

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



THESE

Présentée à la Faculté de Génie Electrique

Département d'Electronique

Pour l'obtention du Diplôme de  
*DOCTORAT EN SCIENCES*

Spécialité : Electronique

Option : Matériaux et composants

Thème

**Etude des propriétés électroniques et optiques  
de l'alliage ternaire BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>**

Par  
**Bouragba Djamel**

Directeur de Thèse : **ABID Hamza**      Professeur      UDL-SBA

Soutenu publiquement le ...../...../ 2021 devant le jury :

Président :	<b>Anani macho</b>	Professeur	UDL-SBA
Examineur :	<b>Lachebi Abdelhadi</b>	Professeur	UDL-SBA
Examineur :	<b>Arbouche Omar</b>	Professeur	U.Saida
Examineur :	<b>Merabet Boualam</b>	MCA	U.mascara
Examineur :	<b>Berber Mohamed</b>	MCA	C.U.elbayedh
Invité :	<b>Mahdjoub Zoubir</b>	Professeur	UDL-SBA

Année universitaire 2020/2021

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes enfants : Mohamed alla Eddine , Noureddine Wail, Dyna Razane, Saoussene Abir et Rania Ibtissem qui m'ont apporté tout le bonheur dont j' ai rêvé et à ma très chère femme Samia pour sa générosité et son énorme aide sans aucune hésitation pour finir ce travail . je le dois aussi énormément à mon défunt père et à ma mère qui m'ont tellement aidé et poussé dans mes moments les plus difficiles et je ne pourrai jamais oublier cet énorme soutien .

Sans oublier toute ma famille, frère et sœurs ainsi que ma belle-mère Khaira, mes belles sœurs, mon beau frère et mon ami Redouane Mehieddine.

*A tous ceux qui me sont chers, ...*

# Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit n'auraient pas pu être obtenus sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes, que je tiens à saluer. Tous d'abord ce travail a été réalisé au niveau du département d'électronique au laboratoire (LMA) de l'Université de Djilali Liabès de Sidi bel abbés.

Je voudrai remercier toutes les personnes de ce département pour leur qualité d'accueil.

Je remercie particulièrement monsieur ABID HAMZA directeur de ma thèse de m'avoir soutenu tout au long de mon doctorat et de m'avoir accueilli pendant toutes ces années au sein de son laboratoire. Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur, BENCHHIMA MILOUD qui m'a fortement aidé à enrichir ma formation. Ses conseils et ses commentaires m'ont été fort utiles.

Je voudrai remercier tous les membres du jury qui ont évalué cette thèse par leurs critiques très enrichissantes qu'ils ont pu émettre à l'égard de mes travaux. Les années de préparation de cette thèse se sont déroulées dans une ambiance agréable et chaleureuse grâce à mes collègues du laboratoire(LMA). Il est agréable de les remercier pour leur soutien et leur encouragement.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au jury de cette thèse : les examinateurs qui ont accepté de lire le manuscrit dans un délai très court ainsi Mr le président du jury qui m'a fait l'honneur de présider ce dernier.

## Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé avec succès une étude théorique sur les alliages III – V de la table périodique, en phase cubique tels que l'alliage ternaire  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  avec son constituant binaire BSb.

Notre travail est basé sur une prédiction théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux précédents. Pour atteindre cette objective, nous avons utilisé le code de calcul WIEN2k, avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée (FP – LAPW) dans le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (D. F. T). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par les différentes approximations de Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE – GGA), l'approximation de la densité locale de Perdew et Wang (PW – LDA), Perdew et al (PBEsol – GGA), Wu – Cohen (WC – GGA) en plus l'approche du potentiel modifié de Beck – Johnson (TB – mBJ) a été aussi utilisée.

La dépendance en composition des propriétés structurales, électroniques à savoir le paramètre de maille, le module de compressibilité et l'énergie de gap ont été analysés. Une déviation par rapport à la linéarité a été observée pour les paramètres de maille et les modules de compressibilité en fonction de la composition. Les valeurs de la structure de bande des matériaux ont été considérablement améliorées par utilisation de l'approximation récente (TB – mBJ) dont les résultats obtenus sont très proches aux données expérimentales.

L'indice de réfraction et la constante diélectrique ont été déterminés par la méthode (FP – LAPW) et avec d'autres modèles théoriques et empiriques qui sont en accord avec l'expérimentale.

## Abstract

---

### Abstract

In this work, we have successfully realized a theoretical study of III – V alloys of the periodic table in zinc – blende phase, such as the ternary alloy  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  with its ordered binary compound BSb.

Our work is based on the theoretical prediction of structural, electronic and optical properties of the materials cited above. To get the main object, we present the density functional theory (DFT) calculations of cubic III-N based semiconductors by using the full potential linear augmented plane-wave (FP-LAPW) method plus local orbitals as implemented in the WIEN2k code. Our aim is to predict the pressure effect on structural and electronic properties of III-V binaries and ternaries. Results are given for structural properties (e.g., lattice constant, bulk modulus, and its pressure derivative) and electronic properties (e.g., band structure, density of states, band gaps and band widths) of BSb binary and  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  Ternary alloy. The proposed model uses GGA exchange-correlation potential to determine band gaps of semiconductors at  $\Gamma$ , L and X high symmetry points of Brillouin zone. The results are found in good agreement with available experimental data for structural and electronic properties of these semiconductors.

**Keywords:** DFT, FP-LAPW, *III-V Semiconductors; Density Functional Theory; Electronic Properties; Structural Properties and The optical properties.*

## ملخص

تطرقنا في هذه الأطروحة الى دراسة نظرية بنجاح لبعض الخلائط المشكلة من العناصر للجدول  $BSb_{1-x}N_x$  الدوري والمتبلورة في النظام التكعبي مثل المركبات الثلاثية :

وايضا المركبات الثنائية المشكلة لها وتضم كل من  $BSb$

اعتمدنا في دراستنا هذه على السبق النظري للخواص البنيوية الالكترونية و الضوئي في الظروف المثالية للوصول الى الهدف المطلوب استعملنا طريقة الامواج المستوية المزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (D.F.T) و المنمنجة في الحاسب Wien2k من اجل كمن التبادل و التعالق (XC) استعملنا تقريب التدرج المعمم

المسمى Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA)

تقريب الكثافة المحلية Perdew-wang (PW-LDA) والتقريبين المشتقين من التدرج المعمم

(PBE<sub>sol</sub>-GGA)، (WC-GGA) اضافة الى التقريب الكمون المعدل المسمى (TB-mBJ) Beck- potential

johnson- المستعمل ايضا في هذه الدراسة.

