

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique des Rayonnements**

Par

MOUSSAOUI KHALFALLAH

Sur le thème

***Prédiction des propriétés optoélectroniques des alliages
III-V-N***

Soutenu le 10 / 07 /2019 devant le jury composé de :

Mr. Zemouli Mustapha	Président	M.C.A	Université de Saida
Mr. Elkeurti Mohammed	Encadreur	Professeur	Université de Saida
Mr. Bentayeb Abdelkader	Co-encadreur	Doctorant	Université de Saida
Mme. Saadaoui Fatiha	Examineur	M.A.B	Université de Saida

Année Universitaire 2018 - 2019

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique de rayonnement LPR, Faculté des Sciences Department de Physique - Université MOLAY TAHAR- SAIDA.

Tout d'abord, je tiens à remercier tout le personnel de ce laboratoire.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à Messieurs ELKEURTI MOHAMED et BENTAYEB ABDELKADER, mon directeur de thèse, pour son encadrement et sa confiance, pour son assistance, ses conseils et sa compréhension, pour sa disponibilité et son sollicitude au long de ce travail, je salue son esprit critique et encouragements qui m'ont permis de mener ce travail à terme.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur Mr.Zemouli Mustapha de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, et de m'avoir aidé dans la réalisation de ce travail.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury, Mr.Zemouli Mustapha et Mme.Saadaoui Fatima qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse.

Je remercie également tous mes collègues, grâce auxquels ce travail a pu être effectué dans une ambiance agréable et sereine. Je leur transmets ici l'expression de ma sympathie.

MUOSSAOUI KHALFALLAH

Résumé :

Des calculs de premier principe ont été effectués sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol). En outre, l'approximation de **Tran blaha et Becke-Johnson (TB-mBJ)** a été utilisée pour calculer les propriétés électroniques et optiques. L'effet de la composition sur la constante du réseau, le module de compressibilité, le gap énergétique a été étudié. Les déviations des constantes du réseau par rapport à la loi de Vegard et des modules de compressibilité par rapport à la loi de dépendance linéaire (LCD) ont été observées.

Pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent être de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux.

Mots clefs: DFT, FP-LAPW, Optoélectroniques, TB-mBJ, bowing.

Abstract

The first principle calculations were carried out for the structural, electronic, optical and properties of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ternary alloys. The full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method was employed within density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol). In addition, the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential was utilized to calculate the electronic and optical properties. The effect of composition on lattice constant, bulk modulus, band gap was investigated. Deviations of the lattice constants from Vegard's law and the bulk modulus from linear concentration dependence (LCD) were observed for the three alloys. For ternary alloys, our results are predictive and may be good references for future experimental work.

Key words: DFT, FP-LAPW, Optoelectronic, TB-mBJ, bowing.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بحساب الخواص البنيوية والالكترونية والضوئية للخليط $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ وذلك بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW والتي تركز على نظرية كثافة الدالة DFT وبغية حساب الخواص البنيوية استخدمنا تقريب التدرج المعمم PBEsol-GGA لأجل حساب كمون التبادل والارتباط أما بالنسبة لحساب الخصائص الالكترونية وبالإضافة إلى التقريب أعلاه - إستعملنا التقريب **TB-mBJ** بعد قيامنا بالدراسة البيانية لتغيرات ثابت الشبكة ، معامل الانضغاط الحجمي ، الفجوة الطاقية وكذا معامل الانحراف بدلالة مختلف التراكيز x لاحضنا انحراف في منحنيات كل من ثابت الشبكة بالنسبة لقانون Vegard وكذا معامل الانضغاط الحجمي بالنسبة ل (LCD)- linear concentration dependence النتائج التي توصلنا إليها هي من جهة على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة ومن جهة أخرى هي عبارة عن تنبؤات يمكن الاعتماد عليها.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

Chapitre I

Présentation des matériaux étudiés

I.1. Introduction.....	7
I.2. Composés binaires AlN, AlSb.....	7
I.3. Les transitions de phase	10
I.4. Première zone de Brillouin	10
I.4.1. Les points de haute symétrie	11
I.4.2. Les lignes de haute symétrie	11
I.5. Les propriétés structures des cristallines AlN et AlSb.....	12
Références	13

Chapitre II

Notions théoriques et méthodes de calcul

II.1 Introduction	16
II.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	16
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
II.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	18
II.2.2.2 Les équations de Kohn- Sham.....	19
II.2.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	21
a. L'approximation de la densité locale (LDA)	22
b. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
II.2.2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	24
II.3 La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	26
II.3.1 Introduction	26
II.3.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	26
II.3.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	27
II.3.4 Principe de la méthode LAPW	29
II.3.5 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	31
II.3.6 Développement en orbitales locales.....	32

II.3.6.1 La méthode LAPW+LO	32
II.3.6.2 La méthode APW+lo.....	33
II.3.7 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	34
II.4 Le code Wien2k.....	34
Références	36

**Chapitre III Résultats
et Discussions**

III.1 Introduction	40
III.2 Méthode de calcul	40
III.3 Propriétés structurales.	41
III.4 Propriétés électroniques.....	47
III.4.1 Structure de bandes.....	47
III.4.2 Les densités d'états	51
III.5 Propriétés optiques.....	54
Références	58

Conclusion générale

Conclusion.....	62
-----------------	----

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : paramètres de maille de AlSb et AlN.....	12
---	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Constante du réseau optimisée a (Å) et module de compressibilité B (GPa) calculés Pour l'alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1).....	45
Tableau III.2 : Gap énergétique de l'alliage AlNSb à différentes concentrations.....	48

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : La structure zinc-blende	9
Figure I.2 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende	12
Figure I.3 Maille élémentaire du composé binaire AlSb.....	13

Chapitre II

Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	25
Figure II.2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et(b) potentiel muffin-tin.	27
Figure II.3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	28
Figure II.4 : Le code Wien2k.....	35

Chapitre III

Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlSb....	42
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlN.....	43
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage AlN _{0.25} Sb _{0.75}	43
Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlN _{0.50} Sb _{0.50}	44
Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlN _{0.75} Sb _{0.25}	44
Figure III.6 : Variation du paramètre du réseau (<i>a</i>) en fonction de la concentration pour l'alliage AlN _x Sb _{1-x}	46
Figure III.7 : . Variation du module de compressibilité (<i>B</i>) en fonction de la concentration pour l'alliage AlN _x Sb _{1-x}	47
Figure III.8 : Structure de bandes des composés a)AlSb et b)AlN en utilisant l'approximation (mBJ).....	48

Figure III.9 : Structure de bandes des alliages a) $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, b) $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ et c) $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ en utilisant l'approximation (TB-mBJ).....	49
Figure III.10 : Variation du gap énergétique de l'alliage AlNSb en fonction de la composition	50
Figure III.11 : Densité d'états totale et partielle des composés a) AlSb et b) AlN en utilisant l'approximation (mBJ).....	52
Figure III.12 : Structure de bandes des alliages a) $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, b) $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ et c) $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ en utilisant l'approximation(TBmBJ).....	53.54
Figure III.13 : . Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$	56
Figure III.14 : : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$	57

Introducon générale



Si on peut qualifier le vingtième siècle le siècle de la microélectronique, le vingt unième semble être celui des nanosciences. Pour préciser le premier couvert, on peut simplement dire que les nanosciences sont concernées par tout ce qui est de taille nanométrique. L'obtention de tels composés consiste à assembler les atomes ou les molécules un par un à cet effet, des gros efforts de recherches sont nécessaires car le développement des nanotechnologies recèle un potentiel considérable d'avancées et de connaissances pour fabriquer les instruments d'observation et de fabrication adaptés. Dans ce domaine le comportement des nanosystèmes ne peuvent pas être expliqué uniquement par les lois de la physique classique mais à celles de la mécanique quantique ainsi les phénomènes de surface prennent le pas sur les propriétés de volume. La recherche dans ce domaine évolue à rythme très rapide et donne des résultats prometteurs, cette évolution accélérée est entraînée par le désir de trouver d'autres matériaux dotés de nouvelles propriétés ou améliorées. En plus les avancées dans la technologie des semiconducteurs ont donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les superréseaux, puits et boîtes quantiques, etc.

Les semiconducteurs sont au cœur de notre vie moderne, bien que cette domination a ses racines dans l'évolution datant de plusieurs années, les progrès n'ont pas été diminués par la réalisation, et les exigences pour l'amélioration des performances qui continue à repousser les limites de fabrication, et a ouvert la voie à de nouveaux concepts de dispositifs à base de matériaux semiconducteurs.

Les matériaux à composés semiconducteurs III-V ont d'excellentes propriétés électroniques et optiques, et ils comprennent ainsi une large gamme de choix de paramètre de maille adapté qui permet au développement de nouveaux dispositifs en tant compte de la largeur de bande interdite. Les éléments du groupe III-V peuvent être mixé à d'autre atomes pour adapter la largeur de la bande interdite afin d'aboutir à des propriétés optiques et électroniques souhaités.

Parmi les alliages III-V les plus étudiés notre choix s'est porté sur les binaires AlSb et AlN qui peuvent former l'alliage AlNSb.

Des études sur les semiconducteurs III-V à base de nitrure ont conduit à une augmentation exponentielle de l'activité orientée vers les applications optoélectroniques. En plus des nouvelles possibilités dans les applications de dispositifs fournis par cette nouvelle classe de matériaux de nombreuses propriétés physiques intéressantes distinctement différentes ont été découvertes.

De nos jours, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux.

Ce travail est organisé comme suit.

Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu sur les composés III-V (AlSb et AlN)

Le deuxième chapitre, nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul ab initio, fondé sur la DFT est consacré à la méthode la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

Dans le troisième chapitre, on présentera les résultats de l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages **AlNSb**. Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale.

Références

- [1] R.M.Wentzcovich, K.J.Chang, M.L.Cohen, Phys.Rev.B34(1986)1071.
- [2] A. Garcia, M.L.Cohen, Phys.Rev.B47(1993)4215.
- [3] O.A.Golikova, Phys.StatusSolidiA51(1997)11.
- [4] N. Chimot, J. Even, H. Folliot, S.Loualiche, PhysicaB364(2005)263.
- [5] M. Ferhat, A. Zaoui, M.Certier, H.Aourag, PhysicaB252(1998)229.
- [6] B.Bouhafs, H.Aourag, M.Ferhat, M.Certier, J.Phys.Condens.Matter11 (1999) 5781.
- [7] A. Zaoui, F. ElHajHassan, J.Phys.Condens.Matter13(2001)253.
- [8] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [9] S. Adachi, GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties, World Scientific, Singapore, 1994.
- [10] G. Sharma, K.B. Joshi, M.C. Mishra et al, J. Alloys Compd. 485 (2009) 682
- [11] T. Ohnuma, M. Nagano, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L972.
- [12] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001)

Chapitre I

Présentation des matériaux



I.1. Introduction

Les semi-conducteurs III-V sont des composés formés par les éléments des groupes III et V du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe . En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe III à celui du groupe V, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe III aux semi-conducteurs du groupe V .

L'interaction de Coulomb entre les ions augmente en même temps que la largeur du gap fondamental. Ainsi, la plupart des semi-conducteurs III-V se caractérisent par une bande interdite (gap énergétique) supérieure à 1eV. Les semi-conducteurs III-V à large bande interdite sont adaptés pour des applications telles que les diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouges [1]

Les hétéro-structures III-V ont connu un intérêt croissant du à leurs applications potentielles dans la nouvelle technologie. Des expériences et des calculs ont été effectués sur les hétéro-structures à base d'Aluminium [2], de nitrogen [3-6]. Il est prévu que ces composés peuvent fournir de nouveaux candidats III-V pour la fabrication de divers dispositifs électroniques et optiques.

I.2. Composés binaires AlN, AlSb .

Le composé AlN, ayant le gap énergétique direct le plus élevé parmi les composés semi-conducteurs III-V, est sans doute le plus "exotique" et le moins étudié [7]. Cependant, ces dernières années, une attention particulière à son incorporation dans les hétéro-structures à base d'AlSb/AlN et de GaN/AlN lui est consacrée. Les super réseaux d'AlSb/AlN sont attractifs en raison de leurs applications dans des dispositifs optoélectroniques et susceptibles de devenir des matériaux à gap direct [2]. Les hétéro-structures à base de GaN/AlN sont d'une grande importance pour le développement de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans la région spectrale jaune-verte [8-9] et sont considérées comme une alternative au système GaN/AlN pour le développement des lasers infrarouges et des détecteurs [10].

