

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Sétif I

THESE

Présentée à la faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Physique du solide

Présentée par:

Hassina LANGUEUR

THEME

***Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des
semiconducteurs IV-IV***

Soutenue publiquement le 27 /09 /2014

Devant le jury formé de :

| | | |
|------------|-------------|---------------------------------------|
| Président | L.Louail | Prof. Université Sétif I |
| Rapporteur | K.Kassali | Prof. Université Sétif I |
| Examineur | H. Belkhir | Prof. Université Badji Mokhtar Annaba |
| Examineur | B. Bennacer | Prof. Université 8 mai 1945 Guelma |

DEDICACES

A l'âme de mon père, J'aurais été fière de pouvoir lui donner ce document

A ma mère, sans elle, je ne serais jamais ce que je suis aujourd'hui

A mes frères : Salim, Djamel, Khaled, Mustapha et Mahdi

A mes sœurs : Houda et Souad

A mon mari Lahcene

A mes filles Soundous et Firdaous

A mes très chers Dalila et Mohamed Rédha

A Selma, Rahma, Ramla, Kawthar, Seifeddine, Djalel, Ayoub, Khawla,

Younes, Wiam, Roudaina et chaima.

Je dédie ce travail....

Remerciements

Remerciements

*Je remercie d'abord mon **DIEU** le tout puissant.*

Ce travail de thèse a été effectué dans le laboratoire d'Optoélectronique & Composants, du département de physique de l'Université FERHAT ABBAS de Sétif, sous la direction du Professeur Kamel KASSALI. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude d'avoir encadré cette thèse, et m'avoir fait confiance durant ces années, en m'accordant une autonomie dans le travail que j'avais à mener.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. Louail, Professeur à l'Université de Sétif pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie Messieurs H. Belkhir et B. Bennacer, Professeurs à l'université de Annaba, et de Guelma respectivement, d'avoir accepté de juger ce travail.

Des remerciements particuliers sont adressés à ma chère amie lebgaa Noudjoud pour l'aide qu'elle m'a apportée au début de la préparation de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de physique de l'université de Sétif

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude, et ma grande affection à tous les membres de ma famille.

Je voudrais remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| A. Cadre théorique | 6 |
| A.I. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 8 |
| 1. Introduction..... | 8 |
| 2. Equation de Schrödinger à un électron..... | 8 |
| 2.1. Hamiltonien exact du cristal..... | 8 |
| 2.2. Approximation de Born-Oppenheimer..... | 9 |
| 2.3. Approximation de Hartree et de Hartree-Fock..... | 9 |
| 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 12 |
| Bibliographie du chapitre A1 | 18 |
| A.II. Théorie des pseudopotentiels | 20 |
| 1. Introduction..... | 21 |
| 2. La méthode du pseudopotentiel..... | 22 |
| 3. Les bases de projections..... | 23 |
| 3.1 Les fonctions gaussiennes..... | 24 |
| 3.2. Fonctions de type Slater..... | 24 |
| 4. Les ondes planes..... | 25 |
| 5. pseudopotentiel à norme conservée..... | 25 |

| | |
|---|-----------|
| 6. Quelques exemples de pseudopotentiel à norme conservée | 26 |
| 6.1 Pseudopotentiel de Troullier Martin..... | 26 |
| 6.2 Pseudopotentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter..... | 28 |
| Bibliographie du chapitre A2..... | 30 |
| B. Résultats et discussion..... | 31 |
| B.I. Les propriétés structurales des éléments Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, et des alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$..... | 31 |
| 1. Introduction..... | 33 |
| 2. Les composées IV-IV | 34 |
| 3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ | 35 |
| 4. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ | 38 |
| Bibliographie du chapitre B1..... | 43 |
| B.II. Les propriétés mécaniques des éléments Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, et des alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$..... | 45 |
| 1. Introduction..... | 46 |
| 2. Définitions..... | 46 |
| 2.1 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques..... | 46 |
| 2.2 Tenseur des contraintes et équilibre mécanique..... | 47 |
| 2.3 Notation de Voigt..... | 48 |
| 2.4 Cristal à symétrie cubique..... | 50 |
| 2.4.1 Tenseur des constantes élastiques..... | 50 |
| 3. Déformations..... | 50 |

| | |
|---|-----------|
| 4. Méthode de calcul | 51 |
| 4.1. Les composées IV-IV..... | 52 |
| 4.2. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ | 55 |
| 4.3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ | 58 |
| Bibliographie du chapitre B2..... | 62 |
| B3. Les propriétés vibrationnelles des éléments Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, et des alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$..... | 64 |
| 1. Introduction..... | 65 |
| 2. Définition..... | 65 |
| 2.1. Cas d'un cristal unidimensionnel (1D)..... | 65 |
| 2.1.a. Mise en équation du problème..... | 65 |
| 2.1.b. Nombre de modes..... | 68 |
| 2.2. Généralisation à un cristal tridimensionnel (3D)..... | 69 |
| 3. Méthode de calcul..... | 70 |
| 3.1. Les composées IV-IV..... | 70 |
| 3.2. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ | 72 |
| 3.3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ | 76 |
| 4. Bibliographie du chapitre B3..... | 81 |
| B.4. Les propriétés thermodynamiques des éléments Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, et des alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$..... | 82 |
| 1. La température de Debye..... | 83 |
| 1.1. Les composées IV-IV..... | 83 |
| 1.2. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ | 85 |
| 1.3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ | 86 |

| | |
|---|-----------|
| 2. variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température..... | 87 |
| 2.1. Les composées IV-IV..... | 88 |
| 2.2. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ | 90 |
| 2.3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ | 92 |
| | |
| 3. Bibliographie du chapitre B4 | 95 |
| | |
| Conclusion générale..... | 96 |

Introduction générale

Introduction

L'objectif de ce travail est l'étude approfondie des propriétés structurales, mécaniques, vibrationnelles et thermodynamiques des composés semi-conducteurs SiX (X= C, Ge) du type IV-IV, cristallisant dans la phase zinc-blende, ainsi que leurs alliages binaires. Ces matériaux semi-conducteurs offrent un potentiel immense pour les applications technologiques.

Le silicium, le carbone et le germanium occupent un rôle central en tant que prototypes de la physique des semi-conducteurs. Les composés semi-conducteurs IV-IV tels que SiGe, SiC et GeC et leurs alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ont reçu une plus grande attention que les matériaux élémentaires du groupe IV. Aussi ils ont également des propriétés remarquables qui les distinguent des autres semi-conducteurs III-V et II-VI.

Vue leur importance technologique, les alliages à base de carbone $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ont attiré un intérêt de plus en plus croissant dans la recherche ces dernières années. Bien qu'ils appartiennent à la famille des alliages binaires du groupe IV, ils ont des propriétés remarquables, qui les distinguent des autres alliages binaires à base de Germanium tels que $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [1, 2]. Ces alliages contenant du carbone présentent des propriétés physiques et chimiques qui diffèrent de manière significative des tendances générales de la famille du groupe IV.

D'un autre coté, les alliages semi-conducteurs $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ont aussi un grand intérêt dans les applications nanoélectroniques, la technologie photovoltaïque, les dispositifs optiques, et de nombreuses autres applications, en raison de leur utilisation pour l'ingénierie des structures de bande et la physique de supercellule. De nombreux types de dispositifs électroniques et optoélectroniques à couches contraintes d'hétérostructure $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ ont été réalisés [3]. Les alliages et les composés de Si-Ge ont aussi des propriétés optoélectroniques particulières pour les applications des transitions inter-sous-bande dans les puits quantiques [4].

Plusieurs entreprises offrent déjà des circuits SiGe sur le marché avec des avantages considérables par rapport aux performances des dispositifs classiques [5]. Un nombre considérable d'études expérimentales et théoriques sur les propriétés des alliages SiGe ont été rapportées (voir, par exemple: Semiconductors data hand book, springer-Verlag).

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier l'effet de la composition du carbone et du germanium (se cristallisent dans la structure zinc-blende) sur les propriétés structurales, mécaniques, vibrationnelles et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ respectivement. Le silicium, le carbone, et le germanium forment une série d'alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$), avec la composition x du Germanium (Carbone) variant de 0 à 1. En changeant la composition x de l'alliage, les propriétés physiques peuvent être contrôlées par la composition x , et dans certains cas, elles peuvent être très différentes de celles des matériaux parents. De ce fait, l'effet de la composition sur les propriétés physiques de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ et le $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ revêt une importance particulière.

Afin de réaliser ce travail, nous avons utilisé le code de calcul ABINIT qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale **LDA** (**L**ocal **D**ensity **A**pproximation) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Et pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, on a utilisé la théorie de pseudopotentiel qui permet de remplacer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudopotentiel. Aujourd'hui, les méthodes ab-initio sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La plupart des méthodes *ab initio*, sont basées sur la DFT qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique.

Ce manuscrit est divisé en deux parties :

Dans la première partie, nous présentons le cadre théorique pour la réalisation de nos calculs des différentes propriétés des composées semiconducteurs IV-IV, ainsi que leurs alliages binaires, dans la phase zinc-blende. Cette partie est divisée en deux chapitres. Dans le premier, nous donnerons un aperçu sur les méthodes et approximations pour réaliser ce travail. Dans le second, nous présentons la théorie des pseudopotentiels.

La deuxième partie sera consacrée aux résultats. Cette partie est divisée en quatre chapitres relativement indépendants les uns des autres. Chaque chapitre débute par un rappel théorique sur la propriété physique à calculer et se termine par une bibliographie :

Introduction générale

Dans le premier chapitre, nous présentons l'étude structurale (constantes du réseau, module de rigidité et sa dérivée) des éléments Si, C, Ge, ensuite des composés SiC, SiGe et enfin des alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans la phase zinc-blende.

Nos résultats relatifs aux propriétés mécaniques (constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), le module de cisaillement (G), le coefficient de Zener (A_Z), le coefficient de Poisson (σ), et le module de Young (E)) de ces matériaux sont présentés dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les calculs des fréquences des phonons ainsi que les spectres de dispersion des phonons le long des différentes lignes de symétrie Γ , X, et L. Entre autres, nous donnons un petit aperçu sur la « **Density Functional Perturbation Theory** » (**DFPT**).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques de ces matériaux. Après avoir calculé la température de Debye, on se base sur l'effet de la température sur les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant de ces matériaux.

Finalement, nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale de cette étude.

Bibliographie

1. F. Bassani, D. Brust, Phys. Rev. 131, 1524 (1963).
2. S.S. Iyes, G.L. Patton, J.M.C Stork, B.S. Meyerson, D.L. Harnome, IEEE Trans. Electron Devices 36, 2043 (1989).
3. Y. Fu, M. Willander, P. Han, T. Matsuura, J. Murota, Phys. Rev. B 58 (1998) 7717.
4. R. Pandey, M. Rerat, M. Causa, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 4127 and references cited therein.
5. H. G. Grimmeiss, Semiconductors 33 (1999) 939.

Partie A

Cadre théorique

Chapitre A1

Théorie de la fonctionnelle de la densité

1. Introduction

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

2. Equation de Schrödinger à un électron

2.1. Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.2)$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I.1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on sépare le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux car leur mouvement est lent relativement à celui des électrons, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'**approximation de Hartree**.

2.3. Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approxés}}(r_1, r_2, \dots) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \Psi_n(r_n) \quad (1.4)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « Hartree- Fock » [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.5)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne (H), être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomiques ($\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance $1 \text{ u.a. de longueur} = 0.529177 \text{ \AA}$ et $1 \text{ Ry} = 13.605814 \text{ eV}$, ce qui donne des énergies en Hartree.

$$\left[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (1.6)$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (I.6), $U(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent, représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (1.7)$$

Avec $\rho_i(r')$ est la densité électronique au point r' , qui est donnée par:

$$\rho_i(r') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(r')|^2 \quad (1.8)$$

Il existe N équations de la forme (1.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [6,7]. mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (**APW**) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-11] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [12] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [13]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (1.9)$$

où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = F(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (1.10)$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree :

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) \quad (1.11)$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (1.12)$$

Donc l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\psi_i(k, r) E_j \psi_j(k, r) \quad (1.13)$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{jk}^{occ} |\psi_j(k, r)|^2 \quad (1.14)$$

Kohn et Sham [14] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$. Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.15)$$

où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et E_{xc} une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \phi_s | T | \phi_s \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \psi_j^*(k, r) (-\nabla^2) \psi_j(k, r) dr \quad (1.16)$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (1.11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (1.15) qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie

cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie $E_{xc}[\rho]$.

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire :

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.17)$$

Ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [15], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [16]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [17], Callaway et March [18], Dreizler et Provincia [19], Parr et Yang [20]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | T | \phi_s \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right\} \rho(r) dr \quad (1.18)$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS).

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right\} \psi_j(k, r) = E_j(k) \psi_j(k, r) \quad (1.19)$$

Où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (1.20)$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (1.21)$$

Les estimations les plus utilisées de $\varepsilon_{xc}(\rho)$ ont été données par Hedin et Lundqvist [21].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(\rho(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [22, 23], Gaspar [24] et Kohn & Sham [14] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α .

$$V_{ex}(\rho(r)) = \frac{3}{2}\alpha \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (1.22)$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et $2/3$ pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle $[2/3, 1]$. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [21] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(r)$ sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (1.23)$$

$$\text{Avec} \quad \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)} \quad \text{et} \quad \beta(r_s) = 1 + Bx \log \left(1 + \frac{1}{x} \right)$$

$$\text{Où} \quad x = \frac{r_s}{A}, \quad A = 21, \quad C = 0.045, \quad B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par Von Barth et Hedin [25] puis par Moruzzi [16].

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [26]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (1.21) est utilisée, mais avec $\epsilon_{xc}(\rho)$ remplacée par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient $\epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int d^3r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (1.24)$$

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie E_{xc} , ce qui a été réalisé par différents auteurs (Langreth et Perdew [27], Langreth et Mehl [28], Becke [29], Perdew et al [26] et les références incluses).

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \varphi_i(k, r) \quad (1.25)$$

Où $\varphi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (1.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \epsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.14).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \rho_{out}^i \quad (1.26)$$

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

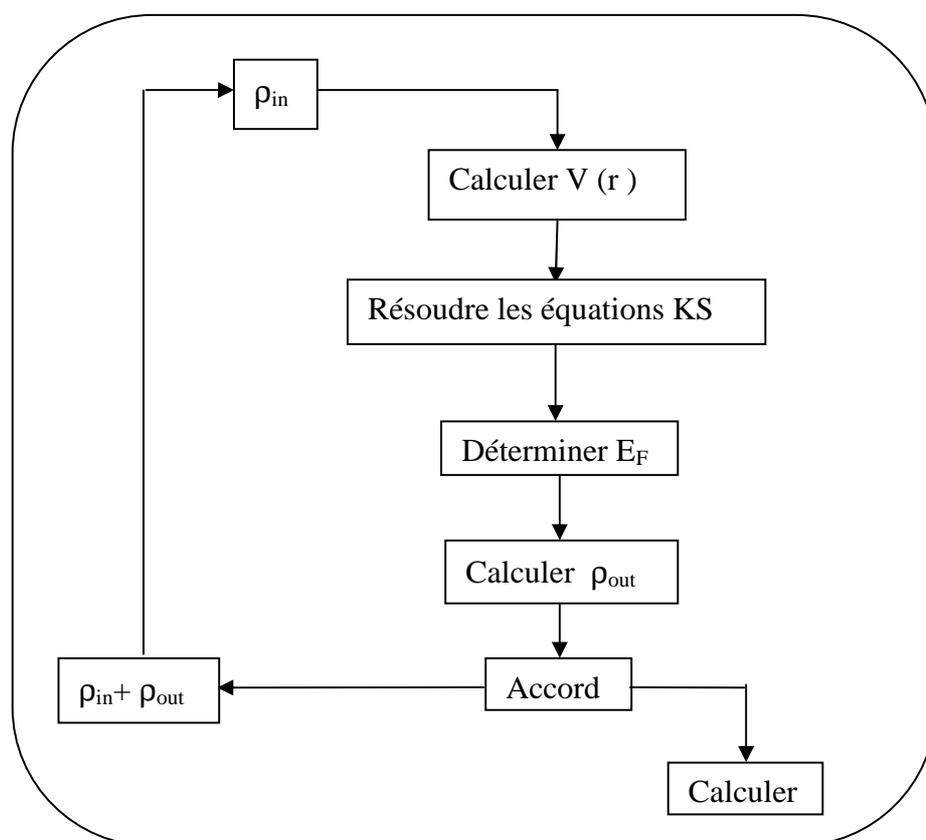


Figure (1.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Bibliographie du chapitre A1

1. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
2. D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
3. V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62,795 (1930).
4. F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
5. N. F. Mott, H. Jones, «The Theory of Metals and Alloys », (Oxford University press, London 1936)
6. J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », vol2, Ch. 8 (1 965).
7. C. Herring, Phys. Rev. 57, 1 169 (1940)
8. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
9. J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
10. W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
11. F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
12. O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
13. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
14. W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. 140, B 1133 (1965).
15. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977)
16. V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, « calculated electronic properties of metals », pergamon, New York (1978).
17. S. Lundqvist, and N.H. March, « Theory of the inhomogeneous electrons gas », Plenum,New York, (1983).
18. J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics, 38, 135 (1984).
19. R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985)
20. R.G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
21. L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).

22. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
23. J.C. Slater, Phys. Rev. 165, 655 (1968).
24. R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 263 (1954).
25. U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
26. J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)..
27. C. Langreth and J.P. Perdew, Phys. Rev. B 21, 5469 (1980).
28. C. Langreth and M.J. Mehl, Phys. Rev. B 28, 1809 (1983).
29. A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).

Chapitre A2

Théorie des pseudopotentiels

1. Introduction

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé [1] qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (figure (2-1)). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [2].

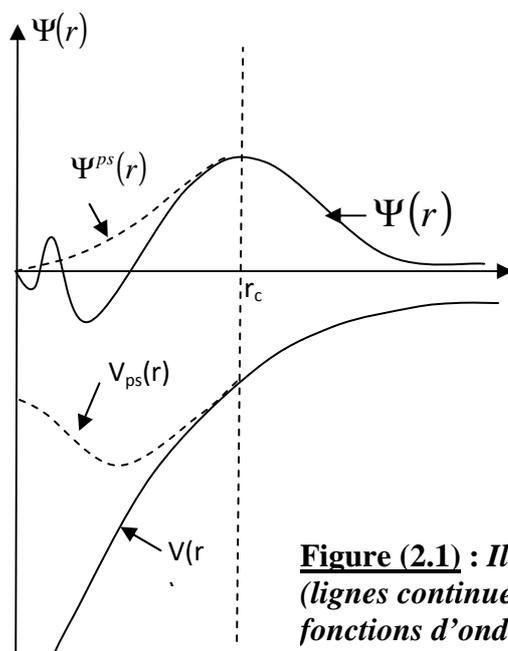


Figure (2.1) : Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues), pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence [3]).

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [3]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [2].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses [3].

La figure (2.1) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

2. La méthode du pseudopotentiel

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Le principe des pseudopotentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de cœur. En terme de fonction d'onde, cela revient à supposer que la probabilité de trouver un électron de cœur loin du noyau est quasiment nulle. La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de cœur supposés gelés dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de calcul de $V_s(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham. Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toute.

En appliquant cette idée aux équations de Kohn et Sham, l'équation (1.13) devient :

$$\left[-\nabla^2 + V_s(r)\right]\psi_i = E_i\psi_i \rightarrow \left[-\nabla^2 + V_s(r) + V_R(r)\right]\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (2.1)$$

Où φ_i représente les fonctions d'onde de valence et V_R et le potentiel ajouté à V_s qui donne le pseudopotentiel :

$$V_{pseudo} = V_s + V_R \quad (2.2)$$

Outre le fait que les valeurs propres des fonctions d'onde de valence E_i doivent être identiques à celles des fonctions d'onde du système total, un certain nombre de règles concernant les fonctions d'onde doivent être vérifiées :

1. Les pseudo-fonctions de valence sont sans nœuds et ne sont donc plus orthogonales aux fonctions de cœur.
2. Les pseudo-fonctions sont identiques aux fonctions du système total au delà d'un rayon de coupure r_c .
3. La continuité des fonctions d'onde est valide en tout point.
4. La continuité des dérivées des fonctions d'onde existe en tout point.
5. La conservation de la norme est de mise: $\int \varphi^*(r)\varphi(r)r^2 dr = \int \psi^*(r)\psi(r)r^2 dr$.

Cette dernière condition trop restrictive en pratique sur la forme des pseudo-fonctions pour $r < r_c$ peut être levée en introduisant des corrections *a posteriori*.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration des pseudopotentiels qui amènent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électron).

Trois grandes familles de pseudopotentiels ont ainsi été créées : les pseudopotentiels dits à conservation de norme, les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [4] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [5].

La non conservation de la norme dans les deux cas précédents est compensée *a posteriori* par l'ajout d'un terme d'augmentation (correction) à la densité électronique.

3. Les bases de projection

Il existe plusieurs méthodes permettant de donner une forme algébrique à la fonction d'onde multi-électronique. La plupart font appel à une décomposition sur une base de fonctions centrées sur les atomes et qui possèdent de ce fait une signification chimique, ces fonctions sont alors appelées orbitales.

3.1 Les fonctions gaussiennes

Ces fonctions G.T.O. (Gaussian Type Orbitals) sont définies, en coordonnées cartésiennes, par :

$$\chi_{L,\alpha} = Vx^l y^m z^n \exp(-\alpha|r^2|)Y_{l,m} \quad (2.3)$$

Avec C le coefficient de normalisation α la largeur de diffusion de la fonction et $L=l+m+n$ qui permet de classer les fonctions par leur symétrie ($L=0$ pour une fonction sphérique ou de type s, $L=1$ pour trois fonctions de type p et $L=2$ pour une fonction de type s et cinq fonctions de type d).

Ces fonctions ne représentent cependant pas fidèlement des orbitales. Du point de vue physique, ce sont les fonctions de type Slater qui en sont les plus proches.

3.2. Fonctions de type Slater

Les fonctions S.T.O. (Slater Type Orbitals) sont définies en coordonnées sphériques par :

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = Cr^{n-1} \exp(-\zeta r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.4)$$

avec ζ le paramètre de décroissance exponentielle et $Y_{l,m}$ l'harmonique sphérique de forme complexe définie par :

$$y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_m^l(\cos \theta) \exp(im\phi) \quad (2.5)$$

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1-x)^{\frac{m}{2}} \frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}} [(x^2-1)^l] \quad (2.6)$$

Dans la pratique, l'utilisation de fonction S.T.O. se révèle trop complexe et trop coûteuse en terme de temps de calcul. On lui préfère souvent l'utilisation d'une forme approchée obtenue par une combinaison linéaire de fonctions G.T.O. appelée gaussiennes contractées :

$$\chi_\tau = \sum_{L=1}^A d_{L,\tau} \chi_{L,\alpha} \quad (2.7)$$

avec $d_{L,\tau}$ les coefficients choisis pour s'approcher d'une fonction S.T.O. et $\chi_{L,\alpha}$ les G.T.O. définies dans l'équation (2.3).

4. Les ondes planes

Dans un système périodique, une autre approche permet d'obtenir les fonctions d'ondes multi-électroniques en se servant de la périodicité du système. Le théorème de Bloch montre que lorsque l'hamiltonien s'écrit sous la forme $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})$ ce qui est le cas de l'équation (I.19) de Kohn et Sham, on peut alors exprimer la fonction d'onde ψ_i comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du système.