ان ارتباط المعامل السيكومتري بالخواص البنيوية و الالكترونية لهذه المواد و مدى تأثيره على ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية و مشتقته و أيضا تأثيره على فجوة الطاقة فإن محل دراستنا، فقد بينت هذه النتائج التي توصلنا إليها أن علاقة ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية و المنبثقة بالمعامل X ليست خطيئة في أ ليست خطيئة في أغلب الأحيان كما أنه ثبت وجود انحراف بالنسبة لقانون Vegard لهاته الخصائص الفيزيائية، أما بالنسبة للفجوة الطاقة لانصاف النواقل المتحصل عليها فقد تم حسابها باستعمال تقريب الكمون المعدل (TB-mBJ) الذي سمح لنا بالحصول على نتائج جيدة و متوافقة مع الدراسات التجريبية الموجودة حاليا.

جميع منحنيات الخصائص الضوئية لاسيما معامل الانكسار ثابت العزل الكهربائي منها، بينت الدراسة على أنها تنزاح نحو قيم الطاقة العالية كما أن قيم كل من معامل الانكسار و ثابت العزل الكهربائي ثم استنتجنا في غياب الضغط بطريقة FP- (LAPW) و عن طريقة نماذج تجريبية و نظرية أخرى تتطابق نتائجها مع القيم التجريبية المتاحة .

SOMMAIRE

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>4</b>
<b>Chapitre 1 Généralités sur les matériaux semi-conducteurs III-V .....</b>	<b>7</b>
I. Les Semi-conducteur III-V .....	8
I.1. Définition .....	8
I.2 Paramètres fondamentaux des semi-conducteurs III-V .....	9
I.2.1 Structure cristallographique .....	9
I.2.2 Liaison covalente dans les alliages III-V.....	10
I.2.3 Première zone de Brillouin.....	11
I-3.Les composés semi-conducteurs binaires.....	12
I.3.1 Paramètre de maille.....	13
I.3.2 Structure de bandes du GaAs.....	14
I.3.3 Structure de bande du GaP .....	16
I-4. Les avantages des semi-conducteurs III-V.....	17
I-5 Applications .....	17
I-6 Notion de bandes d'énergie.....	17
I.6.1. Structure de bande.....	18
I.6.2. Gap direct et gap indirect.....	20
I.6.3. Transitions inter bandes.....	21
I.7. Propriétés électroniques .....	23
I.8.1. Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états.....	23
I.8. Propriétés optiques.....	24
I.8.1. Absorption optique.....	25
I.9. Conclusion .....	26
<b>Chapitre 2 Théorie des alliages semi-conducteurs.....</b>	<b>29</b>
II.1. Introduction.....	30
II.2. Classification des alliages semi-conducteurs.....	31
II.3. L'intérêt des alliages semi-conducteurs.....	32
II.4. Préparation des alliages .....	33
II.4. 1.Epitaxie en phase liquide (Liquid Phase Epitaxy, LPE) .....	33
II.4.2.Epitaxie par faisceaux ou jet moléculaires (molecular beam epitaxy , MBE).....	33
II.4.3.Epitaxie en phase vapeur (Chemical vapor deposition).....	34
II.4.4.La déposition chimique de la vapeur métallo organique (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition , MOCVD) .....	34

## Sommaire

---

II.5.Modélisation des alliages semi-conducteurs.....	34
II.5.1. Modélisation des alliages ternaires $A_xB_{1-x}C$ .....	34
II.5.2. Propriétés électroniques .....	35
II.5.3. Modélisation des alliages quaternaires.....	37
II.5.4.cas des alliages quaternaires de la forme triangulaire $A_xB_{1-x}C_{1-x-y}D$ et $AB_xC_yD_{1-x-y}$	38
II.6. propriétés structurales des alliages semi-conducteurs .....	40
II.7. propriétés optiques des alliages semi-conducteurs.....	40
II.7.1. Caractéristiques optiques d'un matériau.....	40
II.7.2. L'indice de réfraction des alliages III-V.....	42
II.8. Effet de la température sur les alliages semi-conducteurs.....	45
II.9.Effet de la pression sur les alliages semi-conducteurs.....	46
II.9.1.Dépendance du paramètre de réseau avec la pression.....	47
II.9.2.Dépendance des bandes d'énergie avec la pression.....	47
II.10 Conclusion.....	48
<b>Chapitre 3 MÉTHODE DE CALCUL.....</b>	<b>51</b>
-Introduction.....	52
III.1 L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde.....	54
III.2. La DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) .....	54
III. 2. 1 Le principe de la théorie.....	55
III. 2. 2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	57
III .3. Équations de Kohn et Sham.....	57
III. 3. 1 Le cycle auto cohérent.....	59
III.4 .Approximations utilisées.....	61
III. 5. Méthode des ondes planes augmentées linéarités.....	63
III.5. 1. Introduction.....	66
III. 5. 2. La base [L] APW.....	66
III.6- La méthode FP-LAPW.....	71
III. 6. 1 Amélioration de la méthode FP LAPW.....	72
III.7 Conclusion .....	76
<b>Chapitre 4 Résultats et discussions.....</b>	<b>78</b>
Introduction.....	79
IV-1-Propriétés structurales .....	79
IV-1-1- Propriétés structurelles de $BSb_{1-x}N_x$ alliages ternaires.....	79
IV-2. Stabilité thermodynamique.....	84



## Sommaire

---

IV-2-1. Stabilité thermodynamique des $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$ alliages ternaires. ....	84
IV-3-. Etude électronique.....	88
IV-4- Densités de charges électroniques .....	93
IV-5. Fonctions de réponse optique.....	95
IV-5-1 - Fonctions de réponse optique des alliages ternaires $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$ . ....	95
IV-5-2. Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ .....	95
IV-5-3. L'indice de réfraction complexe.....	98
IV-4 Conclusion.....	101
<b>V. Conclusion générale.....</b>	<b>105</b>

## Liste des figures

Figure 1 Structure cristalline zinc blende de GaAs et GaP (Xcrysden) .....	9
Figure 2 Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées. ....	11
Figure 3 Diagramme de la structure de bandes à proximité de l'énergie de gap de GaAs . ....	15
Figure 4 les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs.....	18
Figure 5 Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin. ....	19
Figure 6 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux. ....	20
Figure 7 Transitions inter bandes a) directe b) indirecte.....	22
Figure 8 Evolution de la densité d'états électroniques et de la relation de dispersion .....	24
Figure 9 Diagramme de bande d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte (type Si) et directe (InAs). [26].....	36
Figure 10 Maille élémentaire de la structure Zinc-Blende [26].....	40
Figure 11 Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique .....	60
Figure 12 Facteurs de perfectionnement $F(s)$ de LDA, PW91, PBE et WC pour la fonctionnelle d'échange et corrélation. ....	65
Figure 13 Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » $S_a$ et une région interstitielle I. ....	67
Figure 14 Algorithme de la méthode APW.....	70
Figure 15 La structure du programme Wien2k [P. Blaha 2001] .....	75
Figure 16 L'énergie totale de l'état fondamental en fonction du volume pour BSb, BSb <sub>0.500</sub> N <sub>0.500</sub> et BN.....	80
Figure 17 Lattice parameter de BSb <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> alliages ternaires en fonction des compositions N, dans la structure zinc blende .....	82
Figure 18 Module en vrac des alliages ternaires BSb <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> en fonction des compositions en azote, dans une structure zinc blende .....	83
Figure 19 Le paramètre d'interaction, $\Omega$ , en fonction de la concentration de N calculée pour BSb <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> ternaires .....	85
Figure 20 L'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) en fonction de la concentration de N pour BSb <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> alliages ternaires calculé en utilisant l' Eq.(4) couleur rouge et l' Eq.(7) couleur verte .....	86