Le composé AlSb est l'un des matériaux électroniques et optoélectroniques les plus importants en raison de son incorporation fréquente dans les hétéro-structures à base de GaAs[7,11,12].

L'antimonide d'aluminium (AlSb) est quant à lui un semi-conducteur d'importance considérable. Il peut être fortement résistif et son réseau est proche de celui de GaSb. Il a été donc employé en tant que substrat semi-isolant ou couche d'amortisseur pour la croissance épitaxiale de GaSb[13-14]. Le composé AlSb a un gap d'énergie indirect [15] et est donc un bon candidat pour des applications telles que les détecteurs de photons à haute énergie, barrière matérielle pour confiner des électrons dans des dispositifs hétéro-structures d'antimonide [16], dans les transistors InAs à haute mobilité d'électrons [17-18] et des dispositifs hybrides magnéto-électroniques à effet Hall [19-20].

Les composés à base de nitrogen sont des composés à large gap, particulièrement intéressants pour leurs applications dans le domaine des températures élevées, et pour la réalisation de composants en opto-électronique.

La petite taille du cœur de l'atome de nitrogen N et l'absence des électrons p expliquent leurs propriétés. Le nitrogen a un pseudopotentiel profond et localisé comparé aux autres atomes de la même colonne du tableau périodique. Les calculs préalables de l'ionicité [3-6], illustrent ces particularités.

Du point de vue cristallographique et dans les conditions normales, les composés AlN, AlSb, se cristallisent dans la structure zinc-blende (B3, groupe spatial $F\bar{4}3m$). Le composé AlSb subit une transition structurale à la structure NaCl (B1, groupe spatial $Fm\bar{3}m$) ou de type NiAs (B8, groupe spatial $P6_3mmc$) par application d'une pression [12]. A hautes pressions, AlN est de structure NaCl (groupe spatial $Fm\bar{3}m$), par contre AlSb adopte la structure orthorhombique (groupe spatial $Cmcm$) [21].

Nous nous intéressons dans notre étude à la structure de type zinc-blende. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (Si, Ge, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique à faces centrées, l'un d'éléments III, l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale (voir **figure I.1**). La maille élémentaire comporte deux atomes, le premier (Al) à l'origine et l'autre (As) à $(a/4, a/4, a/4)$, où a représente le paramètre de maille du matériau.

Du fait que les deux sous-réseaux cubiques à faces centrées sont décalés, le cristal n'est pas centro-symétrique [22]. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. Et donc, les liaisons atomiques dans les matériaux III-V ne sont pas simplement covalentes comme dans le cas du silicium, elles reposent sur le

transfert d'électrons des atomes du groupe V (Sb) à ceux du groupe III (Al). Dans un cristal composé de l'arséniure d'aluminium, chaque atome d'arsenic est entouré de quatre atomes d'aluminium, et chaque atome d'aluminium est entouré de quatre atomes d'arsenic. Il se produit alors un échange d'électrons, le cristal se construit avec les ions Al^- et As^+ , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires) qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier.

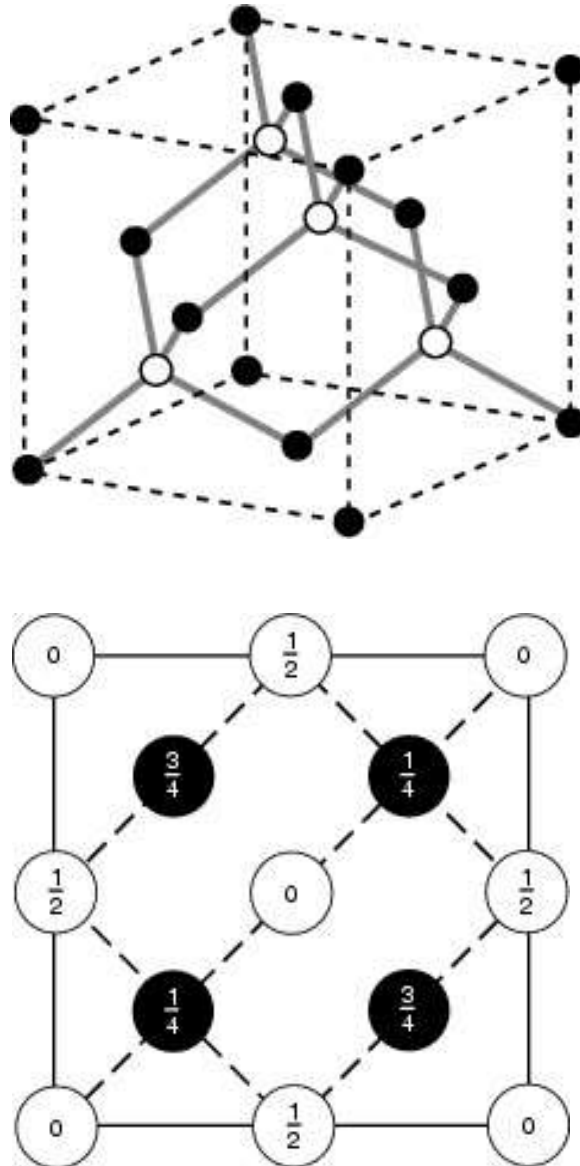


Figure I.1 : La structure zinc-blende

I.3. Les transitions de phase

La plupart des composés III-V, quand ils sont comprimés à haute pression, observent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl.

I.4. Première zone de Brillouin

L'énoncé le plus important de la condition de diffraction pour la physique de l'état solide fut donné par Brillouin; c'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour les électrons d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux. Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner Seitz du réseau réciproque. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelée première zone de Brillouin.

L'étude des propriétés des composés AlN et AlSb, se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (**Figure I.2**). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie et qui peuvent être décrits à partir de la théorie des groupes.

I.4.1. Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0,0,0)$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes

k_x, k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1,)$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_l = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1,)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont :

$$k_w = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1, \right)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$k_z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1, \right)$$

I.4.2. Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X .

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 111 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre

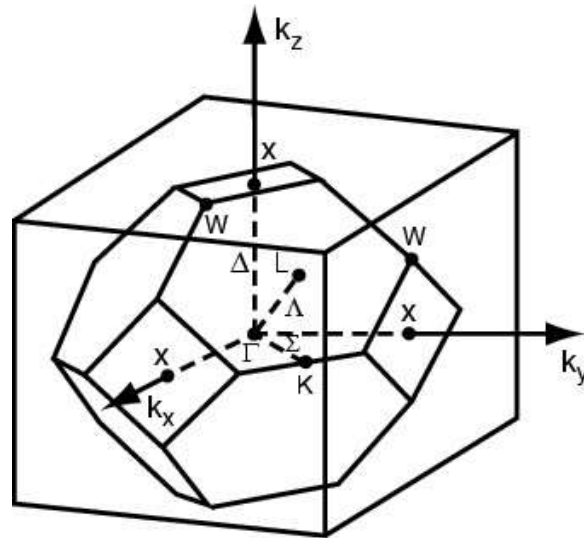


Figure I.2 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende

I.5.les propriétés structures des cristallines AlN et AlSb.

Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand et inversement. Ainsi dans le cas d'une structure ternaire l'incorporation Aluminium dans la maille cristalline AlN diminue le paramètre de maille (a) de l'alliage. Le Tableau. I.1 illustre le paramètre de maille de deux composés binaires AlN et AlSb.

	AlN	AlSb
$a(\text{Å})$	6.38[23]	6.1355[24]

Tableau.I.1. Paramètres de maille de AlSb et AlN .

La Blende est formée de la superposition de deux réseaux cubiques à face centrées décalée l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube, l'un étant occupé par l'anion (Sb), l'autre par le cation (Al). Les sites de chacun des deux réseaux sont occupés par des atomes de type différents. Chaque atome électropositif est entouré d'un tétraèdre d'atome électronégatifs et réciproquement, l'arrête du cube notée (a) est le paramètre de maille du réseau .

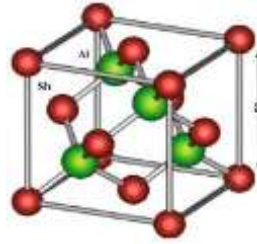


Figure.1.3. Maille élémentaire du composé binaire AlSb.

Références

- [1] CT-CREW. Experimentelle PhysikIII, Universität Würzburg, 1996.
- [2] T. Ohnuma, M. Nagano, and K. Nemoto, "Indirect-to-direct transition of (AlAs) n /(AlP) n strained short-period superlattices," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L972, 2000.
- [3] J. Phillips, *Bonds and bands in semiconductors*: Elsevier, 2012.
- [4] N. Christensen, S. Satpathy, and Z. Pawlowska, "Bonding and ionicity in semiconductors," *Physical Review B*, vol. 36, p. 1032, 1987.
- [5] A. García and M. L. Cohen, "First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state," *Physical Review B*, vol. 47, p. 4215, 1993.
- [6] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J. Dufour, and H. Aourag, "Correlation between the ionicity character and the charge density in semiconductors," *physica status solidi (b)*, vol. 185, pp. 163-169, 1994.
- [7] I. Vurgaftman, J. á. Meyer, and L. á. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," *Journal of applied physics*, vol. 89, pp. 5815-5875, 2001.
- [8] A. Morii, H. Okagawa, K. Hara, J. Yoshino, and H. Kukimoto, "Visible light-emitting diodes consisting of AlP–GaP short-period superlattices," *Electronics Letters*, vol. 28, pp. 836-838, 1992.
- [9] R. Soni, S. Tripathy, and H. Asahi, "Optical transitions and interface structure in (GaP) m /(AlP) n modulated period superlattices," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 21, pp. 131-142, 2004.
- [10] M. P. Semtsiv, U. Müller, W. T. Masselink, et al., *Appl. Phys.Lett.* 89(2006) 84102.
- [11] S. Adachi, *GaAs and related materials: bulk semiconducting and superlattice properties*: World Scientific, 1994.
- [12] G. Sharma, K. Joshi, M. Mishra, R. Kothari, Y. Sharma, V. Vyas, and B. Sharma, "Electronic structure of AlAs: A Compton profile study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, pp. 682-686, 2009.

- [13] H. Gotoh, K. Sasamoto, S. Kuroda, and M. Kimata, "Molecular beam epitaxy of AlSb on GaAs and GaSb on AlSb films," *physica status solidi (a)*, vol. 75, pp. 641-645, 1983.
- [14] C. A. Chang, H. Takaoka, L. Chang, and L. Esaki, "Molecular beam epitaxy of AlSb," *Applied Physics Letters*, vol. 40, pp. 983-985, 1982.
- [15] J. H. Yee, S. P. Swierkowski, and J. W. Sherohman, "AlSb as a high-energy photon detector," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 24, pp. 1962-1967, 1977.
- [16] X.-C. Cheng and T. McGill, "Ballistic electron emission microscopy spectroscopy study of AlSb and InAs/AlSb superlattice barriers," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 16, pp. 2291-2295, 1998.
- [17] J. B. Boos, W. Kruppa, B. R. Bennett, D. Park, S. W. Kirchoefer, R. Bass, and H. B. Dietrich, "AlSb/InAs HEMT's for low-voltage, high-speed applications," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 45, pp. 1869-1875, 1998.
- [18] J. BOOS, "YANG, cH, and BASS, R.: '0.1 p AlSb/InAs HEMTs with InAs subchannel'," *Electron. Lett*, vol. 34, pp. 1525-1526, 1998.
- [19] M. Johnson, B. R. Bennett, M. Yang, M. Miller, and B. Shanabrook, "Hybrid Hall effect device," *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 974-976, 1997.
- [20] D. Trichês, S. Souza, C. Poffo, J. De Lima, T. Grandi, and R. De Biasi, "Structural instability and photoacoustic study of AlSb prepared by mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 505, pp. 762-767, 2010.
- [21] W. Martienssen, "Semiconductors," *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, pp. 575-694, 2005.
- [22] T. Nguyen-Quang, J. Polcher, A. Ducharne, T. Arsouze, X. Zhou, A. Schneider, and L. Fita, "ORCHIDEE-ROUTING: revising the river routing scheme using a high-resolution hydrological database," *Geoscientific Model Development*, vol. 11, pp. 4965-4985, 2018.
- [23] I. Vurgaftman, J. á. Meyer, and L. á. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *Journal of applied physics*, vol. 89, pp. 5815-5875, 2001.
- [24] H. Neumann, "J. H. Edgar (ed.). Properties of Group III Nitrides. (EMIS Datareviews Series No. 11). INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London 1994. 302 Seiten, 121 Abbildungen, 77 Tabellen. ISBN 0852968183," *Cryst. Res. Technol. Crystal Research and Technology*, vol. 30, p. 910, 1995.