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R})$$

\vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

La forme exacte des vecteurs propres est donnée par les conditions de Born Von Karman où la fonction d'onde devient :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \right) \quad (2.8)$$

$$u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \right) \quad (2.9)$$

Avec \vec{g} un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{g} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

Dans la pratique, la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectue sur une grille de points k choisie de façon à décrire le mieux possible la zone de Brillouin. Des méthodes permettent d'obtenir des grilles de points k comme celle de Monkhorst et Pack [6, 7] qui est une des plus utilisée.

5. pseudopotentiel à norme conservée

Cette famille correspond à des pseudo-potentiels dits à norme conservée (la pseudo fonction d'onde correspondante est normalisée). Ces pseudo-potentiels modernes sont construits selon une méthode proposée par Hamann, SCHLUTER et CHIANG (H-S-C) [8] et systématisée par Bachelet et al. [9].

Ces pseudo-potentiels sont obtenus à partir d'un calcul DFT pour l'atome libre sans avoir besoin des termes spectroscopiques. C'est pour cela qu'ils sont dits modèles de pseudo-potential « ab initio ». Nous retiendrons que c'est la pseudo fonction d'onde qui est d'emblée paramétrée et que le pseudo-potential s'obtient en fin de compte par inversion de l'équation de schrodinger radiale. Des raffinements à la méthode ont été introduits par la suite [vanderbilt, 1990 ; Troullier and Martin, 1991].

6. Quelques exemples de pseudopotentiel à norme conservée

6.1 Pseudopotential de Troullier Marttin

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital ℓ , ont la forme suivante dans la région du cœur [10]:

$$R_{\ell}^{ps}(r) = r^{\ell+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (2.10)$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.11)$$

Les coefficients c_n sont déterminés à partir de :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur:

$$\int_{r < r_c} (R_{\ell}^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (R_{\ell}(r))^2 dr \quad (2.12)$$

2. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c

$$\frac{d^n R_\ell^{ps}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_\ell(r_c)}{dr^n}, \quad n = 0, \dots, 4 \quad (2.13)$$

- Continuité de la fonction d'onde:

$$R_\ell^{ps}(r_c) = r_c^{\ell+1} e^{p(r_c)} = R_\ell(r_c) \quad (2.14)$$

$$p(r_c) = \ln \frac{R_\ell(r_c)}{r_c^{\ell+1}} \quad (2.15)$$

- Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde:

$$\frac{dR_\ell^{ps}(r)}{dr} = (\ell+1)r^\ell e^{p(r)} + r^{\ell+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{\ell+1}{r} R_\ell^{ps}(r) + p'(r) R_\ell^{ps}(r) \quad (2.16)$$

D'où:

$$p'(r_c) = \frac{dR_\ell(r_c)}{dr} \frac{1}{R_\ell^{ps}(r_c)} - \frac{\ell+1}{r_c} \quad (2.17)$$

- Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, qui revient à écrire:

$$p''(r_c) = 2(V(r_c) - \varepsilon) - 2 \frac{\ell+1}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (2.18)$$

- Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivée de $p(r)$. Par une dérivation directe de l'expression de $p''(r)$:

$$p'''(r_c) = 2V'(r_c) + 2\frac{\ell+1}{r_c^2} p'(r_c) - 2\frac{\ell+1}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (2.19)$$

$$p''''(r_c) = 2V''(r_c) - 4\frac{\ell+1}{r_c^3} p'(r_c) - 2\frac{\ell+1}{r_c^2} p''(r_c) - 2\frac{\ell+1}{r_c} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (2.20)$$

3. La condition $V''(0) = 0$ qui se transforme à la condition

$$c_2^2 + c_4(2\ell + 5) = 0 \quad (2.21)$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudopotentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,\ell}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_\ell^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\Psi_\ell^{ps}(r)] \quad (2.22)$$

Enfin, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital ℓ est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté :

$$V_\ell^{ps}(r) = V_{sc,\ell}^{ps}(r) - V_H \{n^{ps}(r)\} - V_{xc} \{n^{ps}(r)\} \quad (2.23)$$

Où $n^{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde.

6.2 Pseudopotentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter:

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par [11]:

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (2.24)$$

erf est l'erreur fonction et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.à.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{\ell}(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell,m}(r) p_i^{\ell}(r) h_{i,j}^{\ell} p_j^{\ell}(r') Y_{\ell,m}^*(r') \quad (2.25)$$

où $Y_{\ell,m}$ sont les harmoniques sphériques, ℓ est le moment angulaire, et les projecteurs $p_i^{\ell}(r)$ sont gaussiens de la forme :

$$p_i^{\ell}(r) = \frac{\sqrt{2} r^{\ell+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_{\ell}^2}\right)}{r_{\ell}^{\ell+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(\ell + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (2.26)$$

Γ Représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. La caractéristique spéciale de leur pseudopotentiel est qu'il fit leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont elles mêmes construites à partir de ces derniers.

Bibliographie du chapitre A2

1. U. Von Barth, C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B*, **21**, 2222 (1980).
2. M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
3. Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport* **9**, 115 (1989).
4. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41, 7892 (1990).
5. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59, 1758-1775 (1999).
6. H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13, 5188 (1976).
7. H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, 18, 5897 (1978).
8. D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1981).
9. G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 28, 4199 (1982).
10. N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
11. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).

Partie B

Résultats et discussions

Chapitre B1

*Les propriétés structurales des éléments
Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, et des
alliages binaires $Si_{1-x}C_x$ et $Si_{1-x}Ge_x$*

1. Introduction

Dans ce contexte, notre étude a pour but de calculer par les méthodes ab-initio les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée) à l'équilibre des éléments semiconducteurs Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, ainsi que les alliages binaires $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ et $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans la phase zincblende.

En utilisant le programme ABINIT [1], L'ensemble de ces études est basé sur la LDA associée à la DFT.

Dans notre calcul, on a utilisé la forme du pseudopotentiel proposée par TROUILLER MARTINS [2] pour les composés IV-IV et pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, qui donne des pseudopotentiels à conservation de norme très transférable. Pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ on a utilisé la forme du pseudopotentiel proposée par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [3]. La forme proposée par TETER et PADE [4] (1993) est utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale.

La première étape de ce travail consiste à déterminer l'énergie de cut-off E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E_T et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'obtenir les propriétés structurales statiques telles que la constante de réseau d'équilibre obtenue à partir du volume qui donne le minimum d'énergie, le module de rigidité, ainsi que sa dérivée, par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5]:

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \quad (1.1)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (1.2)$$

Où à $P=0$, B_0 est le module de rigidité donné par la relation (1.2), V_0 est le volume d'équilibre, $E(V_0)$ est l'énergie au volume d'équilibre et B' est la dérivée du module de rigidité en fonction de la pression P :

$$B' = \partial B / \partial P \quad (1.3)$$

Cette équation donne un très bon fit de l'énergie en fonction du volume.

En plus de la valeur du paramètre de réseau d'équilibre a_0 obtenue à partir du fit de l'équation de MURNAGHAN, il existe un programme du package ABINIT qui fait la tâche d'optimisation du paramètre de maille en utilisant la technique de minimisation de BROYDEN-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO (BFGS) [6-9].

2. Les composées IV-IV

Nous avons utilisé une énergie de cut-off de 75 Hartree (1 Ha= 27.211396 eV) pour le Si, C, et le SiC, et 50 Ha pour le Ge et le SiGe pour obtenir une bonne convergence, c'est à 10^{-4} près. L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec 28 points k dans la zone réduite de Brillouin pour le Si, C, et le SiC, et 10 points k pour le Ge et Le SiGe.

Les valeurs de a_0 (le paramètre de maille correspondant à l'état fondamentale), du module de rigidité B_0 , ainsi que sa dérivée B' pour le Si, C, Ge, SiC, et le SiGe, trouvées à partir du programme d'optimisation en utilisant la LDA sont présentées sur le tableau 1.1 en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres chercheurs

Tableau 1.1. Le paramètre de maille (a_0 , en Å), le module de rigidité (B , en GPa) et sa dérivée β' en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques pour le C, Si, Ge, SiGe et SiC.

| | C | Si | Ge | ZB SiGe | ZB SiC |
|-----------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| a_0 | 3.5418 | 5.3978 | 5.582 | 5.5065 | 4.3321 |
| | 3.5670 ^a | 5.432 ^b | 5.657 ^b | 5.528 ^f | 4.3604 ^g |
| | | 5.394 ^e | 5.583 ^e | 5.538 ^h | 4.310 ^f |
| β_0 | 459.786 | 96.009 | 73.549 | 84.165 | 227 |
| | | 97 ^d | 76.3 ^c | 84.85 ^f | 224 ^g |
| | | 96 ^e | 76 ^e | 87.4 ^h | 225 ^f |
| β' | 3.68596 | 4.284 | 4.994 | 4.266 | 3.532 |
| | | - | - | 3.88 ^f | 3.430 ^f |
| | | - | - | 4.48 ^h | |

^a Ref. [10]

^b Ref. [11]

^c Ref. [14]

^f Ref. [15].

^c Ref. [12]

^d Ref. [13]

^g Ref. [16]

^h Ref. [17].

On peut voir selon le tableau 1.1 que la constante de réseau du ZB SiC est plus petite que celle du ZB SiGe d'environ 21,4% plus. Nous remarquons que nos calculs du paramètre de maille sont en excellent accord avec les valeurs théoriques disponibles [15, 17].

Pour le Si, C, Ge et le ZB SiC, le paramètre de maille calculé est en accord avec les résultats obtenus expérimentalement [10, 11, 16] et celles théoriquement [12, 13, 14, 15, 18], et la différence est inférieure à 0,9%, 0,7%, 1,3% pour le silicium et le ZB SiC, le carbone, et le germanium respectivement. Il est connu que les calculs obtenus avec LDA généralement sous-estiment le paramètre de maille d'environ 1%.

3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$

Pour le calcul des propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée) à l'équilibre de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ nous avons utilisé une énergie de cut-off de 70 Hartree pour obtenir une bonne convergence, c'est à 10^{-4} près. L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec 28 points k dans la zone réduite de Brillouin, ce qui correspond à 6x6x6 points k spéciaux de la zone de Brillouin.

Pour étudier l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, nous avons préféré suivre l'approximation du cristal virtuel (VCA) [18, 19]. La VCA considère que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel atomique moyen [20]. Cette approximation prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants constituant le cristal.

$$V_{\text{VCA}} = (1-x) V_{\text{Si}} + x V_{\text{C}} \quad (1.4)$$

Le pas de réseau, le module de rigidité et sa dérivée à l'équilibre ont été calculés pour plusieurs concentrations en carbone (x) en minimisant l'énergie totale calculée pour différentes valeurs de la constante de réseau. Les paramètres de maille initiaux ont été pris à partir des valeurs expérimentales et théoriques comme point de départ.

Dans le tableau 1.2, on présente les données d'équilibre calculées avec la LDA en comparaison avec celles obtenues à partir d'autres approximations effectuées par d'autres chercheurs.

Les valeurs théoriques données par Bernard et Zunger [13], et Sze [21] pour le Si et le C respectivement, sont similaires à nos résultats.

Sur la figure 1.1, on présente nos résultats avec la VCA (avec un pas de $x= 0.125$) du paramètre de réseau en fonction de la concentration en carbone. La variation du pas de réseau en fonction de x est donnée par l'équation quadratique suivante:

$$a_0(x) = 5.370 - 0.287x - 1.521x^2 \tag{1.5}$$

On peut constater selon le tableau 1.2 que pour le Si, comme pour le C, la LDA sous estime le paramètre de maille pour l'alliage $Si_{1-x}C_x$.

Tableau 1.2 : Le paramètre de maille (a_0 , en Å), le module de rigidité (B , en GPa) et sa dérivée B' , pour l'alliage $Si_{1-x}C_x$ en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques.

| | Loi de Vegard | a_0 (Å) | B (GPa) | B' |
|----------|---------------|--------------------|--------------------|------|
| x=0 | 5.431 | 5,39 | 96.00 | 4,28 |
| | | 5.432 ^a | 97 ^c | |
| | | 5.394 ^b | 94.7 ^e | |
| x =0.125 | 5.2 | 5.293 | 98.43 | 3.96 |
| x =0.25 | 4.96 | 5,17 | 103.96 | 3,66 |
| x =0.375 | 4.73 | 5.035 | 114.05 | 3.44 |
| x =0.5 | 4.5 | 4,85 | 130.86 | 3,3 |
| x =0.625 | 4.26 | 4.614 | 158.22 | 3.22 |
| x =0.75 | 4.03 | 4,31 | 203.72 | 3,23 |
| x =0.875 | 3.8 | 3.96 | 286.09 | 3.35 |
| | | 3.567 ^a | 444.8 ^f | |
| | | 3.56 ^d | | |
| x =1 | 3.56 | 3.54 | 459.78 | 3,6 |
| | | 3.567 ^a | 444.8 ^f | |
| | | 3.56 ^d | | |

^a Ref. [11] ^d Ref. [21]
^b Ref. [14] ^e Ref. [22]
^c Ref. [13] ^f Ref. [23]

En ce qui concerne le module de rigidité, nos résultats sont en excellent accord avec les mesures expérimentales données par [22, 23] pour le Si et le C respectivement, et la variation de ce module en fonction de la concentration x est illustrée sur la figure 1.2, et déterminée par l'équation suivante:

$$B = 97.406 - 109.616x + 917.418x^2 - 1792.981x^3 + 1345.715x^4 \quad (1.6)$$

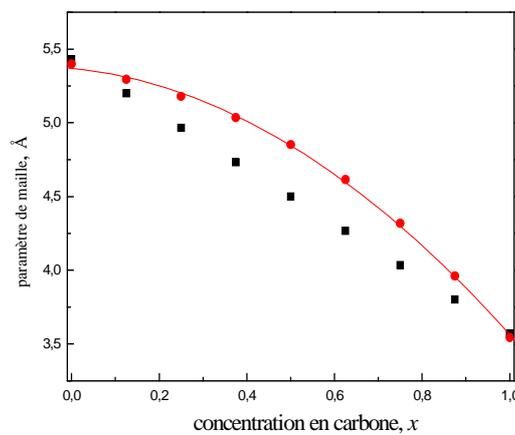


Fig 1.1 Variation du paramètre de maille pour le $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ en fonction de la concentration (x): notre calcul (cercles), loi de Végard (carrés), et eq.1.5 (ligne)

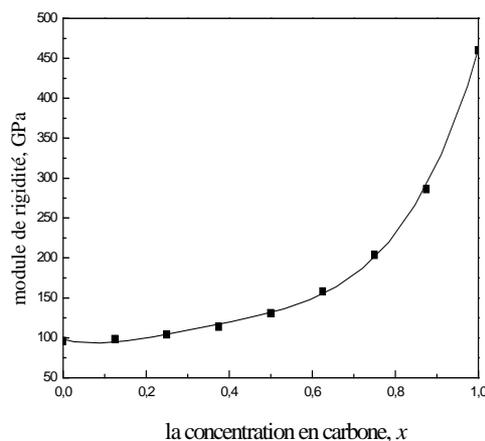


Fig 1.2 Variation du module de rigidité pour le $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ en fonction de la concentration (x): notre calcul (carrés), et eq. 1.6 (ligne)

4. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Pour le calcul des propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée) à l'équilibre de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nous avons utilisé une énergie de cut-off de 50 Hartree pour obtenir une bonne convergence, c'est à 10^{-4} près. L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec 28 points k dans la zone réduite de Brillouin, ce qui correspond à 6x6x6 points k spéciaux de la zone de Brillouin.

Pour étudier les différentes propriétés de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la composition en germanium, on a utilisé deux méthodes : la VCA et la SC.

Pour la méthode de la super cellule, on a traité l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ pour cinq compositions ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1) avec les structures ordonnées décrites en termes de super cellules répétées périodiquement avec huit atomes par maille. Pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , nous avons remplacé deux, quatre et six atomes de silicium, respectivement, par les atomes de germanium pour obtenir la concentration voulue. Les coordonnées et la concentration en germanium sont données dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3. Coordonnées et concentration du Ge dans l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

| Étiquette d'atomes | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
|------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| coordinatrices | X | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 0.50 | 0.75 | 0.00 | 0.25 |
| | Y | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 |
| | Z | 0.00 | 0.25 | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 0.50 | 0.75 |
| Pourcentage en germanium (%) | état d'occupation (1 - Silicium, 2- germanium) | | | | | | | | |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 25 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 50 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | |
| 75 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| 100 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |

Le tableau 1.4 montre la variation du pas de réseau en fonction de la concentration en germanium pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ calculé par les deux méthodes : la VCA et la SC.

Nous avons également calculé le module de rigidité B_0 ainsi que sa dérivée B' en ajustant l'équation de Murnaghan (1.1). Nos résultats sont comparés avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

On remarque que le paramètre de maille pour le silicium et pour le germanium est en excellent accord avec la valeur expérimentale obtenue dans [11], et il diffère de moins de 0,9% et 1,3% respectivement.

Les valeurs théoriques données par Bernard et al. [14] sont en très bon accord avec nos résultats.

La figure (1.3) illustre nos résultats du pas de réseau en fonction de la concentration en germanium x par les deux méthodes: la VCA et la SC (avec un pas de 0.25).

On constate selon la figure (1.3) que le pas de réseau augmente quadratiquement en fonction de la composition x . Cette croissance est due à la masse de l'atome de germanium qui est plus élevée que celle de l'atome de silicium. Nous notons également que les pas de réseau calculés par l'approximation VCA sont un peu plus élevés que ceux calculés par la méthode de SC.

Les valeurs du pas de réseau obtenues par les deux méthodes (VCA et SC) sont données par les équations suivantes :

VCA

$$a_0(x) = 5.382 + 0.256x - 0.057x^2 \tag{1.7}$$

SC

$$a_0(x) = 5.382 + 0.161x + 0.037x^2 \tag{1.8}$$

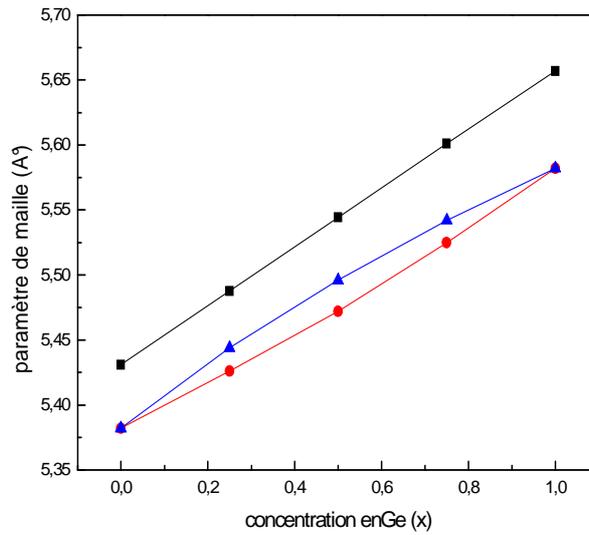


Fig.1.3 Variation du pas de réseau pour l’alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la concentration en germanium: VCA (triangles), SC (cercles), loi de Vegard (carrés)

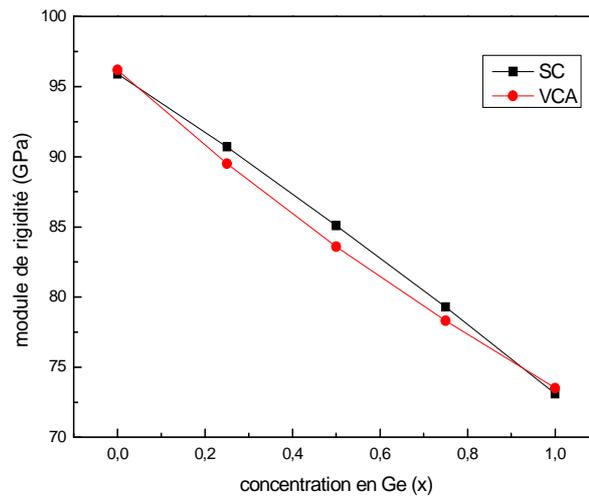


Fig.1.4. Variation du module de rigidité pour l’alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la concentration en germanium : VCA (carrés), SC (cercles)

Les mesures expérimentales données par Dismukes et al. [24] et par d’autres travaux théoriques calculées par D. Rideau et al. [25] présentent une variation quadratique identique à celle trouvée par nos calculs ab-initio du pas de réseau en fonction de la concentration en germanium x :

$$a_0^{\text{exp}}[x] = 5.431 + 0.2x + 0.027x^2 \quad (1.9)$$

$$a_0^{\text{théo}}[x] = 5.387 + 0.1428x + 0.0532x^2 \quad (1.10)$$

Les valeurs du module de rigidité pour $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 sont 96.22 (95.99), 89.56 (90.70), 83.67 (85.12), 78.30 (79.29) et 73.55 (73.06) calculées par la VCA et la SC respectivement. On peut constater que le module de rigidité est sous estimé en comparaison avec les résultats donnés dans [13, 22] pour le germanium et le silicium respectivement. On peut voir que la valeur la plus grande pour le module de rigidité est celle du silicium, alors que la plus faible est celle du germanium.

La variation du module de rigidité pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la concentration en germanium est illustrée sur la figure 1.4, et est donnée par les équations suivantes :

VCA

$$B=95.58-22.65x \quad (1.11)$$

SC

$$B=96.27-22.89x \quad (1.12)$$

Expérimental

$$B=97.90-22.80x \quad (1.13)$$

On constate un excellent accord entre les deux méthodes, la VCA et la SC, ainsi entre nos calculs et les résultats expérimentaux présentés par Schaffler et al. [26].

Tableau II.4. Le paramètre de maille (a_0 , en Å), le module de rigidité (B , en GPa) et sa dérivée B' , pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques.

| | Loi de Vegard | | $a_0(\text{Å})$ | B (GPa) | B' |
|--------|---------------|-----------|--------------------|-------------------|-------|
| X=0 | 5.4309 | VCA | 5.382 | 96.2 | 4.378 |
| | | | 5.432 ^a | 97 ^c | |
| | | | 5.394 ^b | 94.7 ^f | |
| | | Supercell | 5.382 | 95.9 | |
| X=0.25 | 5.4877 | VCA | 5.444 | 89.5 | 4.513 |
| | | Supercell | 5.426 | 90.7 | 4.562 |
| X=0.5 | 5.5444 | VCA | 5.496 | 83.6 | 4.693 |
| | | Supercell | 5.472 | 85.1 | 4.99 |
| X=0.75 | 5.6011 | VCA | 5.542 | 78.3 | 4.861 |
| | | Supercell | 5.525 | 79.3 | 4.783 |
| X=1 | 5.657 | VCA | 5.582 | 73.5 | 5.002 |
| | | | 5.657 ^a | 76.3 ^d | |
| | | | 5.583 ^b | | |
| | | Supercell | 5.582 | 73.1 | |

^a Ref. [11] ^b Ref. [14]

^c Ref. [13] ^d Ref. [12]

^e Ref. [22]

Bibliographie du chapitre II

1. X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allian, Z. Kristallogr. 220, 558 (2005).
2. N. Trouillers, J.L. Martins, Phys. Rev. B43, 1993 (1991).
3. hartwigsen, S. Goedecker, and J. hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
4. S. Goedecker, M. Teter, J. Huetter, Phys. Rev. B54, 1703 (1996).
5. F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci, USA 30, 5390 (1944).
6. Broyden, C. G., *The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms*, *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications* **1970**, 6, 76-90
7. Fletcher, R., *A New Approach to Variable Metric Algorithms*, *Computer Journal* **1970**, 13, 317-322
8. Goldfarb, D., *A Family of Variable Metric Updates Derived by Variational Means*, *Mathematics of Computation* **1970**, 24, 23-26
9. Shanno, D. F., *Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization*, *Mathematics of Computation* **1970**, 24, 647-656
10. S. Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-IV Semiconductors* (Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, 2005).
11. C. Kittel, introduction to solid state physics, 6th ed. (Wiley, NewYork, 1986).
12. M. E. Fine, J. Appl. Phys. 26, 862 (1995).
13. D. F. Nelson, Landolt-Bornstein Low frequency properties of dielectric Crystals, New Series, Group III, Vol. 29a (Springer, Berlin, 1992)
14. J. E. Bernard, Alex Zunger, Phys. Rev. B 44 (1991).
15. S. Goumri-Said, M. Benali Kanouun, A. E. Merad, G. Merad, H. Aourag, Mater. Sci. Eng. B111 (2004).
16. O. Madelung, Landolt-Bornstein, physics of group IV and III compounds, New series, Broup III, Vol.17, Pt. (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
17. B. Bouhafs, M. Aourag, H. Ferhat, M. Certier, V. G. Litovchenco. Phys. Stat. Sol. B162, 447 (1990).
18. C. Nordheim, Phys. K9, 607 (1931).
19. R. Parmenter, Phys. Rev. 97, 587 (1955).