Figure 21 . Energie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) en fonction des compositions N de $BSb_{1-x}N_x$ alliages ternaires, pour différentes températures (T).....	87
Figure 22 Diagrammes de phase calculés, y compris les courbes spinodales et binodales de $BSb_{1-x}N_x$ alliages ternaires. ....	88
Figure 23 Bandes interdites des alliages ternaires $BSb_{1-x}N_x$ en fonction de la concentration en N, dans une structure de blende de zinc en utilisant l'approche (TB-mBJ) .....	90
Figure 24 Spectres des parties réelles ( $\epsilon_1(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2(\omega)$ ) de la fonction diélectrique pour les composés binaires BSb et BN. ....	94
Figure 25 Spectres des parties réelles ( $\epsilon_1(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2(\omega)$ ) de la fonction diélectrique pour les alliages ternaires $BSb_{1-x}N_x$ .....	94
Figure 26 Spectres de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ , en fonction de l'énergie du photon, pour les alliages ternaires $BSb_{1-x}N_x$ .....	97
Figure 27 l'indice de réfraction, $n(0)$ , en fonction de la concentration de N dans les alliages ternaires $BSb_{1-x}N_x$ . ....	97

## Liste des tableaux

Tableau 1 Représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et alliages possible.....	8
Tableau 2 Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K [3,5]. .....	13
Tableau 3 Paramètres des composés binaires à la température ambiante d'après [26].....	16
Tableau 4 Type d'énergie de gap des semi-conducteurs III-V .....	22
Tableau 5 les indices de réfraction de quelques binaires III-V [36]: .....	44
Tableau 6 D et F pour les différents groupes des semi-conducteurs [38]. .....	45
Tableau 7 représentation du paramètre $\alpha_{th}$ pour quelques Matériaux semi-conducteurs . [3] .....	45
Tableau 8 représentation des paramètres $E_g(0)$ , et pour quelque matériaux semi-conducteurs. [3] .....	46
Tableau 9 Constantes de réseau calculées (a), module d'élasticité (B) et dérivée de pression du module d'élasticité (B') pour $BSb_{1-x}N_x$ en utilisant (GGA-BPEsol) approche.....	81
Tableau 10 Bande interdite ( $E_g$ ) calculée pour les alliages ternaires $BSb_{1-x}N_x$ en utilisant l'approche (TB-mBJ).....	91
Tableau 11 Energies du point critique calculées (en eV) dans $\epsilon_2(\omega)$ et la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ . .....	93
Tableau 12 Indice de réfraction statique calculé, $n(0)$ , dans toute la gamme x ( $0 \leq x \leq 1$ ) pour les alliages ternaires $BSb_{1-x}N_x$ . .....	96

# **INTRODUCTION**

## **GENERAL**

### Introduction

Au cours des dernières années, de grand progrès ont été réalisés dans le développement de dispositifs optoélectroniques à base de nitrure du groupe III. Des exemples importants sont les diodes électroluminescentes et des diodes laser fonctionnant dans toutes les régions spectrales vertes et bleues pour la micro-électronique le silicium est actuellement Le matériau de base, mais son gap indirect le rend non performant dans certains cas, notamment pour les applications optoélectroniques. Pour remédier cet inconvénient une recherche a été entreprise sur d'autres matériaux notamment les semi-conducteurs III-V.

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications.

Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité des éléments et des composés semi-conducteurs. Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs III-V Interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques.

En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires, GaP, InP, GaAs,BSb, InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Les matériaux III-V offrent donc de multiples possibilités, aussi bien pour la microélectronique rapide que pour l'optoélectronique, par la grande variété des composés réalisables et l'ouverture qu'ils donnent sur la conception de dispositifs totalement nouveaux par l'ajustement des structures de bandes.

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. La théorie quantique des solides, a pour objet l'étude de leurs propriétés

## Introduction générale

---

physiques à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent.

Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de recourir à une modélisation, c'est-à-dire à l'élaboration de théories qui permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais de les prédire. Ainsi, on essaiera d'avoir des solides ayant la dureté et l'inertie chimique du diamant à un moindre prix, on peut aussi correspondrait à une fréquence ou couleur bien choisie pour l'utiliser dans les lasers, les photo-détecteurs, on peut également rechercher des semi-conducteurs ayant des mobilités électroniques très élevées, etc....

Donc pour comprendre les différentes propriétés, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

**1. Les méthodes empiriques** qui utilisent les données expérimentales de certains paramètres ou grandeurs pour déterminer les valeurs des autres grandeurs.

**2. Les méthodes semi-empiriques** qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.

**3. Les méthodes ab-initio** permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger). Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique.

Vu la complexité des solides, résultante de l'interaction d'un grand nombre de particules, il est indispensable de recourir à des approximations. Différentes approximations sont mises en oeuvre en DFT dans son application numérique.

Les alliages sont des matériaux ayant une vaste utilisation dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage. L'évolution rapide qu'a connue la technologie optoélectronique ces

## Introduction générale

---

dernières décennies impliquant une soif incessante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales, a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs mixtes du type  $A_{1-x}B_xC$ .

Durant ces dernières années, une attention particulière a été donnée aux composés à base de L'azote et leurs alliages, lesquels ont une large gamme d'applications technologiques. Ces applications sont dues à leurs excellentes propriétés physiques, telles que les faibles iconicités [3,4], faibles longueurs de liaison, larges gaps énergétiques, conductivités thermiques élevées et importantes résistivités [5-6].

