_xIn_{1-x}As$ en phase Zinc Blende: Paramètre du réseau $a$ , module de rigidité $B$ et sa dérivée $B'$ .....	31
<b>Table.III.2</b> : Valeurs des gaps énergétiques calculés comparés à ceux dans la littérature des deux alliages $B_xIn_{1-x}As$ .....	40

# RESUME

---

## Résumé

Dans notre travail on a utilisés une simulation numérique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2k. Dans cette approche l'approximation du Gradient Generalise (GGA) a été utilisée pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation. Dans un premiers temps nous avons effectué une étude des propriétés structurales et électroniques Le calcul de la structure de bandes a montré l'existence d'un gap direct au point ( $\Gamma$ -  $\Gamma$ ) pour InAs et les alliages  $B_xIn_{1-x}$  As jusqu'au pourcentage 77% du Bore, tandis qu'au-delà de ce pourcentage l'alliage est devenu à gap indirect suivant ( $\Gamma$ -X) notamment la variation de grandeurs structurales. La déviation des paramètres de maille et des modules de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de Vegard a été observée pour les alliages. On a étudié la variation du gap d'énergie en fonction de la concentration.

## Abstract

In our work a numerical simulation was used based on the functional theory of density (DFT), using the method of linearized augmented plane wave and full potential (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k computer code. In this approach the approximation of the generalized gradient (GGA) was used to determine the potential for exchange and correlation. In the early days we conducted a study of structural and electronic properties Calculation of band structure showed the existence of a direct gap in ( $\Gamma$ -  $\Gamma$ ) for InAs and  $B_xIn_{1-x}$  As alloys to percentage 77% Boron, whereas above this percentage the alloy has become following indirect gap ( $\Gamma$ -X) including the variation of structural variables. The deviation of the lattice parameters and moduli depending on the concentration with respect to the Vegard law was observed for the alloys. the variation of the gap of "energy was studied depending on the concentration.

# RESUME

---

باستخدام أسلوب خطي موجة الطائفة زيادتها والإمكانات الكاملة (FP-LAPW) مع المحاكاة العددية على أساس نظرية الوظيفية (DFT) المنفذة بالرمز wien2k قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبي  $BIn_{1-x}As_x$  وخلائطهما  $B_xIn_{1-x}As$

في هذا النهج استخدمنا تقريب واسع لنطاق التدرج المعمم GGA لتحديد كمون التبادل والترابطي البداية قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية وقد تم تمديد دراسة الخصائص البنيوية المختلفة للخلائط بما في ذلك التغيرات في المقادير البنيوية وقد لوحظ انحراف ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط الحجمي مقارنة مع قانون Vegard للخلائط, درسنا تغيرات فجوات الطاقة بدلالة التركيز

# Introduction

---

De nos jours les matériaux semi conducteurs sont utilisés pratiquement dans tous les domaines et à toutes les échelles, on les retrouve dans les ordinateurs, les systèmes de télécommunication, les automobiles, les cartes bancaires, applications militaires et spatiales ainsi qu'en nano et biotechnologie. Plusieurs équipes et laboratoires de recherche dans le monde se sont intéressés, de ce fait, à la conception et la fabrication de nouveaux composants électroniques et optoélectronique pour répondre aux besoins persistants des industriels, en utilisant des alliages semi conducteurs avec de propriétés telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité, le gap énergétique et la fonction diélectrique (l'indice de réfraction) de plus en plus améliorées.

Les borures (semi-conducteurs à base de Bore) sont des semi-conducteurs à grand gap et ont un intérêt technologique pour des applications à haute température, aussi bien pour leurs propriétés électriques qu'optiques. Ils sont également potentiellement très avantageux pour une utilisation dans un environnement hautement radiatif.

La simulation numérique qui a pris une place prépondérante avec le développement de nouvelles méthodes mathématiques et l'amélioration des performances des ordinateurs ces dernières années est devenue incontournable pour la recherche comme pour l'industrie moderne. A travers cette étude, nous voudrions, par simulation numérique utilisant le code Wien2k, caractériser et prédire les propriétés structurales et électroniques de l'alliage  $B_xIn_{1-x}As$  pour cinq concentrations ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) dans la structure Zinc Blende.

# Introduction

---

Dans le chapitre 1, nous présenterons quelques généralités sur les caractéristiques des semi-conducteurs III-V en particulier les alliages semi conducteurs à base du Bore, le chapitre 2 présentera la méthode de calcul utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implémenté dans le code de calcul Wien2K. Au troisième chapitre, nous exposerons et discuterons nos résultats de calcul.

# Chapitre 01 :

**Généralités sur les semi-conducteur III –V**

## Matériaux semi-conducteurs III-V

### I-1 Introduction

Depuis l'apparition des premiers travaux sur les matériaux semi-conducteurs et en particulier la découverte du transistor en 1947, la technologie des semi-conducteurs a connu des développements croissants pour répondre aux besoins incessants des industriels et du marché mondial, la recherche de nouveaux matériaux possédant des propriétés améliorées de plus en plus conduit les équipes de recherche et les laboratoires à s'intéresser aux matériaux alliages en particulier aux composés semi-conducteurs III-V.

Le gap direct de la plupart des semi-conducteurs III-V fait de ces alliages des matériaux de choix pour une utilisation en optoélectronique. Il existe de nombreux procédés industriels pour la fabrication de diodes électroluminescentes (LEDs) ou de lasers. On utilise aussi de manière tout à fait courante des cellules solaires à base de GaAs pour la fabrication de panneaux solaires destinés à l'alimentation des satellites, et d'autres applications en électronique et optoélectronique.

C'est alors qu'une nouvelle classe de matériaux fait son apparition, basés sur de nouvelles technologies dans l'objectif est :

- La modulation de dopage.
- La variation de composition d'un alliage.
- La combinaison des deux méthodes précédentes.

### I-2 Définition des semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps constitués à partir d'un élément de la troisième (III) colonne et d'un élément de la cinquième (V) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau (I-1) regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

## Généralités sur les S/C III-V

III	IV	V
<sup>5</sup> <sub>10,81</sub> B	<sup>6</sup> <sub>12,01</sub> C	<sup>7</sup> <sub>14,01</sub> N
<sup>13</sup> <sub>26,98</sub> Al	<sup>14</sup> <sub>28,09</sub> Si	<sup>15</sup> <sub>30,97</sub> P
<sup>31</sup> <sub>69,74</sub> Ga	<sup>32</sup> <sub>72,59</sub> Ge	<sup>33</sup> <sub>74,92</sub> As
<sup>49</sup> <sub>114,82</sub> In	<sup>50</sup> <sub>118,69</sub> Sn	<sup>51</sup> <sub>121,75</sub> Sb

*Tableau I-1 : Extrait de la classification périodique des éléments. Réf. [1],*

### I-3 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III-V

#### I-3-1 Les composés binaires

L'étude de propriétés des composés binaires, et en particulier de la structure de Bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les composés contenant du Bore, de l'Aluminium ou de l'Azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [2], qui demande des Semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique ou une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le Thallium ou le Bismuth donnent des composés à base de Galium (GaAs, GaSb) ou d'Indium ( InP, InAs,InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau (I-2) résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

Composé III-V	Eg (ev)	$m^* / m_0$	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /VS)	a (Å°)
BN	7,5	-	-	3,6150
AlP	2,45	-	-	5,4510
AlAs	2,16	-	-	5,6605
AlSb	1,58	0,12	200	6,1355
BP	2,0	-	-	4,5380
GaN	3,36	0,19	380	a=3,189 b=5,185
GaP	2,26	0,82	110	5,4512
GaAs	1,42	0,067	8500	5,6533
GaSp	0,72	0,042	5000	6,0959
InP	1,35	0,077	4600	5,8686
InAs	0,36	0,023	33000	6,0584
InSp	0,17	0,0145	80000	6,4794

*Tableau I-2 : Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K .Ref [3],*

## I-3-2 Les composés ternaires et quaternaires :

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

- **Ternaires** : S'il y a substitution de deux atomes sur l'un des sous réseaux, soit  $A_x A_{(1-x)} B$  exemple  $Ga_x In_{(1-x)} P$ , lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court GaInP
- **Quaternaires 1+3** : S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux, soit :
  - $A_x A_y A_{(1-x-y)} B$  Exemple  $Ga_x In_y Al_{(1-x-y)} As$
- **Quaternaires 2+2** : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit ;
  - $A_x A_{(1-x)} B_y B_{(1-y)}$  exemple :  $Ga_x In_{(1-x)} P_y As_{(1-y)}$

## I-4 Structure cristalline et bande d'énergie :

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure (I-1). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [3, 4,5]. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$ ,  $a_0$  étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

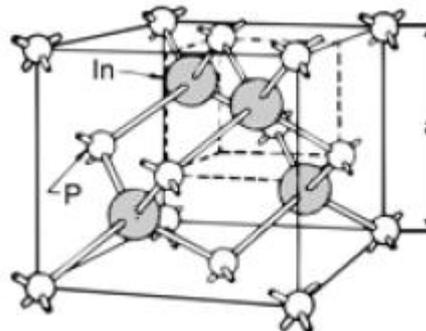


Figure I-1 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (Semi-conducteur polaires). Une caractéristique importante des semi-conducteurs III-V est qu'ils possèdent, le plus souvent, une bande interdite indirecte, au contraire du silicium ou du germanium qui ont une structure de bande à gap indirect.

Une autre caractéristique importante des semi-conducteurs III-V est la capacité des binaires à se combiner aisément entre eux, ce qui permet l'élaboration de composés ternaires, quaternaires voire quinaires couvrant une large gamme de paramètres cristallin et d'énergies de bande interdite. Cette ingénierie du gap rend théoriquement possible l'utilisation de ces alliages dans des gammes de longueur d'onde étendues.

### I-5 Le $B_xIn_{1-x}As$ :

Les borures sont des semi-conducteurs à base de Bore, ils ont un grand gap et ont un intérêt technologique important pour des applications à haute température, aussi bien pour leurs propriétés électroniques qu'optiques.

Il est à signaler que le très peu des travaux effectués sur cette classe particulière de matériaux est dû en grande partie aux difficultés rencontrées lors de leur synthèse.

Après l'étude de l'incorporation de l'Azote dans certains alliages semi-conducteurs pendant plusieurs années dans l'objectif d'obtenir des semi-conducteurs avec un accord de maille surtout pour la croissance épitaxiale sur un substrat GaAs, une limitation majeure était la forte dégradation des propriétés optiques avec l'incorporation de l'Azote. Cependant, une autre voie de recherche qui s'est apparue en étudiant l'effet d'insertion du Bore dans les semi-conducteurs III-V et c'est dans ce contexte qu'a été avancée l'idée de l'incorporation du **Bore** dans le semi-conducteur III-V et en particulier dans le binaire **InAs**, afin de prédire les propriétés structurales et électroniques de cet alliage pour différentes concentrations.