Chapitre II

Notions théoriques et méthode de calcul



II.1 Introduction

En physique du solide, nous commençons le plus souvent par un cristal idéal que nous étudions à l'échelle atomique et à la température zéro. La cellule unitaire peut contenir plusieurs atomes (à certaines positions) qui se répètent avec des conditions aux limites périodiques.

La mécanique quantique régit la structure électronique responsable des propriétés telles que la stabilité relative, le comportement chimique de la liaison, la relaxation des atomes, les transitions de phase, le comportement électrique, mécanique, optique ou magnétique, etc.

Les calculs correspondants au premier principe sont principalement menés dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui se traduit par une série d'équations d'un-électron, dites équations de Kohn-Sham (KS).

Dans ce chapitre nous essayons de discuter les fondements de la DFT. Alors les principes de base de cette méthode sont détaillés, nous verrons également la partie d'échange et de corrélation de cette fonctionnelle.

II.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique,

$$\hat{H}\Psi = \Psi E \quad (II.1)$$

Où : E : est l'énergie totale du système
 Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)
 \hat{H} son hamiltonien.

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions en

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (II.2)$$

\hat{T}_n : Energie cinétique du noyau.

T_e : Energie cinétique des électrons.

U_{nn} : Interaction coulombienne entre noyau

U_{ee} : Interaction coulombienne entre électrons.

U_{ne} : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

L'équation (II.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \hat{H} s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. 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 réparties sur trois niveaux :

1- L'approximation de Born-Oppenheimer.

2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger 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 des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \psi_n(R) \psi_e(r) \quad (\text{II.4})$$

où : Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [3,4].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \tag{II.5}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

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

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.6})$$

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

$$E = \bar{E}[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.7})$$

Où $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules ;

et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.8})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.2.2.2 Les équations de Kohn- Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [8]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] |\Psi_i(\vec{r}')\rangle = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}') \quad (\text{II.9})$$

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

$V_{ion}(\vec{r})$: Le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.10})$$

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

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.11})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.12})$$

Donc les équations Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}') = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\Psi_i(\vec{r}')\rangle = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}') \quad (\text{II.13})$$

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

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

Les orbitales de K-S peuvent être décrites par l'expression suivante

$$\Psi_i(k, r) = \sum C_{ij} \phi_j(k, r) \quad (\text{II.15})$$

$\phi_j(k, r)$: sont les fonction de base.

C_{ij} : les coefficients de développement.

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

$$(H - \varepsilon_j S)C_j = 0 \quad (\text{II.16})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

II.2.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self-interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

a. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

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

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.18})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

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

où $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{II.20})$$

avec $\rho = \left(4\pi r_s^3 / 3\right)^{-1}$. Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II.21})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [9], et a été donnée par Perdew et Zunger [10] par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s \geq 1 \quad (\text{II.22})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{II.23})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [8], Hedin et Lundqvist [11] et Perdew et Wang [12].

b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1992) [13] et Perdew et al (1996) [14] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16].

II.2.2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.9) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (*KS*) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II.1**. Nous commençons par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$$

où 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 cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.12).

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

$$\text{suivante} \quad : \quad \rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n,$$

où 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.

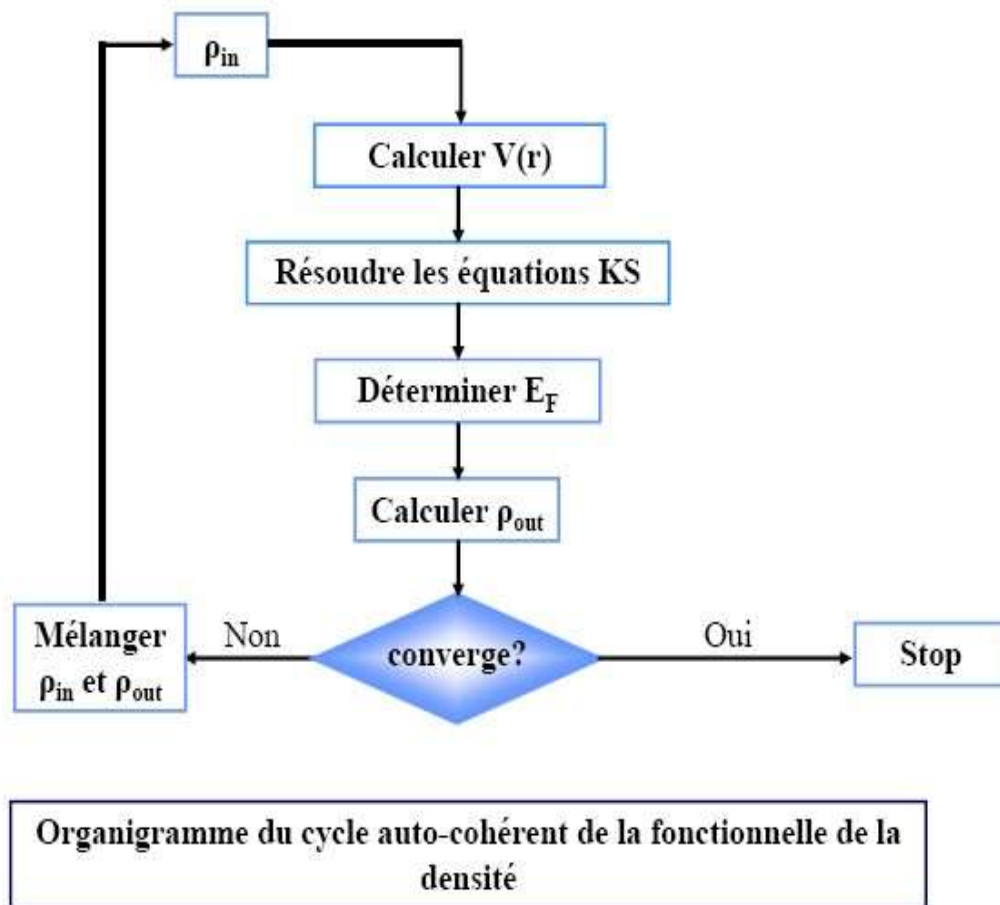


Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.3 La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.3.1 Introduction

En 1937, Slater [17] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [18]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin.

Ce potentiel est représenté dans les **Figure.II.2** et **II.3**. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(r) = U(r)$],

et assumé constant à l'extérieur [$U(r) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Avec $r = |r|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

La méthode *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [17, 19]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.3.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [17]. Il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons $R\alpha$.

Une région interstitielle restante.

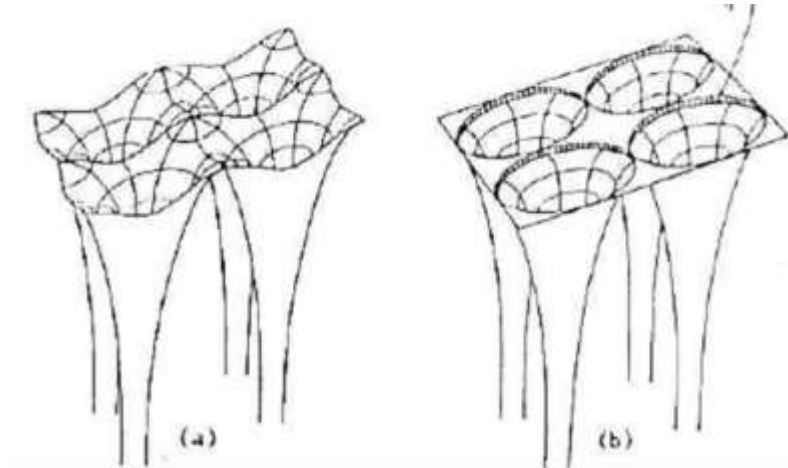


Figure II.2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

II.3.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure. II.3**).

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

où R_α est le rayon de la sphère *MT*, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm}

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

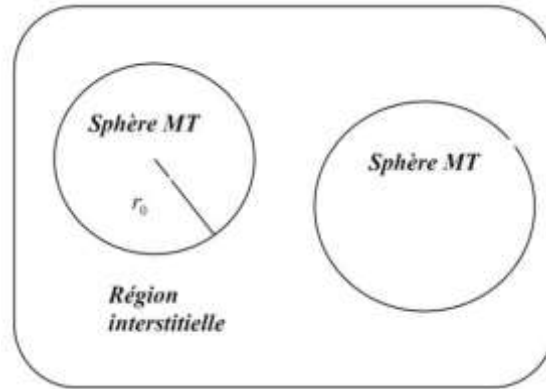


Figure II.3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{II.28})$$

$V(r)$ représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.28) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [19] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II.29})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.29) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.30})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*). Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.30). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [20] et par Andersen [18]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l , donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

II.3.4 Principe de la méthode *LAPW*

Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_m(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_m(r)$ par rapport à l'énergie. Et comme dans la méthode *APW* (II.29) ; Les fonctions U sont définies de même manière, et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_m(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II.31})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction U_l sont de la même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APW* constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E, r) + o((E - E_l)^2) \quad (\text{II.33})$$

Où $o((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode *FPLAPW*.

Takeda et Kubler [21] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [22] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II.3.5 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Dans ce cas il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.3.6 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode FLAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [18]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux auxquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [23,24] et les métaux de transition [25,26]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.3.6.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [22] a donné ces orbitales, notées « L_O » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & < R_{MT} \\ 0 & > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de Linearization basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.3.6.2 La méthode APW+lo

Dans cette méthode (APW) Le problème résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+Lo, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+Lo.

Sjösted, Nordström et Singh [27] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

↗ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

↗ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l^*(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales

qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [28].

II.3.7 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [29] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential*

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

II.4 Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [30]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [31,32], les systèmes supraconducteurs à haute température [33], les minéraux [34], les surfaces des métaux de transition [35], les oxydes non ferromagnétiques [36].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la **figure II.4**.

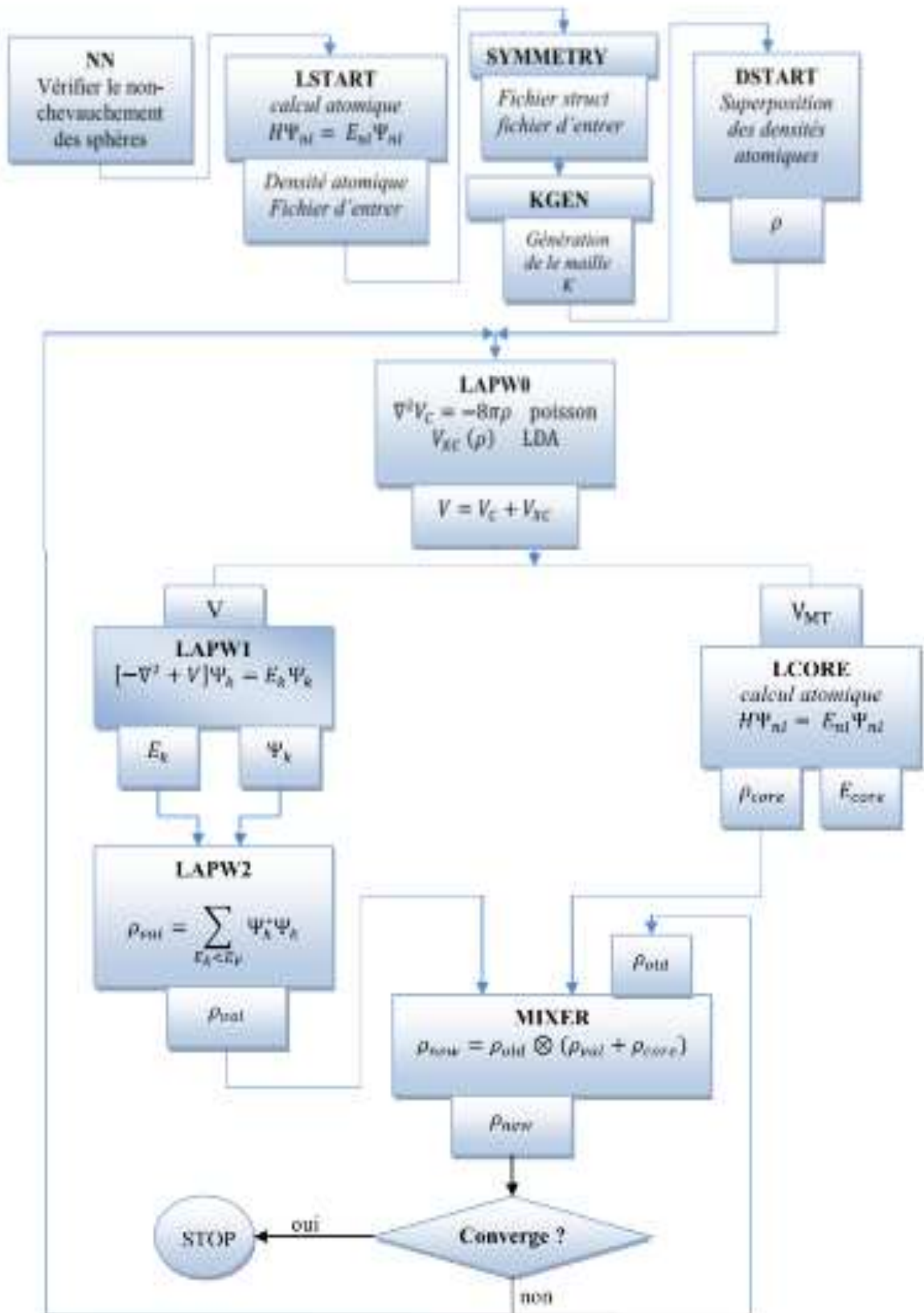


Figure II.4 : Le code Wien2k.