L'incorporation du phosphore, Arsenic et le bore dans les composés III-V peut ouvrir des voies pour l'ingénierie des gaps concernant les alliages III-V, plus précisément, les matériaux de grande longueur d'onde d'absorption des cellules solaires, les dispositifs d'émission et de détection de lumière cohérente peuvent enrichir les applications optoélectroniques III-V. Les composés à base du phosphore sont des matériaux électroniques et optoélectroniques les plus importants en raison de leur incorporation fréquente dans les hétéro-structures [7,8, 9]

Dans ce travail, nous nous intéressons à la combinaison des composés GaAs, GaP et BSb ayant des propriétés structurales et électroniques différentes dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux,  $GaP_{1-x}N_x$ , le  $GaAs_{1-x}N_x$  et  $BSb_{1-x}N_x$  (alliages ternaires à base du phosphore, d'arsenic et du bore) avec des propriétés intermédiaires. Les alliages exotiques  $GaP_{1-x}N_x$ ,  $BSb_{1-x}N_x$  et le  $GaAs_{1-x}N_x$  ont attiré une attention particulière ces dernières années, en raison de leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques et parce qu'on s'attend à ce qu'ils deviennent des matériaux à gap direct [10]. Malgré l'importance des alliages ternaires pour les applications dans les dispositifs, très peu de travaux théoriques et peu d'information expérimentale sur les alliages ternaires  $GaP_{1-x}N_x$ ,  $BSb_{1-x}N_x$  et le  $GaAs_{1-x}N_x$  sont disponibles, et à notre connaissance, aucune investigation expérimentale ou théorique sur ces alliages n'est apparue dans la littérature, en raison des complexités de calcul et des difficultés associées au désordre dans les alliages.

Motivés par toutes ces considérations, nous avons entamé une étude théorique sur les alliages ternaires  $GaP_{1-x}N_x$ , le  $GaAs_{1-x}N_x$  et le  $BSb_{1-x}N_x$  par une approche ab-initio utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales (paramètre du réseau  $a$ , et module de compressibilité  $B$ ) et en électroniques à l'équilibre en utilisant différentes formes de GGA et particulièrement la nouvelle



## Introduction générale

---

approximation mBJ développée par Tran et Blaha connue pour avoir donné des solutions à la défaillance de la DFT relative aux gaps énergétiques. Les propriétés optiques de ces composés ont été également étudiées.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les semi-conducteurs III-V et leurs propriétés physiques (structure de bande, propriété électronique et propriété optique).

Dans le deuxième chapitre nous présentons des généralités sur la théorie des alliages semi-conducteurs en faisons un parcours sur une présentation générale, classification et intérêt.

Dans le troisième chapitre, nous exposons le cadre théorique des calculs *ab-initio* qui est le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les principes de base de la méthode utilisée en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales, électroniques, optiques de nos composés binaires et leurs alliages ternaires suivi d'une interprétation de ces derniers et nous validerons ces résultats par une comparaison avec l'expérimental.

Enfin, une conclusion générale qui résume le contenu de ce modeste travail.

### Références de l'introduction :

- [1] CASTAGNE, R., DUCHEMIN, J.P., GLOANNEC, M., RUMELHARD, Ch., Circuits Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989)
- [2] PANKOVE, J.L., Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971)
- [3] R.M.Wentzcovich,K.J.Chang,M.L.Cohen,Phys.Rev.B34(1986)1071.
- [4] A. Garcia, M.L.Cohen,Phys.Rev.B47(1993)4215.
- [5] O.A.Golikova,Phys.StatusSolidiA51(1997)11.
- [6] A. Zaoui, F. ElHajHassan,J.Phys.Condens.Matter13(2001)253.
- [7]I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [8]S. Adachi, GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties, World Scientific, Singapore, 1994.
- [9] G. Sharma, K.B. Joshi , M.C. Mishra et al , J. AlloysCompd. 485 (2009) 682
- [10] T. Ohnuma, M. Nagano, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L972.

# **Généralités sur les matériaux semi-conducteur III-V**

### I. Les Semi-conducteur III-V :

#### I.1. Définition :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la V<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification ( les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés [1]. On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons [2].

Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore (GaP) se sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la II<sup>ème</sup> ligne de la V<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la III<sup>ème</sup> ligne et de la III<sup>ème</sup> colonne et a base de l'Arsenic (GaAs) se sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la III<sup>ème</sup> ligne de la V<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la III<sup>ème</sup> ligne et de la III<sup>ème</sup> colonne classification périodique de Mendeleïev,

III	IV	V
5 10.81 <b>B</b> Bore	6 12.01 <b>C</b> Carbone	7 14.01 <b>N</b> Azote
13 26.98 <b>Al</b> Aluminium	14 28.08 <b>Si</b> Silicium	15 30.97 <b>P</b> Phosphore
31 69.72 <b>Ga</b> Gallium	32 72.61 <b>Ge</b> Germanium	33 74.92 <b>As</b> Arsenic
49 114.82 <b>In</b> Indium	50 118.71 <b>Sn</b> Etain	51 121.75 <b>Sb</b> Antimoine

Tableau 1 Représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et alliages possible.

Par exemple :

- Ga : Le nombre d'électron de valence est 3 électrons.
- P : Le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Donc : Ga + P = GaP : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et P) est égale à 08 électrons.

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétéros structures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$ : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à  $T=0K$ , pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [11] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point  $\Gamma$ .

### I.2 Paramètres fondamentaux des semi-conducteurs III-V :

#### I.2.1 Structure cristallographique :

Les semi-conducteurs III-V formés à partir de Ga d'une part, P, As d'autre part ont tous une structure de type zinc blende [8]. Leurs réseau cristallin peut se décomposer en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de élément III, l'autre des atomes de élément V (voir figure 1). Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(\frac{a_0}{4}, \frac{a_0}{4}, \frac{a_0}{4})$   $a_0$  étant le paramètre cristallin, c'est à dire la longueur de l'arrêt du cube élémentaire. Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire, à partir de laquelle on peut reconstitue le cristal entier par un ensemble de translations, est formée par un atome de chaque type.

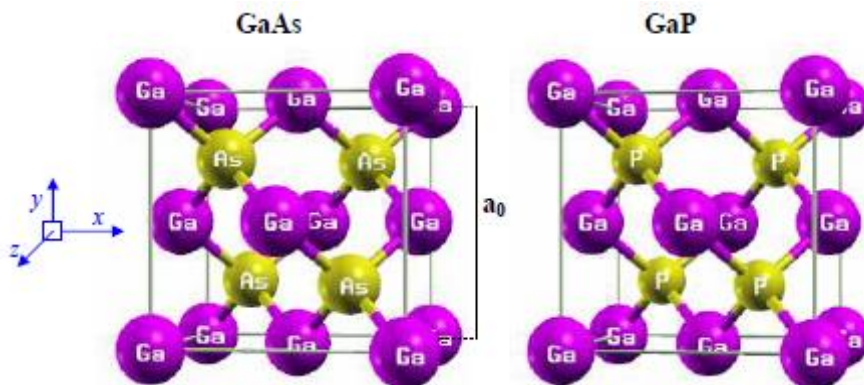


Figure 1 Structure cristalline zinc blende de GaAs et GaP (Xcrysden)