### I-6 Réseau réciproque- La zone de Brillouin :

En physique de solide la notion de la zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés d'un cristal dans lequel les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions du vecteur d'onde  $K$ , par conséquent, on définit dans le réseau réciproque (ou bien l'espace des vecteurs d'onde  $K$ ) la première zone de Brillouin

la première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque, ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque.

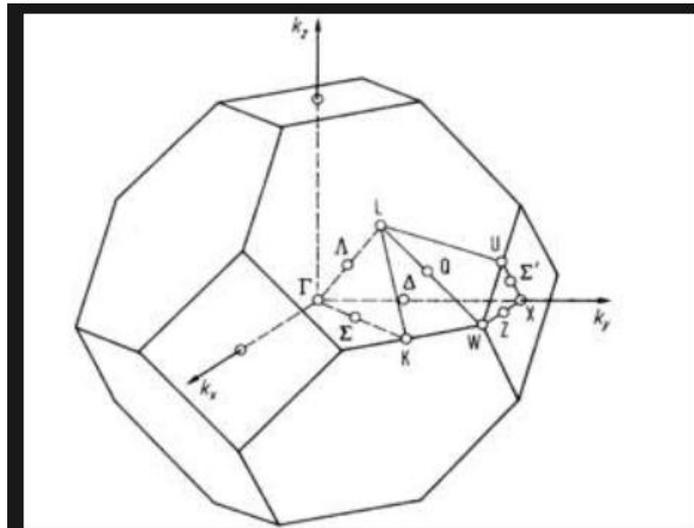
La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins.

Il existe des zones de Brillouin d'ordre supérieur ( $2^e$ ,  $3^e$ , *etc.*) correspondant à la série de régions disjointes de l'espace (toutes de même volume) à des distances croissantes de l'origine, mais moins fréquemment utilisées. La première zone de Brillouin est par conséquent souvent appelée simplement *zone de Brillouin*.

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille Élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure I-2 )

Elle présente un centre de symétrie :

- Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre  $4(\Delta)$
- Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre  $6(\Lambda)$
- Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre  $2(\Sigma)$



**Figure I-2 : Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende**

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

- Points X de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .
- Points L de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .
- Points K de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de

Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule Unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque D'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en Particulier dans les semi-conducteurs.

# **Chapitre II**

**Méthode de Calcul :**

**La théorie de la fonctionnelle de la densité**

## II-1 Introduction

A l'aube du XX<sup>e</sup> siècle, le monde a connu des révolutions scientifiques et des progrès importants avec la publication de plusieurs travaux de recherche qui sont à l'origine de ces révolutions et qui ont contribué considérablement au succès de la physique moderne. A cette époque les physiciens ont découvert que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci à donner naissance à la mécanique quantique qui est une théorie mathématique et physique décrivant la structure et l'évolution dans le temps et l'espace des phénomènes physiques à l'échelle de l'atome et en dessous, cette théorie qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires en résolvant l'équation de schrodinger.

Parmi les méthodes **ab-initio** (calculs à partir des premiers principes)., La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) qui a été présentée pour la première fois dans un article de Hohenberg et Kohn en 1964 est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle l'état fondamental est totalement déterminé par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , cette dernière occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps  $\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_N)$ .

## II-2 L'Approximation Born-Oppenheimer

Comme les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes, c'est dans cette considération que l'approximation de Born-Oppenheimer était définie. l'approximation proposée par Born et Oppenheimer en 1927 est à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière, elle néglige l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = T_e + U_{ee} + U_{ez} \quad (\text{II}.1)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

$$H^e = \sum_i - \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II}.2)$$

## II-3 L'Approximation Hartree-Fock

Notons que l'approximation de Born-Oppenheimer réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\Psi$ , la solution de l'équation de Schrödinger est toujours difficile. L'approximation Hartree-Fock est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. Il n'existe de solutions exactes à l'équation de Schrödinger que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques [4], et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme  $(1/r_{ij})$  – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule qui se déplace dans un potentiel moyen créé par la présence de ses autres électrons. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i)$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|}$$

Le potentielle que subit l'électron  $i$  dans le champ de tous les noyaux  $k$ .

$$\mu_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 4})$$

C'est le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

$V_H$  : Le potentiel de Hartree.

$V_N$  : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation (II.6) de Schrödinger.

On trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad .(\text{II.6})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\Psi_3(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N)$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots \dots + E_N \quad (\text{II.7})$$

En 1930 et afin de tenir compte du principe d'antisymétrie, appelé aussi le principe d'exclusion de Pauli qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace Fock a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

En exprimant la fonction d'onde  $\Psi$  à l'aide d'un déterminant de Slater[5], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une série de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment  $\Psi$  à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes.

Ces contraintes et limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue.

## II-4 Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964). Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

***Théorème 01*** : la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.8})$$

Donc la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état, mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

***Théorème 02*** : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho[\mathbf{r}]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.9})$$

Avec  $\rho_0$  : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.10})$$

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle$$

Avec :

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

## **II-5 Les équations de Kohn-Sham :**

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente.

L'équation (II .11) est donnée par :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) . \quad (\text{ II .11})$$

$\psi_i(\vec{r})$ : la fonction d'onde de l'électron i.

$V_{xc}(\vec{r})$  : le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$ : le terme de HARTREE donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{ II .12})$$

Donc les équations (13) de KOHN –SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{ II .13})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{ II .14})$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression (II .15) suivante :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II .15})$$

Avec  $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ : Les fonctions de base.

$C_{ij}$ : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne  $H$  et de chevauchement  $S$  sont construites, L'équation(II .16) séculaire est définie comme suit:

$$(H - \phi \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II .16})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on est obligé de passer par d'autres approximations pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation.

### **II-5-1 L'approximation de la densité locale (LDA):**

L'approximation connu sous le nom LDA, est largement utilisée car elle donné de très bons résultats, son idée est de remplacer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{II .17})$$

Où  $\epsilon_{xc}[\rho]$  : est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{II .18})$$

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes :

$$\varepsilon_{xc}\rho(r) = \varepsilon_x\rho(r) + \varepsilon_c\rho(r) \quad (\text{II .19})$$

Où  $\varepsilon_{xc}\rho(r)$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c\rho(r)$  l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [6], Ceperly et Alder [7], Perdew et Zunger [8] , Kohn et Sham [9], Hedin et Lundqvist [10] et Perdew et Wang [11].

### **II-5-2 APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA) :**

Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleurs approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées (gradient) propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système.

C'est l'idée de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [12]. Cette dernière considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, une expression similaire à l'équation (II .20) est utilisée, mais avec  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient,  $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$ .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II .20})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. Les travaux de Perdew et ces collaborateurs [13] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs.

### **II-6 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM :**

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, Le choix d'une base pour les fonctions d'ondes est indispensable pour la résolution des équations de Kohn-Sham que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II .21})$$

## Méthode de Calcul

---

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

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure . (II.1 )

En commençant par introduire la densité de charge initiale  $\rho_{in}$ .

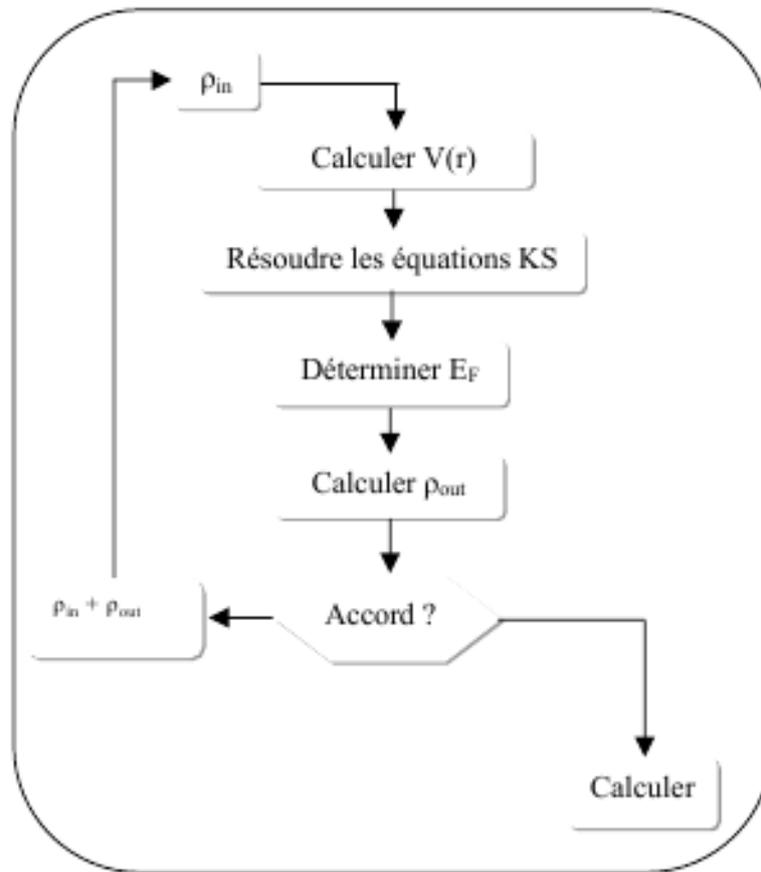
Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_j |\psi_j(k, r)| \quad .( II .22)$$

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II .23)$$

Où :  $i$  représente la  $i^{\text{ième}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**FIG.II.1 : Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs DFT**