Références

- [1] F. Bassani and G. Pastori, "Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids," Ed. RA Ballinger, Pergamon Press, London, p. 154, 1975.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [3] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61,126(1930); 62, (1930)795.
- [5] L. Thomas, "A transformation of a formula of Sommerfeld," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, pp. 123-126.
- [6] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 1(1965) 40.
- [9] D. Ceperley and B. Alder, "Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)," *J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [10] J. Perdew, E. McMullen, and A. Zunger, "Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a simple analytic model and a challenge," *Physical Review A*, vol. 23, p. 2785, 1981.
- [11] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid state physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, "Phys Rev B 45: 13244;(c) Perdew J P," *Wang Y (1992) Phys Rev B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, pp. 1396-1396, 1997.
- [15] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical review B*, vol. 33, p. 8800, 1986.

-
- [16] J. Perdew, "Electronic structure of solids 91, edited by Ziesche, P. and Eschrig, H.(berlin: Akademie-verlag) p. 11; Perdew, JP and Wang, Y., 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 244, 1991.
- [17] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [18] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, p. 3060, 1975.
- [19] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," in *Advances in quantum chemistry*. vol. 1, ed: Elsevier, 1964, pp. 35-58.
- [20] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [21] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.F5*, (1979)661.
- [22] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, p. 6388, 1991.
- [23] D. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, p. 7451, 1991.
- [24] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, p. 8858, 1990.
- [25] D. Singh and H. Krakauer, "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, p. 1441, 1991.
- [26] D. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, p. 5849, 1992.
- [27] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid state communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [28] G.H.K.Madsen,P.Blaha,K.Schwarz,E.SjöstedandL.Nordström,Phys.Rev.B.64, (2001) 195134.
- [29] D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, p. 662, 1979.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [31] W. A. Harrison, "Effective charges and piezoelectricity," *Physical Review B*, vol. 10, p. 767, 1974.
-

- [32] W. A. Harrison and S. Ciraci, "Bond-orbital model. II," *Physical Review B*, vol. 10, p. 1516, 1974.
- [33] S. Kowalczyk, L. Ley, F. McFeely, and D. Shirley, "An ionicity scale based on x-ray photoemission valence-band spectra of AN B8– N and AN B10– N type crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 61, pp. 2850-2856, 1974.
- [34] D. R. Penn, "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors," *Physical Review*, vol. 128, p. 2093, 1962.
- [35] P. J. Stiles, *Sol.Stat.Com.*11, (1972)1063.
- [36] D. Shifert, *Phys. Rev.*B10, (1974)3316.

Chapitre III

Résultats et Discussion



III.1 Introduction

Récemment, les composés semi-conducteurs III-V de structure zinc-blende sont devenus un domaine technologique très attractif qui est dû à la possibilité de produire de nouveaux matériaux de propriétés optoélectroniques et magnétiques ajustables.

Les alliages semi-conducteurs III-V sont des matériaux prometteurs pour beaucoup d'applications tels que les dispositifs électroniques à grande vitesse et photoniques à longue longueur d'onde, ceci est dû au fait que leurs gaps couvrent un large spectre [1, 2]. Parmi ces matériaux, nous citons les alliages ternaires à base d'aluminium $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$. Ces alliages exotiques ont attiré une attention particulière ces dernières, en raison de leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques et aussi nous nous attendons à ce qu'ils deviennent des matériaux à gap direct [3].

Malgré l'importance des alliages ternaires pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques, très peu de travaux théoriques et expérimentaux sur nos alliages ternaires sont disponibles.

Notre étude dans ce contexte a pour but de calculer par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales, électroniques, optiques des alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$

III.2 Méthode de calcul

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, et optiques de l'alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-(L)APW+lo) [4] implémentée dans le code wien2k [5], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBEsol) [6]. Dans cette méthode l'espace est divisé en région interstitielle (IR) et en sphères, appelées muffin-tin (MT) sphères, centrées sur les sites atomiques sans recouvrement. Dans la région interstitielle (IR), la base est constituée d'ondes planes. A l'intérieur des MT, la base est décrite par la solution radiale de l'équation de Schrödinger, à une particule et à énergie fixe, ainsi que sa dérivée par rapport à l'énergie multipliée par les harmoniques sphériques. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, avec un *cut-off* $\ell_{max}=10$ ainsi d'un

rayon de coupure $G_{max}=14$ (a.u.)⁻¹, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à $k_{max}=8/R_{MT}$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et k_{max} est la valeur maximum du vecteur d'onde). Les intégrales sur la zone de Brillouin ont été effectuées en prenant jusqu'à $10 \times 10 \times 10$ points de maillage k à l'intérieure de la zone irréductible de Brillouin (IBZ), en utilisant l'approche de Monkhorst-Pack [7] pour obtenir les points k spéciaux. Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-4} Ry. Pour prédire Nous avons également utilisé la nouvelle approximation développée par Tran et Blaha [8] notée mBJ (modified Becke-Johnson). Cette fonctionnelle est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisés tels que la LDA et la GGA.

III.3 Propriétés structurales

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales de nos composés. Ce genre d'étude présente un intérêt majeur car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur l'étude des autres propriétés.

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique, tel que le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), et sa dérivée par rapport à la pression (B'), Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume.

Le paramètre de réseau d'équilibre a_0 correspond au volume minimal V_0 et il est donnée par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{tot}(V)$, alors que le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale obtenue $E_{tot}(V)$ en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [9] donnée par la formule suivante :

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

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\delta B}{\delta P} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 (équation III.3).

$$B_0 = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III.3})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire pour les alliages a été calculée pour différentes concentrations en utilisant l'approximation de du gradient généralisé de Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBEsol) [6]. Nous avons représenté sur les figures (III.1-5), l'énergie totale obtenue pour les composés AlSb, AlN et les alliages ternaires $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$ et $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$. Les résultats numériques obtenus sont donnés dans le **tableau III.1**

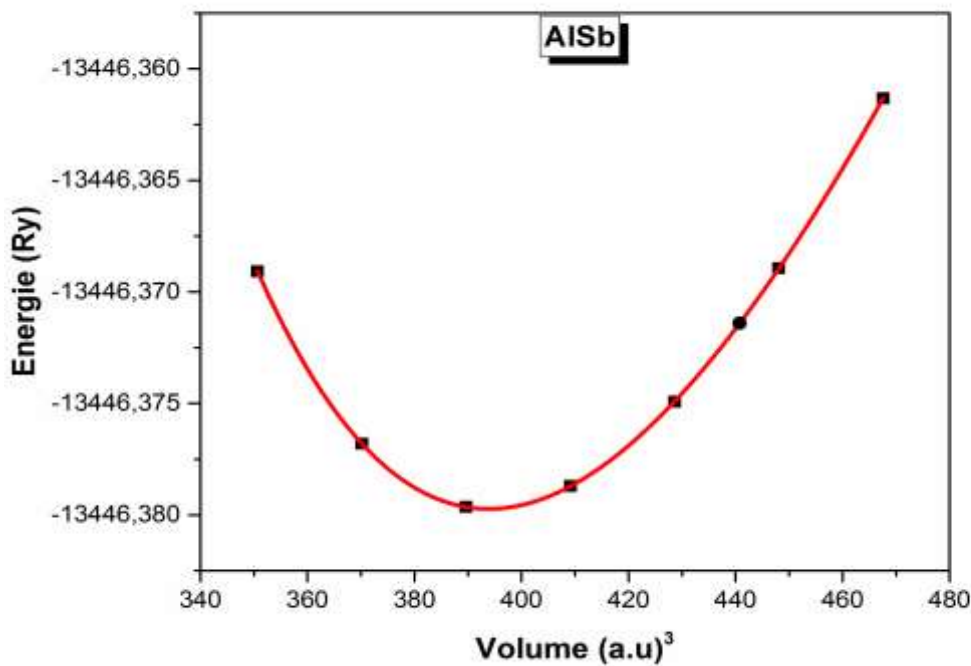


Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlSb.

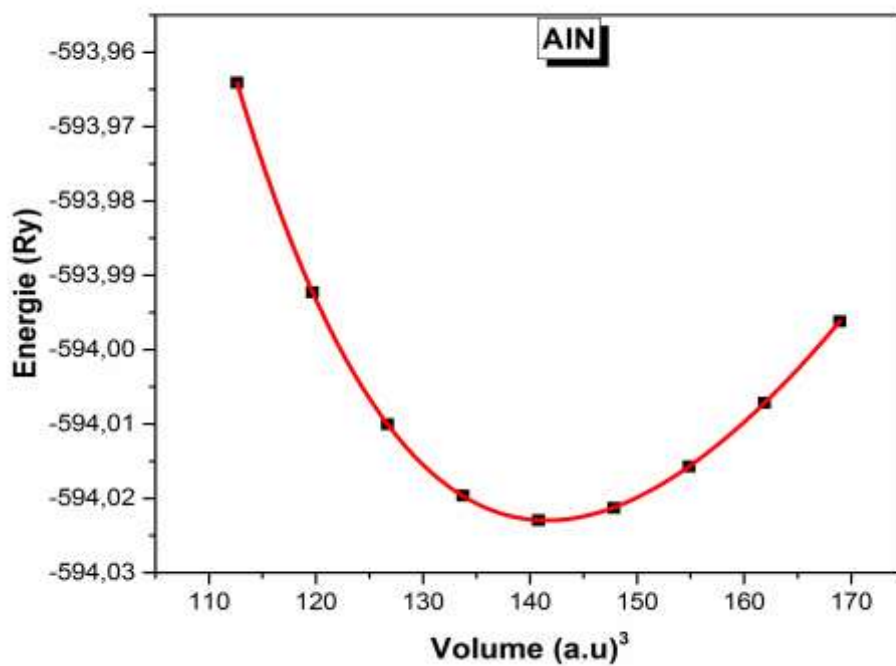


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlN.