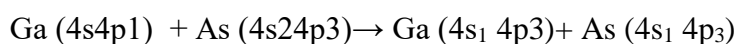
La pluparts des semi-conducteurs ( III – V) cristallisent dans la structure zinc blende (ZB) avec le groupe de symétrie ponctuel  $F\bar{4}3m$ [9]. D'après la notation internationale d'Herman – Mauguin le premier symbole F représente le type du réseau de Bravais,  $\bar{4}$  pour ses invariances par rotation  $\frac{2\pi}{4}$  suivie d'une inversion ( $\times 3$  axes  $\langle 001 \rangle$ ), 3 pour celles par rotation  $\frac{2\pi}{3}$  ( $\times 4$  axes  $\langle 111 \rangle$ ) et m pour celles par réflexion ( $\times 6$  plans  $\{110\}$ ) Sa notion de Schönflies est Td pour (tétraèdre), ce groupe de symétrie présente cinq (5) solutions distinctes notées de  $\Gamma_1$  à  $\Gamma_5$  [10, 11]. 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.

### I.2.2 Liaison covalente dans les alliages III-V

Une liaison covalente est formée lorsque deux atomes voisins mettent deux électrons en commun. Un exemple typique est le GaAs qui est un semi-conducteur III-V fréquemment utilisé dans les télécommunications. Chaque atome du groupe III est entouré de quatre premier voisins de type V et inversement. Chaque atome du groupe III contribue donc au moyenne  $3/4$  électrons par liaison, tandis que les atomes du groupe V en apportent en moyenne  $5/4$ . Au total, toutes les liaisons sont donc saturées puisqu'elles contiennent  $\frac{3}{4} + \frac{5}{4} = 2$  électrons. On peut également produire des composés ternaires, où les sites III sont partagés par deux types d'atomes du groupe III .La figure (I. 2), illustre la structure zinc blende de GaAs à l'aide d'une représentation schématique à deux dimensions.

Autrement, dans les composés III-V, Les atomes du groupe III ont trois électrons de valence avec la configuration électronique  $s^2 p^1$  des couches externes, par contre les atomes du groupe V contiennent cinq électrons de valence dont la configuration électronique est  $s^2 p^3$  .

Les atomes des deux groupes III et V en communs, ont donc une moyenne de quatre électrons de valence par atome disponibles pour établir des liaisons. On peut constater par la suite que la liaison covalente est formée entre les orbitales hybrides tétraédriques  $sp^3$  , au titre d'exemple dans le cas de GaAs, la liaison covalente se produite suivant cette équation [9]:



### I.2.3 Première zone de Brillouin

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui le système de coordonnées (énergie – vecteur d’onde) dans le quel on représente les variations de fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l’énergie des états électroniques en fonction du vecteur d’onde  $k$  caractérisant la propagation de l’onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique). Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représenté sur la figure 2. Elle présente un centre de symétrie  $\Gamma$  à l’origine ( $\vec{k}=0$ ) et un certain nombre axes de symétrie : il existe trois axes équivalents  $\langle 100 \rangle$  coupant le bord de la zone de Brillouin aux points X, et quatre axes équivalents  $\langle 111 \rangle$ , avec les points qui sont correspondants L. Les calculs de la structure de bande des matériaux considérés sont effectués dans la maille primitive de la première zone de Brillouin du réseau réciproque selon les directions de hautes symétries (voir figure 2) [12].

La première zone de Brillouin de la structure zinc blende contienne cinq (5) points de haute symétrie qui sont détaillés ci-dessous :

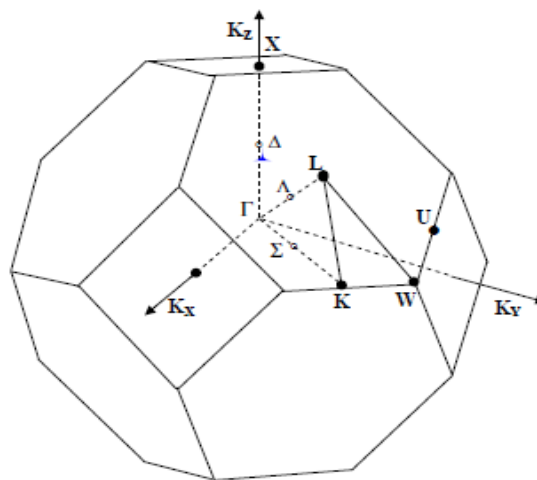


Figure 2. Première zone de Brillouin d’un réseau cubique à faces centrées.

#### I.2.3.1 Les points de haute symétrie

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, on a 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 :

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

Z : Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de

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

### I.2.3.2 Les lignes de haute symétrie

Plus les points de haute symétrie la première zone de Brillouin possède ainsi trois (3) lignes de haute symétrie sont :

$\Delta$  : Cette ligne représente la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.

$\Sigma$  : C'est un point appartenant au plan de symétrie  $k_x = k_y$  ou  $k_y = k_z$  ou bien  $k_z = k_x$

$\Lambda$  : Cette ligne est la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre de la zone  $\Gamma$  au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

Les énergies des points et des lignes de hautes symétries de GaAs sont mesurés à l'aide de large variété techniques optiques ; la photoluminescence (pour le gap  $E_0$ ), l'absorption et la réflectivité, et d'autres techniques de modulation qui sont remportés par les auteurs Brozel, et Stillman [13].

### I-3. Les composés semi-conducteurs binaires,

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée Les composés contenant du bore, de l'aluminium ou de l'azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [3], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique ou une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [4]. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thulium ou le bismuth donnent des composés à base de Gallium (GaAs, GaSb) ou d'indium (InP, InAs, InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau I-2 résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.



### I.3.1 Paramètre de maille

Le paramètre de maille 'a' dans un cristal, il est équivalent à la distance qui sépare deux atomes voisins. Lorsqu'un atome étranger est introduit dans un réseau cristallin, il provoque en général une variation du paramètre cristallin qui se traduit par une dilatation ou une contraction du réseau, fonction de la taille des atomes.

L'un des défis major dans le choix des matériaux pour la fabrication des hétéros structures avait toujours l'illumination des dislocations dues aux contraintes formées par le désaccord de maille entre les couches épitaxiales.

Composé III-V	Eg(ev)	$m^*/m^u$	$\mu(\frac{cm^2}{VS})$	a(A <sup>0</sup> )
BN	7.5	-	-	3.6150
AlP	2.45	-	-	5.4510
AlAs	2.16	-	-	5.66605
AlSb	1.58	0.12	200	
BP	2.0	-		4.5380
GaN	3.36	0.19	380	a=3.180 b=5.185
GaP	2.26	0.82	110	5.4512
GaAs	1.42	0.067	8500	5.6533
GaSp	0.72	0.042	5000	6.0959
InP	1.35	0.077	4600	5.8686
InAs	0.36	0.023	33000	6.0584
InSp	0.17	0.0145	80000	6.4797

Tableau 2 Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K [3,5].