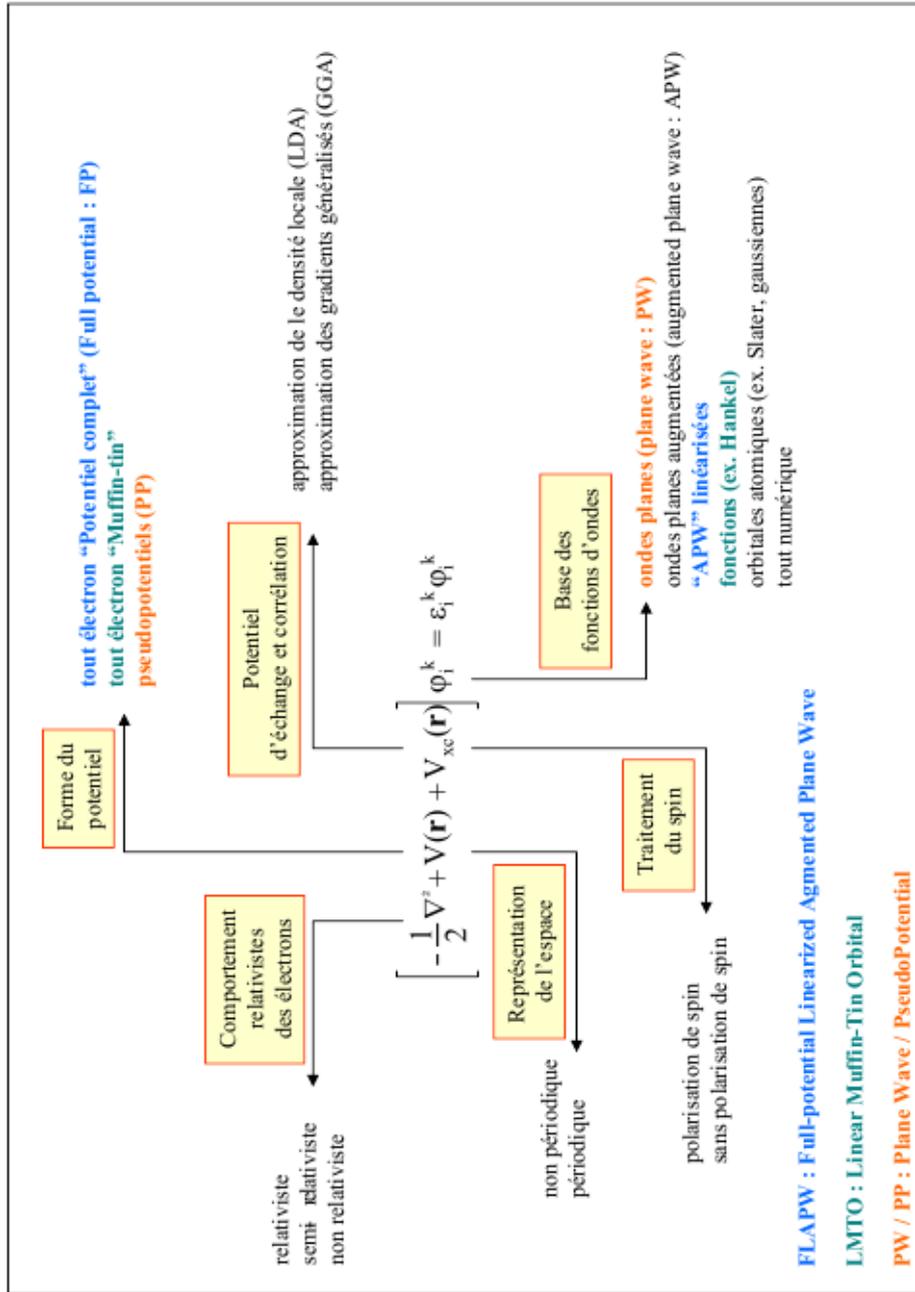


Figure 13. Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel, des fonctions d'ondes

Fig.II.2 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.

## **II-7 LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP- LAPW) :**

La méthode LAPW [14] développée par Andersen [15] est une modification de la méthode des ondes planes augmentées APW introduite par Slater [16]. Avant d'entamer les détails de la méthode LAPW, nous présenterons les différents aspects de la méthode APW.

### **II-7-1 LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES APW:**

L'objectif de la méthode APW développée par Slater en 1937 dans son article est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique.

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel « Muffin tin » et considère que la cellule unitaire est divisée en deux types de régions (voir FIG II.3).

Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ , qui ont un potentiel et une fonction d'onde de forme muffin-tin présentant une symétrie sphérique (alors, le potentiel varie fortement)

Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères et dans lesquelles les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Par conséquent, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin (MT) et ondes planes dans la région interstitielle.

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}(r)$  : Les harmoniques sphériques.

$C_G$ : Coefficients de développement.

$U_l(r)$ : La solution régulière de l'équation suivante [25] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.25})$$

Où  $E_l$ : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : La composante sphérique du potentiel dans la sphère (MT).

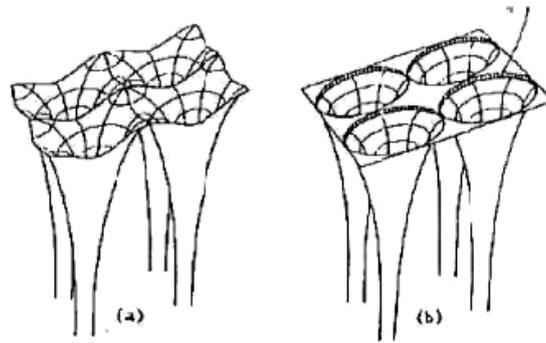


FIG.II.3 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions :

(a) Potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin

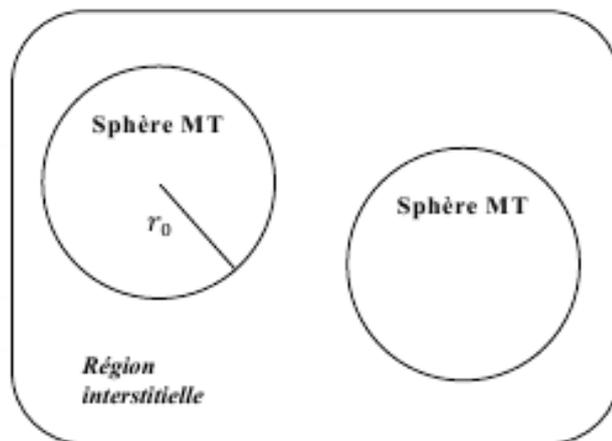


FIG.II.4 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

## **II-8 Code de calcul (Wien2k) :**

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [17]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la FIG....

# Méthode de Calcul

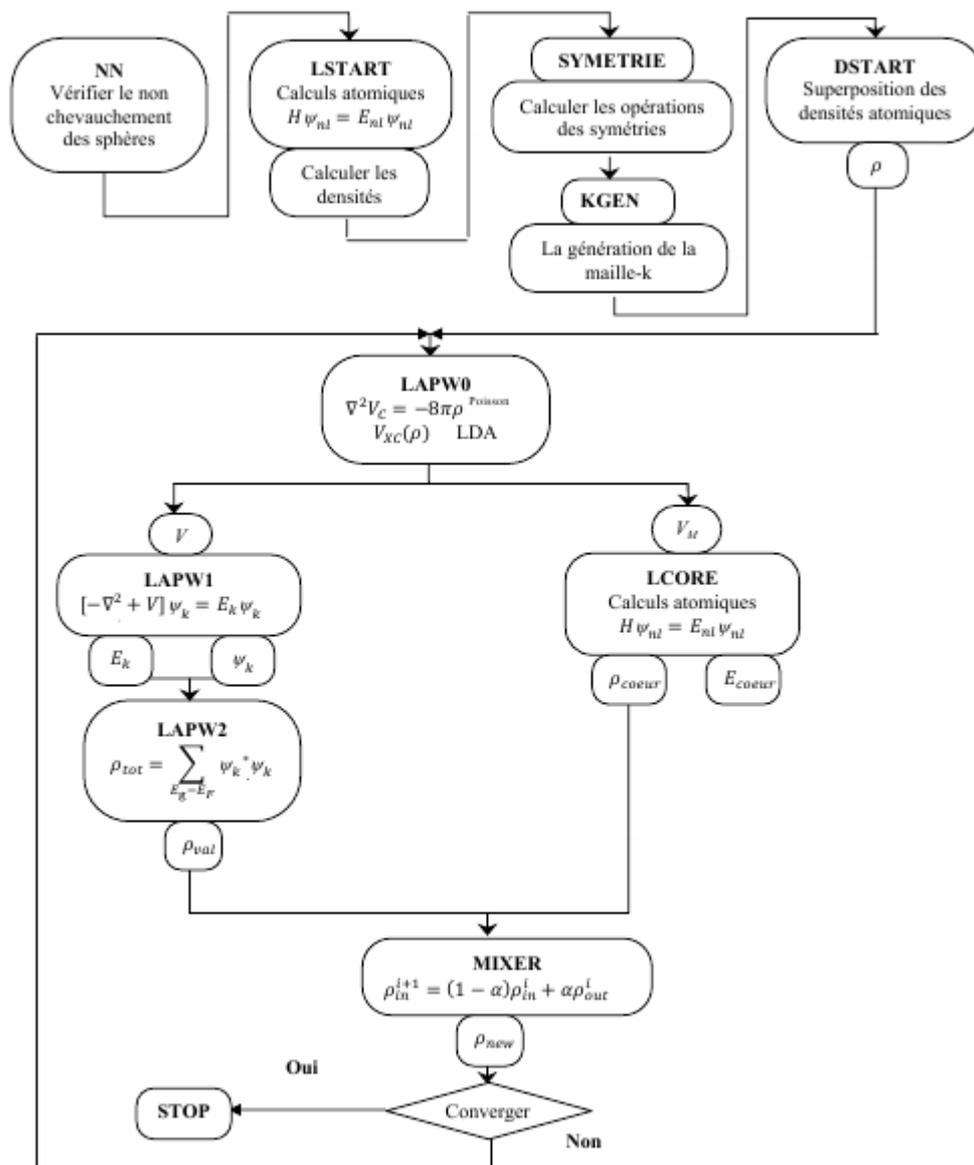


FIG.II.5 : la structure du Programme **Wien2k**

# **CHAPITRE III**

## **Résultats et discussions**

## 1. Introduction

Nous avons utilisé, dans cette partie, une simulation numérique à partir des premiers principes (ab-initio) pour prédire les propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteurs à base de bore, notamment le  $B_xIn_{1-x}As$ . Généralement, les composés à base de bore, qui appartiennent à la famille des semi-conducteurs III- V, sont des composés à grand gap. Depuis plusieurs années, les équipes et laboratoires de recherche dans le monde se sont intéressés à cette classe particulière des matériaux possédant de bonnes propriétés pour la réalisation des composants en optoélectronique, ils sont aussi très avantageux pour leurs applications dans le domaine des hautes températures[18].

Les difficultés rencontrées lors de la croissance de la majorité des matériaux borures sont à l'origine de manque de données expérimentales relatives [19-20].au  $B_xIn_{1-x}As$ . Néanmoins, il existe quelques travaux théoriques consacrés aux matériaux borures avec lesquels on peut comparer nos résultats de calcul.

Notre étude à pour but de calculer les propriétés structurales et électroniques des composés  $B_xIn_{1-x}As$  et de comparer nos résultats avec d'autres travaux théoriques et les données expérimentales existants.

Une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le programme WIEN2K [21] a été utilisée dans notre travail. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [22] et une nouvelle paramétrisation proposée par Wu et Cohen (WC) [23]. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen  $R_{mt}$  et le vecteur  $K_{max}$  ( $R_{mt} \times K_{max}$ , noté  $RK_{max}$ ). Ce produit représente le plus grand vecteur des  $K$  dans l'extension des ondes planes dérivant la région interstitielle.

Le choix particulier des rayons muffin-tin  $R_{mt}$  est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux  $k$  utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

Dans cette étude, Nous avons utilisé un produit  $R_{MT}K_{Max}=7$ . Pour B, In et As, les différents  $R_{mt}$  utilisés dans nos calculs sont 1.45, 2.2, 2 respectivement.

Concernant le choix de la grille des points spéciaux K-points dans la zone de Brillouin irréductible, nous avons choisi un K=100 points pour les alliages ternaires et un K=200 points pour les composés binaires.