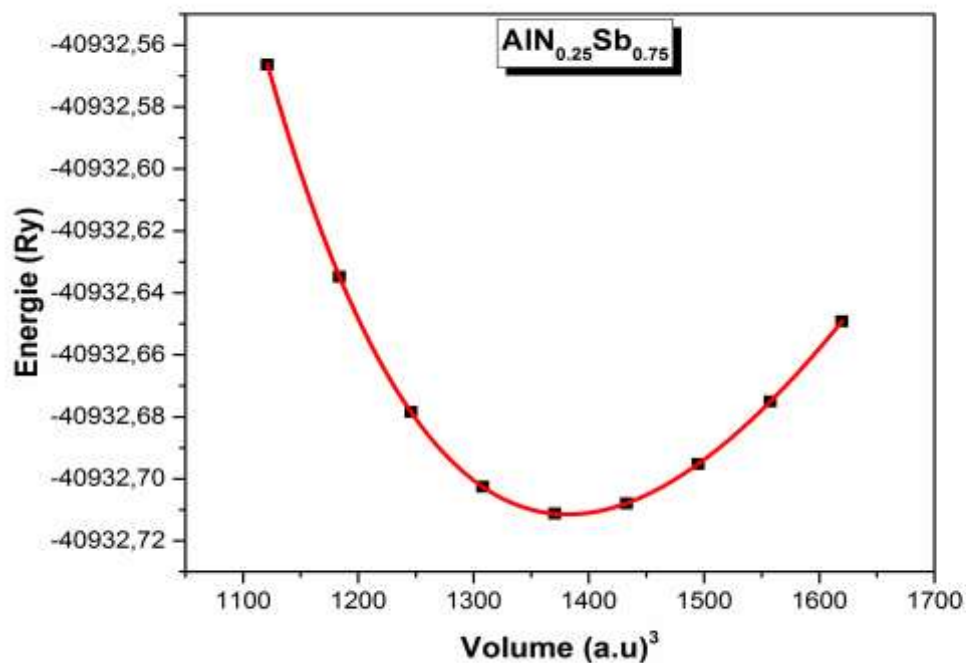


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage AlN_{0.25}Sb_{0.75}

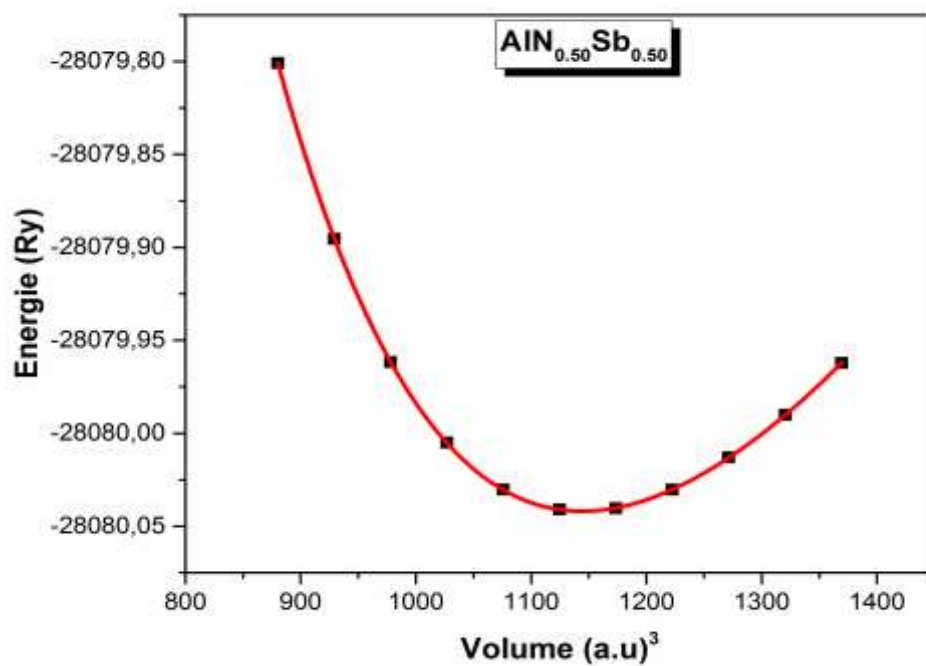


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$.

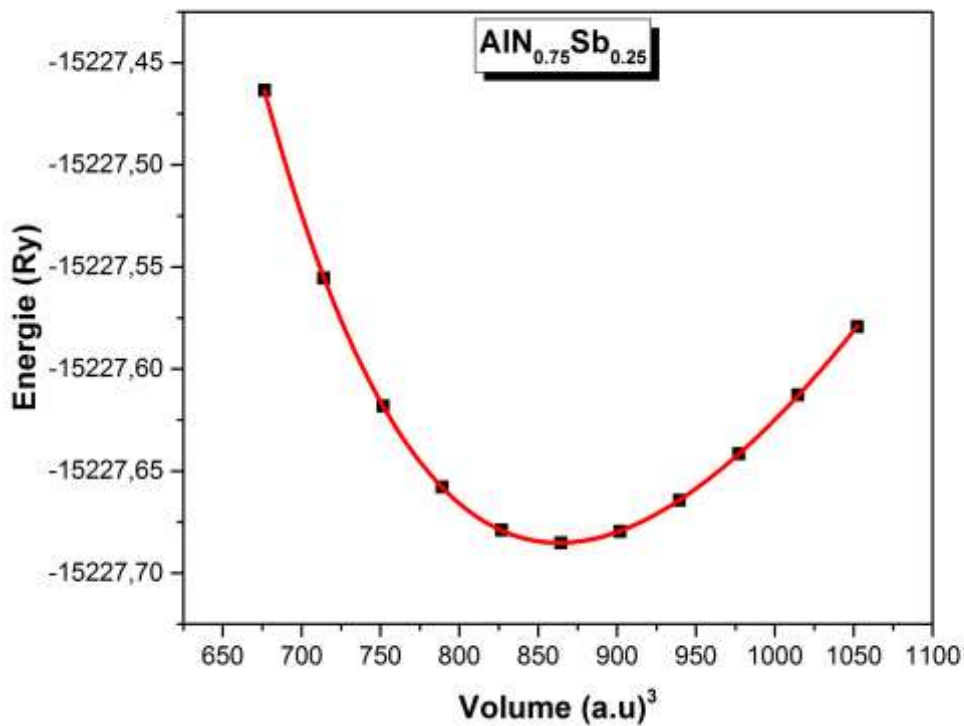


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$.

Tableau III.1: Constante du réseau optimisée a (Å) et module de compressibilité B (GPa) calculés Pour l'alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1

	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)			B'		
	PBEsol	Exp	Autres calculs	PBEsol	Expt	Autres calculs	PBEsol	Exp	Autres calculs
AlSb	6.157	6.135[10] 6.058[11]	6.110[13]LDA 6.160[13]WC 6.160[14] WC 6.232[14] PBE 6.166[15]PBEsol 6.166[15] WC	53.585	55.1 [21] 58 [22]	55.819 [13] LDA 53.579 [13]WC 54.900[14] WC 49.700[14] PBE 54.165 [15]PBEsol 54.411 [15] WC	4.467	4.55[21]	4.67 [13] LDA 4.557 [13] WC 4.154[15]PBEsol 4.1091[15] WC
x=0.25	5.895			59.691			4.320		
x=0.50	5.537			73.290			4.186		
x=0.75	5.041			104.710			3.939		
AlN	4.379	4.370[12]	4.40[16]LDF-GGA 4.372 [17]LDA 4.374 [18]AM05 4.394[19] GGA 4.381 [20] WC 4.407 [20]PBE	200.404	202[23]	198[16]LDF-GGA 203.8[17]LDA 204.7[18]AM05 191 [19] GGA 202.820[20] WC 194.285 [20] PBE	3.904	-	3.790 [17]LDA 4.041 [20] WC 3.951 [20] PBE

A partir de ce tableau, nous pouvons faire les conclusions suivantes :

- **Pour les composés binaires;** nous constatons une parfaite concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental[1-3]. Une surestimation des paramètres de maille pour les composés **AlN** et **AlSb** par rapport à l'expérience est observée En effet ces sur estimations sont de l'ordre de 0.31% et 0.80% respectivement.
- Notre paramètre du réseau calculé pour **AlN**, **AlSb** concorde aussi bien avec celui calculé par [4-6] et [7-11]. Les petites différences constatées sont attribuées à l'échantillonnage des points spéciaux réalisé différemment dans les deux travaux.
- Nous pouvons dire qu'il y a une amélioration des valeurs obtenues en utilisant GGA-PBEsol par rapport à ce que nous avons l'habitude de trouver en utilisant l'approximation PBE-GGA et LDA
- A l'opposé des paramètres cristallins, pour les modules de compressibilité, nous Remarquons que ces grandeurs sont sous-estimées par rapport à l'expérience.

- Pour l'étude des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$, nos résultats sont prédictifs en vue de l'absence de données expérimentales et théoriques dans la littérature. Cependant, partant de la précision des résultats concernant les composés binaires, nous estimons que le même comportement est envisagé pour les compositions $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

La figure III.6 montre la variation des paramètres cristallins calculés en fonction de la concentration x pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$, également la variation de ces mêmes paramètres calculés à l'aide de la loi de Végard [28] est représentée sur la même figure pour comparaison. Cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut en observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité.

Notons enfin que le paramètre du réseau diminue avec la croissance du numéro atomique de l'atome X de la colonne V. Par contre le module de compressibilité adopte un comportement contraire, il augmente lorsque le numéro atomique de l'atome X de la colonne V augmente.

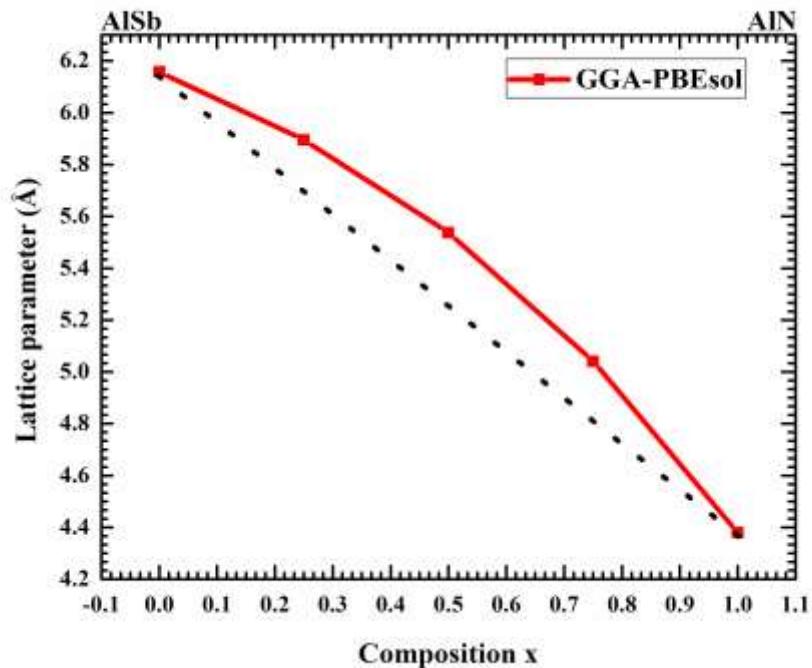


Figure III.6 : Variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$

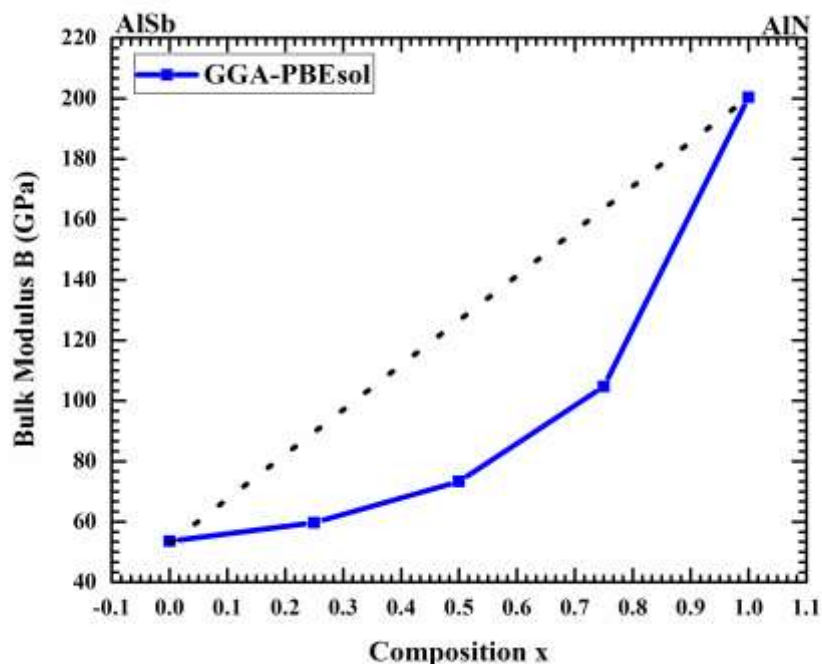


Figure III.7 : Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$

III.4 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments d'un matériau en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

III.4.1 Les structures de bandes

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Dans cette partie, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Afin d'améliorer les valeurs des gaps, en plus de l'approximation PBEsol-GGA, l'approximation TB-mBJ [8] a été également utilisée. Cette dernière est utilisée pour améliorer les résultats des gaps énergétiques, pour être comparables à l'expérience. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés par le calcul auto cohérent réalisé précédemment.