### I.3.2 Structure de bandes du GaAs

Le composé binaire ( III – V) GaAs est un matériau semi-conducteur le plus largement étudié dans la littérature. Ce paragraphe fournit les principales caractéristiques de sa structure de bande. L'arsenic de gallium cristallise dans une structure zinc blende, avec une bande interdite à gap direct 1.42 eV. La figure 3 a) montre que le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin au point  $\Gamma$  ( $\vec{k} = \vec{0}$ ). Le minimum de la bande de conduction est dégénéré deux fois au point de symétrie  $\Gamma_6$ , il est séparé par l'énergie  $E_0$  du maximum de la bande de valence, ce dernier est quatre fois dégénéré selon le point de symétrie  $\Gamma_8$ . D'après la figure 3 b), et au voisinage du centre de la zone, la bande de valence la plus élevée est constituée de deux bandes qui se convergent au point  $\Gamma_8$ , la bande supérieure (grande masse effective) correspond aux trous lourds (HH), et la bande inférieure (faible masse effective) correspond aux trous légers (LH). La bande de valence inférieure correspond à l'éclatement Spin-Off [13 - 14, 16 - 21]. Malgré la complexité de la structure en haut, la bande de conduction représente trois minima, avec un minimum absolu au point  $\Gamma$ , et deux autres minima situés aux points X et L.

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par la suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques. Le gap augmente quand on passe de l'élément IV aux composés III-V et II-VI sur une même ligne du tableau périodique et diminue quand on descend le tableau [14].

L'une des caractéristiques importantes qui est attribuée au GaAs est sa mobilité élevée  $\mu$  d'électrons provoquée à la suite de sa structure de bande d'énergie comme le montre la figure ci-dessous. Nous pouvons voir que les quelques vallées de la structure de bande sont étroites et certains d'autres eux sont fortement incurvés.

Ces courbes rétrécies correspondent aux électrons à faible masse effective, alors que les vallées qui sont larges sont caractérisées par des masses effectives plus grandes. Cependant, la mobilité,  $\mu$ , dépend en général de la concentration de l'impureté, N, la Température, (T) et il est également inversement proportionnelle à la masse effective d'électrons, m.

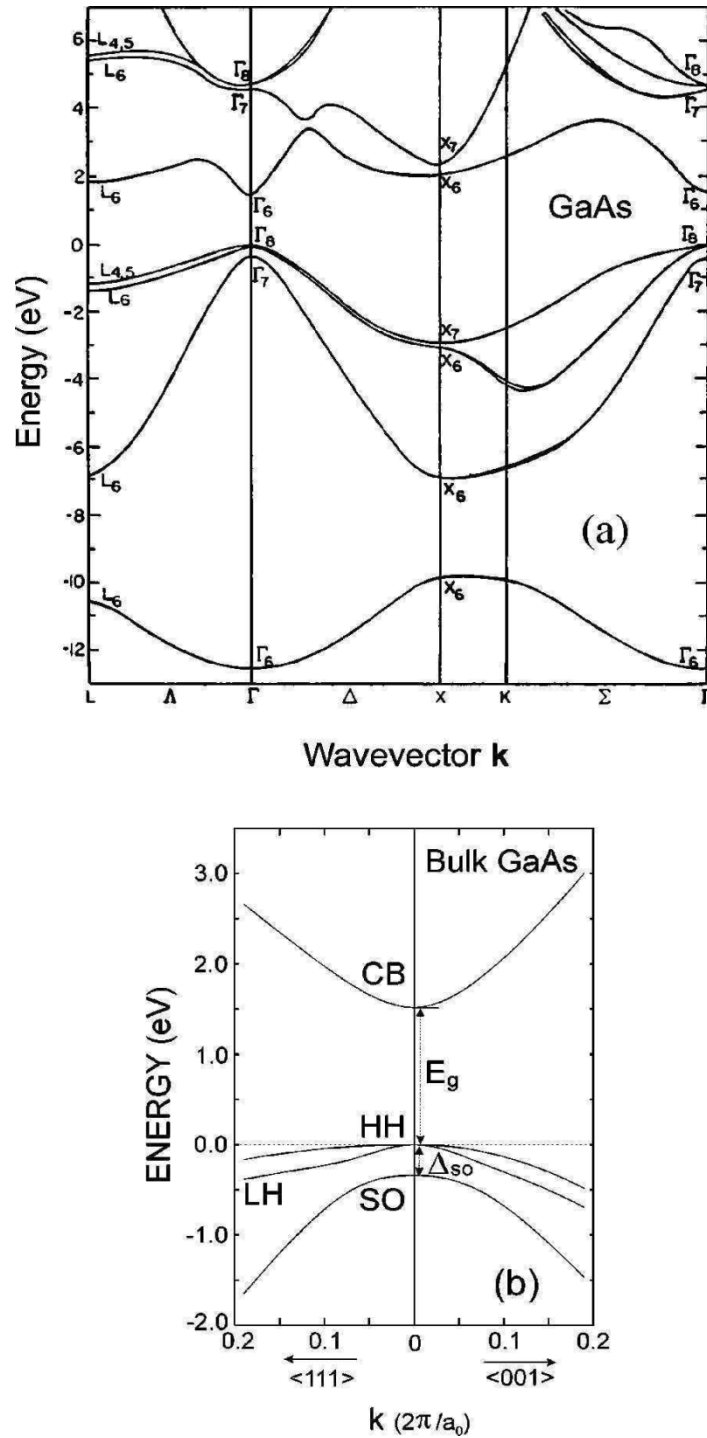


Figure 3 Diagramme de la structure de bandes à proximité de l'énergie de gap de GaAs .

(a) dans la première zone de Brillouin,

(b) : dans l'approximation parabolique au centre de la zone d'après(8)

### I.3.3 Structure de bande du GaP :

Le binaire GaP dopé nitrogène a été long temps utilisé comme étant un matériau actif pour les diodes électroluminescentes (LED's) qui fonctionnent dans le domaine visible de longueur d'ondes [8]. GaP est un semi-conducteur à gap indirect (avec trois minimums de la bande de conduction aux points ( X – L –  $\Gamma$  ), le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  tandis que le minimum de la bande de conduction situe au point X [24].