## 2. Propriétés structurales :

La représentation de la courbe d'optimisation de l'énergie de cohésion du matériau en fonction du volume c'est une étape primordiale pour déduire les propriétés structurales. En effet, une recherche bibliographique dans la littérature du paramètre de maille de notre composé était nécessaire afin de l'introduire dans notre structure générée.

Les propriétés de l'état fondamental de nos composés binaires B, In, BAs et alliages ternaires [24].  $B_x In_{1-x} As$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) sont obtenues, en utilisant un calcul non relativiste, par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnagan [25]. La procédure consiste à chercher l'équilibre du système. Une fois l'équilibre atteint, nous pouvons calculer les propriétés structurales :

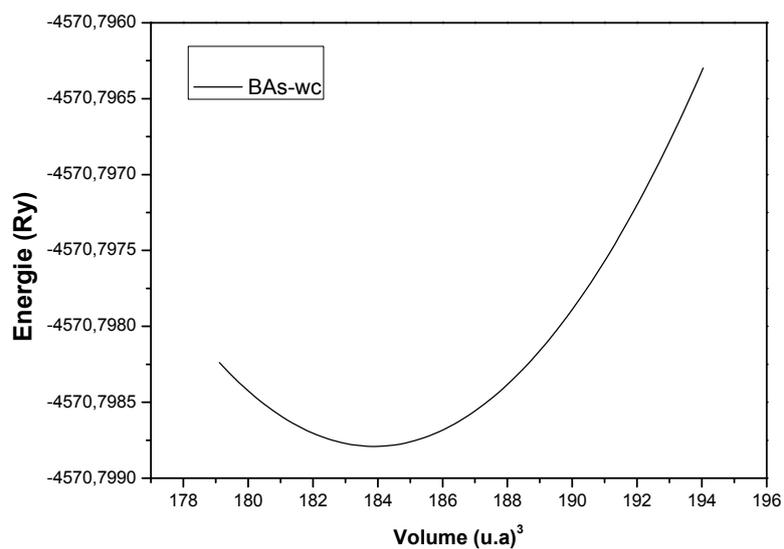
$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0'-1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0'-1} \quad \text{III.1}$$

où le module de rigidité  $B_0$  est donné par :

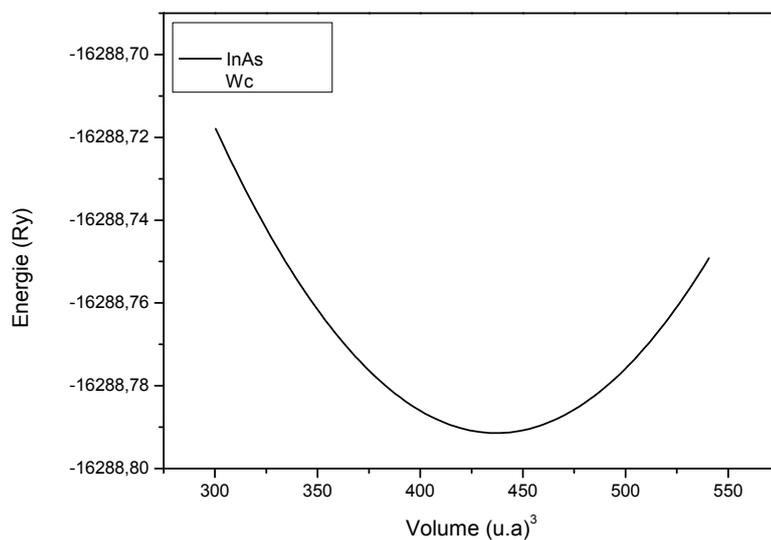
$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad \text{III.2}$$

Par rapport à ce qu'on a trouvé comme travaux sur les borures, en faisant notre recherche bibliographique, les alliages  $B_x In_{1-x} As$  se cristallisent dans la structure cubique Zinc-Blende (ZB) connue par la structure du sulfure de Zinc (ZnS). Cette structure est définie par un système cubique à faces centrées (cfc). Cette structure est composée de trois constantes de réseau de la cellule conventionnelle d'unité a, b, et c avec une symétrie cubique ( $a = b = c$ ). La structure ZB est définie par les positions atomiques de type Zn (0, 0, 0) et S (0.25, 0.25, 0.25).

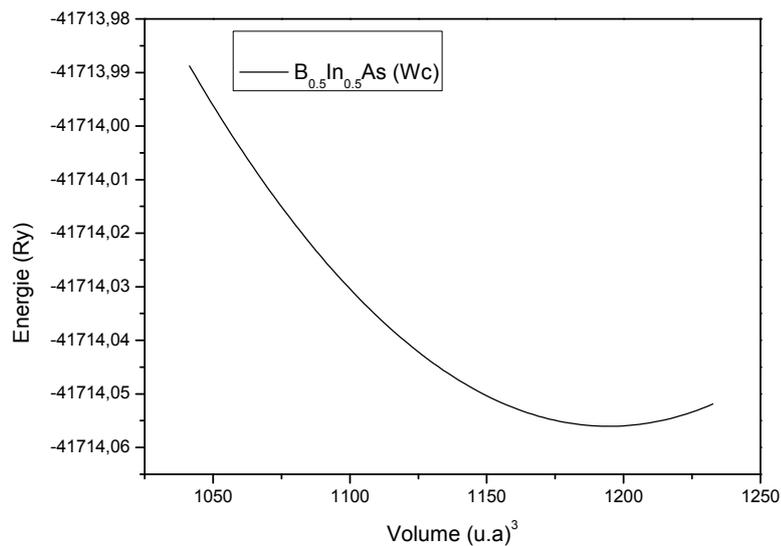
les Fig.III.(1-5) montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les binaires BAs, InAs et les ternaires  $B_x In_{1-x} As$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) dans leurs structure Zinc blende en utilisant l'approximation WC.



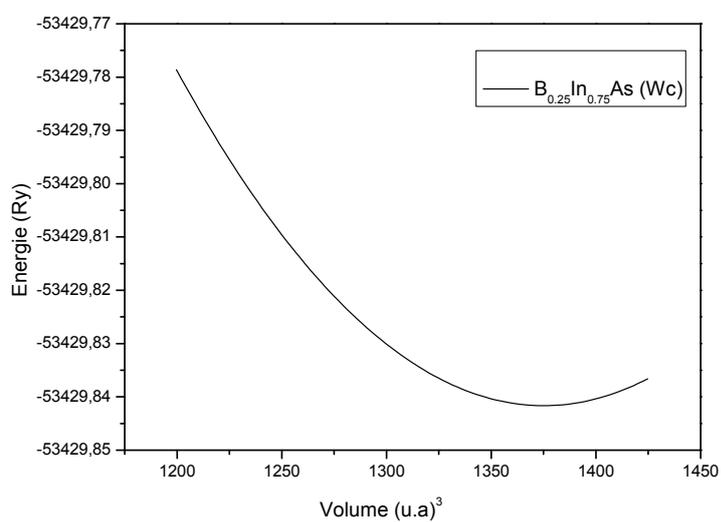
**Fig.III.1 : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé binaire BAs (Wc)**



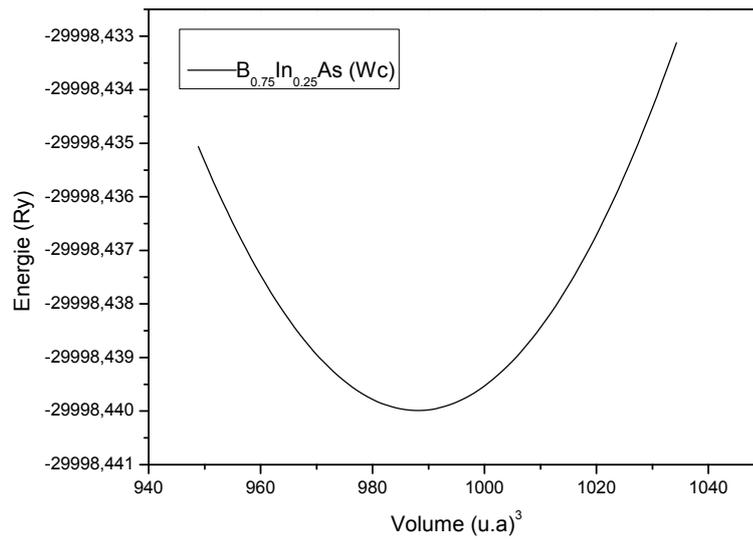
**Fig.III.2 : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé binaire InAs (Wc)**



**Fig.III.3** Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé ternaire **B<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>As (Wc)**



**Fig.III.4** Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé ternaire **B<sub>0.25</sub>In<sub>0.75</sub>As (Wc)**



**Fig.III.5** Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du composé ternaire  $B_{0.75}In_{0.25}As$  (Wc)

Le tableau (III.1) suivant résume les propriétés structurales de la géométrie d'équilibre (le paramètre de réseau, le module de compressibilité B et sa première dérivée B'), calculées pour les binaires Bas et InAs et les ternaires  $B_xIn_{1-x}As$ .

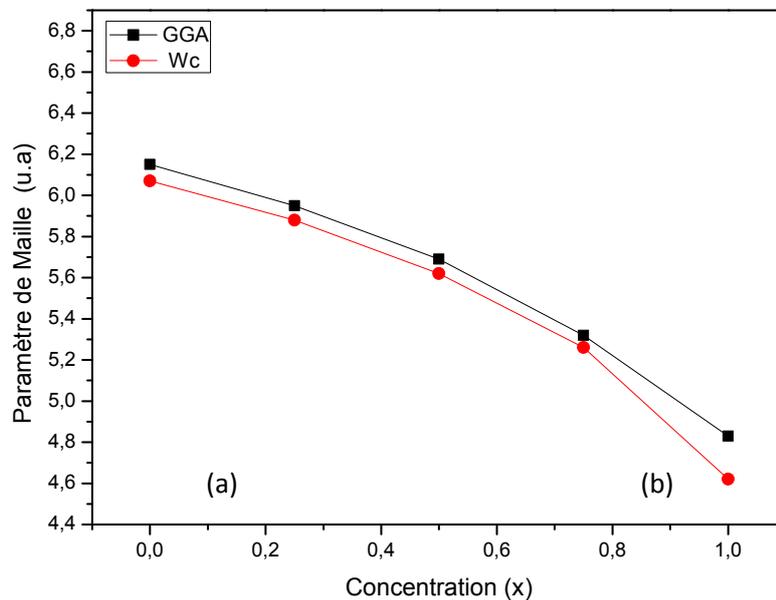
**Table.III.1** Propriétés structurales de  $B_xIn_{1-x}As$  en phase Zinc Blende: Paramètre du réseau a, module de rigidité B et sa dérivée B'.