Les semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite dite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X, ces composés sont des semi-conducteurs à gap **indirect**.

Donc les composés binaires AlSb et AlN possèdent donc un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Mais concernant les alliages, un gap **direct** est observé où le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction se situent au point Γ .

Les deux figures III.8 et III.9 montrent les structures de bandes des composés binaires AlSb, AlN et leurs alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ Se calculées à l'aide des deux approximations TB-mBJ

Les résultats obtenus pour les concentrations x ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) pour nos alliages, ainsi que des données théoriques concernant les composés binaires sont rassemblés dans les [tableaux III.5-III.7](#). Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

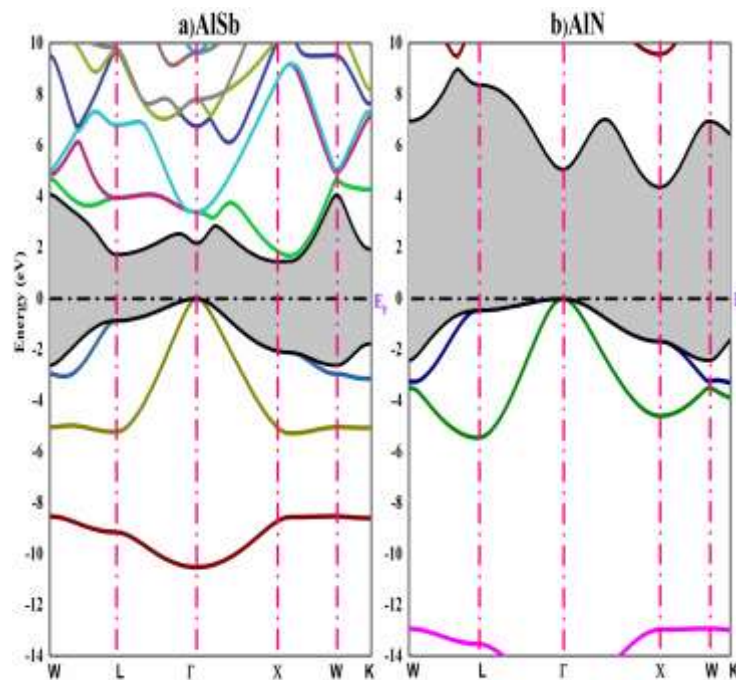


Figure III.8 : Structure de bandes des composés a)AlSb et b)AlN en utilisant l'approximation(mBJ).

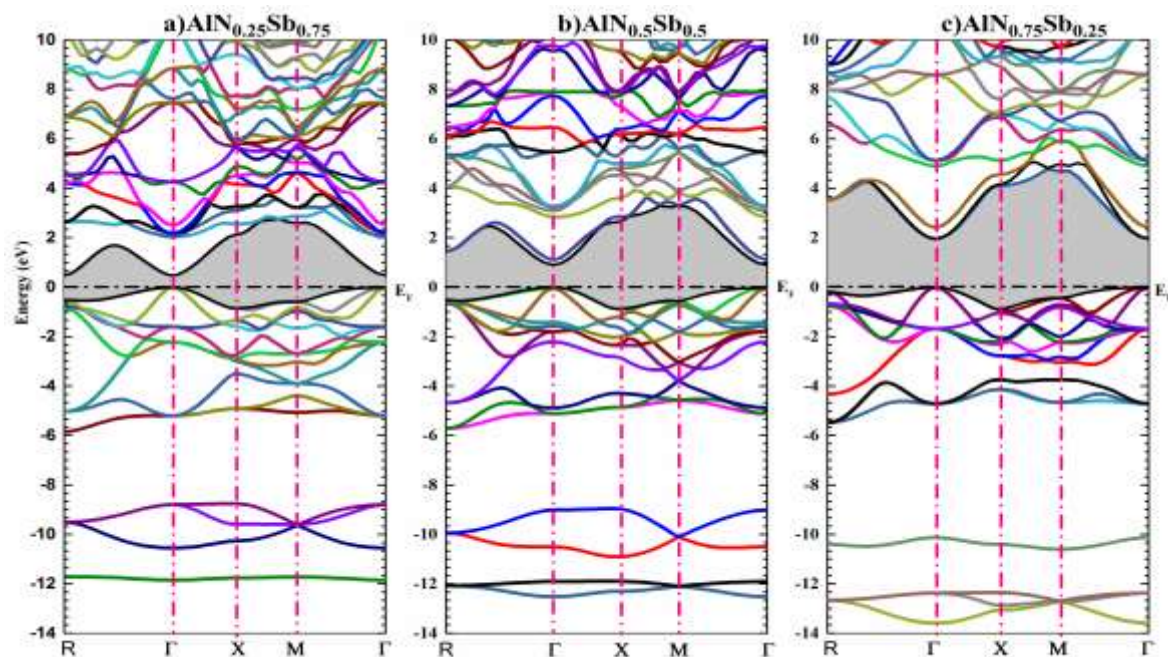


Figure III.9 : Structure de bandes des alliages a) AlN_{0.25}Sb_{0.75}, b) AlN_{0.5}Sb_{0.5} et c) AlN_{0.75}Sb_{0.25} en utilisant l'approximation (TB-mBJ).

Tableau III.2: Gap énergétique de l'alliage AlN_xSb_{1-x} à différentes concentrations.

AlN _x Sb _{1-x}	E _g (eV)					
	PBEsol	TB-mBJ	Longer d'onde (nm)	Exp	Autres calculs	Nature du gap
AlSb	1.152	1.446	857.428	1.6 [24-26]	1.768 [13] TB-mBJ 1.343 [14] WCGGA 1.810 [15] mBJ 1.258 [15] PBE	Indirect (Γ- X) Indirect (Γ- X) Indirect (Γ- X) Indirect (Γ- X)
AlN _{0.25} Sb _{0.75}	0.099	0.472	2626.783			direct (Γ- Γ)
AlN _{0.50} Sb _{0.50}	0.550	0.915	1355.018			direct (Γ- Γ)
AlN _{0.75} Sb _{0.25}	1.402	1.962	631.927			direct (Γ- Γ)
AlN	3.299	4.477	276.9358	5.43[27]	3.250 [17] LDA 4.316 [18] HSE+PBE 5.164 [18]HSE+G ₀ W ₀ 3.21 0 [20] WC 3.300 [20] PBE 4.830 [20] mBJ	Indirect (Γ- X) Indirect (Γ- X) Indirect (Γ- X) Indirect (Γ- X) Indirect (Γ- X) Indirect (Γ- X)

On constate que Nos valeurs du gap calculées pour les composés binaires à l'aide de l'approximation PBEsol-GGA sont sous-estimés par rapport à l'expérience, cela est dû au fait que ces calculs ont été effectués par des méthodes DFT. Par contre en utilisant l'approximation TB-mBJ, les gaps sont nettement **améliorés**, ils sont plus proches de ceux de l'expérience en comparaison avec la PBEsol-GGA.

Concernant les autres travaux théoriques, nous constatons que ces derniers sont bien comparables à nos résultats, ceci est dû probablement à l'utilisation des mêmes approximations, les faibles différences sont dues aux paramètres utilisés dans les calculs.

Concernant les alliages ternaires, et à notre connaissance, aucun résultat concernant les gaps énergétiques de ces alliages n'est disponible dans la littérature.

La figure III.10 montre la variation des gaps énergétiques des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition en allant de ($x=0$) vers ($x=1$).

On remarque que le gap énergétique diminue de façon non linéaire en fonction de la fraction molaire de l'élément N, Nous avons calculé le paramètre de "bowing" en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique. Les résultats obtenus sont :

$$Eg_{\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{PBEsol}}(x) = 1.08114 - 4.96234x^1 + 7.20114x^2 \quad (\text{III.4})$$

$$Eg_{\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{TB-mBJ+PBEsol}}(x) = 1.42714 - 5.64434x^1 + 8.66514x^2 \quad (\text{III.5})$$

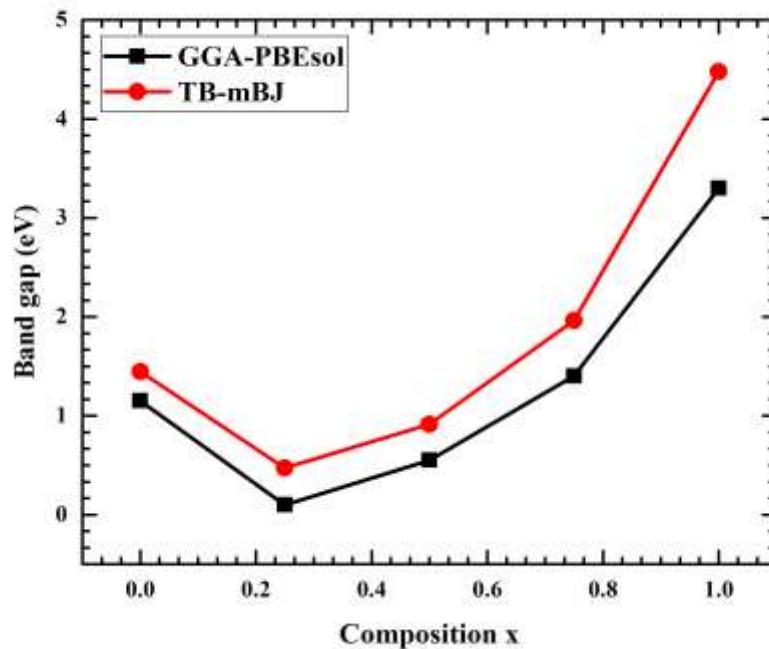


Figure III.10 : Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition x .

III.4.2 Les densités d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Les Figures III.11 et III.12 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés AlSb, AlN et les alliages ternaires $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$ et $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ obtenues par

l'approximation PBE-Sol-TB-mBJ. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies

- Pour **AlSb**, la première région est localisée à environ $[-12\text{eV}, -8\text{eV}]$, elle est composée principalement des états Sb-s. La deuxième région comprise entre $[-6\text{ eV}, -3]$ est dominée par les états Al-s et Sb-p. La troisième bande comprise entre $[-3\text{eV}, E_F]$, est constituée par les états Al-p et Sb-p. est une bande de conduction constituée principalement par des états Al (s-p) avec une faible contribution des états Sb(s-p)
- Pour **AlN**, La plus basse bande de valence est située entre $[-6\text{eV}, -4.2\text{eV}]$ et elle est originelle des états Al-s et N-p. La principale bande de valence comprise entre -3 eV et le niveau de Fermi est constituée par les états Al-p et N-p. Finalement, la bande de conduction est dominée principalement par des états Al(s-p) et N-p .
- Pour les alliages ternaires nous avons choisi $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ comme prototype, étant donné que les autres alliages affichent le même comportement. Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) sont illustrées dans **la figure III.12-a** la première région est localisée à environ $[-12\text{eV}, -8\text{eV}]$, elle est composée principalement des états Sb-s. La deuxième région comprise entre $[-6\text{ eV}, E_F]$ est dominée par les états Al-s, N-p et Sb-p. Finalement, la plus basse bande de conduction est dominée principalement par des états Al-p, N-p et Sb-p