Expérimentalement, l'énergie de dispersion  $E(k)$  de la bande de valence du GaP suivant les points de symétrie ( $\Gamma - K - X$ ), ( $\Gamma - X$ ) et ( $\Gamma - L$ ) à été déterminé par le processus de la photoémission [22], le résultat obtenu confirme la fiabilité de la méthode du calcul [17, 23]. Tableau (I. 2) montre la structure cristalline, le paramètre de maille et les énergies de transition de quelques composés binaires avérés importants dans le cadre de ce mémoire. En pratique ce sont les composés III – V qui sont choisis en raison de leur facilité de fabrication. Le problème est que les seuls composés III – V à avoir un gap dans le visible est le GaP qui a un gap indirect. Le GaAs et GaN ont un gap direct mais ils émettent dans le proche infrarouge. L'idée est alors de fabriquer des alliages ternaires [25]. Les alliages ternaires comme GaAsN et GaPN peuvent émettent de la lumière dans toute la gamme du spectre visible.

#### **Exemple:**

GaP : 2.26 eV  $\rightarrow \lambda = 0.549 \mu\text{m}$  visible mais gap indirect

GaAs : 1.43 eV  $\rightarrow \lambda = 0.867 \mu\text{m}$  IR proche mais gap direct

Composés Binaires	Système et Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)	Energie de gap (eV) $E_{\Gamma-\Gamma}$	Energie de gap (eV) $E_{\Gamma-X}$	Energie de gap (eV) $E_{\Gamma-L}$
GaAs	III – V ZB	5.6533	1.43	1.91	1.72
GaP	III – V ZB	5.4508	2.76	2.26	2.63

Tableau 3 Paramètres des composés binaires à la température ambiante d'après [26].

### I-7. Les avantages des semi-conducteurs III-V:

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Leur résistance aux radiations.
- Leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [14]. La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [15].

### I-8 Applications :

Ces propriétés singulières font en sorte que ces matériaux sont destinés à des applications technologiques variées telles que des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques.[16,17] Plus précisément, les dispositifs où ces alliages s'avèrent prometteurs sont les transistors bipolaires à hétérojonctions (HBT),[18] les photodiodes à avalanche (APD),[19] les lasers à émission de surface à cavité verticale (VCSEL), les photo détecteurs à cavités résonantes (RCE) et les diodes électroluminescentes (LED).

### I-9 Notion de bandes d'énergie :

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets.

Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble

d'états infiniment proches: une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal.

Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites.

Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur  $E_g$  (figure 4).

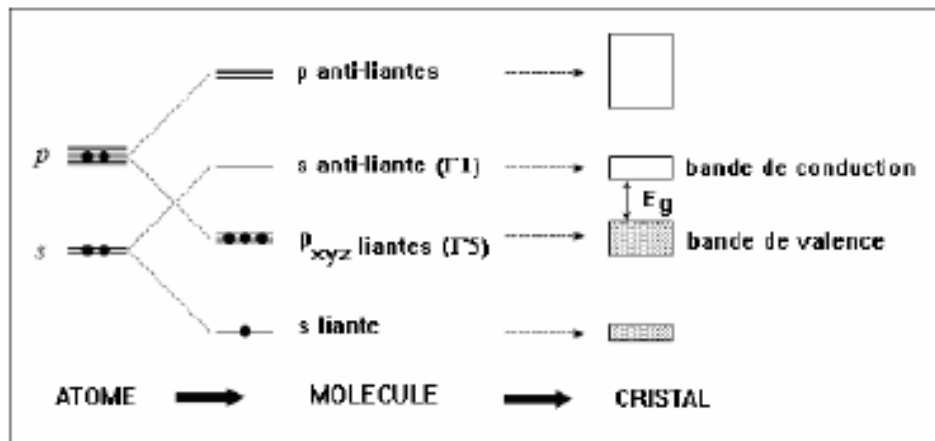


Figure 4 les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs.

### I.9.1 Structure de bande

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de la zone de Brillouin [7]. Les semi-conducteurs ont une bande de conduction (BC) et une bande de valence (BV). Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales  $p_{X,Y,Z}$  liantes (de symétrie  $\Gamma_5$ ), et du premier niveau vide : orbitale  $s$  anti liante (de symétrie  $\Gamma_1$  plus élevée avec toutes celles du groupe  $T_d$ ). Entre ces deux niveaux se trouve un trou en énergie (gap).

Du couplage, maintenant, entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie largissant les précédents niveaux : les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti liantes celle de conduction avec, le séparant, la bande d'énergie interdite (band gap) cf. Figure 5. La prise en compte du spin amène à considérer le groupe (double  $T_d$ ) [8], ce qui transforme la symétrie  $\Gamma_1$  de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en  $\Gamma_6$ , deux fois dégénérée, et celle  $\Gamma_5$  de la bande de valence en  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$ , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Du fait enfin du couplage spin-orbite, les deux bandes  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  sont séparées de

l'énergie ( Figure 5). Quant à la bande de valence  $\Gamma_8$ , elle se compose en réalité de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La courbure de ces bandes étant négative, on introduit le concept de trou (hole) : quasi-particule de charge positive correspondant à une lacune électronique se déplaçant dans la bande de valence peuplée par quelques  $10^{23}$  d'électrons ; l'électron lacunaire étant dans la bande de conduction.

La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light-holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes) cf. Figure 6. Le gap est direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde, au centre de la zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium.

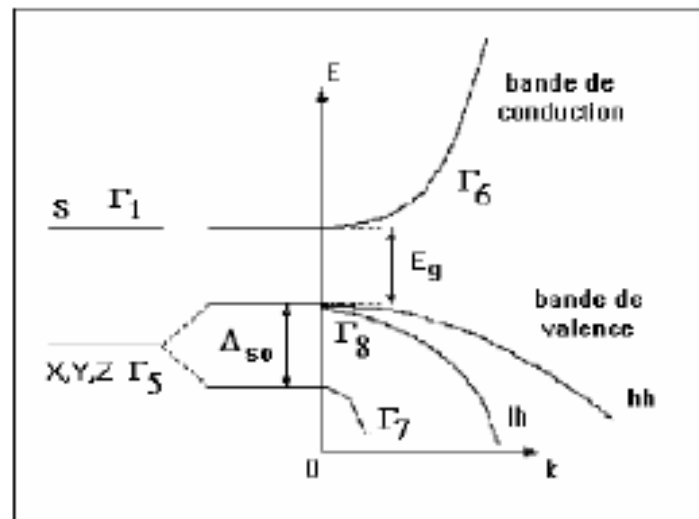


Figure 5 Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.

Les semi-conducteurs à l'état massif sont des matériaux à structure cristalline. L'interaction des électrons de valence est à l'origine de la formation des liaisons dites de covalence. Celles-ci assurent la cohésion des atomes dans le cristal et les états énergétiques se présentent en bandes d'énergie (Figure 6). Dans cette situation, les états de conduction et de valence sont séparés par une bande interdite dite (gap) de largeur  $E_g$  ( $E_g = E_c - E_v$ ), où les états ne sont pas permis. La structure en bandes des semi-conducteurs est comparée à celles des isolants et métaux, à l'aide des diagrammes d'énergie sur la Figure 6.