Composition	Notre travail		Autres travaux théoriques	Données expérimentales
	PBE-GGA	WC-GGA		
InAs a(Å)	6,26	6,17	6.0209 <sup>a</sup>	6.0583 <sup>a</sup> , 6.036 <sup>b</sup>
B(GPa)	41,78	49,105	58 <sup>c</sup>	
B'(GPa)	4,41	4,10	4.79 <sup>b</sup>	
$B_{0,25}In_{0,75}As$ a(Å)	5,95	5,88		
B(GPa)	68,96	61,85		
B'(GPa)	3,29	4,48		
$B_{0,5}In_{0,5}As$ a(Å)	5,69	5,62		
B(GPa)	69,83	73,95		
B'(GPa)	4,45	4,32		
$B_{0,75}In_{0,25}As$ a(Å)	5,32	5,26		
B(GPa)	86,22	4,80		
B'(GPa)				
BAAs a(Å)	4,83	4,77	4.72 <sup>e</sup> -4.81 <sup>f</sup> -4.77 <sup>g</sup> 4.77 <sup>h</sup>	6.0583 <sup>a</sup> , 6.036 <sup>b</sup>
B(GPa)	126,2069	140,37	133f <sup>d</sup> -131 <sup>i</sup> -148 <sup>e</sup> -145 <sup>j</sup>	
B'(GPa)	4,23	3,99	4.29 <sup>k</sup> - 4.53 <sup>k</sup>	

<sup>a</sup>Ref. [26], <sup>b</sup>Ref. [27], <sup>c</sup>Ref.[28], <sup>d</sup>Ref.[29], <sup>e</sup>Ref. [30], <sup>f</sup>Ref [31],<sup>g</sup>Ref. [32], <sup>h</sup>Ref. [33], <sup>i</sup>Ref. [34]. <sup>j</sup>Ref. <sup>j</sup>Ref.[35], <sup>k</sup>Ref.[36]

Nos résultats sont en bon accord avec les autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles en particulier ceux trouvés par l'approximation (WC), on peut remarquer aussi que le paramètre de maille calculé pour InAs ( $x=0$ ) est plus grand que celui de BAs ( $x=1$ ). Puisque l'atome anion est le même dans les deux composés, ce résultat s'explique facilement en considérant les rayons atomiques  $R(\text{In}) = 1.5 > R(\text{B}) = 0.85$ , c'est-à-dire le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la taille de l'atome cation. On note aussi que le module de compressibilité de BAs est supérieur à celui de InAs dans un ordre inverse du paramètre de maille, en accord avec la relation connue entre le module de compressibilité et le paramètre de maille.

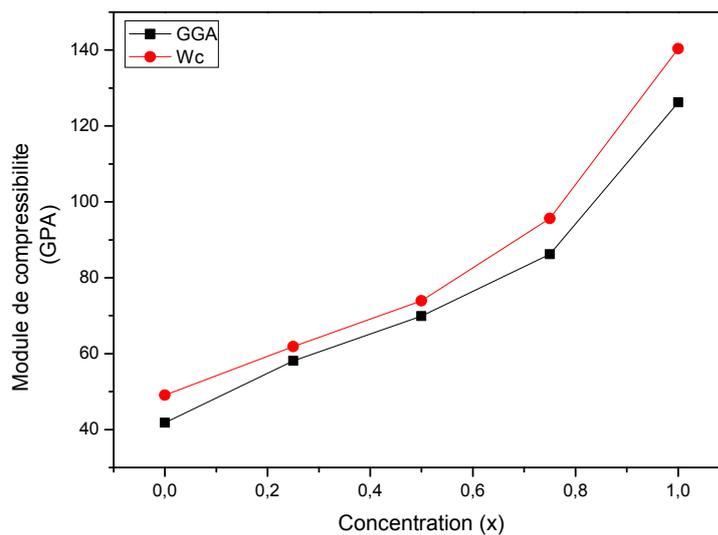
Les Fig.III.6 montrent la variation du paramètre de maille calculé en fonction de la concentration  $x$  pour  $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ . Il est clairement visible que la variation du paramètre de maille en fonction de la composition montre une légère déviation de la loi de Végard [37]. Il est à noter que nous avons utilisé un fittage linéaire pour obtenir les paramètres de bowing relatifs aux deux approximations qui sont trouvés égaux à  $-1.30^\circ\text{A}$  (GGA) et  $-1.40^\circ\text{A}$  (WC). Les résultats obtenus concernant la variation du paramètre de maille sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles.



**Fig.III.6: Variation du paramètre de maille calculé en fonction de la concentration  $x$  pour  $(\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As})$**

L'origine physique de cette déviation est principalement due à l'écart important existant entre les paramètres de réseau de BAs et InAs.

La variation du module de compressibilité en fonction de la composition  $x$  est aussi représentée dans la figure III.7 où nous remarquons que le module de compressibilité de notre alliage ternaire  $B_x In_{1-x} As$  augmente avec l'augmentation de la concentration du Bore, ce qui signifie que l'addition de Bore à InAs améliore la dureté du composé. Une déviation significative de la dépendance linéaire est observée avec des paramètres de bowing égale 79.23 GPa (PBE-GGA) et 82.41 GPa (WC-GGA). Le grand paramètre de bowing est aussi dû à l'écart existant entre les modules de compressibilité de BAs et des deux autres binaires BIn.



**Fig.III.7: La variation du module de compressibilité en fonction de la composition  $x$  pour  $B_x In_{1-x} As$**

### 3 .Les Propriétés Electroniques :

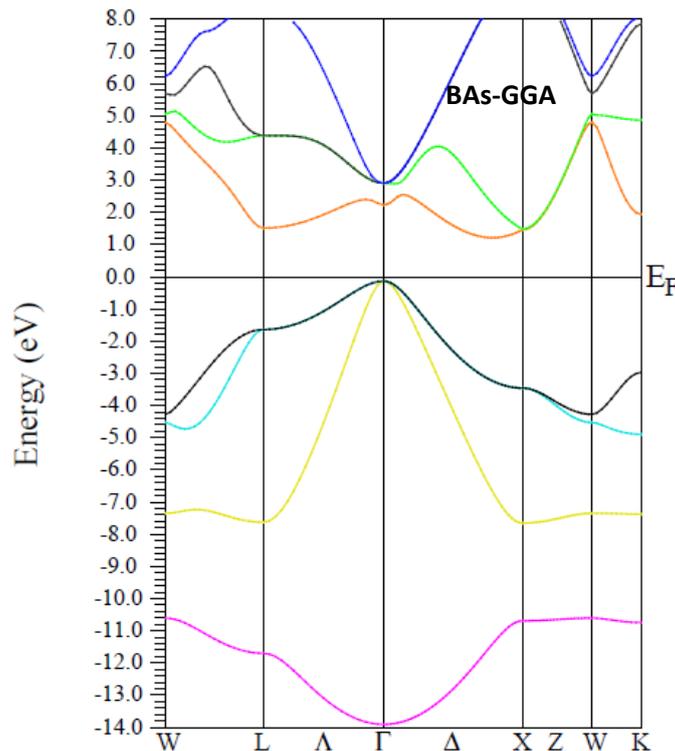
Les bandes d'énergie, comme elles sont définies, donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs la courbe est caractérisée par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. L'addition du Bore dans les semi-conducteurs III-V peut ouvrir des nouvelles voies de recherche et donne des possibilités pour la fabrication des nouveaux dispositifs semi conducteurs [38]. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des propriétés électroniques BAs et InAs et leur alliage ternaire  $B_x In_{1-x} As$  en calculant la structure de bande d'énergie d'une part et les densités d'état d'autre part utilisant toujours le code Wien2k.

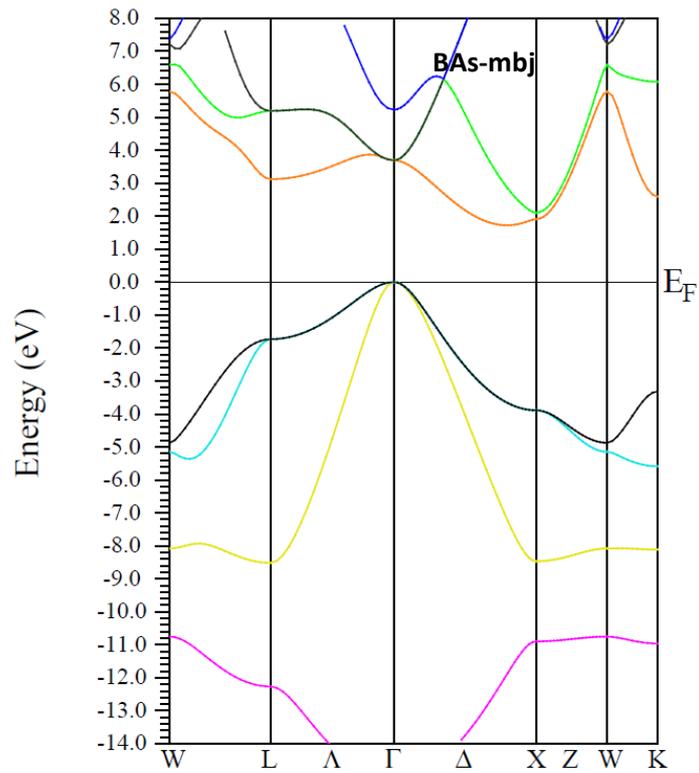
Il est à signaler que depuis quelques années l'approximation mbj a considérablement attiré l'attention des chercheurs intéressés par les propriétés électroniques et ce pour le très agréable accord par rapport aux données expérimentales, pour cela nous avons utilisé dans cette partie, en plus de la GGA, l'approximation mbj.

### 3.1 .Structure de bandes d'énergie :

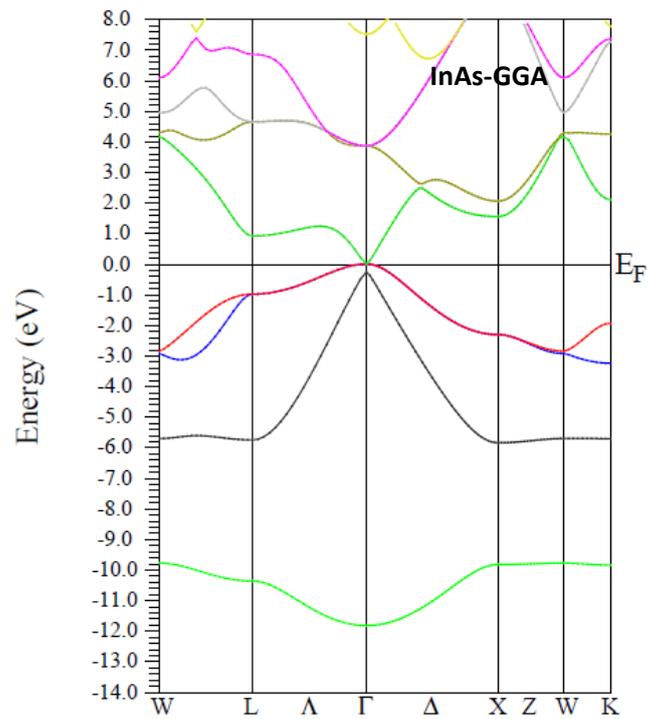
Les Fig.III. (8-12) montrent les structures de bande calculées des composés binaires BIn, BAs et leur alliage ternaire  $B_xIn_{1-x}As$  suivant les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant l'approximation mbj. Nos calculs, en particulier par l'approximation mbj, indiquent un minimum de la bande de conduction localisé sur le point  $\Gamma$  pour InAs,  $B_{0.25}In_{0.75}As$ ,  $B_{0.5}In_{0.5}As$  et  $B_{0.75}In_{0.25}As$  et localisé sur X pour BAs. Le maximum de la bande de valence se produit pour les cinq composés suivant la direction  $\Gamma$ , et par conséquent un indirect gap ( $\Gamma$ - X) pour BAs et direct gaps ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) pour les autres composés.