20. J. Mycielsky and A. M. Witowski, Phys. Stat. Sol. B134, 675 (1986).
21. S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, (Wiley, New York, 1981).
22. K.M. Niranjana, L. Kleinman, A.A. Demkov, Phys. Rev. B75, 085326 (2007).
23. E.S. Zouboulis, M. Grimsditch, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, Phys. Rev. B57, 2889 (1998).
24. J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, J.Phys. Chem. 68 (1964) 3021.
25. D. Rideau, M. Feraille, L. Ciampolini, M.Minondo, C. Tavernier, and H. Jaouen, Phys. Rev. B74 (2006) 195208.
26. F. Schaffler, In Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe . Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York (2001) 149.

Chapitre B2

*Les propriétés mécaniques des éléments
Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, et des
alliages binaires $Si_{1-x}C_x$ et $Si_{1-x}Ge_x$*

1. Introduction

Au même titre que les paramètres de maille et les modules de rigidité, les valeurs des constantes élastiques permettent de vérifier en profondeur la fiabilité des calculs *ab initio* quand on dispose d'une comparaison expérimentale.

De plus, il est très important d'étudier les propriétés élastiques des matériaux, car ils permettent d'exprimer une relation entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et de donner des informations importantes sur la nature des forces qui agissent dans les solides.

Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, en modifiant les paramètres qui le décrivent, Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques.

2. Définitions

2.1 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques

On définit la déformation ε de la manière suivante : soit x_1, x_2, x_3 les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1, X_2 = x_2 + u_2, X_3 = x_3 + u_3$ les coordonnées après déformation, E l'énergie et V_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.1)$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables, on obtient :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (2.2)$$

Avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} \quad (2.3)$$

Le tenseur C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.4)$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (2.5)$$

2.2 Tenseur des contraintes et équilibre mécanique

Le tenseur des contraintes est défini par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (2.6)$$

On se place près d'un point d'équilibre, c'est-à-dire d'un minimum de l'énergie donc :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad (2.7)$$

Alors

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.8)$$

Le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (loi de Hooke). On a alors la relation suivante pour la matrice décrivant le réseau de Bravais initial a et le réseau déformé a' (les matrices a et a' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$a' = (Id + \varepsilon)a \tag{2.9}$$

Où Id est la matrice identité.

2.3 Notation de Voigt

σ et ε étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de σ et la deuxième paire correspond à l'indice de ε :

$$C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ} \text{ avec } ij \rightarrow I \text{ et } kl \rightarrow J . \text{ Par exemple } C_{1312} \rightarrow C_{56} \text{ car } 13 \rightarrow 5 \text{ et } 12 \rightarrow 6$$

Le tenseur Cij (qui à l'équilibre est nul, équation (2.7)) se contracte de la même manière que les tenseurs σ et ε .

Dans la suite, les indices contractés vont de 1 à 6 et sont toujours notés en majuscules pour éviter la confusion avec les indices non contractés, car certains tenseurs ne se différencient dans leur notation que par le nombre d'indices. Par exemple, le tenseur Cij d'ordre 2 qui devient C_I ne doit pas être confondu avec la matrice C_{IJ} qui est la notation contractée du tenseur d'ordre 4 $Cijkl$. On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \tag{2.10}$$

On donne seulement le triangle supérieur, la relation (2.5) permettant de déduire le triangle inférieur. En écriture matricielle condensée, on a :

$$\sigma = C\varepsilon \tag{2.11}$$

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \frac{V_0}{2} \sigma \cdot \varepsilon \tag{2.12}$$

Où σ et ε sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et C est une matrice de dimension 6×6 . L'avantage de cette notation introduite par Voigt est de faciliter l'écriture du tenseur d'ordre 4, C_{ijkl} . Cependant pour ε , un facteur $\frac{1}{2}$ doit être introduit pour compenser les doubles comptages. En effet, pour σ , l'équation matricielle en notation réduite (eq. 2.11) donne 6 termes dans la somme alors que dans l'équation (2.8), il y a $3 \times 3 = 9$ termes dans la somme. Les termes de part et d'autre de la diagonale sont comptés 2 fois dans l'équation (2.8) et une seule fois dans la notation réduite. Pour tenir compte de cette différence on définit la correspondance entre la matrice 3×3 et le vecteur de dimension 6 de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{2.13}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \tag{2.14}$$

2.4 Cristal à symétrie cubique

2.4.1 Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [1] et prend la forme suivante :

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Avec les Conditions de stabilité mécanique :

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} &\geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} &\geq 0 \\ C_{44} &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

2.4.2 Déformations

1. Déformation par la dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1+\delta) \\ X_2 &= x_2(1+\delta) \\ X_3 &= x_3(1+\delta) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

$$E = 9B_V V_0 \frac{\delta^2}{2} \quad B_V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.18)$$

2. Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1+\delta) \\ X_2 &= x_2 \\ X_3 &= x_3 \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

$$E = V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}$$

3. Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 + \delta(x_3 + x_2) \\
 X_2 &= x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\
 X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\
 E &= 6V_0 C_{44} \delta^2
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 2\delta \\
 2\delta \\
 2\delta
 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 2C_{44}\delta \\
 2C_{44}\delta \\
 2C_{44}\delta
 \end{pmatrix}
 \quad (2.20)$$

3. Méthode de calcul

Dans le système cubique, on a affaire à déterminer trois constantes indépendantes non nulles : C_{11} , C_{12} et C_{44} . La combinaison de ces trois constantes donne plus d'informations et de données, tels que les vitesses des ondes acoustiques, les modules élastiques des cristaux dans l'état polycristallin (module de rigidité B, module de cisaillement G, le module d'Young E, coefficient de Poisson σ) et certaines propriétés thermodynamiques telles que la température de Debye.

L'une des propriétés les plus importantes des solides cristallins est le coefficient de Zener Qui est défini par [2]:

$$A_Z = (C_{11} - C_{12}) / 2C_{44} \quad (2.21)$$

Pour un cristal isotrope on a $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, donc $A_Z = 1$. La magnitude de déviation par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie possédée par le cristal. Si $A_Z < 1$, le cristal est plus rigide le long de la direction $\langle 100 \rangle$ du cube, alors que si $A_Z > 1$, il est plus rigide le long des axes $\langle 111 \rangle$ [3].

Le module de Young (E), qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide.

La valeur de coefficient de Poisson est petite ($\sigma = 0,1$) pour les matériaux covalents, alors que pour les matériaux ioniques une valeur typique de σ est 0,25 [4].

D'autre part, un matériau est fragile (ductile) si le rapport B / G est plus faible (élevé) à 1,75 [5].

Dans le présent travail, nous avons utilisé la méthode d'homogénéisation Voigt-Reuss-Hill [6-10] pour calculer le module de cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ):

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (2.22)$$

Tel que G_V et G_R sont les modules de cisaillement de Voigt et Reuss respectivement, et sont donnés par :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{et} \quad \frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \quad (2.23)$$

Le module de Young E, et le coefficient de poisson sont reliés à B et G par la relation suivante [11]:

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (2.24)$$

4. Les composées IV-IV

Dans ce travail, nous avons calculé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} des éléments Si, C, Ge, et des composés binaires SiC et SiGe dans la phase zinc blende.

Les résultats des constantes élastiques sont rapportés dans le tableau 2.1 en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres chercheurs.

On constate selon le tableau (2.1) que notre calcul du C_{11} pour le silicium et pour le germanium est sous-estimé d'environ 2,4% et 3,3%, par rapport aux valeurs expérimentales obtenues par D. F. Nelson et al. [12] et J. E. Bernard et al. [13] respectivement. Alors que C_{12} est surestimée de 1,4% et de 4,8%. Pour le ZB SiC, on voit que C_{11} est surestimée d'environ 1,42%, et C_{12} est sous-estimée d'environ 5,9% par rapport aux valeurs expérimentales obtenues par K. Karch et al. [14]. Il est bien connu que les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} sont liées au module de rigidité, donc si C_{11} est surestimée par le calcul théorique, C_{12} doit être sous-estimée.

Tableau 2.1 constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , module de cisaillement (G), le coefficient de Zener (A_z), le coefficient de Poisson (σ), et le module de Young (E) pour l'alliage $Si_{1-x}Ge_x$.

| | C | Si | Ge | ZB SiC | ZB SiGe |
|------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| C_{11} | 1090.800 | 160.884 | 127.45 | 395.55 | 142.393 |
| | - | 165 ^b | 131 ^d | 390 ^e | - |
| | 1079 ^a | 159.8 ^c | 124.2 ^c | 390 ^f | 147.8 ^h |
| | | 165.64 ^a | 128.70 ^a | 399.6 ^g | 254.5 ^g |
| C_{12} | 145.976 | 63.926 | 45.84 | 134.45 | 54.965 |
| | - | 63 ^b | 44 ^d | 142 ^e | - |
| | 124 ^a | 60.5 ^c | 45.9 ^c | 134 ^f | 56.1 ^h |
| | | 63.94 ^a | 47.70 ^a | 138 ^g | 179.5 ^g |
| C_{44} | 587.182 | 76.521 | 66.87 | 252.93 | 70.757 |
| | - | 79.1 ^b | 68.8 ^d | 259 ^e | - |
| | 578 ^a | 75.2 ^c | 71.3 ^c | 253 ^f | 41 ^g |
| | | 79.51 ^a | 66.8 ^a | 130 ^g | |
| $B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3$ | 460.917 | 96.245 | 73.04 | 221.48 | 84.165 |
| | - | 97 ^b | 76.3 ^d | 224 ^e | - |
| | 442 ^a | 93.6 ^c | 72 ^c | 219 ^f | 86.6 ^h |
| | | | | 225.6 ^g | 84.85 ^g |
| G (GPa) | 538.22 | 63.72 | 54.85 | 219.26 | 58.33 |
| | 478 ^j | 52 ⁱ | | | |
| A_z | 0.805 | 0.633 | 0.61 | 0.516 | 0.610 |
| σ | 0.078 | 0.228 | 0.201 | 0.134 | 0.218 |
| | 0.1 ^k | 0.26 ⁱ | | | |
| E (GPa) | 1161.46 | 156.53 | 131.79 | 497.57 | 142.151 |
| | 1050 ^j | 130 ⁱ | | | |

^a Ref. [16] ^b Ref. [12] ^c Ref. [17] ^d Ref. [18].

^e Ref. [14] ^f Ref. [19] ^g Ref. [15] ^h Ref. [13].

ⁱ Ref. [20]. ^j Ref. [21] ^k Ref. [22].

Cependant, on peut remarquer que notre résultat pour la constante élastique C_{44} est en bon accord avec les calculs théoriques et expérimentales pour le Si et Ge, mais pour le SiC, notre valeur calculée est plus élevée en comparaison avec les résultats théoriques faites par S. Goumri-Said et al. [15].

Pour le carbone et le ZB SiGe, nous n'avons pas de valeurs expérimentales pour comparer nos résultats, mais les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} sont en excellent accord avec les résultats réalisés dans la référence [16] et [13] pour C et SiGe respectivement. Pour SiGe, les constantes élastiques obtenues par S. Goumri-Said et al. [15], ne sont pas en accord avec nos résultats, ni avec les autres valeurs théoriques.

Lorsqu'on compare les valeurs des constantes élastiques obtenues pour le ZB SiC et le ZB SiGe, nous pouvons constater que toutes les constantes élastiques pour le ZB SiC sont presque le triple de celles du ZB SiGe, ce qui indique que le SiC est un matériau beaucoup plus dur que le SiGe.

C'est pour cela qu'on a calculé le module de rigidité à partir des constantes élastiques qui sont reliées entre elles par :

$$\beta_0 = 1/3(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2.25)$$

Afin de vérifier notre calcul fait à l'aide du fit de l'équation de MURNAGHAN.

5. Alliage $Si_{1-x}C_x$

Dans ce qui suit, nous avons calculé les constantes élastiques pour l'alliage $Si_{1-x}C_x$ dans la phase Zinc blende en fonction de la concentration en carbone avec un pas de $x=0.125$. Nos résultats pour ces constantes élastiques sont indiqués dans le tableau 2.2.

Pour le moment, il n'existe aucune étude expérimentale, ni théorique sur l'effet de la concentration en carbone sur les constantes élastiques des alliages $Si_{1-x}C_x$, par conséquent, il n'y a pas de possibilité de comparer nos résultats.

Pour un cristal cubique, il est connu que les conditions de stabilité mécanique que doit satisfaire les constantes élastiques sont données par : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{12} < B < C_{11}$. On constate que nos résultats ab-initio par l'approximation du cristal virtuel VCA des constantes élastiques rapportés dans le tableau 2.2 vérifient ces conditions de stabilité, et donc nous pouvons dire que l'alliage $Si_{1-x}C_x$ dans la phase zinc blende est élastiquement stable pour toutes les valeurs x de la concentration en carbone.

Table 2.2 constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , module de cisaillement (G), le coefficient de Zener (A_z), le coefficient de Poisson (σ), et le module de Young (E) pour l'alliage $Si_{1-x}C_x$.

| | C_{11} (GPa) | C_{12} (GPa) | C_{44} (GPa) | G (GPa) | A_z | σ | E (GPa) |
|-----------|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------|-------------------|-------------------|
| $x=0$ | 160.88 | 63.92 | 76.52 | 63.72 | 0.633 | 0.228 | 156.53 |
| | 165 ^a | 63 ^a | 79.1 ^a | 52 ^e | | 0.26 ^e | 130 ^e |
| | 159.8 ^c | 60.5 ^c | 75.2 ^c | | | | |
| | 168.3 ^b | 66.8 ^b | 79.9 ^b | | | | |
| $x=0.125$ | 168.00 | 62.56 | 82.50 | 68.94 | 0.639 | 0.216 | 167.67 |
| $x=0.25$ | 176.53 | 61.25 | 89.21 | 74.88 | 0.646 | 0.209 | 181.15 |
| $x=0.375$ | 191.74 | 61.54 | 99.22 | 83.79 | 0.656 | 0.204 | 201.92 |
| $x=0.5$ | 221.42 | 64.55 | 116.66 | 99.50 | 0.672 | 0.196 | 232.15 |
| $x=0.625$ | 279.10 | 71.53 | 148.6 | 128.69 | 0.698 | 0.180 | 303.72 |
| $x=0.75$ | 391.14 | 85.01 | 208.97 | 184.47 | 0.732 | 0.152 | 425.11 |
| $x=0.875$ | 614.36 | 109.1 | 328.3 | 295.6 | 0.769 | 0.115 | 659.61 |
| $x=1$ | 1090.80 | 145.97 | 587.18 | 538.22 | 0.805 | 0.078 | 1161.46 |
| | 1076.4 ^d | 125.2 ^d | 577.4 ^d | 478 ^f | | 0.1 ^d | 1050 ^f |

^a Ref. [12] ^b Ref. [23] ^c Ref. [24]

^d Ref. [20] ^e Ref. [21] ^f Ref. [22]

La variation des constantes C_{11} , C_{12} , et C_{44} en fonction de la concentration x (avec un pas de 0.125) est illustrée sur la figure 3.1, et est donnée par les expressions suivantes (en GPa) :

$$C_{11} = 164.32 - 239.81x + 2106.19x^2 - 4611.59x^3 + 3667.29x^4 \quad (2.26)$$

$$C_{12} = 63.96 - 14.04x + 13.18x^2 - 16.88x^3 + 99.78x^4 \quad (2.27)$$

$$C_{44} = 78.49 - 121.22x + 1197.76x^2 - 2617.54x^3 + 2047.12x^4 \quad (2.28)$$

Nous pouvons voir sur la figure 2.1 que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} augmentent avec l'augmentation de la concentration en carbone x .

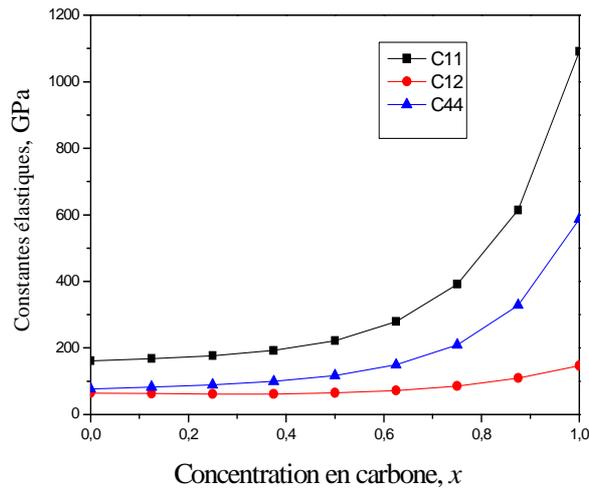


Fig 2.1 Variation du C_{11} , C_{12} , C_{44} , pour l’alliage $Si_{1-x}C_x$ en fonction de la concentration en carbone (x)

Une fois les constantes élastiques sont calculées, nous avons obtenu d'autres propriétés mécaniques importantes (voir le tableau 2.2), tels que le facteur d'anisotropie de Zener A_z , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson σ , et le module de Young E . A partir des valeurs calculées de A_z présentées dans le tableau 2.2, on constate bien qu’il est inférieur à 1 pour toutes les concentrations en C de l’alliage $Si_{1-x}C_x$, ce qui signifie que cet alliage est rigide le long des diagonales $\langle 100 \rangle$. On peut aussi le voir dans le tableau 3.2 que l’alliage $Si_{1-x}C_x$ devient plus anisotrope avec la diminution de la concentration x du carbone.

Nos résultats de la variation du facteur d’anisotropie A_z en fonction de la concentration en carbone x sont donnés par l’équation quadratique suivante :

$$A_z = 0.633 - 0.004 x + 0.176 x^2 \tag{2.29}$$

Nous avons calculé le coefficient de Poisson (σ) et le module de Young (E) en utilisant les équations (2.24). La valeur de coefficient de Poisson est petite ($\sigma = 0,1$) pour les matériaux covalents, alors que pour les matériaux ioniques la valeur typique de σ est 0,25 [4].

Nos calculs présentés dans le tableau 2.2 confirment que le coefficient de Poisson diminue de 0,22 à 0,08 avec l’augmentation de la concentration x , cependant, le comportement de

covalence dans les liaisons inter-atomiques devient plus élevé avec l'augmentation de la concentration x du carbone, et on peut dire que ces matériaux deviennent mécaniquement plus stables avec la diminution de la concentration en carbone.

En ce qui concerne le module de Young (E), on remarque selon les résultats présentés dans le tableau 2.2 que sa valeur augmente avec l'augmentation de la concentration en carbone, on peut donc dire que ces matériaux deviennent beaucoup plus durs et plus rigides allant de $x = 0$ à $x = 1$.

Notre calcul de la variation du coefficient de Poisson (σ), du module de Young (E), et le module de cisaillement (G) en fonction de la concentration (x) avec l'approximation du cristal virtuel VCA (par un pas de 0,125) sont décrites par les expressions suivantes:

$$\sigma = 0.219 - 0.111x + 0.228x^2 - 0.266x^3 \quad (2.30)$$

$$E = 152.446 + 594.571x - 2347.028x^2 + 2757.386x^3 \quad (2.31)$$

$$G = 61.412 + 303.319x - 1190.525x^2 + 1361.706x^3 \quad (2.32)$$

A notre connaissance, il n'existe pas de donnée expérimentale ou de calcul théorique de l'effet de la concentration du carbone sur les propriétés mécaniques de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ à part les nôtres. Donc nos résultats peuvent être considérés comme des prédictions

6. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Nous allons maintenant étudier l'effet de la composition en germanium sur les propriétés mécaniques des alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Les valeurs des constantes élastiques obtenues C_{11} , C_{12} et C_{44} pour le Si, le Ge, et leurs alliages binaires dans la phase de zinc blende sont rapportées dans le tableau 2.3, et comparées aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Nos valeurs calculées de C_{11} pour Si et Ge sont sous-estimées d'environ 1,9% et de 2,7% par rapport aux valeurs expérimentales données dans les références [12-18], respectivement. Bien que les valeurs de

C_{12} du Si et Ge soient surestimées de 4,1% et 0,07%, respectivement, néanmoins, le module de cisaillement C_{44} est en bon accord avec les calculs théoriques et expérimentaux pour le Si et Ge.