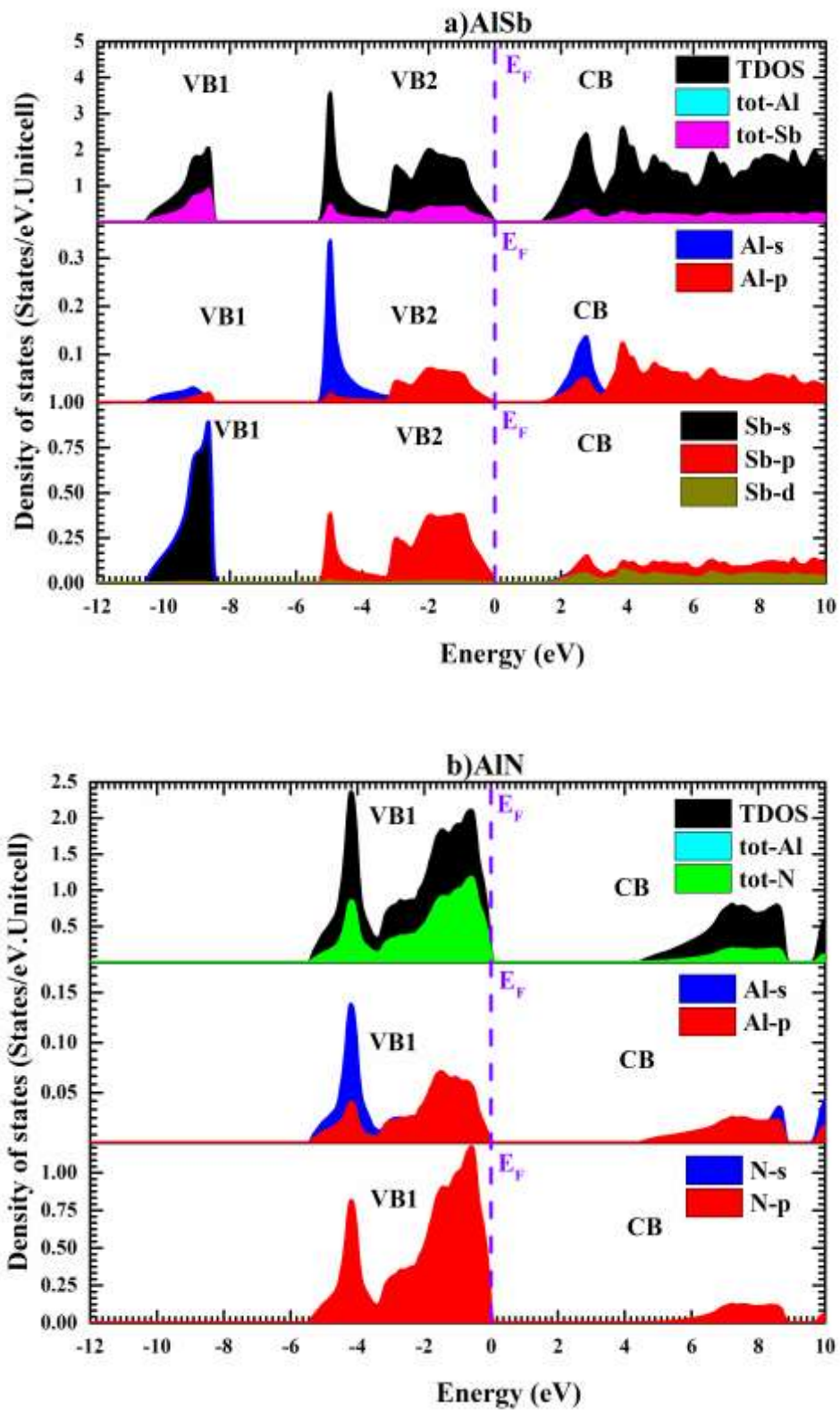
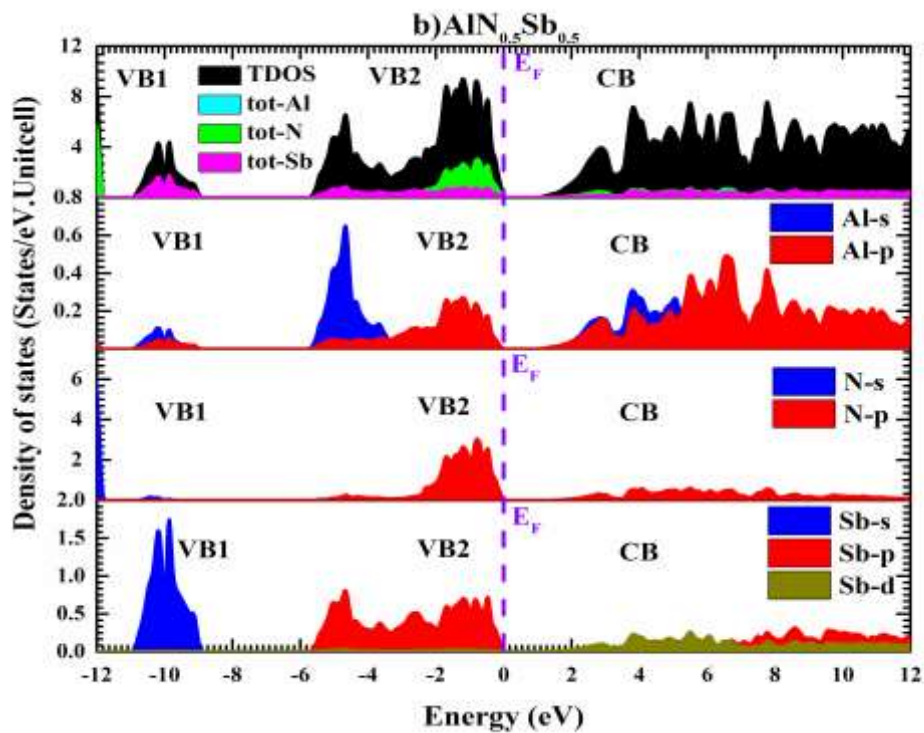
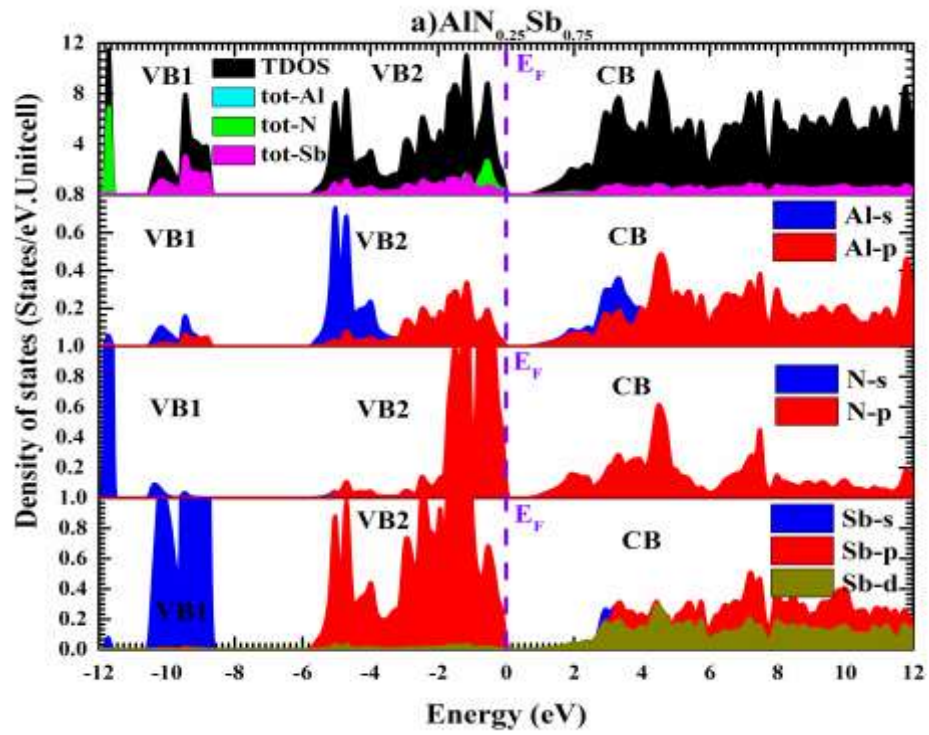


Figure III.11 : Densité d'états totale et partielle des composés a) AlSb et b) AlN en utilisant l'approximation (mBJ).



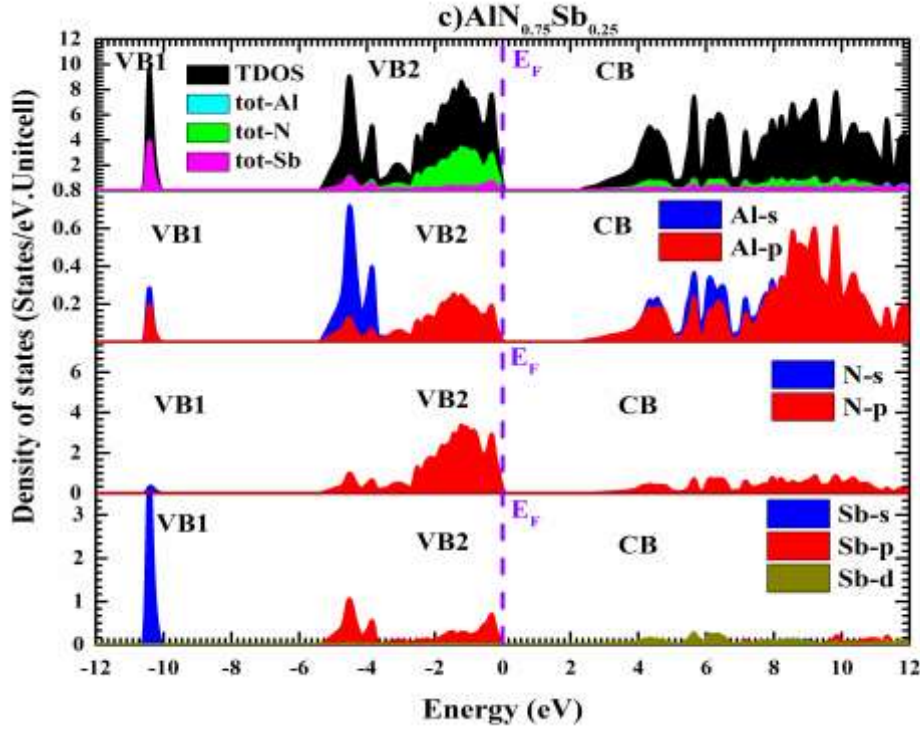


Figure III.12: Densité d'états des alliages a) $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, b) $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ et c) $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ en utilisant l'approximation (TB-mBJ).

III.6 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides constituent un thème majeur aussi bien dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à Albert Einstein de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète, qu'on appelle aujourd'hui les photons. Plus récemment, il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale. Plusieurs propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont reliées à la structure de bande du cristal. La plupart de ces propriétés peuvent dériver de la fonction diélectrique complexe par des relations appropriées.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-6})$$

Pour le calcul des propriétés optiques, nous avons adopté l'approximation du dipôle, c'est à dire, le transfert du moment de l'état initial à l'état final est négligé. La fonction diélectrique est calculée dans la représentation du moment, qui fait appel aux éléments de la matrice P de dipôle entre les états occupés et inoccupés.

Ainsi, les éléments de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle i | \mathbf{M} | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (\text{III-7})$$

Où \mathbf{M} est la matrice dipôle, i et j sont respectivement les états initiaux et finaux, le terme f_i est la fonction de distribution de Fermi assurent seulement les transitions des états occupés et inoccupés qui sont calculés et $\delta(E_f - E_i - \omega)$ est la condition pour la conservation de l'énergie totale. L'évaluation des éléments de la matrice dans l'équation (III.12) entraîne une intégration dans l'espace réel.

Cette intégration est faite sur les sphères muffin-tin et la région interstitielle séparément. A l'intérieur des sphères muffin-tin, il est naturel d'utiliser les coordonnées sphériques pour l'intégration. L'intégrale peut être exprimée comme une fonction radiale multipliée par l'intégrale angulaire. L'intégration sur les coordonnées angulaires dans l'espace réel, en supposant l'approximation du dipôle électrique, donne l'élévation des règles de sélection du dipôle électrique, c'est à dire, la nullité de certaines intégrales angulaires. Les intégrales angulaires non nulles peuvent être exprimées exactement en utilisant les coefficients de Gaunt et les harmoniques sphériques. L'intégrale radiale est intrinsèquement numérique et elle est évaluée en faisant une différenciation numérique, suivie par une intégration. L'intégrale de volume dans la région interstitielle peut être réécrite en une intégrale de surface sur les sphères muffin-tin en utilisant les formules de Green [29].

La sommation sur la zone de Brillouin est calculée en utilisant une interpolation linéaire sur la maille des points distribués uniformément, c'est à dire la méthode du tétraèdre. La partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique, c'est-à-dire $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue par la transformation de Kramers-Kronig [30] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.8})$$

Les **figures (III.14)** illustrent les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie [0,30] eV en fonction de l'énergie pour les composés binaires AlSb, AlN et les alliages ternaires AlN_{0.25}Sb_{0.75}, AlN_{0.50}Sb_{0.50} et AlN_{0.75}Sb_{0.25} obtenues par l'approximation PBE-Sol-TB-mBJ.