Le tableau (III.2) résume les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie en utilisant les deux approximations (GGA, mbj). Nos résultats sont en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.





**Fig.III.8 : Structure de bande du composé BAS**



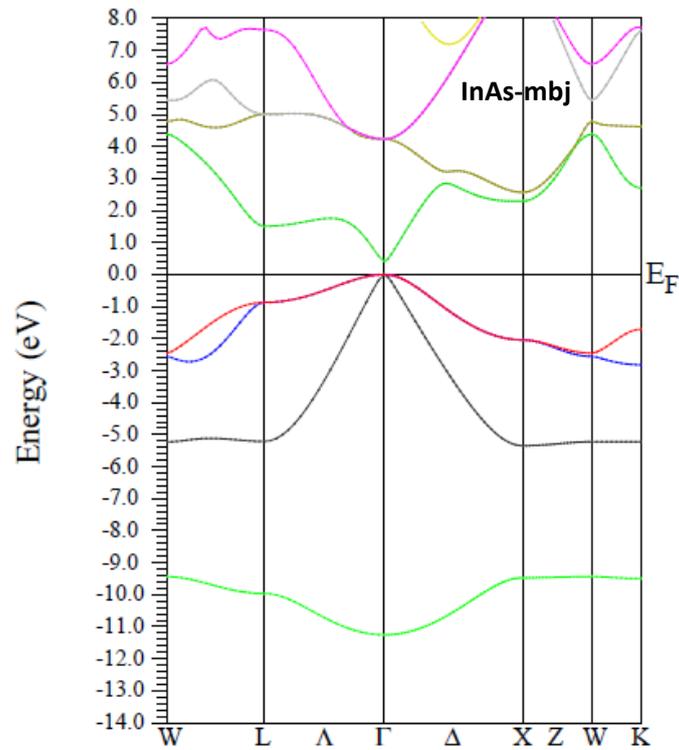
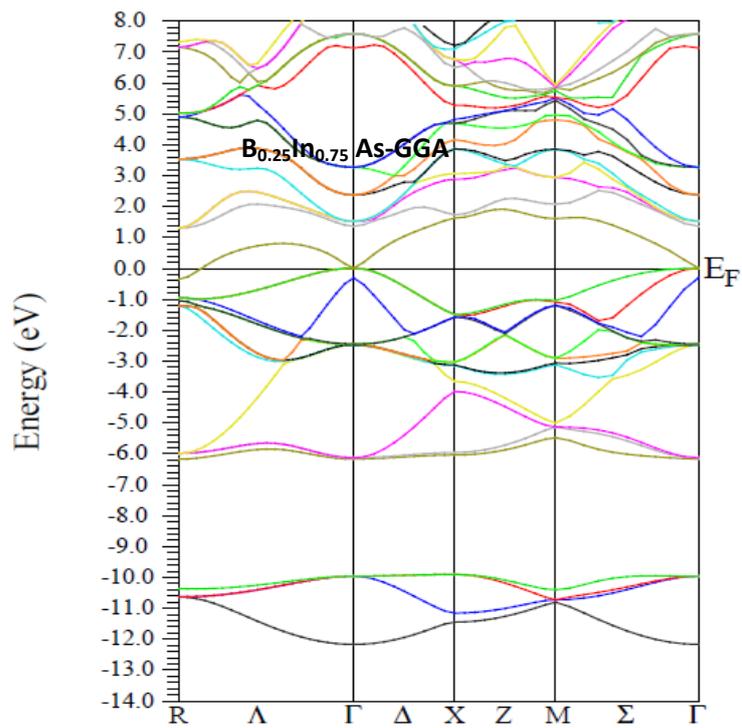