L'effet de la composition du Ge sur les propriétés mécaniques des alliages $Si_{1-x}Ge_x$ est traité par les deux méthodes: la VCA et la méthode de supercellule. Pour la supercellule et à $x = 0,5$, dans lequel la symétrie cubique est brisée, la moyenne des constantes élastiques est définie comme suit :

$$C_{11} = \frac{1}{3}(C'_{11} + C'_{22} + C'_{33})$$

$$C_{12} = \frac{1}{3}(C'_{12} + C'_{23} + C'_{13}) \tag{2.33}$$

$$C_{44} = \frac{1}{3}(C'_{44} + C'_{55} + C'_{66})$$

Tableau 2.3 constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , module de cisaillement (G), le coefficient de Zener (A_Z), le coefficient de Poisson (σ), et le module de Young (E) pour l'alliage $Si_{1-x}Ge_x$.

| | | C_{11} (GPa) | C_{12} (GPa) | C_{44} (GPa) | G (GPa) | B/G | A | σ | E (GPa) |
|--------|-----------|--------------------|-------------------|--------------------|------------|------|-------|----------|---------|
| X=0 | VCA | 161,8 | 63,1 | 77,07 | 64.47 | 1,49 | 0.64 | 0.226 | 158.10 |
| | | 165 ^a | 63 ^a | 79.1 ^a | | | | | |
| | | 159.8 ^d | 60.5 ^d | 75.2 ^d | | | | | |
| | | 168.3 ^c | 66.8 ^c | 79.9 ^c | | | | | |
| | Supercell | 161.8 | 63.1 | 77.08 | 64.48 | 1,49 | 0.64 | 0.225 | 158.03 |
| X=0.25 | VCA | 152,7 | 57,7 | 75,15 | 62.52 | 1,43 | 0.63 | 0.216 | 152.15 |
| | Supercell | 154.2 | 58.9 | 74.09 | 62.08 | 1,46 | 0.64 | 0.221 | 151.64 |
| X=0.5 | VCA | 143,9 | 53,2 | 72,65 | 60.15 | 1,39 | 0.62 | 0.210 | 145.56 |
| | Supercell | 146.7 | 54.3 | 74.33 | 61.44 | 1,38 | 0.62 | 0.209 | 148.57 |
| X=0.75 | VCA | 135,5 | 49,2 | 69,85 | 57.57 | 1,36 | 0.61 | 0.204 | 138.78 |
| | Supercell | 137.4 | 50.2 | 71.10 | 58.42 | 1,36 | 0.61 | 0.185 | 140.71 |
| X=1 | VCA | 127,4 | 45,8 | 66,87 | 54.85 | 1,34 | 0.61 | 0.201 | 131.79 |
| | | 131 ^b | 44 ^b | 68.8 ^b | | | | | |
| | | 124.2 ^d | 45.9 ^d | 71.3 ^d | | | | | |
| | | 132.8 ^c | 46.8 ^c | 66.57 ^c | | | | | |
| | Supercell | 127.5 | 45.8 | 66.88 | 54.86 | 1,33 | 0.610 | 0.181 | 131.63 |

^a Ref. [12]

^b Ref. [18]

^c Ref. [23]

^d Ref. [24]

D'après le tableau 2.3, on peut constater que les méthodes VCA et supercellule s'accordent bien entre elles et que les valeurs obtenues par la VCA sont inférieures à celles

obtenues par la méthode de la supercellule d'environ 5%. La variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de la concentration en germanium (x) dans l'approximation VCA et celle de la supercellule (par un pas de 0,25) sont également illustrées sur la figure. 2.2 et données par les expressions suivantes en [Gpa]:

$$\begin{array}{ll}
 C_{11} = 161.46 - 34.3x & \text{VCA} \\
 C_{11} = 162.64 - 34.21x & \text{Supercell} \\
 C_{11} = 165.8 - 37.3x & \text{ref. [25]}
 \end{array} \tag{2.34}$$

$$\begin{array}{ll}
 C_{12} = 62.39 - 17.16x & \text{VCA} \\
 C_{12} = 63.09 - 17.22x & \text{Supercell} \\
 C_{12} = 63.9 - 15.6x & \text{ref. [25]}
 \end{array} \tag{2.35}$$

$$\begin{array}{ll}
 C_{44} = 77.45 - 10.28x & \text{VCA} \\
 C_{44} = 76.36 - 9.34x & \text{Supercell} \\
 C_{44} = 79.6 - 12.8x & \text{Ref. [25]}
 \end{array} \tag{2.36}$$

Nous pouvons voir sur la figure 2.2, que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} diminuent avec l'augmentation de la concentration x en Ge.

En ce qui concerne l'effet de la composition en germanium sur les autres propriétés mécaniques, tels que le facteur d'anisotropie de Zener A_z , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson σ et le module de Young E , nos valeurs calculées par les deux approximations (VCA et SC) sont rapportées dans le tableau 2.3 et comparées avec d'autres calculs théoriques.

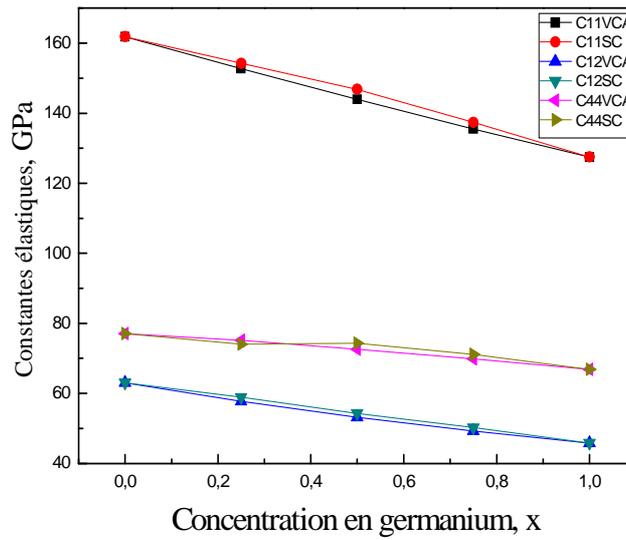


Fig 2.2 Variation du C_{11} , C_{12} , C_{44} , pour l’alliage $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction de la concentration en germanium par la VCA et la SC.

On remarque que la valeur du facteur d'anisotropie de Zener A_z est inférieure à 1 pour toutes les concentrations en germanium de l’alliage $Si_{1-x}Ge_x$, ce qui signifie qu'ils sont rigides le long des diagonales $\langle 100 \rangle$. On peut aussi remarquer dans le tableau 2.3 que l’alliage $Si_{1-x}Ge_x$ devient moins anisotrope avec la diminution de la concentration x du germanium.

Nos résultats de la variation du facteur d’anisotropie A_z en fonction de la concentration en germanium x sont donnés par le fit linéaire suivant :

| | | |
|-------------------------|------------------|--------|
| $A_z(x) = 0.63 - 0.03x$ | VCA | |
| $A_z(x) = 0.64 - 0.03x$ | Supercell | (2.37) |
| $A_z(x) = 0.64 - 0.04x$ | Ref. [25] | |

Les valeurs du coefficient de Poisson rapportées dans le tableau 2.3 montrent une diminution de 0,226 à 0,201 (pour la VCA) et de 0,225 à 0,181 (pour la SC) avec l’augmentation de la concentration x . Par conséquent, le comportement de covalence dans les

liaisons inter-atomiques devient plus élevé avec l'augmentation de la concentration x du germanium, et on peut dire que ces matériaux deviennent mécaniquement plus stables avec la diminution de la concentration en germanium.

Nous avons fait un fit linéaire à nos calculs, qui est en très bon accord avec les résultats théorique donnés par Wortman et al. [21]:

| | | |
|--------------------------|------------------|--------|
| $\sigma = 0.22 - 0.02x$ | VCA | |
| $\sigma = 0.22 - 0.04x$ | supercell | (2.38) |
| $\sigma = 0.27 - 0.005x$ | théorique | |

On peut constater selon le tableau 2.3 que le module de Young (E) a une grande valeur, donc on peut dire que ces matériaux sont des composés plutôt durs, alors qu'il diminue avec la concentration du Ge, ce qui suggère une diminution de la rigidité avec l'augmentation de la concentration en germanium (x). A notre connaissance, il n'existe pas de donnée expérimentale ou de calcul théorique pour comparer nos résultats de la variation du module de Young en fonction de la concentration en germanium pour l'alliage $Si_{1-x}Ge_x$, donc nos résultats peuvent être pris comme des prédictions.

Bibliographie du chapitre B.2

1. J. Nye, *Propriétés Physiques des Cristaux* (Edition Dunod, Paris, 1961).
2. Zener C. *Elasticity and anelasticity of metals*. Chicago:University of Chicago Press (1948).
3. Newnham Robert E. *Properties of materials; anisotropy, symmetry, structure*. New York: Oxford University Press (2005).
4. V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys. Status. Solidi. (RRL)* 3 (2007) 89
5. S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 833.
6. Reuss A, *Angew Z. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
7. Voigt W. *Lehrburch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner; (1928).
8. Hill R. *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
9. Hill R. *J. Mech. Phys. Solids* 11 (1963) 357.
10. Hill R. *Proc. Phys. Soc. London* 65(1952) 396.
11. S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, *Phys.Rev. Lett.* 58 (1987)1861.
12. D. F. Nelson, *Landolt-Bornstein Low frequency properties of dielectric Crystals*, New Series, Group III, Vol. 29a (Springer, Berlin, 1992).
13. J. E. Bernard, Alex Zunger, *Phys. Rev. B* 44 (1991).
14. Karch, K., Pavone, P., Windl, W., Schutt, O., Strauch, D., *Phys. Rev. B* 50, (1994).
15. S. Goumri-Said, M. Benali Kanouun, A. E. Merad, G. Merad, H. Aourag, *Mater. Sci. Eng. B* 111 (2004).
16. S. Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-IV Semiconductors* (Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, 2005).
17. K. Manish Niranjana, Leonard Kleinman, and Alexander A. Demkov, *Phys. Rev. B* 75, 085326 (2007)
18. M. E. Fine, *J. Appl. Phys.* 26, 862 (1995).
19. W. R. L. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel, and M. Van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* 44, 3685 (1991).
20. M.H. Grimsditch, A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* 11, 3139 (1975).
21. J.J. Wortman, R.A. Evans, *J. Appl. Phys.* 36, 153 (1965).
22. H.J. Mc Skimin, P. Andreatch, *J. Appl. Phys.* 43, 2944 (1972).
23. D. Rideau, M. Ferraille, M. Minondo, C. Tavernier, H. Jaouen, *Phys. Rev. B* 74,

195208 (2006).

24. K.M. Niranjana, L. Kleinman, A.A. Demkov, Phys. Rev. B75, 085326 (2007).

25. Schaffler F., In *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* . Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York 149 (2001).

Chapitre B3

*Les propriétés vibrationnelles des
éléments Si, C, Ge, des composés SiC,
SiGe, et des alliages binaires*

$Si_{1-x}C_x$ et $Si_{1-x}Ge_x$

1. Introduction

Il est connu que les atomes s'organisaient dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons). On notera \vec{q} le vecteur d'onde du phonon. Nous ne traiterons que du cas où le réseau possède deux atomes par maille. Dans ce chapitre nous étudierons les modes de vibration $\omega(\vec{k})$ des éléments semiconducteurs Si, C, Ge, des composés SiC, et le SiGe, ainsi que les alliages binaires $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ et $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans la phase zincblende.

2. Définition

2.1. Cas d'un cristal unidimensionnel 1D

2.1.a. Mise en équation du problème

On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit la figure 3.1.

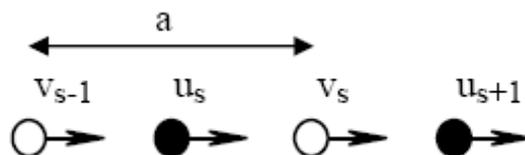


Fig 3.1 : Schéma du cristal 1D étudié.

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

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(V_s + V_{s-1} - 2u_s) \quad (3.1)$$

$$M_1 \frac{d^2 V_s}{dt^2} = C(u_s + u_{s+1} - 2V_s) \quad (3.2)$$

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

$$u_s = u.e^{is/q\bar{a}} e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad V_s = V.e^{is/q\bar{a}} e^{-i\omega t} \quad (3.3)$$

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

$$\begin{bmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-iq\bar{a}}) \\ -C(1 + e^{iq\bar{a}}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} u \\ V \end{bmatrix} = 0 \quad (3.4)$$

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

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(qa)) = 0 \quad (3.5)$$

Les deux solutions du polynôme (3.5) en ω^2 sont données par :

$$\omega^2 = C \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \mp \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos(qa))} \right] \quad (3.6)$$

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

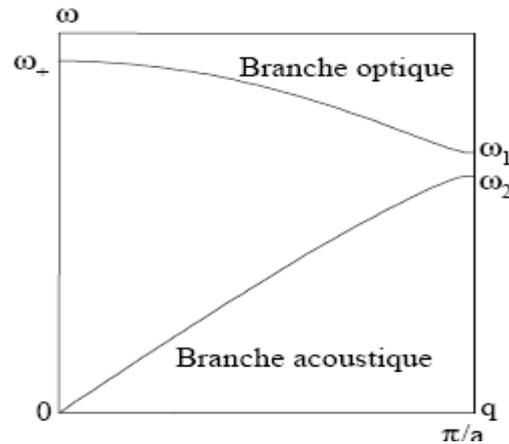


Fig3.2: Courbe de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive.

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

Près de l'origine, $q a \approx 0$ et les deux solutions de (5) sont :

$$\omega_+^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \tag{3.7}$$

$$\omega_-^2 = \frac{C}{2(M_1 + M_2)} q^2 a^2 \tag{3.8}$$

Notons que l'énergie $\hbar\omega_+$ est de l'ordre de 30 meV dans les semiconducteurs "usuels". La première solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, on obtient en la reportant dans (3.4) que $u/v = -M_2/M_1$: les atomes vibrent en opposition de phase (figure 3.3). Une vibration de ce type pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée branche "optique".

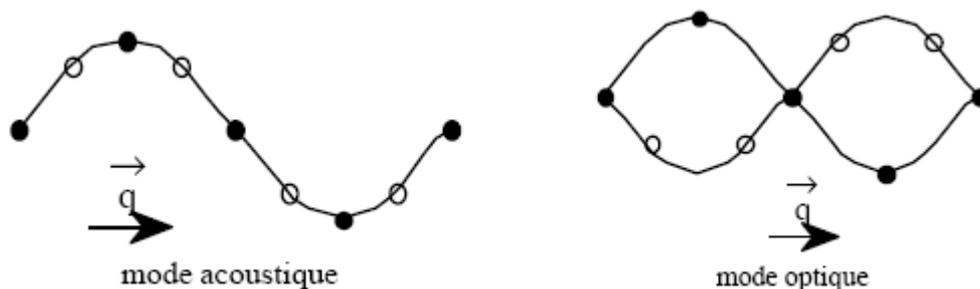


Fig 3.3 : Vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques.

La seconde racine correspond à la branche inférieure. Dans ce cas, $u/v=1$ et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (figure 3.3) : c'est la branche "acoustique", dont le nom peut se justifier également par le fait que c'est la branche à basse fréquence.

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

$$\text{* branche optique} \quad \omega_1^2 = \frac{2C}{M_2} \quad (3.9)$$

$$\text{* branche acoustique} \quad \omega_2^2 = \frac{2C}{M_1} \quad (3.10)$$

2.1.b. Nombre de modes

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

$$u_N = u_1 \Rightarrow e^{iqL} = 1 \Rightarrow q = \frac{2n\pi}{L} \quad \text{où } n \text{ entier.}$$

Remarque : on peut aussi dénombrer le nombre de modes en imposant que les deux extrémités de la chaîne soient fixes. Pour des systèmes de grande taille, la physique du problème n'est guère modifiée et l'on aboutit bien sûr au même nombre de modes.

Il n'y a donc qu'un nombre fini de modes de vibration par zone de Brillouin. La distance entre deux modes successifs dans l'espace réciproque est $\frac{2\pi}{L}$. Le nombre de modes est donc

par zone et par branche $N_m = \frac{2\pi/a}{2\pi/L} = \frac{L}{a} = N - 1$. En observant que $q = 0$ ne correspond pas à

un mode de vibration et que $q = \frac{\pi}{a}$ et $q = \frac{-\pi}{a}$ correspondent au même mode, il y a finalement $N_m = N - 2$ modes par zone et par branche. Si N est très grand, ce qui est le cas dans un cristal massif), on peut dire qu'il y a autant de modes que d'atomes dans le cristal.

2.2. Généralisation à un cristal tridimensionnel 3D

Dans un cristal 3D l'espace réciproque devient également 3D et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisés à 90° l'un de l'autre, comme illustré sur la figure 3.4.

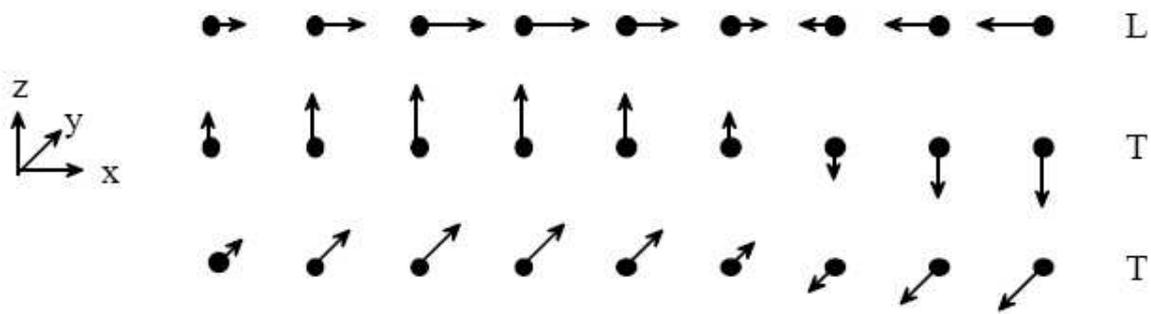


Fig 3.4 : Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D.

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

Les courbes de dispersion dépendent maintenant de la direction de propagation. Une allure typique est représentée sur la figure 3.5 dans la direction [100]. En raison de la symétrie cristalline dans cette direction (ainsi que dans la direction [111]), les modes transversaux sont dégénérés; aussi l'on ne voit que 4 branches: longitudinale optique (LO), transverse optique (TA), longitudinale acoustique (LA) et transverse acoustique (TA).

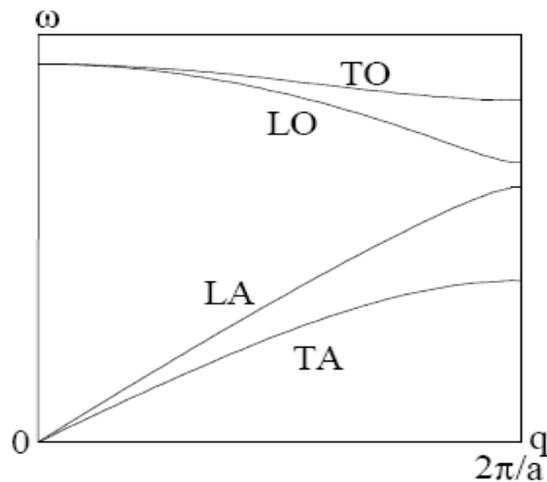


Fig 3.5 : Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].

3. Méthode de calcul :

Après avoir obtenu les solutions auto-cohérentes des équations (KS), les fréquences des phonons sont obtenus en utilisant la DFPT (Density-functional perturbation theory) [1] qui permet le calcul de la matrice dynamique de q vecteurs arbitraires. Nous avons assuré la convergence des fréquences des phonons à 2 cm^{-1} à 3 cm^{-1} .

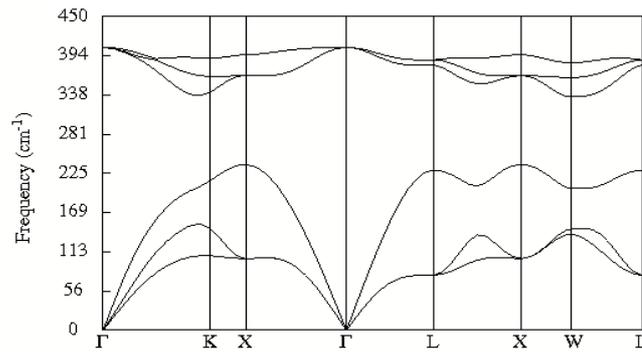
Nous avons utilisé l'approximation du cristal virtuel pour étudier les propriétés vibrationnelles des éléments semiconducteurs Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, ainsi que des alliages binaires $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ et $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans la phase zinc-blende.

3.1. Les composées IV-IV

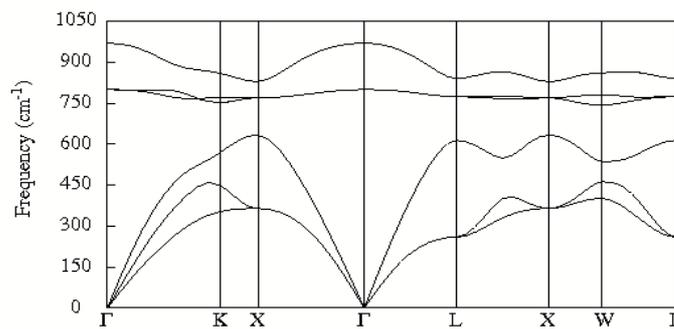
Dans ce qui suit, on présente un calcul ab-initio du spectre de dispersion des phonons pour le SiC, et le SiGe dans la phase zinc blende.

Pour cela, nous avons utilisé les valeurs de paramètre de maille rapporté dans tableau 1.1. Nos résultats pour les spectres de dispersion des phonons le long des différentes lignes de symétrie sont illustrés sur les figures 3.6.

SiGe



SiC



Figs. 3.6. Courbes de dispersion des phonons pour les composés SiC et SiGe

Des valeurs numériques aux points de haute symétrie Γ , X, et L sont également rapportées dans le tableau 3.1, avec les données expérimentales disponibles et théoriques. Nos résultats sont en excellent accord avec les observations expérimentales et les résultats théoriques pour le SiC, mais nous n'avons pas de données expérimentales permettant de comparer nos résultats pour SiGe.

Lorsqu'on compare les deux courbes de dispersion pour le SiC et le SiGe, on peut constater qu'il ya trois particularités dans la dispersion des branches optiques longitudinales (LO) et transversales optiques (TO) dans ces composés. En raison de la différence de masse, les régions optiques et acoustiques sont séparées pour chaque semi-conducteur et la séparation entre les deux régions optique et acoustique pour le SiC est supérieure a celle pour le SiGe. Les modes LO et TO sont séparés au point de symétrie Γ pour le SiC et le SiGe en raison de la polarité de ces composés. Cette séparation pour le SiC est très supérieure que pour SiGe.

Tableau 3.1. fréquences des phonons calculées aux points de haute symétrie Γ , X, et L pour le SiC et le SiGe(cm^{-1}).

| | Γ_{TO} | Γ_{LO} | X_{TA} | X_{LA} | X_{TO} | X_{LO} | L_{TA} | L_{LA} | L_{TO} | L_{LO} |
|------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| SiC | 800.21 | 970.25 | 365.21 | 633.41 | 770.19 | 829.81 | 259.64 | 614.37 | 774.79 | 840.79 |
| | 795 ^a | 972 ^a | 372 ^b | 739 ^b | 760 ^b | 829 ^b | 261 ^b | 610 ^b | 765 ^b | 837 ^b |
| | 795 ^b | 972 ^b | 366 ^c | 729 ^c | 755 ^c | 829 ^c | 261 ^c | 610 ^c | 766 ^c | 838 ^c |
| | 783 ^c | 956 ^c | | | | | | | | |
| SiGe | 405.95 | 406.04 | 102.95 | 237.92 | 365.58 | 395.46 | 79.198 | 229.74 | 387.92 | 380.50 |

^a Ref. [1]

^b Ref. [2]

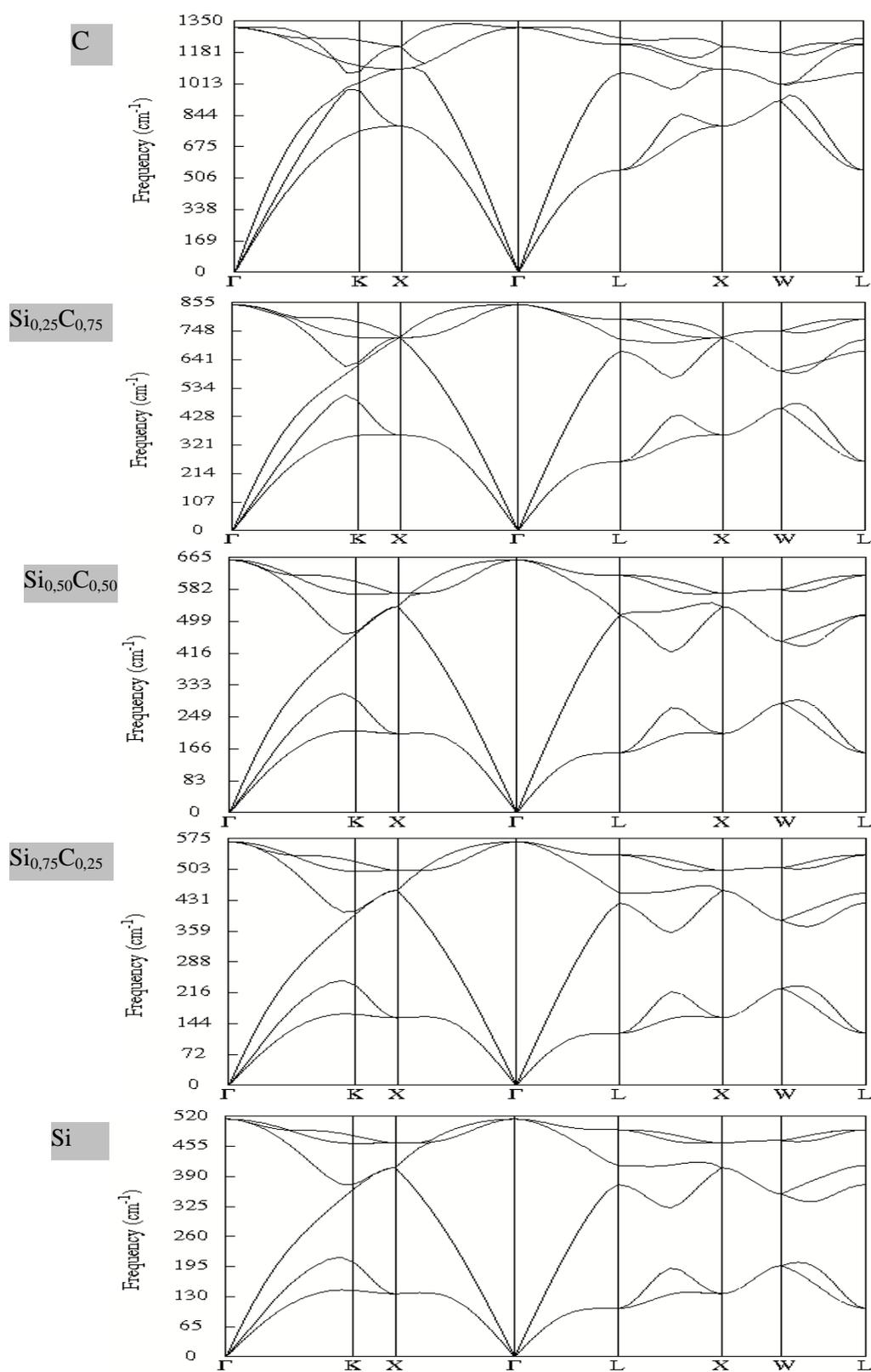
^c Ref. [3]

3.2. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$

Nous allons maintenant étudier les propriétés vibrationnelles des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ en utilisant l'approximation de cristal virtuel. La courbe de dispersion des phonons a été calculée pour $0 < x < 1$ par un pas de 0,125 pour cet alliage. Nos résultats le long des lignes de symétrie, pour plusieurs concentrations différentes (x) de C (x = 0, 0,25, 0,50, 0,75 et 1), sont illustrés dans les figures 3.7.