- La partie imaginaire **figure (III.13 b)** reflète l'absorption, les pics qui apparaissent dans les graphes donnant sa variation en fonction de l'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, et atteint une valeur maximale à 2.79

eV, 2.87 eV, 2.73 eV, 4.42 eV, et 6.544 eV pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1), respectivement.

- Conformément à la relation de dispersion de Kramers-Kronig, **la partie réelle** $\epsilon_1(\omega)$ (dispersive) de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est également obtenue et montrée dans la **figure (III.13 a)**, nous notons que le spectre commence à augmenter jusqu'aux pics à environ 2.78 eV, 2.87 eV, 2.73 eV, 4.42 eV, et 7.03 eV pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1), respectivement. Ensuite, $\epsilon_1(\omega)$ devient négatif correspondant au comportement métallique des matériaux $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.
- le passage à zéro, c'est-à-dire où $\epsilon_1(\omega)=0$ des courbes se situe aux valeurs énergétiques 9.94733, 10.0912, 8.39867, 6.02557, 3.85407 pour AlSb , $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, et AlN , respectivement

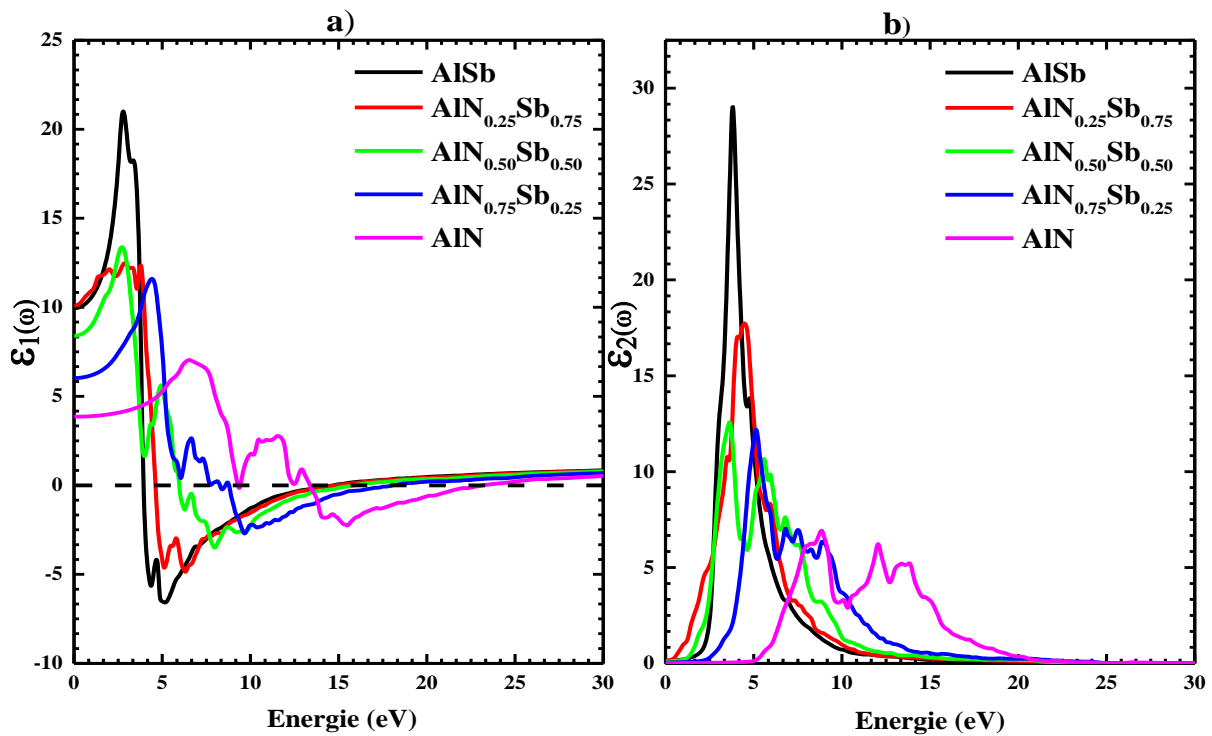


Figure III.13 : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

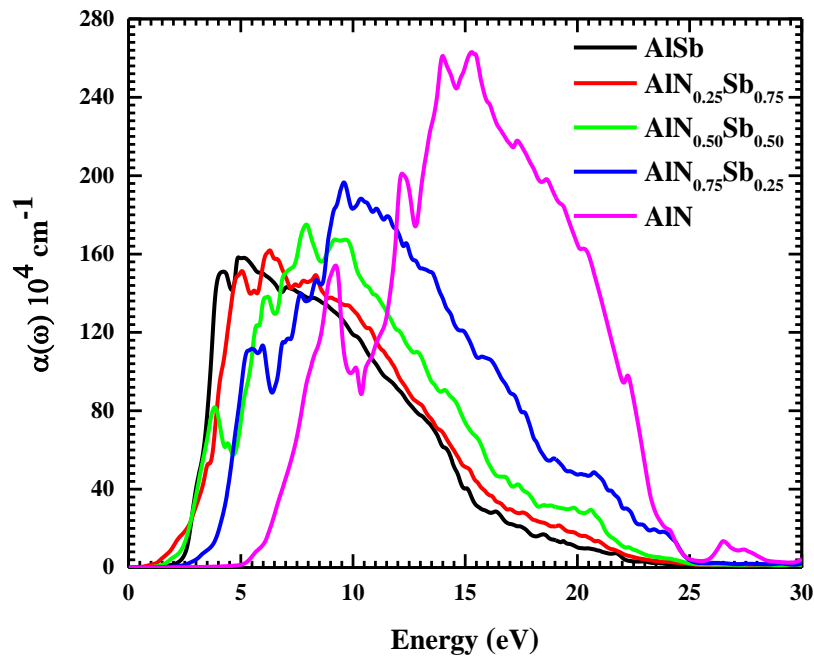


Figure III.14 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$

Le coefficient d'absorption est calculé par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (\text{III.9})$$

Où $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction et λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide. L'absorption des photons est à l'origine de la transition optique interbande. L'évolution du coefficient d'absorption est représentée sur la **figure III.14**. D'après cette figure, on remarque que l'absorption commence à augmenter jusqu'à arriver au maximum pour des énergies 4.88, 6.29, 7.93, 9.59, et 15.27 eV pour AISb, $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, et AlN, respectivement. Par conséquent ces composés peuvent être de bons candidats pour l'absorption des radiations de hautes fréquences dans le domaine de l'ultraviolet.

References

- [1] K. Iga and S. Kinoshita, *Process technology for semiconductor lasers: crystal growth and microprocesses* vol. 30: Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] M. Quillec, *Materials for optoelectronics*: Springer Science & Business Media, 1996.
- [3] T. Ohnuma, M. Nagano, and K. Nemoto, "Indirect-to-direct transition of (AlAs)_n/(AlP)_n strained short-period superlattices," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L972, 2000.
- [4] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid state communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [6] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical review letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [8] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [9] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the* [10] I. Vurgaftman, J. á. Meyer, and L. á. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," *Journal of applied physics*, vol. 89, pp. 5815-5875, 2001.
- [11] S. Adachi, "Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb: Key properties for a variety of the 2–4- μm optoelectronic device applications," *Journal of applied physics*, vol. 61, pp. 4869-4876, 1987.
- [12] H. Neumann, "J. H. Edgar (ed.). Properties of Group III Nitrides. (EMIS Datareviews Series No. 11). INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London 1994. 302

- Seiten, 121 Abbildungen, 77 Tabellen. ISBN 0852968183," *Cryst. Res. Technol. Crystal Research and Technology*, vol. 30, p. 910, 1995.
- [13] M. Benchehima, H. Abid, A. C. Chaouche, and A. Resfa, "Structural and optoelectronic properties of $BxAl_{1-x}Sb$ ternary alloys: first principles calculations," *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 77, p. 30101, 2017.
- [14] F. E. H. Hassan, A. Postnikov, and O. Pagès, "Structural, electronic, optical and thermal properties of $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ quaternary alloys: First-principles study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, pp. 559-565, 2010.
- [15] H. Salehi, H. A. Badehian, and M. Farbod, "First principle study of the physical properties of semiconducting binary antimonide compounds under hydrostatic pressures," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 26, pp. 477-490, 2014.
- [16] L. Ramos, L. Teles, L. Scolfaro, J. Castineira, A. Rosa, and J. Leite, "Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds," *Physical Review B*, vol. 63, p. 165210, 2001.
- [17] M. Mbarki, R. Alaya, and A. Rebey, "Ab initio investigation of structural and electronic properties of zinc blende $AlN_{1-x}Bi_x$ alloys," *Solid State Communications*, vol. 155, pp. 12-15, 2013.
- [18] L. C. de Carvalho, A. Schleife, and F. Bechstedt, "Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN , GaN , and InN polytypes," *Physical Review B*, vol. 84, p. 195105, 2011.
- [19] C. Stampfl and C. Van de Walle, "Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 59, p. 5521, 1999.
- [20] R. Moussa, A. Abdiche, R. Khenata, X. Wang, D. Varshney, X. W. Sun, S. B. Omran, A. Bouhemadou, and D. Rai, "Structural, electronic, optical, thermodynamic and elastic properties of the zinc-blende $Al_xIn_{1-x}N$ ternary alloys: A first principles calculations," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 119, pp. 36-49, 2018.
- [21] S. Wang and H. Ye, "A plane-wave pseudopotential study on III-V zinc-blende and wurtzite semiconductors under pressure," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 14, p. 9579, 2002.

- [22] S. L. Romyantsev, M. Shur, and M. E. Levinshtein. (1999). *Handbook series on semiconductor parameters. Vol. 2, Vol. 2*. Available: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=564598>
- [23] M. Sherwin and T. Drummond, "Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN, and InN on β -SiC," *Journal of applied physics*, vol. 69, pp. 8423-8425, 1991.
- [24] C. Ance, J. Robin, A. N. Van Mau, and G. Bougnot, "Absorption optique du compose mixte Ga_{1-x}Al_xSb, pres du bord d'absorption," *Solid State Communications*, vol. 15, pp. 1295-1298, 1974.
- [25] D. R. Lide, "Standard thermodynamic properties of chemical substances," *CRC handbook of Chemistry and Physics*, 1992.
- [26] H. Zheng, W. Li-Li, L. Bing, H. Xia, H. Jian-Xiong, F. Liang-Huan, L. Wei, Z. Jing-Quan, and C. Yap-Ping, "The electrical, optical properties of AlSb polycrystalline thin films deposited by magnetron co-sputtering without annealing," *Chinese Physics B*, vol. 19, p. 127204, 2010.
- [27] A. Sadao, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors," *Hoboken (USA) Wiley&Sons*, 2005.
- [28] L. Vegard *Z Physique* 5 (1921) 17.
- [29] W. Czaja and L. Krausbauer, "Photoluminescence of CdIn₂S₄ and Mixed Crystals with In₂S₃ as Related to Their Structural Properties," *physica status solidi (b)*, vol. 33, pp. 191-199, 1969.
- [30] H. A. Kramers, *Collected scientific papers: North-Holland Publishing Company*, 1956. *e national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, p. 244, 1944.

Conclusion générale



III. 6. Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs binaires AlSb et AlN ainsi que leurs alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ par la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires (AlSb et AlN) a montré une bonne concordance de nos résultats avec ceux trouvés expérimentalement et théoriquement. Comparativement aux autres méthodes de calcul, la GGA-PBEsol s'est révélé une approche efficace dans la détermination des propriétés d'équilibre. Donc, nous pouvons conclure que l'approximation GGA - PBEsol a apporté des améliorations remarquables

sur les propriétés structurales. Cependant pour les alliages ternaires nos résultats sont prédictifs et peuvent servir comme référence pour de futurs travaux.

Notre calcul de la structure électronique des composés AlSb et AlN révèle que ces deux composés binaires possèdent un gap indirect suivant la direction Γ -X, alors que les alliages ternaires ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) possèdent un gap direct suivant la direction Γ - Γ . La récente approximation TB-mBJ utilisée dans nos calculs de structure de bande a donné un gap pour nos matériaux très comparable à celui de l'expérience,

Notre étude a montré que la variation du gap énergétique en fonction de la concentration x est non linéaire (avec un facteur de désordre dite bowing), ce qui est peut être expliqué par l'approche de **Zunger**.

Nous nous sommes intéressés aussi aux propriétés optiques de ces matériaux. De ce fait, nous avons étudié la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ainsi que l'absorption de ces composés binaires et ternaires.