Fig.III.9: Structure de bande du composé InAs



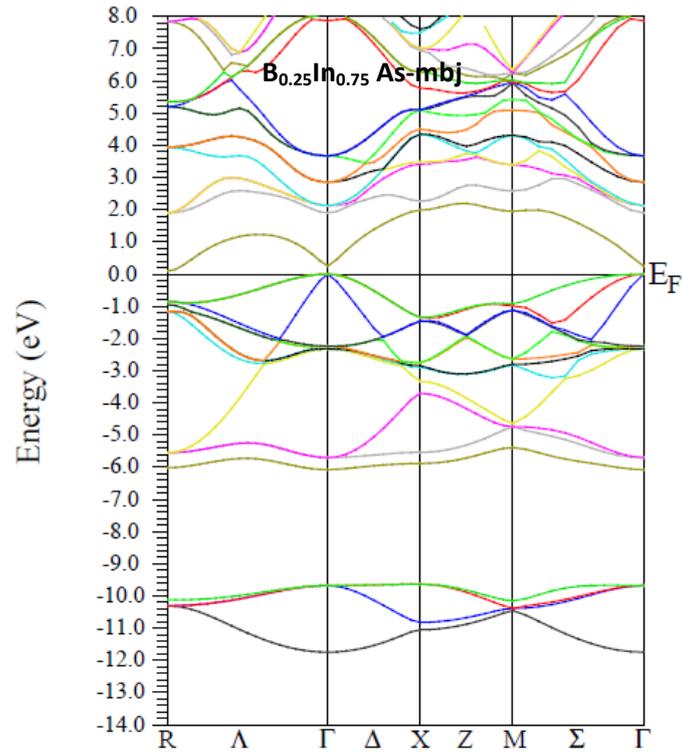


Fig.III.10: Structure de bande du ternaire cubique  $B_{0.25}In_{0.75}As$

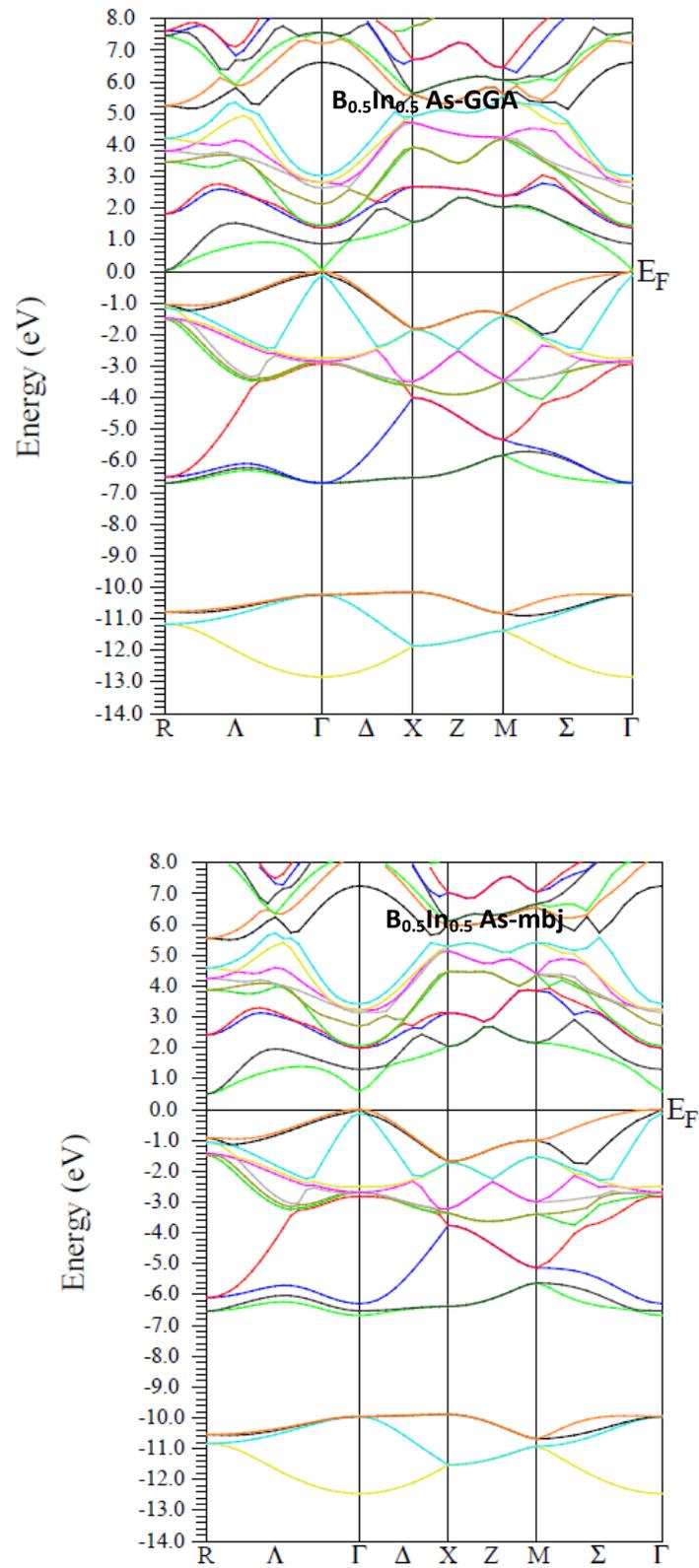


Fig.III.11 : Structure de bande du ternaire cubique  $B_{0.5}In_{0.5}As$

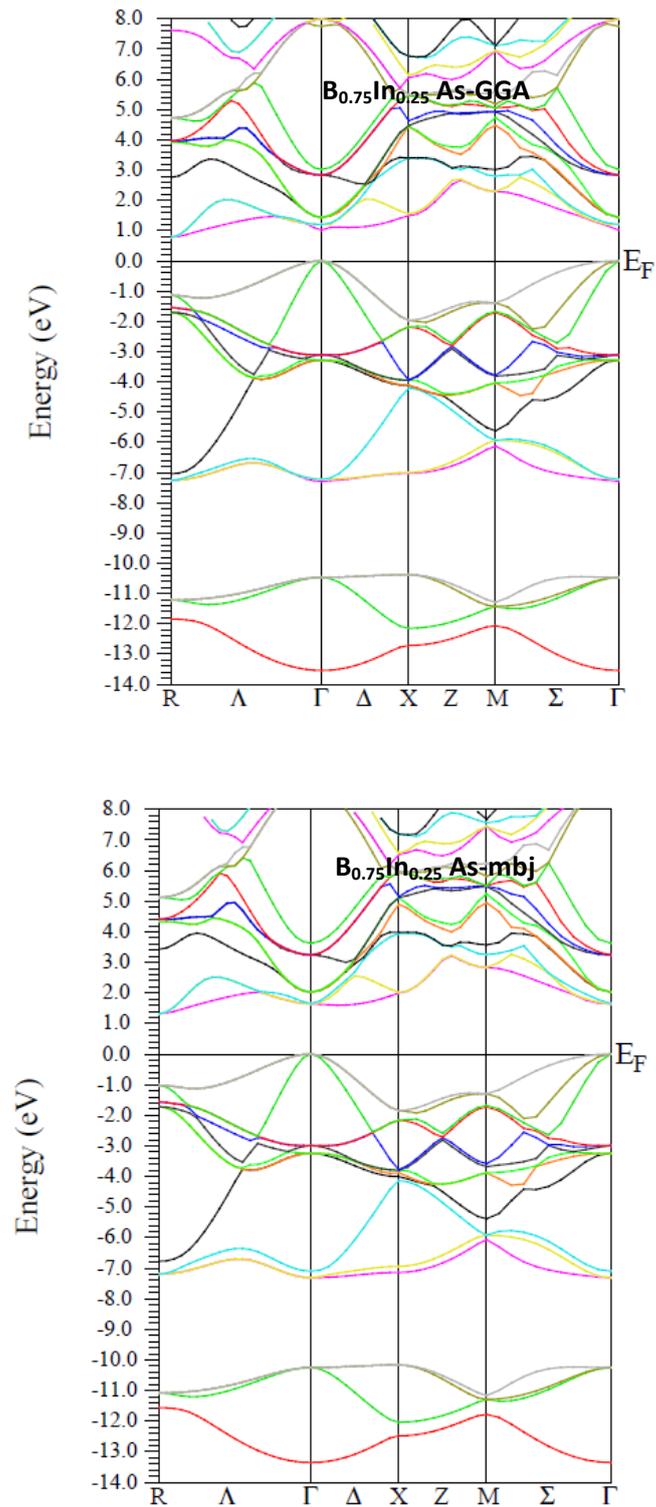


Fig.III.12: Structure de bande du ternaire cubique  $B_{0.75}In_{0.25}As$

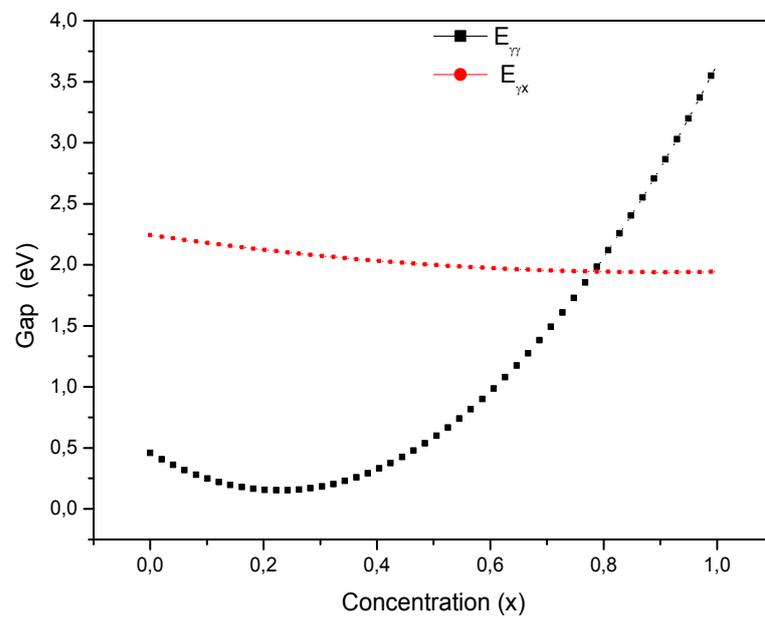
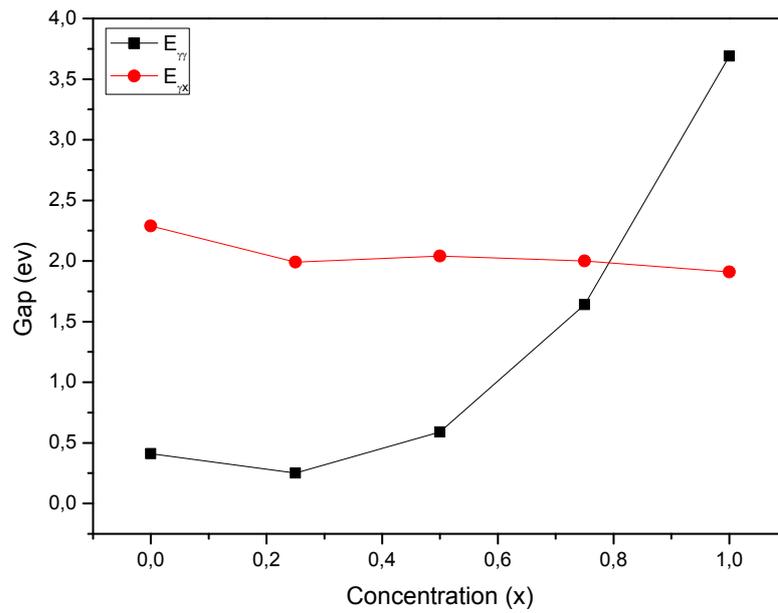
Les résultats obtenus concernant le gap énergétique direct et indirect des deux binaires InAs et BAs et des alliages ternaires  $B_xIn_{1-x}As$  sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau.III.2 : Valeurs des gaps énergétiques calculés comparés à ceux dans la littérature des deux alliages  $B_xIn_{1-x}As$ .**

Composition	Notre travail		Autres travaux théoriques	Données expérimentales
	GGA	mbj		
InAs $E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	0,3812	0,41	0.36 <sup>c</sup> - 0.40 <sup>b</sup>	0.36
	1,65	2,29		
$B_{0.25}In_{0.75}As$ $E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	0,00977	0,25		
	1,6287	1,99		
$B_{0.5}In_{0.5}As$ $E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	0,05	0,59		
	1,56	2,04		
$B_{0.75}In_{0.25}As$ $E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	1,01	1,64		
	1,49	2		
BAs $E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	3.21	3,69	3.34 <sup>e</sup> , 3.46 <sup>f</sup> 1.20 <sup>h</sup> -1.46 <sup>i</sup> 1.93 <sup>h</sup> , 1.22 <sup>f</sup>	1.46 <sup>g</sup> 0.67 <sup>j</sup>
	1.41	1,91		

<sup>a</sup>Ref. [39], <sup>b</sup>Ref. [40], <sup>c</sup>Ref. [41], <sup>d</sup>Ref. [42], <sup>e</sup>Ref. [43], <sup>f</sup>Ref.[44],<sup>g</sup>Ref. [45], <sup>h</sup>Ref. [46], <sup>i</sup>Ref. [47], <sup>j</sup>Ref.[48], <sup>k</sup>Ref.[49], <sup>l</sup>Ref.[50]

La variation en fonction de la composition x du gap direct ( $\Gamma - \Gamma$ ) et indirect ( $\Gamma - x$ ) calculés utilisant la mbj est montrée sur les Fig.III.13 (a-b). il est clairement visible que les deux gaps (direct et indirect) se croisent pour une concentration  $x = 0.77$ , il en résulte que  $B_x In_{1-x} As$  a un gap indirect ( $\Gamma - x$ ) au delà de cette dernière concentration.



**Fig. III.13(a-b) : Variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration**

Nous avons aussi calculé le paramètre de bowing du gap par un fittage polynomial des deux gaps (direct et indirect) dépendants de la concentration  $x$ . les résultats sont présentés sur la Fig.III.13(a-b) et trouvés à obéir les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} E_{\Gamma-\Gamma} = 0.46 - 2.68x + 5.86x^2 & \text{(Direct gap)} & \text{(III.3)} \\ E_{\Gamma-X} = 2.24 - 0.68x + 0.38x^2 & \text{(Indirect gap)} & \text{(III.4)} \end{array} \right.$$

Les valeurs de  $E_g$  s'écartent du comportement linéaire, cette déviation est caractérisé par des paramètres de bowing de 5.8eV (a) de 0.38eV pour le gap direct et indirect respectivement. Etant donné que les deux paramètres de mailles des deux composés InAs et BAs sont à plus de 30% de différence, il faut s'attendre à un désordre des propriétés structurales et électroniques.

D'après la figure III. 14 montrent les structures de bande calculées des composés binaires BIn, BAs et leur alliage ternaire  $B_xIn_{1-x}As$  st clairement visible que l'incorporation de petits pourcentages de Bore au binaire InAs réduit le gap de manière très significative. On peut aussi conclure que notre alliage change de phase ; il est à gap direct jusqu'à 77% de concentration du Bore et au-delà de cette concentration devient à gap indirect.

### 3.1. La densité d'états (DOS) :

Le calcul de la densité d'état totale et partielle nous permet d'obtenir une idée plus précise de la structure électronique de notre matériaux, à travers desquelles on peut avoir une information sur la contribution de chaque atome dans la densité totale et par rapport à la création des états permises et niveaux d'énergie du composé. La méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k nous a permis de calculer les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des deux binaires BAs et InAs et l'alliage ternaire  $B_{0.5}In_{0.5}As$ . Celles-ci sont alors représentées dans les Fig.III.(14-16). Les (TDOS) et les (PDOS) Sont calculées en utilisant l'approximation GGA avec un maillage de 100 spéciale K-points pour  $B_{0.5}In_{0.5}As$  et 250 K -points pour les composés binaires InAs et BAs.

Pour InAs, nous pouvons distinguer trois régions dont deux de valence importantes appelées : LVB ( Bande de valence supérieure ) et UVB (Bande valence inférieure) et une troisième de conduction CB. La région de plus basse énergie LVB est dominée par l'état As-4s avec une faible contribution de l'état In-d, l'autre région UVB est dominée par As-4p, l'état In-p contribue aussi dans cette région. Un mélange de tous les états est à l'origine de la création de la troisième région CB.