Lorsqu'on compare les courbes de dispersion des phonons de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 < x < 1$), il devient évident qu'elles ont une forme générale similaire, et il n'y a aucun découpage au point Γ entre les fréquences optiques longitudinales et transversales.

On peut bien constater que les régions optiques et acoustiques sont croisées pour toutes les valeurs de la concentration en carbone au point de symétrie X.



Figs 3.7 courbes de dispersion des phonons pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$.

La séparation entre les modes longitudinaux et transversaux pour la région acoustique augmente du silicium vers le carbone, alors que pour la région optique la séparation diminue avec l'augmentation de la concentration en carbone.

Certaines valeurs numériques aux points de haute symétrie Γ , X , et L sont également rapportés et comparées avec les résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans le tableau 3.2. Nos résultats pour Si et C sont en bon accord avec les données expérimentales [4] et d'autres résultats théoriques [3, 5]. A notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales sur l'effet de la concentration en carbone sur les propriétés dynamiques des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, donc il n'y a pas de possibilité pour comparer nos résultats. Nos résultats peuvent être pris comme prédiction sur l'effet de la concentration sur la dispersion des phonons pour cet alliage.

Tableau 3.2 fréquences des phonons calculées aux points de haute symétrie Γ , X , et L pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ (cm^{-1}).

| | Γ_{TO} | Γ_{LO} | X_{TA} | X_{LA} | X_{TO} | X_{LO} | L_{TA} | L_{LA} | L_{TO} | L_{LO} |
|----------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $x=0$ | 515 | 515 | 137 | 409 | 463 | 409 | 105 | 373 | 491 | 414 |
| | 519 ^a | 519 ^a | 150 ^b | 410 ^b | 463 ^b | 410 ^b | 114 ^b | 378 ^b | 487 ^b | 417 ^b |
| | 517 ^b | 517 ^b | 146 ^c | 414 ^c | 466 ^c | 414 ^c | 111 ^c | 378 ^c | 494 ^c | 419 ^c |
| | 517 ^c | 517 ^c | | | | | | | | |
| $x=0.25$ | 568 | 568 | 157 | 454 | 501 | 454 | 121 | 425 | 537 | 448 |
| $x=0.5$ | 660 | 660 | 206 | 537 | 572 | 537 | 156 | 515 | 619 | 516 |
| $x=0.75$ | 848 | 848 | 359 | 724 | 725 | 724 | 259 | 673 | 794 | 716 |
| $x=1$ | 1315 | 1315 | 787 | 1092 | 1214 | 1092 | 549 | 1072 | 1260 | 1225 |
| | 1332 ^a | 1332 ^a | | | | | | | | |

^a Ref. [4].

^b Ref. [3].

^c Ref. [5].

La variation des fréquences des phonons en fonction de la composition en carbone aux points de haute symétrie Γ , X , et L est présentée sur les figures 3.8-3.10, et est donnée par les équations suivantes :

point Γ :

$$3\omega_{(\text{TO,LO})} = 515.98 + 63.51x + 919.77x^2 - 1685.11x^3 + 1499.43x^4 \quad (3.11)$$

point X :

$$\omega_{(\text{LA,LO})} = 409.72 + 112.88x + 290.69x^2 - 271.95x^3 + 548.98x^4 \quad (3.12)$$

$$\omega_{(\text{TA})} = 137.18 + 15.48x + 426.39x^2 - 921.92x^3 + 1129.03x^4 \quad (3.13)$$

$$\omega_{(\text{TO})} = 464.51 - 11.67x + 1109.56x^2 - 2290.48x^3 + 1941.82x^4 \quad (3.14)$$

point L :

$$\omega_{(\text{TA})} = 105.11 + 13.81x + 328.55x^2 - 706.87x^3 + 807.84x^4 \quad (3.15)$$

$$\omega_{(\text{TO})} = 493.34 - 15.63x + 1239.88x^2 - 2331.43x^3 + 1871.15x^4 \quad (3.16)$$

$$\omega_{(\text{LA})} = 373.80 + 62.39x + 922.87x^2 - 1671.53x^3 + 1383.78x^4 \quad (3.17)$$

$$\omega_{(\text{LO})} = 493.34 - 15.63x + 1239.88x^2 - 2331.43x^3 + 1871.15x^4 \quad (3.18)$$

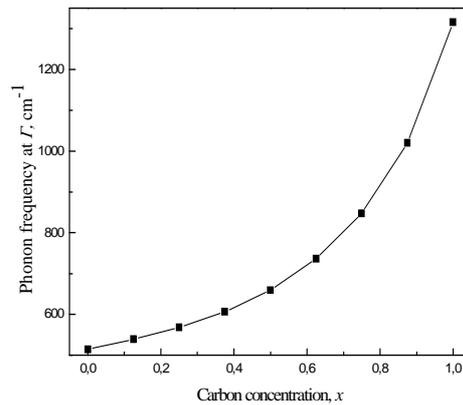


Fig 3.8 Variation de la fréquence des phonons pour $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ en fonction de x au point Γ .

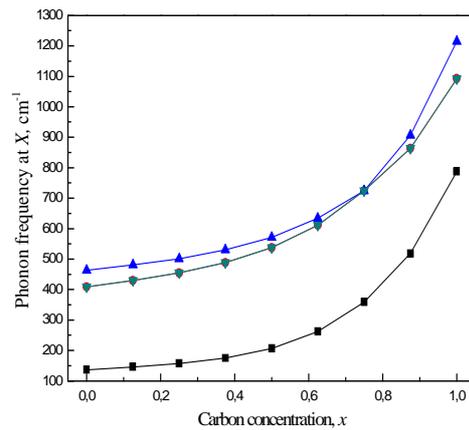


Fig 3.9 Variation de la fréquence des phonons pour $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ en fonction de x au point X.

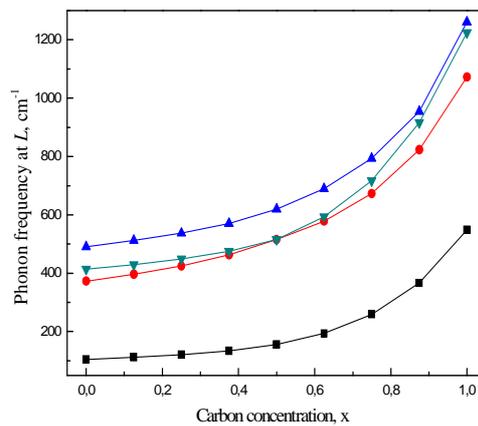


Fig 3.10 Variation de la fréquence des phonons pour $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ en fonction de x au point L.

3.3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Nous présentons ici l'effet de la concentration en germanium sur les propriétés vibrationnelles des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en utilisant l'approximation de cristal virtuel. La courbe de dispersion des phonons a été calculée pour $0 < x < 1$ par un pas de 0,125 pour cet alliage. Nos résultats le long des lignes de symétrie, pour plusieurs concentrations différentes (x) de Ge ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1), sont illustrés dans la figure 3.11.

On peut constater que les courbes de dispersion des phonons de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 < x < 1$) ont une même forme générale. Les courbes de dispersion des phonons pour le Si et Ge sont similaires à celles obtenues par Giannozzi et al. [3].

Tableau 3.3 fréquences des phonons calculées aux points de haute symétrie Γ , X , et L pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (cm^{-1}).

| | Γ_{TO} | Γ_{LO} | X_{TA} | X_{LA} | X_{TO} | X_{LO} | L_{TA} | L_{LA} | L_{TO} | L_{LO} |
|--------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| x=1 | 298 | 298 | 77 | 237 | 266 | 237 | 61 | 222 | 283 | 237 |
| | 304 ^a | 304 ^a | 80 ^a | 241 ^a | 276 ^a | 241 ^a | 63 ^a | 222 ^a | 290 ^a | 245 ^a |
| | 306 ^c | 306 ^c | 80 ^c | 243 ^c | 275 ^c | 243 ^c | 62 ^c | 224 ^c | 291 ^c | 245 ^c |
| x=0.75 | 329 | 329 | 88 | 262 | 294 | 262 | 68 | 244 | 312 | 262 |
| x=0.50 | 369 | 369 | 100 | 295 | 330 | 295 | 77 | 273 | 351 | 295 |
| x=0.25 | 426 | 426 | 116 | 340 | 381 | 340 | 89 | 313 | 405 | 341 |
| x=0 | 513 | 513 | 138 | 409 | 460 | 409 | 106 | 373 | 489 | 412 |
| | 517 ^b | 517 ^b | 150 ^b | 410 ^b | 463 ^b | 410 ^b | 114 ^b | 378 ^b | 487 ^b | 417 ^b |
| | 517 ^c | 517 ^c | 146 ^c | 414 ^c | 466 ^c | 414 ^c | 111 ^c | 378 ^c | 494 ^c | 419 ^c |

^a Ref. [7].

^b Ref. [3].

^c Ref. [5].

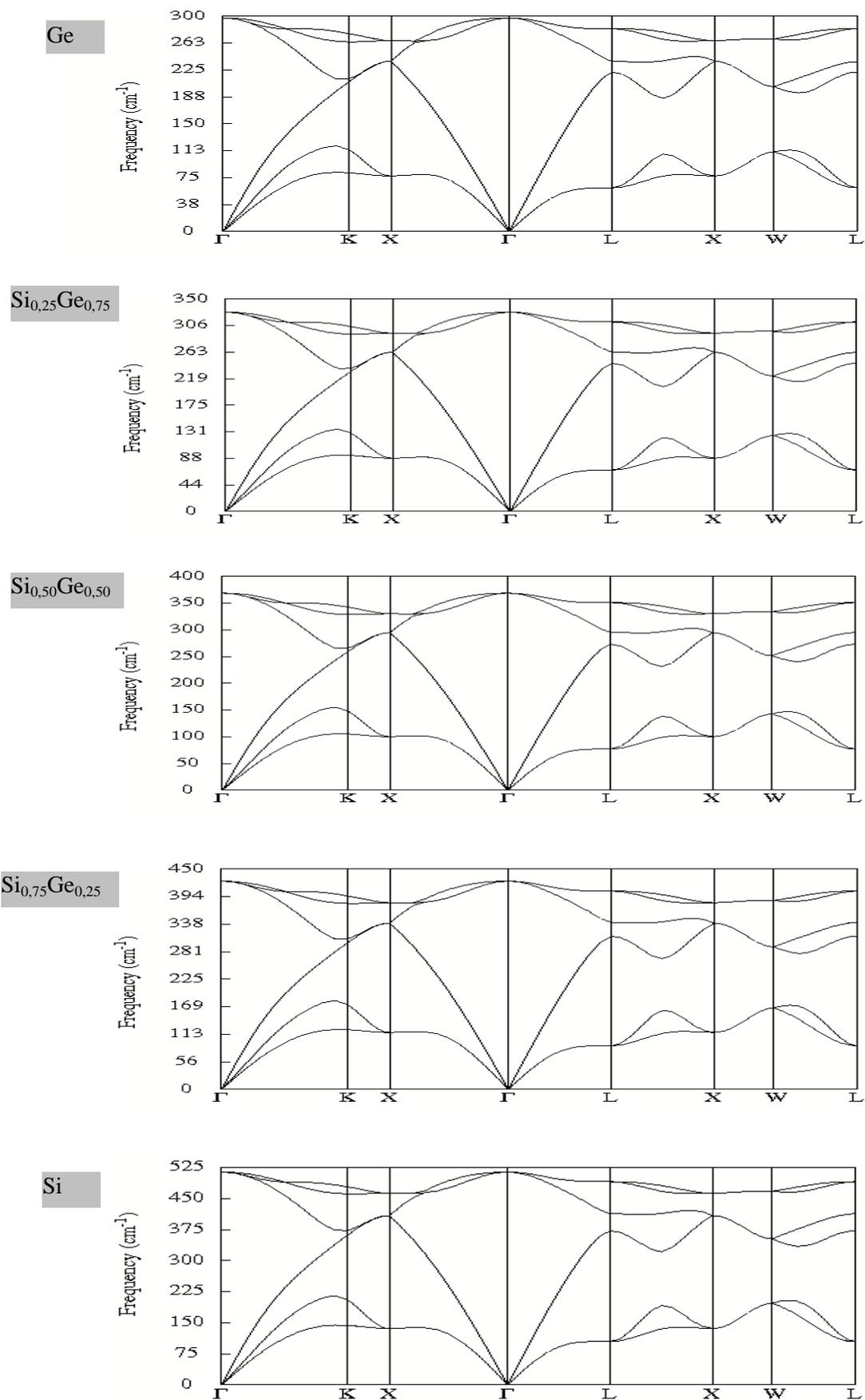
Les valeurs maximales des fréquences des phonons pour les branches optiques diminuent avec l'augmentation de la concentration x .

Les branches LO et TO sont croisées au point de symétrie Γ donc il n'y a pas un découpage au point Γ entre les fréquences des phonons optiques longitudinales et transversales.

Les régions optiques et acoustiques sont croisées au point de symétrie X pour Si, Ge et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75), donc un gap entre les branches acoustiques et optiques n'est pas observé.

Certaines valeurs numériques aux points de haute symétrie Γ , X , et L sont également rapportées et comparées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques dans le tableau 3.3.

Nos résultats pour Si et Ge sont en bon accord avec les données expérimentales [6, 7] et d'autres résultats théoriques [3, 5].



Figs. 3.11 courbes de dispersion des phonons pour l'alliage Si_{1-x}Ge_x.

La variation des fréquences des phonons en fonction de la composition en germanium aux points de haute symétrie Γ , X , et L est présentée sur les figures 3.12-3.14, et est donnée par les équations quadratiques suivantes :

point Γ :

$$\omega_{(TO,LO)} = 508.7 - 353.3x + 145.7x^2 \quad (3.19)$$

Point X :

$$\omega_{(LA,LO)} = 405.34 - 278.37x + 112.99x^2 \quad (3.20)$$

$$\omega_{(TA)} = 137.5 - 89.38x + 29.83x^2 \quad (3.21)$$

$$\omega_{(TO)} = 456.24 - 318.42x + 131.23x^2 \quad (3.22)$$

Point L :

$$\omega_{(TA)} = 105.02 - 68.06x + 24.36x^2 \quad (3.23)$$

$$\omega_{(TO)} = 484.9 - 338.09x + 139.08x^2 \quad (3.24)$$

$$\omega_{(LA)} = 370.6 - 244.51x + 98.31x^2 \quad (3.25)$$

$$\omega_{(LO)} = 408.1 - 284.93x + 116.26x^2 \quad (3.26)$$

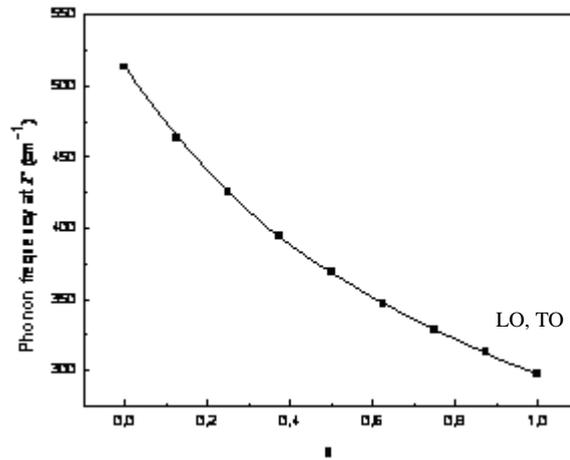


Fig. 3.12 Variation de la fréquence des phonons pour $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de x au point Γ .

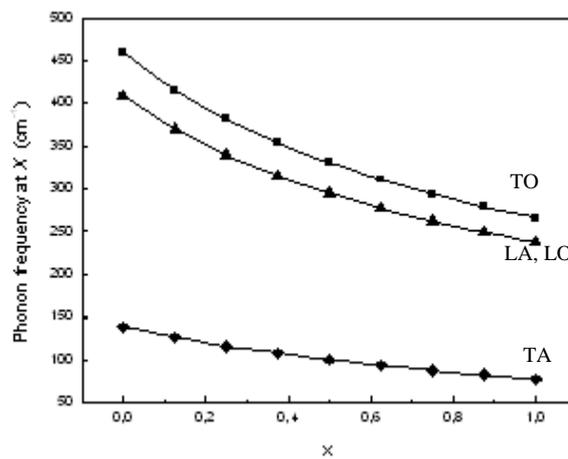


Fig. 3.13. Variation de la fréquence des phonons pour $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de x au point X.

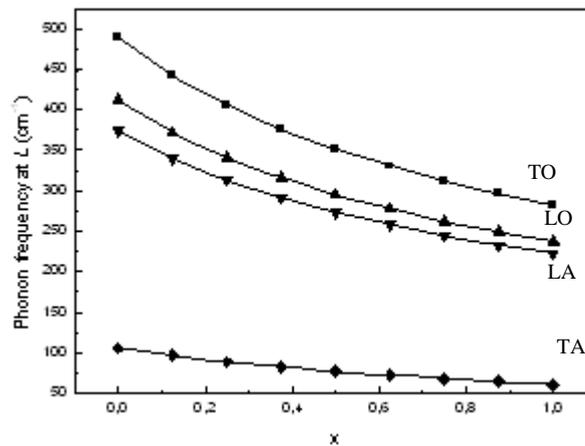


Fig.3.14. Variation de la fréquence des phonons pour $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de x au point L

Bibliographie du chapitre B.3

1. G. Dolling, in *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, edited by Eklund (IAEA, Vienna, 1963, Vol. II, P 37; G. Nilsson and G. Nelin, Phys Rev. B6, 3777 (1972).
2. Karch, K., Pavone, P., Windl, W., Schutt, O., Strauch, D., Phys. Rev. B50, (1994).
3. Paolo Giannozzi and Stefano de Gironcoli, Phys. Rev. B 43 (1991).
4. S. Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-IV Semiconductors* (Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, 2005).
5. G. Nilsson, G. Nelin, Phys. Rev. B3, 364 (1971).
6. C.Lee, X.Gonze, Phys. Rev. B51 (1995) 8610.
7. D. W. Feldman, J. H. Parker, Jr., W. J.Choyke, and L. Patrick, Phys. Rev. 173 (1968) 787.

Chapitre B.4

*Les propriétés thermodynamiques des
éléments Si, C, Ge, des composés SiC,
SiGe, et des alliages binaires*

$Si_{1-x}C_x$ et $Si_{1-x}Ge_x$

1. La température de Debye

L'un des paramètres les plus importants qui déterminent les caractéristiques thermiques des matériaux est la température de Debye θ_D . d'une manière générale, une valeur élevée de cette température implique une conductivité thermique associée plus grande ainsi une grande température de fusion. La connaissance d'une telle valeur numérique est essentielle pour le développement et la fabrication de dispositifs électroniques [1, 2]. La température de Debye (θ_D) des semiconducteurs considérés est estimée à partir de la vitesse moyenne du son v_m selon l'équation suivante [3]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (4.1)$$

Avec h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité et M est la masse moléculaire. v_m est la vitesse moyenne du son, et elle est reliée à la vitesse transversale (v_t) et à la vitesse longitudinale (v_l) du son selon l'équation suivante [3]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (4.2)$$

v_t et v_l peuvent être estimées à partir du module de cisaillement G et le module de rigidité B en utilisant l'équation de Navier suivante [3]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

1.1. Les composées IV-IV

Nos valeurs calculées de la densité, la vitesse transversale (v_t), la vitesse longitudinale (v_l), et la vitesse moyenne (v_m) du son, ainsi que la température de Debye pour le silicium, le carbone, le germanium, le SiC, et le SiGe sont rapportées dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 la densité ρ (en g.cm^{-3}), la vitesse transversale, longitudinale et moyenne du son (v_t , v_l and v_m , respectivement, en m.s^{-1}), et la température de Debye (θ_D en K), calculées pour le Si, Ge, C, SiC, et le SiGe.

| | ρ | v_t | v_l | v_m | θ_D |
|------|--------------------|-------------------|--------------------|--------|--|
| Si | 2.393 | 5.190 | 8.724 | 5.746 | 636 |
| | 2.329 ^a | 5.84 ^h | 8.43 ^h | | 640 ^c 643 ^h |
| Ge | 5.545 | 3.144 | 5.142 | 3.472 | 370 |
| | 5.323 ^b | 3.54 ^h | 4.92 ^h | | 374 ^c 348 ^h |
| C | 3.591 | 12.242 | 18.106 | 13.358 | 2245.74 |
| | 3.51 ^d | 11.6 ^e | 18.33 ^e | | 2220 ^f |
| | | 12.8 ^h | 17.5 ^h | | 2220 ^g 1870 ^h |
| SiC | 3.275 | 8.181 | 12.591 | 8.972 | 1233.29 |
| | 3.21 ⁱ | 8.92 ^h | 11.0 ^h | | 1122 ^h 1200 ^j |
| SiGe | 4.005 | 3.81 | 6.358 | 4.215 | 455.81 |

^a Ref. [4]. ^b Ref. [5] ^c Ref. [6]. ^d Ref. [7]
^e Ref. [8] ^f Ref. [9] ^g Ref. [10] ^h Ref. [11]
ⁱ Ref. [12] ^j Ref. [13]

selon le tableau, on peut bien remarquer que la plus grande valeur de la vitesse moyenne du son est obtenue pour le carbone alors que la plus faible est celle du germanium, ce qui nous a mené à trouver des valeurs de la température de Debye de même rapport, c'est à dire la plus grande valeur est celle du carbone et la plus faible est celle du germanium.

En comparant nos résultats avec les autres données théoriques, on peut voir le bon accord entre toutes nos valeurs calculées et celles de la littérature.

1.2. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$

Dans ce qui suit, nous présentons nos calculs de la densité, la vitesse transversale (v_t), la vitesse longitudinale (v_l), et la vitesse moyenne (v_m) du son, ainsi que la température de

Debye pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ dans la phase Zinc blende en fonction de la concentration en carbone avec un pas de $x=0.125$. Nos résultats pour ces valeurs sont rapportés dans le tableau 4.2.

Table 4.2 la densité ρ (en g.cm^{-3}), la vitesse transversale, longitudinale et moyenne du son (v_t , v_l and v_m , respectivement, en m.s^{-1}), et la température de Debye (θ_D en K), calculées l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$

| | ρ (g.cm^{-3}) | v_t (m.s^{-1}) | v_l (m.s^{-1}) | v_m (m.s^{-1}) | θ_D (K) |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| $x=0$ | 2.372 | 5.182 | 8.734 | 5.739 | 633.42 |
| | 2.329 ^a | 5.84 ^g | 8.43 ^g | | 636 ^d |
| $x=0.125$ | 2.335 | 5.433 | 9.028 | 6.009 | 676.23 |
| $x=0.25$ | 2.302 | 5.703 | 9.408 | 6.302 | 725.05 |
| $x=0.375$ | 2.294 | 6.043 | 9.919 | 6.679 | 789.78 |
| $x=0.5$ | 2.332 | 6.530 | 10.628 | 7.207 | 884.64 |
| $x=0.625$ | 2.438 | 7.265 | 11.630 | 8.003 | 1032.79 |
| $x=0.75$ | 2.643 | 8.353 | 13.042 | 9.177 | 1265.25 |
| $x=0.875$ | 2.998 | 9.929 | 15.062 | 10.870 | 1634..31 |
| $x=1$ | 3.591 | 12.242 | 18.106 | 13.358 | 2245.74 |
| | 3.51 ^b | 11.6 ^c | 18.33 ^c | | 2220 ^e |
| | | 12.8 ^g | 17.5 ^g | | 2220 ^f |

^a Ref. [4] ^d Ref. [14] ^c Ref. [8]
^b Ref. [7] ^e Ref. [9] ^f Ref. [10]
^g Ref. [11]

il est bien clair selon le tableau que la température de Debye, θ_D augmente avec l'augmentation de la concentration en carbone (x). Cette augmentation de la température de Debye peut être due à l'augmentation progressive de la vitesse du son moyenne v_m . Nos résultats de l'effet de la concentration en carbone sur la température de Debye rapportés dans le tableau 4.2, sont donnés par l'équation suivante:

$$\theta_D = 633.42 + 208.88 x + 975.06667 x^2 - 1980.16 x^3 + 2408.53333 x^4 \quad (4.4)$$

À notre connaissance, il n'existe pas de résultats publiés de l'effet de la concentration en carbone sur la vitesse moyenne, transversale et longitudinale du son, ni sur la température de

Debye des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, donc il n'y a pas de possibilité de comparaison et nos résultats peuvent être pris comme prédiction.

1.3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Nous allons maintenant étudier l'effet de la composition en germanium sur la densité, la vitesse transversale (v_t), la vitesse longitudinale (v_l), et la vitesse moyenne (v_m) du son, ainsi que la température de Debye des alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en utilisant l'approximation du cristal virtuel VCA.

Nos résultats concernant ces paramètres sont rapportés dans le tableau 4.3.

La variation de la température de Debye θ_D a été trouvée linéairement décroissante avec l'augmentation de la concentration en germanium x . La diminution de la température de Debye peut être attribuée à la diminution progressive de la vitesse moyenne du son v_m . Cette dépendance est décrite par l'équation suivante, qui est en excellent accord avec la relation expérimentale donnée par Schaffler et al. [en K]:

$$\theta_D = 635.74 - 265.33 x \quad (4.5)$$

Expérimental

$$\theta_D = 640 - 266 x \quad (4.6)$$

À notre connaissance, il n'existe pas de résultats publiés de l'effet de la concentration en germanium sur la vitesse moyenne, transversale et longitudinale du son des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, donc il n'y a pas de possibilité de comparaison et nos résultats peuvent être pris comme prédiction.

Table 4.3 la densité ρ (en g.cm^{-3}), la vitesse transversale, longitudinale et moyenne du son (v_t , v_l and v_m , respectivement, en m.s^{-1}), et la température de Debye (θ_D en K), calculées l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

| | ρ | v_t | v_l | v_m | θ_D |
|--------|--------------------|-------------------|-------------------|-------|------------------|
| X=0 | 2.393 | 5.190 | 8.724 | 5.746 | 636 |
| | 2.329 ^a | | | | 640 ^c |
| | 2.328 ^d | | | | |
| X=0.25 | 3.228 | 4.400 | 7.319 | 4.866 | 532 |
| | 3.078 ^d | | | | |
| X=0.5 | 4.028 | 3.963 | 6.377 | 4.270 | 463 |
| | 3.827 ^d | | | | |
| X=0.75 | 4.798 | 3.463 | 5.684 | 3.825 | 411 |
| | 4.577 ^d | | | | |
| X=1 | 5.545 | 3.144 | 5.142 | 3.472 | 370 |
| | 5.323 ^b | 3.54 ^c | 4.92 ^c | | 374 ^c |
| | 5.326 ^d | | | | |

^a Ref. [4].

^b Ref. [5].

^c Ref. [6].

^d Ref. [15].

2. variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

Dans la partie suivante, nous allons étudier la variation des paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant des éléments semiconducteurs Si, C, Ge, des composés SiC, SiGe, et des alliages binaires $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ et $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans la phase zinc-blende. Ainsi que l'effet de la concentration sur ces paramètres pour les alliages binaires $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ et $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$.

Pour déterminer ces paramètres, on a utilisé le concept des phonons [16] :

$$\Delta F = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (4.7)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{\max}} \omega \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (4.8)$$

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \csc h \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (4.9)$$

$$\Delta S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (4.10)$$

où n est le nombre d'atomes par maille élémentaire, N est le nombre de mailles élémentaires, ω_{\max} est la plus grande fréquence des phonons, k_B est la constante de Boltzmann, ω est la fréquence des phonons, $g(\omega)$ est la densité d'états des phonons, avec :

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (4.11)$$

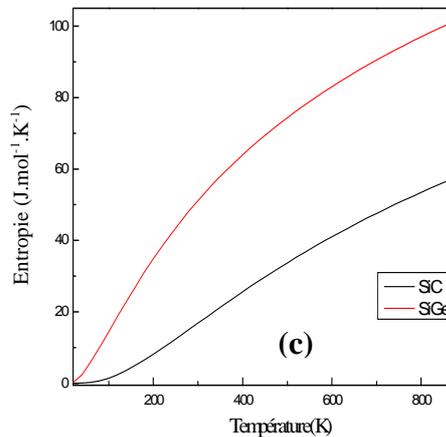
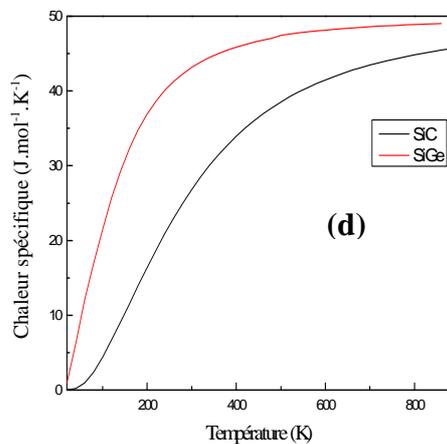
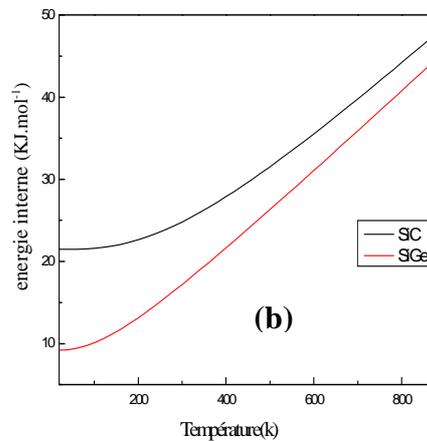
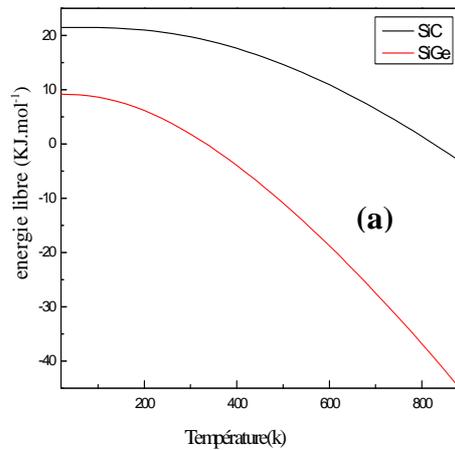
Les valeurs de l'énergie interne et l'énergie libre à la température de 0 K peuvent être calculées à partir de l'expression suivante [16] :

$$\Delta F_0 = \Delta E_0 = 3nN \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar \omega}{2} g(\omega) d\omega \quad (4.12)$$

2.1. Les composées IV-IV

Sur la figure 4.1a, nous constatons que les caractéristiques de la variation de l'énergie libre en fonction de la température des composés SiGe et SiC semblent similaires et présentent une diminution progressive de l'énergie libre avec l'augmentation de la température.

La figure 4.1b présente la variation de l'énergie interne en fonction de la température pour ces deux composés.



Nos résultats suggèrent, qu'au dessus de 400 K, l'énergie interne totale augmente presque linéairement avec la température pour le SiC, alors que pour le SiGe c'est presque au dessus de 150 K que la l'augmentation est linéaire. Et on constate bien que pour le SiC, l'énergie interne ainsi que l'énergie libre est toujours supérieure à celle du SiGe.

Nos valeurs calculées de l'énergie interne et l'énergie libre à la température de 0 K sont $\Delta F_0 = \Delta E_0 = (24.556, 10.276) \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le SiC et le SiGe respectivement.

A notre connaissance, il n'existe pas de résultats publiés sur ces paramètres thermodynamiques, donc il n'y as pas une possibilité de comparer nos résultats.

2.2. Alliage $Si_{1-x}C_x$

Sur la figure 4.2a, on présente l'effet de la concentration en carbone sur la variation de l'énergie interne de l'alliage $Si_{1-x}C_x$ en fonction de la température. Nos résultats montrent, qu'au dessus de 300 K, l'énergie interne augmente presque linéairement avec la température pour toutes les concentrations ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0$). A des températures élevées, l'énergie interne a tendance à augmenter linéairement et à prendre la valeur $k_B T$.

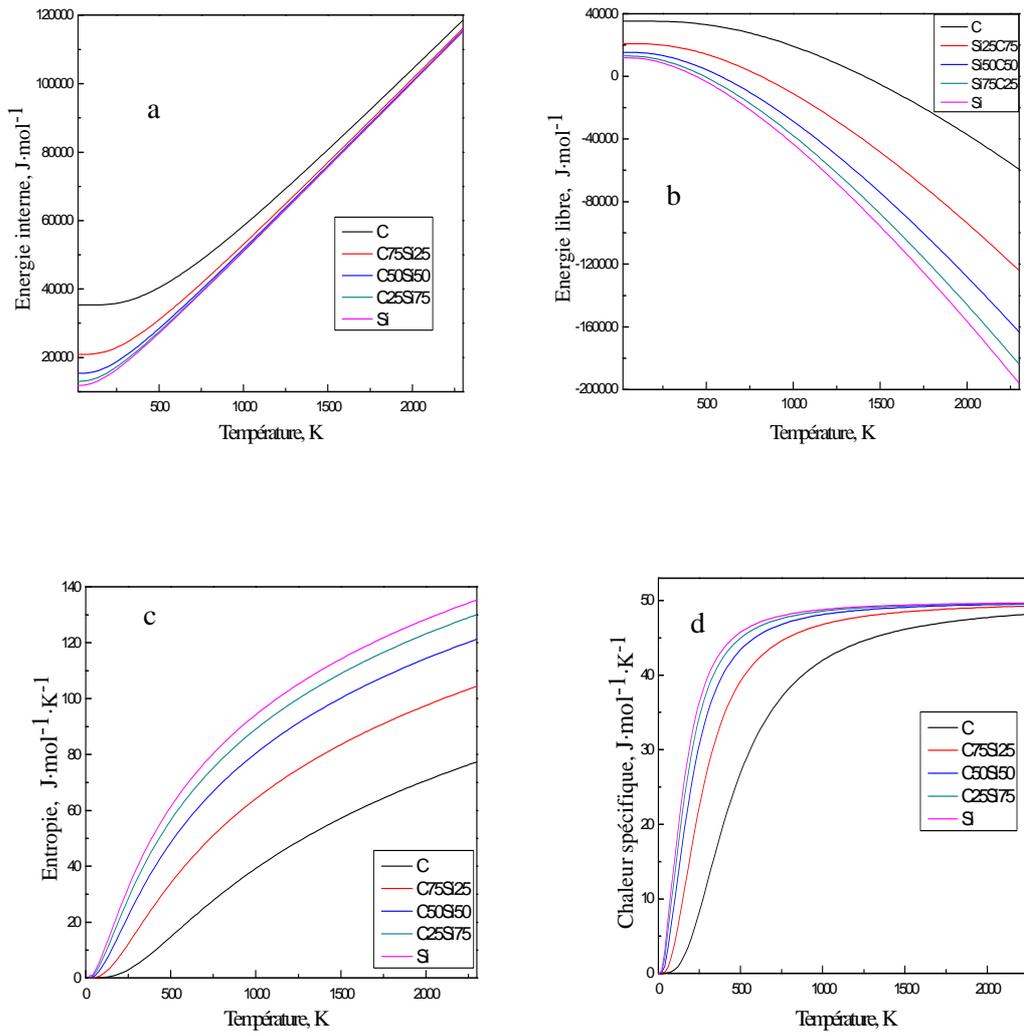
La figure 4.2b illustre la variation de l'énergie libre en fonction de la température, et il est bien clair qu'elle diminue progressivement avec l'augmentation de la température pour toutes les concentrations en carbone.

Nos valeurs calculées pour ces deux derniers paramètres a 0K sont : $\Delta F_0 = \Delta E_0 = (13.021, 14.38, 16.69, 21.45 \text{ et } 33.85) \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1, respectivement. Il est aussi bien clair que l'énergie libre et l'énergie interne augmentent toutes les deux avec la concentration en carbone.

Pour l'entropie, on peut constater sur la fig.4.2c qu'elle augmente rapidement avec la température, alors qu'elle diminue en fonction de la concentration en carbone.

Sur la figure 4.2d, on présente la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température C_v . On peut voir que C_v présente le même comportement dans l'intervalle de température de 0 à 50 K, pour toutes les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$).

Pour $T < 600 \text{ K}$, C_v augmente rapidement avec la température et avec la diminution de la concentration en carbone, et pour $T > 600 \text{ K}$, C_v augmente lentement avec la température et se rapproche d'une constante appelée la limite de Dulong-Petit.



Figs 4.2. Variation de l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie et la chaleur spécifique pour l'alliage $Si_{1-x}C_x$ en fonction de la température.

La variation de l'énergie libre (F), l'énergie interne(E), l'entropie(S), et la chaleur spécifique (C_V) en fonction de la concentration en carbone sont données par les équations suivantes :

$$F \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} = 6.65 + 11.28x - 20.87 x^2 + 37.84 x^3 \tag{4.13}$$

$$E \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} = 18.39 + 9.52 x - 32.88 x^2 + 41.28 x^3 \tag{4.14}$$

$$S \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)} = 39.14 - 5.88 x - 40.02 x^2 + 11.45 x^3 \tag{4.15}$$

$$C \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}) = 39.73 - 7.84 x + 12.86 x^2 - 32.41 x^3 \quad (4.16)$$

On note qu'il n'existe pas de résultats publiés de l'énergie interne, l'énergie libre, et l'entropie, sauf pour la chaleur spécifique du Si et du C à $T = 300\text{K}$, qui est égale à 40,26 et 12,36 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [17, 11] respectivement, et qui sont en excellent accord avec nos résultats (39,72 et 12.33).

2.3. Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

La figure 4.3a illustre la variation de l'énergie interne de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la température pour différentes concentrations du germanium (x). Nos résultats montrent, qu'au-dessus de 300 K, l'énergie interne augmente presque linéairement avec la température pour toutes les concentrations ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$). A des températures élevées, l'énergie interne a tendance à prendre la valeur $k_B T$. On constate aussi que l'énergie interne diminue avec l'augmentation de la concentration x du germanium.

Sur la figure 4.3b, on présente la variation de l'énergie libre en fonction de la température pour différentes concentrations du germanium. On peut voir que l'énergie libre diminue progressivement avec l'augmentation de la température.

Nos valeurs calculées pour ces deux derniers paramètres à 0K sont : $\Delta F_0 = \Delta E_0 = 12.98, 10.77, 9.34, 8.31$ et 7.53 pour $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 respectivement.

Il est bien clair que l'énergie interne et l'énergie libre diminuent avec l'augmentation de la concentration en germanium.

Pour la variation de l'entropie en fonction de la température, on constate sur la figure 4.3c que sa valeur augmente rapidement avec la température, et aussi avec l'augmentation de la concentration en germanium.

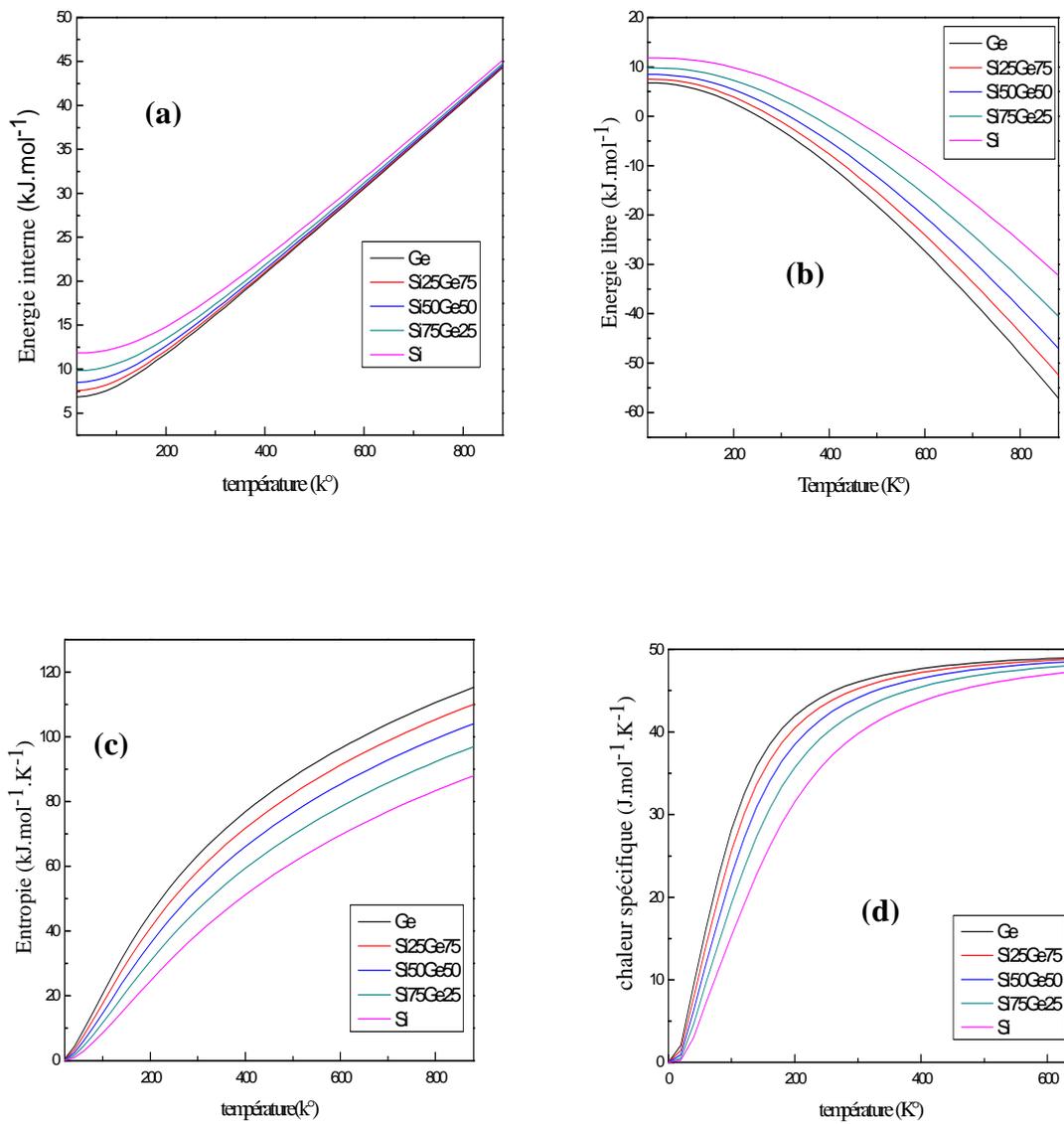
Sur la figure 4.3d, on présente la variation de la chaleur spécifique (C_v) en fonction de la température. On peut voir que C_v présente le même comportement pour la gamme de température de 0 à 50 K, pour toutes les concentrations en germanium ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$). Pour les températures inférieures à 600 K, C_v augmente rapidement avec la température, alors que pour les températures supérieures, son augmentation est lente et s'approche à une constante appelée la limite de Dulong–Petit.

On note qu'il n'existe pas de résultats publiés sur la variation de l'énergie libre, l'énergie interne ni l'entropie en fonction de la concentration du germanium pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, sauf pour la chaleur spécifique, et c'est à la température de 300K, qu'on a trouvé une relation linéaire entre C_v et la concentration x , qui est donnée par :

$$C_v \left(\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \right) = 20.23 + 3.06 x \quad (4.17)$$

Cette équation est en excellent accord avec celle obtenue par Schaffler et al. [6] :

$$C_v \left(\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \right) = 19.6 + 2.9x \quad (4.18)$$



Figs 4.3. Variation de l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie et la chaleur spécifique pour l'alliage Si_{1-x}Ge_x en fonction de la température.