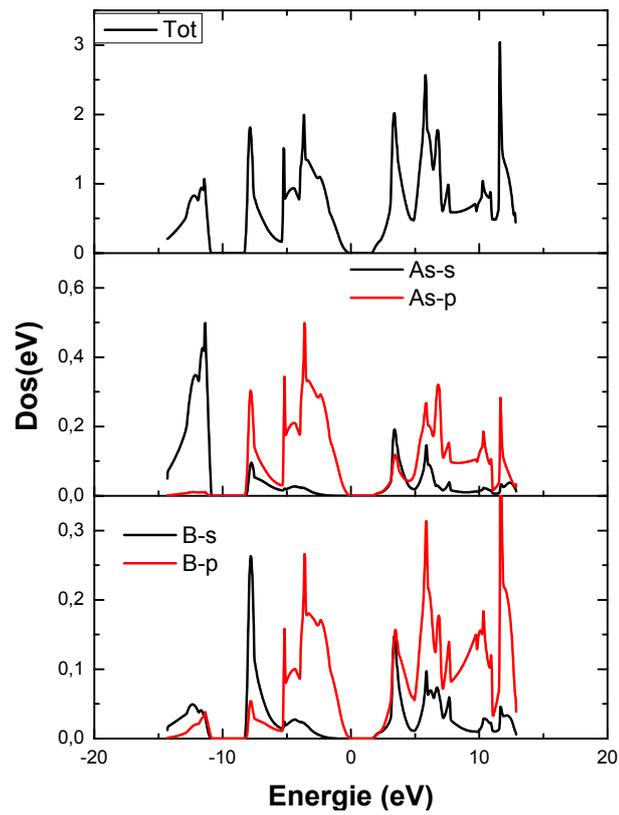


Fig.III.14: Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de BA

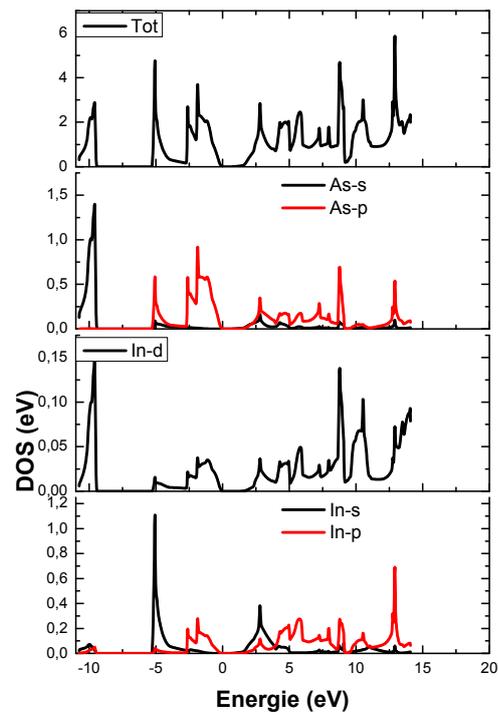


Fig.III.15 : Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de InAs

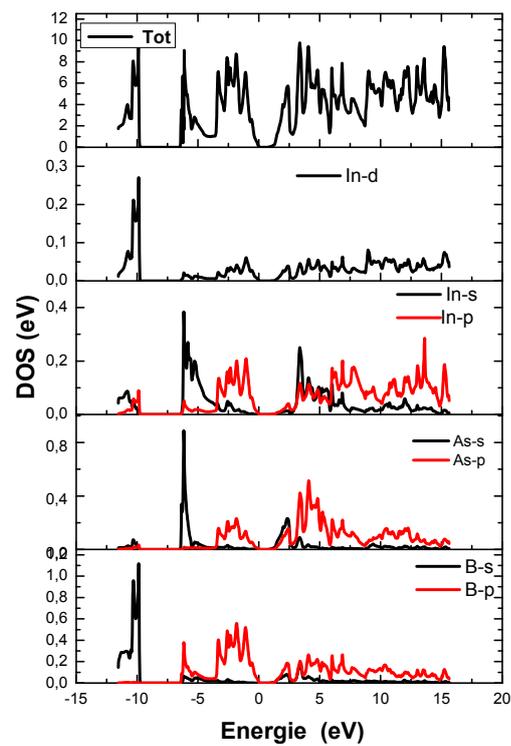


Fig.III.16 : Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de B<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>As

Fig.III.(14-16). les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des deux binaires BAs et InAs et l'alliage ternaire  $B_{0.5}In_{0.5}As$

Le spectre de la densité d'état de BAs présente aussi trois régions, deux régions de valence (LVB et UVB) en dessous du niveau de fermi, et une bande de conduction en dessus du niveau de fermi. La première bande de valence est dominée par As-4s, l'autre bande de valence par As-4p avec une petite contribution de B-2s pour le premier Pike et B-2p pour le reste de cette bande. La bande de conduction est formée par B-2p et As-4p avec une légère contribution de As-4s et B-2s.

On remarque une topographie similaire pour le diagramme de  $B_xIn_{1-x}As$ , avec aussi deux bandes de valence (LVB et UVB) en dessous du niveau de fermi et une bande de conduction (CB) en dessus du niveau de fermi. La partie basse de la bande de valence (LVB) est dominée par l'état B-2s et une petite contribution de l'état In-4d. la partie supérieure de la bande de valence est formée principalement par l'état p des atomes B, As et In, les états As-4s et In-5s ont une forte contribution dans la première partie de cette région. La dernière région (CB) provient d'un mélange des états B-2p, As-4p et In-4d. l'état In-s contribue au début de la bande de conduction.



## CONCLUSION GENERALE

---

C'est dans l'objectif de prédire des propriétés structurales et électroniques nouvelles et intéressantes des matériaux destinés aux applications optoélectroniques qu'on a commencé ce travail, avec la motivation de trouver des matériaux pouvant représenter une alternative sérieuse dans le domaine d'optoélectronique.

Depuis plusieurs années, les matériaux à base de Bore ont attiré l'intention particulière de plusieurs laboratoires de recherche dans le monde, aussi bien pour leurs propriétés électroniques qu'optiques. C'est dans ce cadre que nous avons mené notre travail, avec une simulation numérique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2k.

Dans ce manuscrit, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du  $B_xIn_{1-x}As$  dans une structure zinc blende. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec deux paramétrisations à savoir la Perdew-Burke-Ernzerhof et la Wu-Cohen pour les propriétés structurales, en plus de l'approximation mbj pour les propriétés électroniques.

Nos résultats de calcul montrent que le paramètre du réseau est trouvé sur-estimé par la (pbe-GGA) et en bon accord par la (wc-GGA) avec d'autres travaux. Une légère déviation de la loi de Vegard est remarquée. Un comportement inverse est observé pour le module de compressibilité  $B$ . Nos calculs de la structure de bande indiquent la présence d'un gap direct au point  $(\Gamma-\Gamma)$  pour InAs et les alliages  $B_xIn_{1-x}As$  jusqu'au pourcentage 77% du Bore, tandis qu'au-delà de ce pourcentage l'alliage

## CONCLUSION GENERALE

---

est devenu à gap indirect suivant ( $\Gamma$ -X). Pour le BAs est trouvé aussi à gap indirect en très bon accord avec d'autres résultats de recherche.

Il est important de signaler que l'incorporation du Bore, même en petites quantités, réduit considérablement le gap, et on a vérifié que l'ajout de 20% du Bore peut réduire le gap à 60%.

Puisque les densités d'états nous informent de la contribution partielle de chaque atome, par rapport à une densité totale, nous avons aussi calculé les densités d'états totales et partielles (DOS) des deux binaires InAs et BAs et du ternaire  $B_{0.5}In_{0.5}As$ . A partir des quelles, on peut confirmer que l'atome du Bore est à l'origine de la réduction du gap.

Notre travail reste très modeste par rapport à ce qui a été fait dans ce domaine de recherche, mais il peut être un point de départ pour d'autres travaux de recherche sur la même classe des matériaux dans l'avenir.

## Bibliographie :

- [1] P. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London, Series A 123 (1929) 714.
- [2] P. Ring, P. Schuck, The Nuclear Many-Body Problem, Springer, Berlin, 1980.
- [3] B. Dui, D. Lederer, B. Roulet, Elements de Physique statistique, Hermann, France, 1996.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [5] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [6] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [7] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253\_1266.
- [8] E. Runge, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 997.
- [9] E. K. U. Gross, W. Kohn, Adv. Quant. Chem. 21 (1990) 255.
- [10] M. Marques, E. Gross, Ann. Rev. Phys. Chem. 55 (2004) 427\_455.
- [11] P.-G. Reinhard, E. Suraud, Introduction to Cluster Dynamics, Wiley, New York, 2003.
- [12] M. S. Hybertsen, S. G. Louie, Phys. Rev. B 34 (1986) 5390.
- [13] R. M. Nieminen, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 493.
- [14] S. J. A. van Gisbergen, P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, J. G. Snijders, B. Champagne, B. Kirtman, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 694.
- [15] S. Kümmel, L. Kronik, J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 213002.
- [16] J. P. Perdew, Chem. Phys. Lett. 64 (1979) 127.
- [17] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [18] L. Kleinman, and J. C. Phillips, Phys. Rev. 117,460 (1960).
- [19] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B 51, 14705 (1995).
- [20] F. El Haj Hassana, H. Akbarzadehb, Materials Science and Engineering B 121 (2005) 170-177.
- [22] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, H. Aourag, Physica B 252 (1998) 229.
- [23] M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen, J. Phys. 45 (Suppl. 11) (1984) C8.
- [24] V.N. Brudnyi, N.G. Kolin, A.I. Potapov, Semiconductors 37 (4) (2003) 390.
- [25] J.A. Perri, S. Laplaca, B. Post, Acta Crystallogr. 11 (1958) 310
- [26] V.M. Daniel'tsev, N.V. Vostokov, Yu.N. Drozdov, M.N. Drozdov, A.V. Murel,D.A. Pryakhin, O.I. Khrykin, V.I. Shashkin, J. Surf. Invest. 2 (4) (2008) 514.
- [27] G. P. Kerker, J. Phys. C13, L189, (1980).

- [28] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, B. Sahraoui, *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163.
- [29] N. Chimot, J. Even, H. Folliot, S. Loualiche, *Physica B* 364 (2005) 263.
- [30] H. Meradji, S. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia, B. Bouhafs, *Phys. Procedia* 2 (2009)933.
- [31] H. Bross, R. Bader, *Phys. Status Solidi B* 191 (1995) 369.
- [32] O. Madelung (Ed.), *Landolt-Bornstein, New Series, Group I.I.I., 17a*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [33] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) 170.
- [34] R. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6058.
- [35] M. Briki, M. Abdelouhab, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlattices Microstruct.* 45 (2009) 80.
- [36] E. Kim and C. F. Chen, "First-principles study of phase stability of BN under pressure", *Physics Letters A* 319, 384 (2003).
- [37] Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature (London)* 337, 349 (1989)
- [38] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar, B. Bouhafs, *Physica B* 367 (2005)195.
- [39] F. Benkabou, Z. Chelahi Chikr, H. Aourag, Pierre J. Becker, *Phys. Lett. A* 252 (1999) 71.
- [40] A. Zunger, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*20, 4082, 1979
- [41] N. Chimot, J. Even, H. Folliot, S. Loualiche, *Physica B* 364 (2005) 263.
- [42] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 253.
- [43] J.P. Perdew, K. Berke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18) :pp 3865-3868 (1996)
- [45] V.M. Daniel'tsev, N.V. Vostokov, Yu.N. Drozdov, M.N. Drozdov, A.V. Murel,D.A.
- [46] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26
- [47] M. Merabet, D. Rached, R. Khenata, S. Benalia, B. Abidri, N. Bettahar, S. Bin Omran, *Physica B* 406 (2011) 3247.
- [48] *Landolt-Bornstein, New Series, vol. 17, Pt. a*, Springer-Verlag, Berlin, 1982;
- [49] R. Wentzcovitch, K.J. Chang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 1071.
- [50] M.P. Surh, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 9126.