Bibliographie du chapitre B.4

1. R.E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, (Oxford University Press, New York, 2005).
2. M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, A. Abrikosov Igor, L. Hultman, *Phy. Rev. B* 79, 125122 (2009).
3. O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, 909 (1963).
4. Henins, J. *J. Res. Nat. Bur. Std.* 68A, 529(1964).
5. Straumanis, M. E., Aka, A. Z.; *J. Appl Phys* 23, 330 (1952).
6. Schaffler F., In *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* . Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York 149 (2001).
7. R. Mykolajewycz, J. Kalnajs, A. Smakula, *J. Appl. Phys.* 35, 1773 (1964).
8. H.T. McSkimin, P. Andreatch, P. Glynn, *J. Appl. Phys.* 43, 985 (1972).
9. H. Siethoff, K. Ahlborn, *Phys. Status. Solid. B* 190, 179 (1995).
10. A.C. Victor, *J. Chem. Phys.* 36, 1903 (1962).
11. S. Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-IV Semiconductors* (Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, 2005).
12. Harris, G.L., *Density of SiC* , in *Properties of Silicon Carbide*. Ed. Harris, G.L., EMIS Datareviews Series, **N13**, 3 (1995).
13. Goldberg Yu., Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L. in *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe* . Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 93-148 (2001).
14. P.H. Keesom, G. Seidel, *phys. Rev.* 113, 33 (1959).
15. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, (Wiley, New York, 1981).
16. C. Lee, X. Gonze, *Phys. Rev. B* 51 8610 (1995).
17. P. D. Desai, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 15, 967 (1986).

Conclusion générale

Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, mécaniques, vibrationnelles et thermodynamiques des composés semiconducteurs IV-IV, ainsi que leurs alliages binaires en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Nous avons calculé le paramètre de maille a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivée première B'_0 pour les éléments Si, C, Ge, les composés SiC, SiGe, ainsi que les alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Le paramètre de maille pour les composés IV-IV est en excellent accord avec les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement, où la sous-estimation d'environ 1% est admise pour la LDA.

Pour les alliages binaires $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, la variation du paramètre de maille est quadratique en fonction de la concentration. En ce qui concerne le module de rigidité, il a été trouvé une fonction de la puissance quatre pour le $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, alors que pour le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ c'est une fonction linéaire.

Nos résultats concernant les valeurs des constantes élastiques obtenues pour le SiC et le SiGe dans la phase zinc-blende, confirment que le SiC est un matériau beaucoup plus dur que le SiGe. On a aussi trouvé que l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ dans la phase zinc blende est élastiquement stable pour toutes les valeurs x de la concentration en carbone, et devient plus anisotrope avec la diminution de la concentration x du carbone, et plus rigide en allant de $x=0$ à $x=1$, contrairement au $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Nos résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles, pour l'effet de la concentration en germanium sur les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le facteur d'anisotropie de Zener A_z , le coefficient de Poisson σ , des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. A notre connaissance, il n'existe pas de donnée expérimentale ou de calcul théorique sur l'effet de la concentration du carbone sur les propriétés mécaniques de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$. Donc nos résultats peuvent être considérés comme des prédictions.

Conclusion générale

Le spectre des phonons et leurs fréquences le long des différentes lignes de symétrie Γ , X, et L ont été calculées en utilisant la DFPT.

Nous avons aussi étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant, ainsi que l'effet de la concentration sur ces grandeurs pour les alliages binaires $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ et $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Pour le Si, le C, et le Ge, à la température de 300 K, nos résultats s'accordent bien avec les données existantes. Par contre pour les alliages binaires, il n'existe pas de données expérimentales ni des calculs théoriques antérieures pour confronter nos résultats.

publication

Density Functional Study of Structural, Mechanic, Thermodynamic and Dynamic Properties of SiGe Alloys

H. Langueur*, K. Kassali, and N. Lebgaa

*Optoelectronic and Compounds Laboratory, Department of Physics,
 FERHAT ABBAS University, Sétif 19000, Algérie*

The first-principles calculations based on the density-functional perturbation theory have been performed using the local-density approximation to investigate many physical properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys. Specifically, the structural (lattice constant, bulk modulus), mechanical (elastic constant, Zener anisotropy factor, Young's modulus, isotropic shear modulus, and Poisson's ratio, sound velocities), dynamical (Debye temperature, internal energy, free energy, entropy and specific heat), and the vibrational properties (phonon dispersion curves) are calculated and compared with the available theoretical and experimental data. The effect of composition of Ge on these properties are studied using the virtual crystal (VC) and the supercell approximations. A good agreement between the calculated and experimental values of the lattice constant, the bulk modulus and elastic constants is obtained. The composition dependence of the optical and acoustic phonon frequencies at the high-symmetry points Γ , X and L are found to be non-linear.

Keywords: Alloys, SiGe Compounds, DFT, DFPT, Elastic Constant, Thermodynamic, Phonon.

1. INTRODUCTION

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ semiconductor alloys have a greatest interest in nano-electronic, photovoltaic technology optical devices and many other applications due to their use for band structure engineering and superlattice physics. Many kinds of electronic and optoelectronic devices in strained layers $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ heterostructure have been realized.¹ Alloys and ordered compounds of Si–Ge have also particularly optoelectronic properties for applications in quantum-well intersubband technology.² Several companies offer already SiGe circuits on the market with considerable performance advantages over conventional devices.³ A considerable number of experimental and theoretical studies of SiGe alloys have been reported (see, e.g., Springer-Verlag: Semiconductors data hand book). Silicon and germanium, both crystallizing in the zincblende structure and form a continuous series of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid with composition x ranging from 0 to 1, where x denotes the mole fraction of Ge. By changing the alloy composition, physical properties can be controlled at arbitrary values of composition x between those of Si and Ge, and in some cases, they can be quite different from those of the constituent materials. To this purpose the effect of composition on physical properties of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ assumes particular importance.

The aim of the present work is not as yet to study the superlattice aspect of the system. Instead, we are interested in this work by the effect of Germanium composition on the equilibrium lattice parameter, the bulk modulus, the elastic constants, the thermodynamic properties and the phonon dispersion of the zincblende $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ compounds. The calculations were performed within the local density approximation (LDA) to the density functional theory (DFT) and the density-functional perturbation theory (DFPT)⁴⁻⁵ to study the linear response of these compounds. The virtual crystal approximation (VCA)⁶ and the supercell methods were used to modelling the alloys properties. We note that for thermodynamic and vibrational properties, we have used only VCA.

The paper is organized as follows: Section 2 contains a brief description of the method of calculation. Section 3 contains our results compared to the available experimental and theoretical data. Section 4 contains the conclusions.

2. METHOD OF CALCULATION

We have performed *ab-initio* calculations using the pseudopotential method based in the density functional theory (DFT), within the local-density approximation (LDA). We employed norm-conserving Hartwigsen–Goedecker–Hutter pseudopotentials.⁷ The exchange-correlation energy of electrons is described in the local density approximation

*Author to whom correspondence should be addressed.

Table I. Coordinates of atomic sites of Si and Ge concentration in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ordered alloys.

| Label of atoms | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Coordinatrices | | | | | | | | |
| X | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 0.50 | 0.75 | 0.00 | 0.25 |
| Y | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 |
| Z | 0.00 | 0.25 | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 0.50 | 0.75 |
| Germanium content (%) Occupation state (1-silicon, 2-germanium) | | | | | | | | |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 25 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 50 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 75 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 100 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

with the Teter Pade parametrization.⁸ The calculations were carried out using the ABINIT code.⁹

The Kohn Sham (KS) single particle functions were expanded in a plane wave basis set. Self consistent solutions of the (KS) equations were obtained by sampling the irreducible Brillouin zone with the special k -point method. Well converged results were obtained using a kinetic energy cutoff of 50 Hartree and with a set of 28 k -special points, which correspond to $6 \times 6 \times 6$ k -points mesh in the Monkhorst–Pack notation.¹⁰ Having obtained self-consistent solutions of the (KS) equations, phonon frequencies and elastic constants are obtained using the self-density functional perturbation theory (DFPT)¹¹ which allows the calculations of the dynamical matrix at arbitrary q vectors. We ensure the convergence of the phonon frequencies to 2–3 cm^{-1} .

To model the alloy with different composition (x), two methods are used: supercell and VCA. In the supercell method, we model the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys at three compositions ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) with the ordered structures described in terms of periodically repeated supercells with eight atoms per unit cell. For $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 , we have replaced two, four and six Si atoms, respectively, by Ge atoms to get the desired concentration. The site coordinates and germanium concentration are listed in Table I. For the treatment of the disordered binary alloy, we have used VCA model. The VCA model treats an alloy as perfect periodic crystal, whose properties are modelled as a linear average of those of Si and Ge atoms. Elemental ionic pseudopotentials of Si and Ge are combined to construct the virtual pseudopotential of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ as:

$$V_{\text{VCA}} = xV_{\text{Si}} + (1-x)V_{\text{Ge}} \quad (1)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural Properties

At the first step in the calculations, the lattice constants of Si, Ge and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys at equilibrium are calculated by minimizing the lattice parameter of the crystal.

The calculated total energies are fitted to the Murnaghan's equation of state¹² to determine the ground state properties as the equilibrium lattice constant a_0 and the bulk modulus B .

Table II shows the calculated lattice constants and the bulk modulus for each x of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ along with the other experimental and theoretical values.^{13–14} The lattice parameter for Si and Ge agree quite well with the experimentally obtained in Ref. [13] and it differs by less than 0.9% and 1.3% respectively. It is known that the LDA calculation generally gives $\sim 1\%$ underestimation of the lattice constants. The theoretical values given by Bernard et al.¹⁴ are found to be in accord with our results. In Figure 1, we present our VCA (in steps of 0.125) and supercell (in steps of 0.25) calculated lattice constants as a function of Ge concentration. The lattice constant quadratically increases as function of the composition x . This is increasing many stems from the higher mass of Ge atom than the Si atom one. We note also that the lattice parameters from the VCA approximation are somewhat higher than those calculated from the supercell method.

The calculated lattice constants are fitted by the following equations:

VCA

$$a_0(x) = 5.382 + 0.256x - 0.057x^2 \quad (2)$$

Supercell

$$a_0(x) = 5.382 + 0.161x + 0.037x^2 \quad (3)$$

Some earlier experimental Dismukes et al.¹⁵ and theoretical Rideau et al.¹⁶ studies give a quadratic function of Ge concentration x :

$$a^{\text{exp}}[x] = 5.431 + 0.2x + 0.027x^2 \quad (4)$$

$$a^{\text{theo}}[x] = 5.387 + 0.1428x + 0.0532x^2 \quad (5)$$

The bulk modulus for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 are 96.22 (95.99), 89.56 (90.70), 83.67 (85.12), 78.30 (79.29) and 73.55 (73.06) calculated by the VCA (supercell) respectively. The bulk modulus is underestimated when compared with the values of Refs. [17–20] for the Ge and Si respectively. We can see that the order of compressibility from low to high is $\text{Si} < \text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25} < \text{Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50} < \text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75} < \text{Ge}$. For these configurations, the largest values of bulk modulus is obtained for Si, therefore it has the lowest compressibility.

The dependence of bulk modulus on Ge composition is fitted by the following equations:

$$B = 95.58 - 22.65x \quad \text{VCA}$$

$$B = 96.27 - 22.89x \quad \text{supercell} \quad (6)$$

$$B = 97.90 - 22.80x \quad \text{experiment}$$

We note the good agreement between VCA and supercell calculations, and also between our results and the experiment studies of Schaffler et al.²³

Table II. Calculated equilibrium lattice constant (a_0 , in Å), bulk modulus (B), isotropic shear modulus (G), Young's modulus (E) (in GPa), Zener anisotropy A_Z , and Poisson's ratio (σ) of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys.

| | | a_0 (Å) | B (GPa) | C_{11} (GPa) | C_{12} (GPa) | C_{44} (GPa) | G (GPa) | B/G | A | σ | E (GPa) |
|------------|-----------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-----------|-------|-------|----------|-----------|
| $X = 0$ | VCA | 5.382 | 96.2 | 161.8 | 63.1 | 77.07 | 64.47 | 1.49 | 0.64 | 0.226 | 158.10 |
| | | 5.432 ^a | 97 ^c | 165 ^c | 63 ^c | 79.1 ^c | | | | | |
| | | 5.394 ^b | 94.7 ^f | 159 ^f | 60.5 ^f | 79.9 ^f | | | | | |
| | Supercell | 5.382 | 95.9 | 161.8 | 63.1 | 77.08 | 64.48 | 1.49 | 0.64 | 0.225 | 158.03 |
| $X = 0.25$ | VCA | 5.444 | 89.5 | 152.7 | 57.7 | 75.15 | 62.52 | 1.43 | 0.63 | 0.216 | 152.15 |
| | Supercell | 5.426 | 90.7 | 154.2 | 58.9 | 74.09 | 62.08 | 1.46 | 0.64 | 0.221 | 151.64 |
| $X = 0.5$ | VCA | 5.496 | 83.6 | 143.9 | 53.2 | 72.65 | 60.15 | 1.39 | 0.62 | 0.210 | 145.56 |
| | Supercell | 5.472 | 85.1 | 146.7 | 54.3 | 74.33 | 61.44 | 1.38 | 0.62 | 0.209 | 148.57 |
| $X = 0.75$ | VCA | 5.542 | 78.3 | 135.5 | 49.2 | 69.85 | 57.57 | 1.36 | 0.61 | 0.204 | 138.78 |
| | Supercell | 5.525 | 79.3 | 137.4 | 50.2 | 71.10 | 58.42 | 1.36 | 0.61 | 0.185 | 140.71 |
| $X = 1$ | VCA | 5.582 | 73.5 | 127.4 | 45.8 | 66.87 | 54.85 | 1.34 | 0.61 | 0.201 | 131.79 |
| | | 5.657 ^a | 76.3 ^d | 131 ^d | 44 ^d | 68.8 ^d | | | | | |
| | | 5.583 ^b | 69.9 ^f | 124.2 ^f | 45.9 ^f | 71.3 ^f | | | | | |
| | Supercell | 5.582 | 73.1 | 127.5 | 45.8 | 66.88 | 54.86 | 1.33 | 0.610 | 0.181 | 131.63 |

Notes: ^aRef. [13]; ^bRef. [14]; ^cRef. [17]; ^dRef. [18]; ^eRef. [19]; ^fRef. [20].

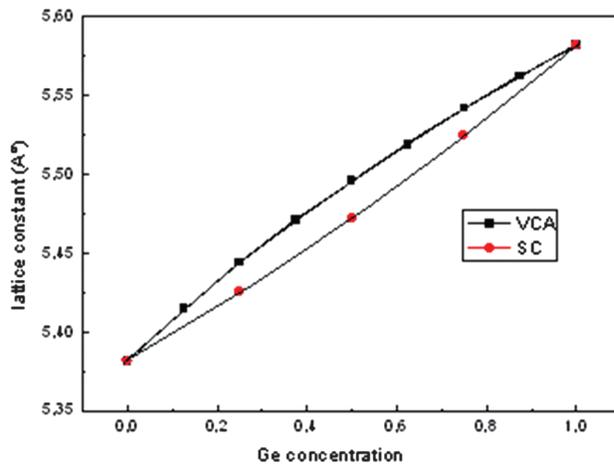


Fig. 1. Variation of the lattice parameter of bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ with Ge concentration x .

4. MECHANIC PROPERTIES

One can compute the elastic response of the system with respect to the strain perturbations, obtaining the second derivatives of the total energy with to all the perturbations in order to obtain the elastic constants as implemented in the ABINIT code.⁹

The obtained elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} for Si, Ge and their binary alloys in the zinc-blend phase are listed in Table II, and compared with available experimental and theoretical results. Our calculated values of C_{11} for Si and Ge are underestimated by about 1.9% and 2.7% when compared to the experimental values done in Refs. [17–18] respectively. While the values of C_{12} for Si and Ge are 4.1% and 0.07% overestimated, respectively. It is well know that the elastic constants C_{11} and C_{12} are related to the bulk modulus. Thus, if C_{11} is overestimated

by the theoretical calculation, the C_{12} must be underestimated. However, the shear modulus C_{44} agrees well with the theoretical calculations and experiment for Si and Ge, respectively.

The effect of Ge composition is treated by the VCA and the supercells methods. For the supercell, at $x = 0.5$, in which the cubic symmetry is broken, the cubic average of the elastic constants is defined as follows:

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= \frac{1}{3}(C'_{11} + C'_{22} + C'_{33}) \\
 C_{12} &= \frac{1}{3}(C'_{12} + C'_{23} + C'_{13}) \\
 C_{44} &= \frac{1}{3}(C'_{44} + C'_{55} + C'_{66})
 \end{aligned} \tag{7}$$

From Table II, we can see that the VCA and supercell methods are in good agreement and the values obtained by the VCA are lower than those obtained by the supercell method within a relative accuracy below 5%. The dependence of elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} with the concentration (x) in the VCA approximation (in steps of 0.125) and the supercell approximation (in steps of 0.25) are also illustrated in Figure 2 and described by the following expressions [in GPa]:

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= 161.46 - 34.3x && \text{VCA} \\
 C_{11} &= 162.64 - 34.21x && \text{Supercell} \\
 C_{11} &= 165.8 - 37.3x && \text{Ref. [23]} \\
 C_{12} &= 62.39 - 17.16x && \text{VCA} \\
 C_{12} &= 63.09 - 17.22x && \text{Supercell} \\
 C_{12} &= 63.9 - 15.6x && \text{Ref. [23]}
 \end{aligned} \tag{8}$$

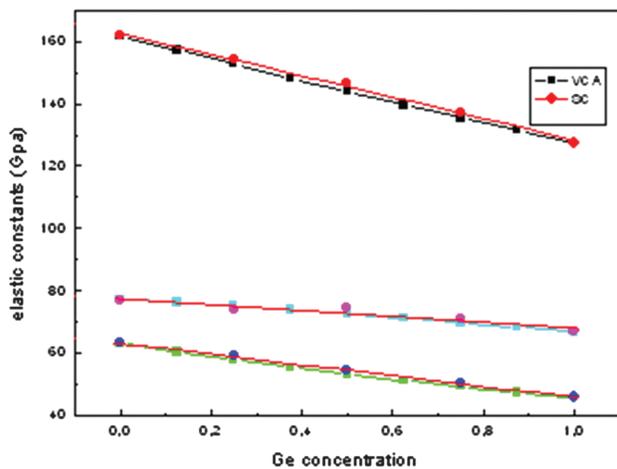


Fig. 2. Variation of the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} of bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ with Ge concentration x .

$$\begin{aligned} C_{44} &= 77.45 - 10.28x && \text{VCA} \\ C_{44} &= 76.36 - 9.34x && \text{Supercell} \\ C_{44} &= 79.6 - 12.8x && \text{Ref. [23]} \end{aligned} \quad (10)$$

We can see from Figure 2, that the three elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} decrease with increasing the concentration x of Ge.

The one of the most important property of crystalline solids is the Zener ratio which is defined by Ref. [21]:

$$A_Z = (C_{11} - C_{12})/2C_{44} \quad (11)$$

For an isotropic crystal $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, so $A_Z = 1$. The magnitude of the deviation from 1 is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal. If $A_Z < 1$, the crystal is stiffest along the $\langle 100 \rangle$ cube axes, and when $A_Z > 1$, it is stiffest along the $\langle 111 \rangle$ body diagonals.²²

From the computed A_Z values of Table II, A_Z is found to be lower than 1 for all Ge concentration of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys, which means that they are stiffest along the $\langle 100 \rangle$ body diagonals. We can also see from Table II, that the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys became more anisotropic with increasing the concentration x of Ge.

A linear fit is done:

$$\begin{aligned} A_Z(x) &= 0.63 - 0.03x && \text{VCA} \\ A_Z(x) &= 0.64 - 0.03x && \text{Supercell} \\ A_Z(x) &= 0.64 - 0.04x && \text{experiment} \end{aligned} \quad (12)$$

The Young's modulus (E), which is defined as the ratio of stress and strain. It is used to provide a measure of the stiffness of the solid. The value of the Poisson's ratio (σ) is indicative of the degree of directionality of the covalent bonds. The value of the Poisson's ratio is small ($\sigma = 0.1$) for covalent materials, whereas for ionic materials a typical

value of σ is 0.25.³⁰ In an other hand, a material is brittle (ductility) if the B/G ratio is less (high) than 1.75.³² In the present work, we have used the Voigt–Reuss–Hill homogenization method^{24–28} to calculate the isotropic shear modulus (G), Young's modulus (E), and Poisson's ratio (σ):

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (13)$$

Where G_V and G_R are Voigt's and Reuss's shear moduli, respectively, and expressed as:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{and} \quad \frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \quad (14)$$

The Young's modulus E and Poisson's ratio σ connect to B and G by the following relations:²⁹

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad \text{and} \quad \sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (15)$$

The isotropic shear modulus (G), Young's modulus (E), and Poisson's ratio (σ) were calculated for for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys, using both the VCA and the supercells methods. The results are summarized in Table II.

The calculated Poisson's ratios decrease from 0.226 to 0.201 (in the VCA scheme) and from 0.225 to 0.181 (in the supercell method) with increasing concentration x . Therefore, the covalent contribution in inter-atomic bonding became higher with increasing Ge concentration x . We have done a linear fit of our calculations and compared them to theoretical calculation of Wortman et al.:³¹

$$\begin{aligned} \sigma &= 0.22 - 0.02x && \text{VCA} \\ \sigma &= 0.22 - 0.04x && \text{supercell} \\ \sigma &= 0.27 - 0.005x && \text{other} \end{aligned} \quad (16)$$

We found that the Young's modulus (E) has higher value, so we can say that these materials are rather hard compounds, while it decreases with Ge concentration, suggesting the decrease of the stiffness with increasing concentration of germanium (x).

The values of the B/G obtained for concentrations of Ge from 0 to 1 are less than 1.75 (from 1.30 to 1.49); hence, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ is brittle and exhibit an ionic behaviors. There is no study in the literature about these parameters; hence there is no possibility for comparison.

4.1. Thermodynamic Properties

4.1.1. Debye Temperature

Debye temperature (θ_D) corresponds to the upper limit of phonon frequency in a crystal lattice and estimated from the average sound velocity v_m in terms of the following equation:³³

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (17)$$

Table III. Calculated density ρ (in g/cm^3), transverse, longitudinal and average sound velocity (v_t , v_l and v_m , respectively, in m/s), and Debye temperatures (θ_D in K), calculated from the average sound velocity for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys.

| | ρ | v_t | v_l | v_m | θ_D |
|------------|--------------------|-------|-------|-------|------------------|
| $X = 0$ | 2.393 | 5.190 | 8.724 | 5.746 | 636 |
| | 2.329 ^a | | | | 640 ^c |
| $X = 0.25$ | 3.228 | 4.400 | 7.319 | 4.866 | 532 |
| $X = 0.5$ | 4.028 | 3.963 | 6.377 | 4.270 | 463 |
| $X = 0.75$ | 4.798 | 3.463 | 5.684 | 3.825 | 411 |
| $X = 1$ | 5.545 | 3.144 | 5.142 | 3.472 | 370 |
| | 5.323 ^b | | | | 374 ^c |

Notes: ^aRef. [38]; ^bRef. [39]; ^cRef. [23].

Where h is the Planck's constant, k_B is the Boltzmann's constant, n is the number of atom per molecule, N_A is the Avogadro's number, ρ is the density and M is the molecular weight. v_m is the average wave velocity and it is dependent to the transverse (v_t) and the longitudinal (v_l) wave velocities according to the following formulas:³³

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (18)$$

v_t and v_l can be estimated from the shear modulus G and the bulk modulus B by using the Navier's equation as follow:³³

$$v_t = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{and} \quad v_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (19)$$

The calculated values of average, transverse, longitudinal wave velocities and Debye temperatures for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys in the VCA scheme are presented in Table III. The Debye temperature θ_D was found to be linearly decreasing with increasing germanium concentration x . The decrease of the Debye temperature can be attributed to the progressive decreasing of the average sound velocity v_m . This dependence is describing by the following equation, which agree well with the relation giving by Schaffler et al.²³ [in K°]:

$$\theta_D = 635.74 - 265.33x \quad (20)$$

$$\theta_D = 640 - 266x \quad (21)$$

To our knowledge, there are no results reported on average, transverse, and longitudinal wave velocities; so our calculated values can be considered as predictions.

4.1.2. Temperature Dependence of the Thermodynamic Quantities

Using the concept of phonon, we calculate the thermal properties of crystal, in particular the phonon contribution to the Helmholtz free energy (F), the internal energy (E), the entropy (S), and the heat capacity (C). We calculate the temperature dependence of these properties at constant volume of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys for various (x) concentrations, in the VCA scheme. The results are plotted in Figure 3.

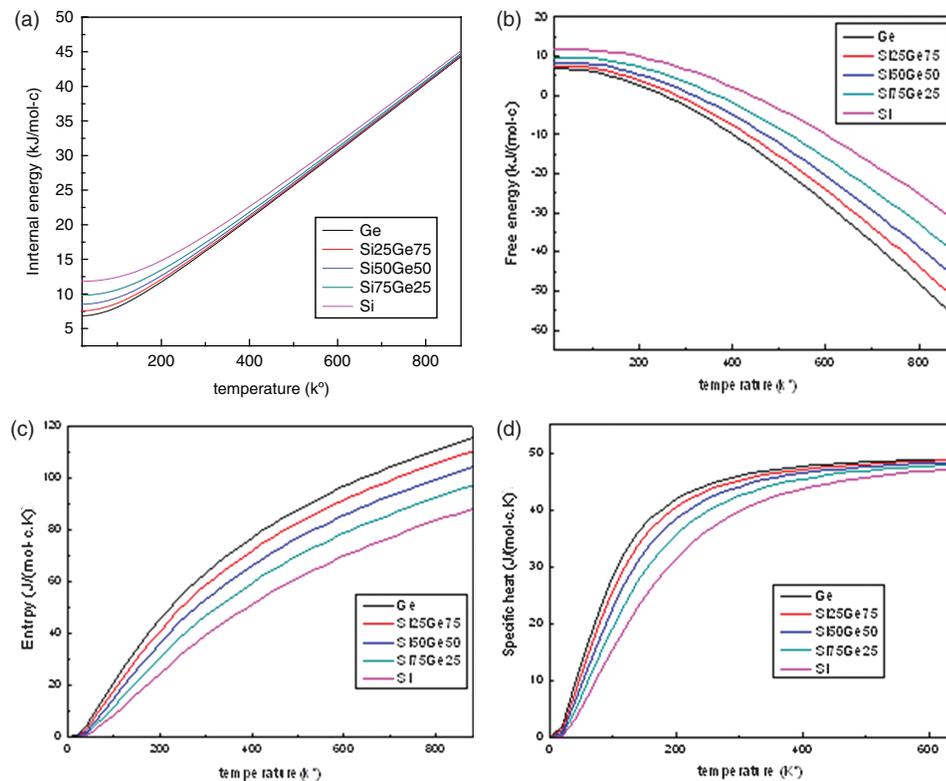


Fig. 3. Temperature dependence of the entropy, the heat capacity, the internal and the free energy of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys.

Figure 3(a) displays the internal energy of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys for various germanium concentrations (x) as a function of the temperature. Our results suggest that, above 300 K, the total internal energy increases almost linearly with temperature for all concentrations ($x = 0, 0.25, 0.50$

0.75, 1.0). At high temperatures, the internal energy tends to display $k_B T$ behavior. We note that the internal energy decrease with the concentration x of Germanium.

Figure 2(b) shows the variations of the free energy versus temperatures for various concentrations ($x = 0, 0.25,$

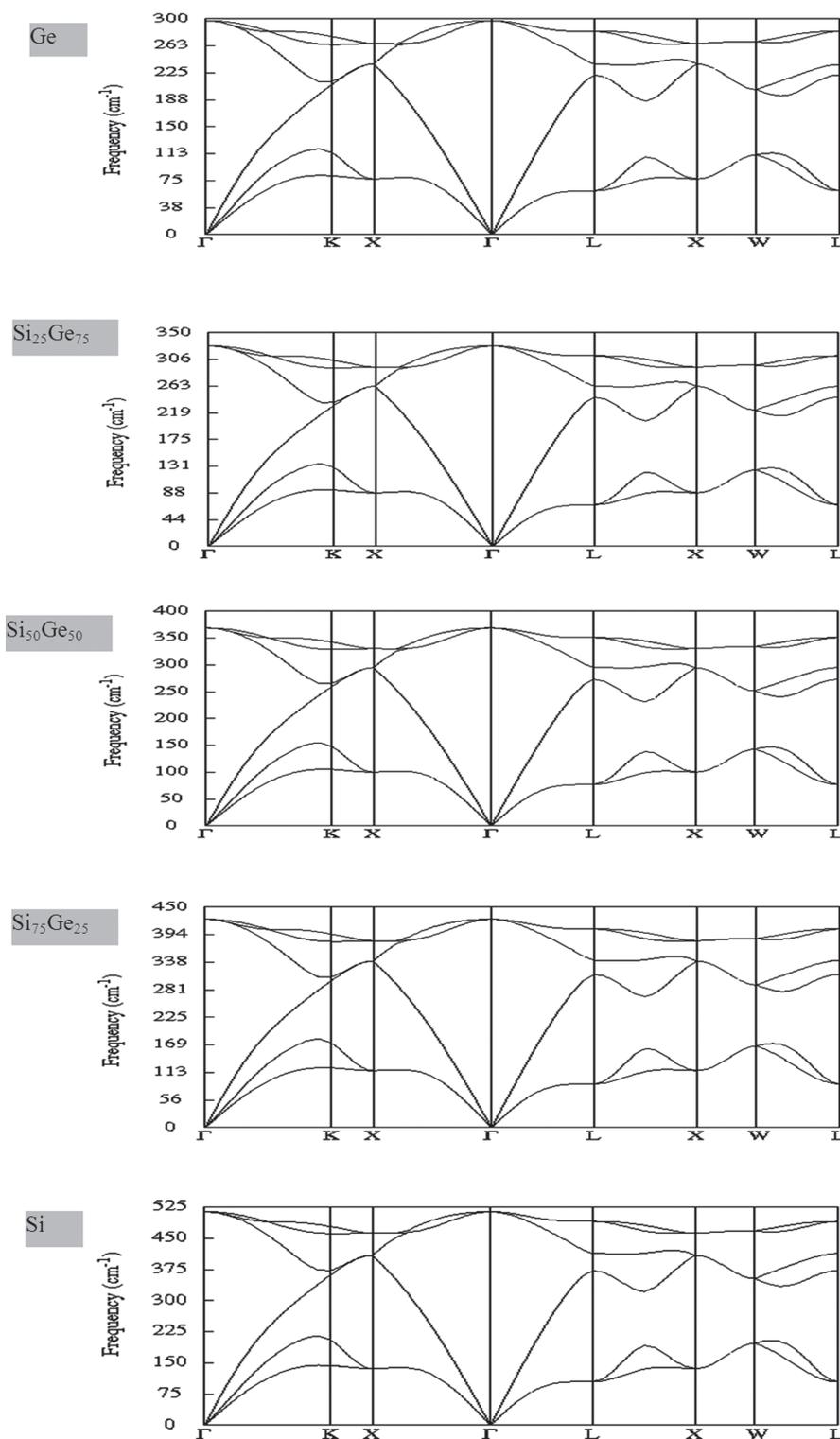


Fig. 4. Phonon band structures of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

0.50, 0.75, 1.0). Overall profiles of all plots show similar characteristics and free energy decrease gradually with increasing temperature.

The zero temperature values ΔF_0 and ΔE_0 can be calculated from the following expression, generated by the zero-point motion:³⁴

$$\Delta F_0 = \Delta E_0 = 3nN \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{2} g(\omega) d\omega \quad (22)$$

Where n is the number of atoms per unit cell, N is the number of unit cells, ω_{\max} is the largest phonon frequency, ω is the phonon frequency, $g(\omega)$ is the normalized phonon density of states with

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (23)$$

and k_B is the Boltzmann constant.

The calculated $\Delta F_0 = \Delta E_0 = 12.98, 10.77, 9.34, 8.31$ and 7.53 for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 respectively. It can be clearly seen that, the free and the internal energy decrease with increasing Ge content x .

The variations of entropy under temperature are given in Figure 3(c) for the same temperature range, and for the same concentrations ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$). Here the entropy increases rapidly with increasing the temperature, and increases with increasing Ge concentration x .

In Figure 3(d), we show the temperature dependence of the total heat capacity (C_V). One can see, that C_V shows the same behavior in the temperature range from 0 to 50 K, for all concentrations ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$). For $T < 600$ K, C_V increases rapidly with the temperature; and for $T > 600$ K, C_V increases slowly with the temperature and approaches a constant called Dulong–Petit limit.

We note, that there are no results reported on the internal energy, free energy and entropy; except for the heat capacity. At $T = 300$ °K, we found a linear dependence of the heat capacity with concentration x :

$$C_v \text{ (Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 20.23 + 3.06x \quad (24)$$

This equation is close to those obtained by Schaffler et al.²³

$$C_v \text{ (Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 19.6 + 2.9x \quad (25)$$

4.2. Phonon's Dispersions

The calculation of vibrational properties is performed using DFPT in the plane wave pseudopotential method as implemented in the Abinit code, with the above described VCA. Phonon band structures of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ have been calculated for several concentrations x of Ge ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1). Our results for the bulk phonon dispersions along several symmetry lines, are displayed in Figure 4. When comparing phonon dispersion curve of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, it becomes apparent that the general shapes in the dispersion curves are similar between these materials. The same behaviour is obtained by Giannozzi et al. for Si and Ge.³⁶

The maximum values of the phonon frequencies for the optical branches decrease with increasing the concentration x .

The LO and TO branches have crossed between at Γ symmetry point so there is no splitting at Γ point between the longitudinal and transverse optical phonon frequencies.

The optical and acoustic regions have crossed at X symmetry point for Si, Ge and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75), so a clear gap between the acoustic and optic branches is not observed.

Some numerical values at the high-symmetry points Γ , X and L are also reported and compared with experimental and theoretical results in Table IV. Our results for Si and Ge agree well with experiment^{34,35} and other theoretical^{36,37} results. The composition dependence of the phonon frequencies calculated at the high-symmetry points Γ , X and L for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys are plotted in Figures 5–7. The calculated phonon frequencies are quadratically fitted by the following relations:

Γ point:

$$\omega_{(TO, LO)} = 508.7 - 353.3x + 145.7x^2 \quad (26)$$

X point:

$$\omega_{(LA, LO)} = 405.34 - 278.37x + 112.99x^2 \quad (27)$$

$$\omega_{(TA)} = 137.5 - 89.38x + 29.83x^2 \quad (28)$$

$$\omega_{(TO)} = 456.24 - 318.42x + 131.23x^2 \quad (29)$$

Table IV. Phonon frequencies calculated at the high-symmetry points Γ , X and L for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys (in cm^{-1}).

| | Γ_{TO} | Γ_{LO} | X_{TA} | X_{LA} | X_{TO} | X_{LO} | L_{TA} | L_{LA} | L_{TO} | L_{LO} |
|------------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $x = 1$ | 298 | 298 | 77 | 237 | 266 | 237 | 61 | 222 | 283 | 237 |
| | 304 ^a | 304 ^a | 80 ^a | 241 ^a | 276 ^a | 241 ^a | 63 ^a | 222 ^a | 290 ^a | 245 ^c |
| | 306 ^c | 306 ^c | 80 ^c | 243 ^c | 275 ^c | 243 ^c | 62 ^c | 224 ^c | 291 ^c | 245 ^a |
| $X = 0.75$ | 329 | 329 | 88 | 262 | 294 | 262 | 68 | 244 | 312 | 262 |
| $X = 0.50$ | 369 | 369 | 100 | 295 | 330 | 295 | 77 | 273 | 351 | 295 |
| $X = 0.25$ | 426 | 426 | 116 | 340 | 381 | 340 | 89 | 313 | 405 | 341 |
| $x = 0$ | 513 | 513 | 138 | 409 | 460 | 409 | 106 | 373 | 489 | 412 |
| | 517 ^b | 517 ^b | 150 ^b | 410 ^b | 463 ^b | 410 ^b | 114 ^b | 378 ^b | 487 ^b | 417 ^b |
| | 517 ^c | 517 ^c | 146 ^c | 414 ^c | 466 ^c | 414 ^c | 111 ^c | 378 ^c | 494 ^c | 419 ^c |

Notes: ^aRef. [35]; ^bRef. [36]; ^cRef. [37].

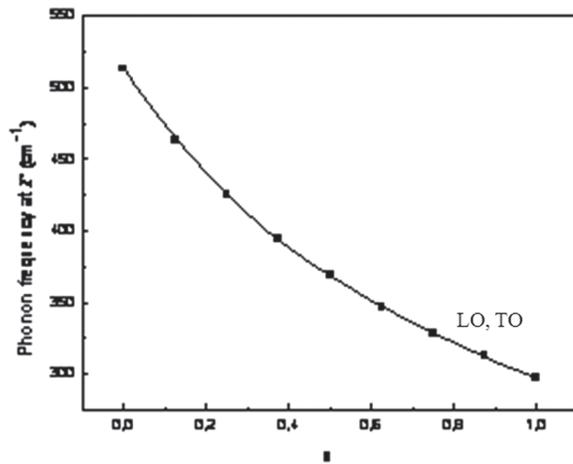


Fig. 5. Variation of phonon frequency of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ with Ge concentration x at Γ point.

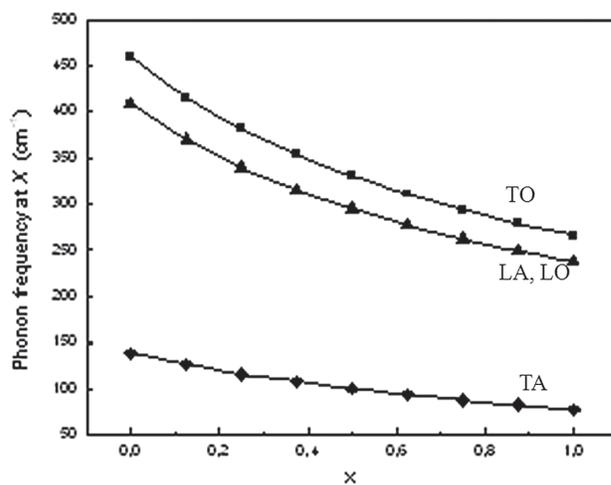


Fig. 6. Variation of phonon frequency of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ with Ge concentration x at X point.

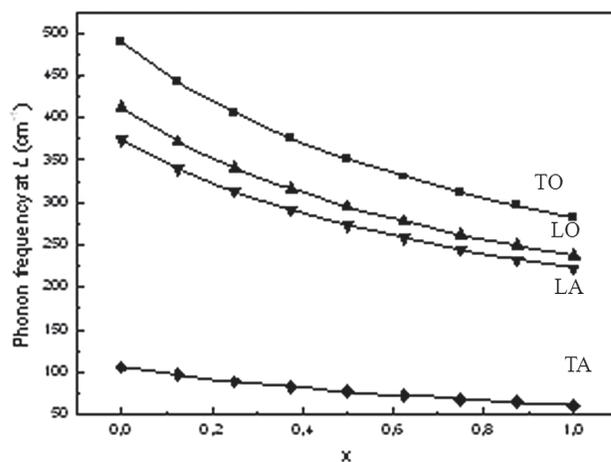


Fig. 7. Variation of phonon frequency of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ with Ge concentration x at L point.

L point:

$$\omega_{(TA)} = 105.02 - 68.06x + 24.36x^2 \quad (30)$$

$$\omega_{(TO)} = 484.9 - 338.09x + 139.08x^2 \quad (31)$$

$$\omega_{(LA)} = 370.6 - 244.51x + 98.31x^2 \quad (32)$$

$$\omega_{(LO)} = 408.1 - 284.93x + 116.26x^2 \quad (33)$$

5. CONCLUSION

We have performed first-principles calculations in the VCA and supercell methods of the structural, elastic, thermodynamic and vibrational properties of bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy, within the LDA to the DFT using the pseudopotential plane-wave method.

The calculated lattice constant of the bulk of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy are described by linear expressions which agree well with earlier expressions.

The elastic constants, the Zener ratio, the Young's modulus, the Poisson's ratio, the Debye temperature and the heat capacity have a linear form with Ge composition x in agreement with the experimental data.

The general shapes in the dispersion curves are similar between these materials, and there is no splitting at Γ point between the longitudinal and transverse phonon frequencies.

The variation of the calculated optical and acoustic phonon's frequencies with composition x have a quadratic form.

For the two limiting cases, Si and Ge, in most cases calculation are in good agreement with the available theoretical and experimental data. The calculated lattice constant in good agreement with the experimental and other theoretical values for the two limiting cases, Si and Ge. The separation between the longitudinal and transversal modes for the optical and acoustic regions at X point becomes larger when the content x decreases.

Acknowledgment: We are very grateful to the Opto-electronic and compounds laboratory's members for much helpful discussion and for their keen interest in this work.

References

1. Y. Fu, M. Willander, P. Han, T. Matsuura, and J. Murota, *Phys. Rev. B* 58, 7717 (1998).
2. R. Pandey, M. Rerat, and M. Causa, *Appl. Phys. Lett.* 75, 4127 (1999), and references cited therein.
3. H. G. Grimmeiss, *Semiconductors* 33, 939 (1999).
4. W. khon and L. J. Sham, *Phys. Rev.* A140, 1133 (1965).
5. P. Hohenberg and A. M. Rappe, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964).
6. L. Nordheim, *Ann. Phys. (Leipzig)* 9, 607 (1931).
7. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).
8. S. Goedecker, M. Teter, and J. Huetter, *Phys. Rev.* B54, 1703 (1996).
9. X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami,

- Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. R. Hamann, and D. C. Allan, *Z. Kristallogr.* 220, 558 (2005).
10. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.* B8, 5747 (1973).
 11. S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1861 (1987).
 12. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
 13. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn., Wiley, New York (1986).
 14. J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 44, 1663 (1991).
 15. J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, *J. Phys. Chem.* 68, 3021 (1964).
 16. D. Rideau, M. Ferraille, L. Ciampolini, M. Minondo, C. Tavernier, and H. Jaouen, *Phys. Rev. B* 74, 195208 (2006).
 17. D. F. Nelson, *Landolt-Bornstein Low Frequency Properties of Dielectric Crystals*, New Series, Group III, Springer, Berlin (1992), Vol. 29a.
 18. M. E. Fine, *J. Appl. Phys.* 26, 862 (1995).
 19. D. Rideau, M. Ferraille, M. Minondo, C. Tavernier, and H. Jaouen, *Phys. Rev.* B74, 195208 (2006).
 20. K. M. Niranjana, L. Kleinman, and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B* 75, 085326 (2007).
 21. C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago (1948).
 22. E. N. Robert, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York (2005).
 23. F. Schaffler, *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, edited by M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, John Wiley & Sons, Inc., New York (2001), p. 149.
 24. A. Reuss and Z. Angew, *Math. Mech.* 9, 49 (1929).
 25. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Teubner (1928).
 26. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65, 349 (1952).
 27. R. J. Hill, *Mech. Phys. Solids* 11, 357 (1963).
 28. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65, 396 (1952).
 29. L. Kleinman, *Phys. Rev.* 128, 2614 (1962).
 30. V. V. Bannikov, I. R. Shein, and A. L. Ivanovskii, *Phys. Status. Solidi. (RRL)* 3, 89 (2007).
 31. J. J. Wortman and R. A. Evans, *J. Appl. Phys.* 36, 153 (1965).
 32. S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 833 (1954).
 33. O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).
 34. C. Lee and X. Gonze, *Phys. Rev. B* 51, 8610 (1995).
 35. D. W. Feldman, J. H. Parker, Jr, W. J. Choyke, and L. Patrick, *Phys. Rev.* 173, 787 (1968).
 36. P. Giannozzi and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* 43, 7231 (1991).
 37. G. Nilsson and G. Nelin, *Phys. Rev. B* 3, 364 (1971).
 38. J. J. Henins, *Res. Nat. Bur. Std.* 68A, 529 (1964).
 39. M. E. Straumanis and A. Z. Aka, *J. Appl. Phys.* 23, 330 (1952).

Received: 23 October 2011. Accepted: 25 November 2011.

الملخص:

الهدف من موضوع هذه الأطروحة هو الدراسة النظرية لأشباه النواقل SiX ($\text{X} = \text{C}, \text{Ge}$) من فصيلة IV-IV و التي تتبلور في البنية ذات الشكل ZnS ، و كذلك خلأطها الثنائية. باستخدام برنامج ABINIT، جميع هذه الدراسات تستند على تقريب الكثافة المحلية LDA و المرتبطة بنظرية الكثافة الإلكترونية DFT.

لقد تمت دراسة الخصائص البلورية (أساس الزمرة، ثابت المرونة و مشتقه)، الخصائص الميكانيكية (معاملات المرونة، معامل زينر (Zener)، معامل يونغ (Young)، معامل بواسون (Poisson)، معامل الإجهاد)، الخصائص الإهتزازية (منحنى التبدد للفونون و تواتراتها)، الخصائص الترموديناميكية (درجة حرارة ديبيي (Debye)، الطاقة الحرة، الطاقة الداخلية، الأنتروبي و السعة الحرارية) باستخدام تقريب VCA و SC.

الكلمات المفتاحية: الخلائط، المركبات SiGe ، DFPT، DFT، معاملات المرونة، الترموديناميك، فونون.

Résumé:

Le travail de cette thèse a pour objectif une étude théorique des composées semiconducteurs SiX ($\text{X} = \text{C}, \text{Ge}$) du type IV-IV, cristallisant dans la phase zinc-blende, ainsi que leurs alliages binaires.

En utilisant le programme ABINIT, l'ensemble de ces études est basé sur la LDA (l'approximation de la densité locale) associée à la DFT (la théorie de la fonctionnelle de densité).

Les propriétés structurales (Le paramètre de maille, le module de rigidité et sa dérivée), mécaniques (constantes élastiques, module de cisaillement, le coefficient de Zener, le coefficient de Poisson, et le module de Young), vibrationnelles (Le spectre des phonons et leurs fréquences le long des différentes lignes de symétrie Γ , X, et L), et thermodynamiques (température de Debye, l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique) des composées semiconducteurs SiX ($\text{X} = \text{C}, \text{Ge}$) du type IV-IV, ainsi que leurs alliages binaires ont été calculées en utilisant la méthode VCA (virtual crystal approximation) et celle de la supercellule SC.

Mots clés : alliages, les composées SiGe , DFT, DFPT, constantes élastiques, thermodynamiques, phonon.

Abstract:

The work of this thesis has been the subject of a theoretical study on the SiX ($\text{X} = \text{C}, \text{Ge}$) semiconductor compounds with a zincblende structure, and their binary alloys.

Using ABINIT program, all these studies are based on LDA (the local density approximation) associated with the DFT (the density functional theory).

The structural (lattice constant, bulk modulus), mechanical (elastic constant, Zener anisotropy factor, Young's modulus, isotropic shear modulus, and Poisson's ratio, sound velocities), vibrational properties (phonon dispersion curves and their frequencies), thermodynamical (Debye temperature, internal energy, free energy, entropy and specific heat) of the SiX ($\text{X} = \text{C}, \text{Ge}$) semiconductor compounds, and their binary alloys are studied using the virtual crystal approximation (VCA) and the supercell approximations.

Keywords: Alloys, SiGe Compounds, DFT, DFPT, Elastic Constant, Thermodynamic, Phonon.