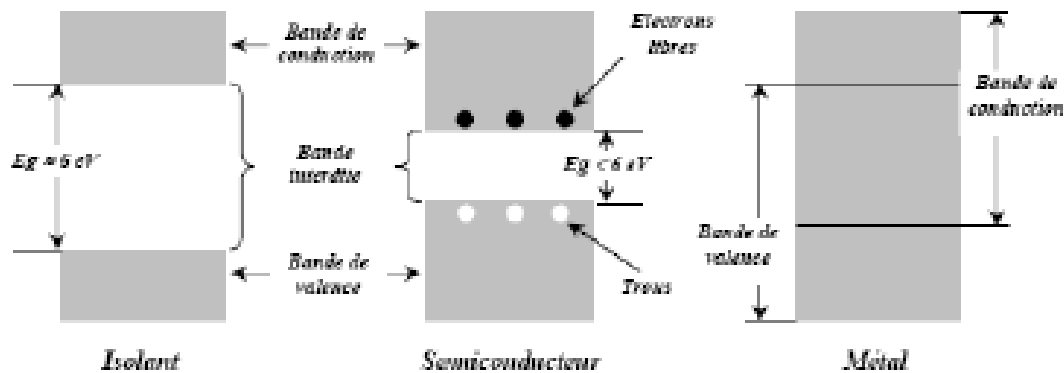


Figure 6 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux.

Il est bien connu depuis les années 80 [9] que les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs, notamment les propriétés optiques, changent considérablement par rapport à l'état massif quand les états énergétiques concernent de très petites particules.

### I.9.2. Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie  $E$  et un vecteur d'onde. Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de  $k$  : on dit que le

Semi-conducteur est à gap direct.

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de  $k$  différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect.

Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.



### I.9.3. Transitions inter bandes :

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives.

Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [10] :

#### a)-les transitions directes ou verticales.

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de  $\vec{K}$  le maximum de la bande de valence (figure 7 a), la transition optique a lieu sans changement significatif de  $\vec{K}$ , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde.

Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

#### b)-les transitions indirectes.

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable.

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde  $\vec{K}$  et de fréquence  $\Omega$  est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à  $E_g$  (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

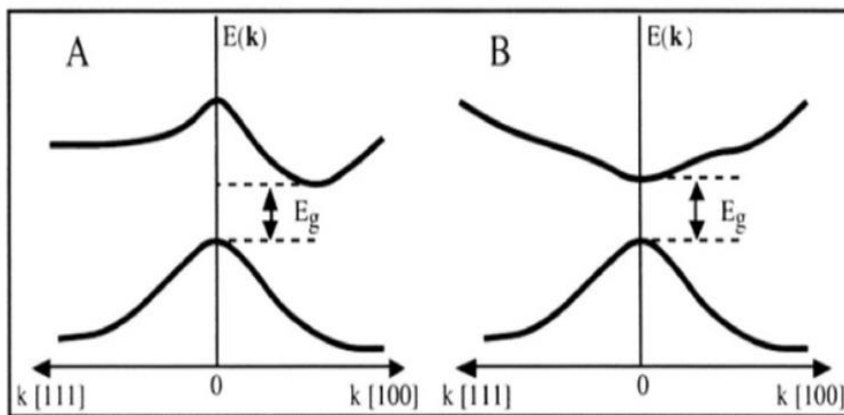
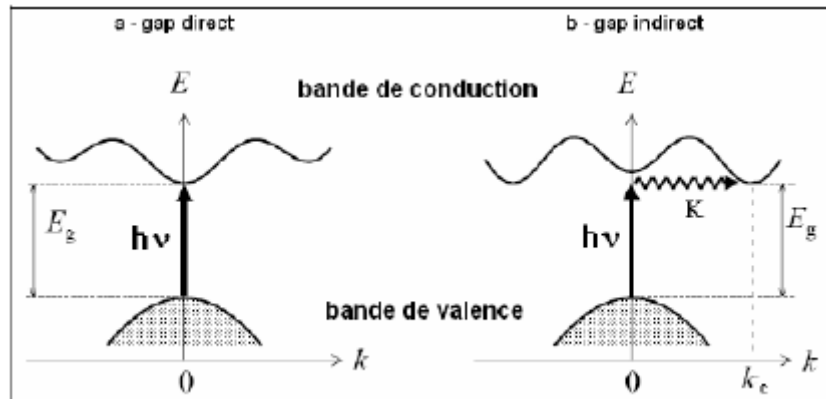


Figure 7 Transitions inter bandes a) directe b) indirecte

Semi-conducteur	Type d'énergie de gap
BP	Indirect
AIP	Indirect
GaP	Indirect
InP	Direct
GaN	Direct
GaAS	Direct

Tableau 4 Type d'énergie de gap des semi-conducteurs III-V

### I.10. Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux noeuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin.

#### I.10.1. Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états

Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes [11] :

$$k = N\pi/R \text{ avec } N = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{I.1})$$

Où  $R$  est le rayon des cristallites supposées sphériques et le spectre d'énergie cinétique est discret [12].

La figure 8 présente un aperçu de l'effet de la réduction de dimensionnalité sur la densité d'états électroniques et la relation de dispersion pour un semi-conducteur.

Dans un puits quantique (structure 2D), les porteurs de charges voient leur déplacement discrétisé suivant l'axe de croissance (noté  $z$ ) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan  $(x, y)$ .

Dans un fil quantique (1D), les porteurs de charge restent libres dans la direction  $x$  et il y a toujours un continuum d'états accessibles. La densité d'états électroniques présente des singularités. Dans les nano-cristaux (0D), les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome.

Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques et électroniques spécifiques des nanostructures semi-conductrices. Les propriétés électroniques et optiques de la matière vont être complètement modifiées si on quantifie le mouvement des électrons et des

trous d'un cristal en restreignant leur déplacement sur une distance proche à la longueur d'onde de De-Broglie, définie par:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{E2m_{eff}}} \quad (I.2)$$

où h est la constante de Planck et E l'énergie du porteur de charge de masse effective meff. Pour que les effets quantiques ne soient pas masqués par l'énergie thermique, il faut que l'énergie E soit supérieure à KBT [13].

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent du spectre d'énergie des paires électrons-trous confinés. Il est donc essentiel de comprendre le phénomène de la variation des propriétés électroniques en fonction de la taille des nano-cristaux pour pouvoir envisager la fabrication de systèmes nouveaux aux propriétés optiques intéressantes.

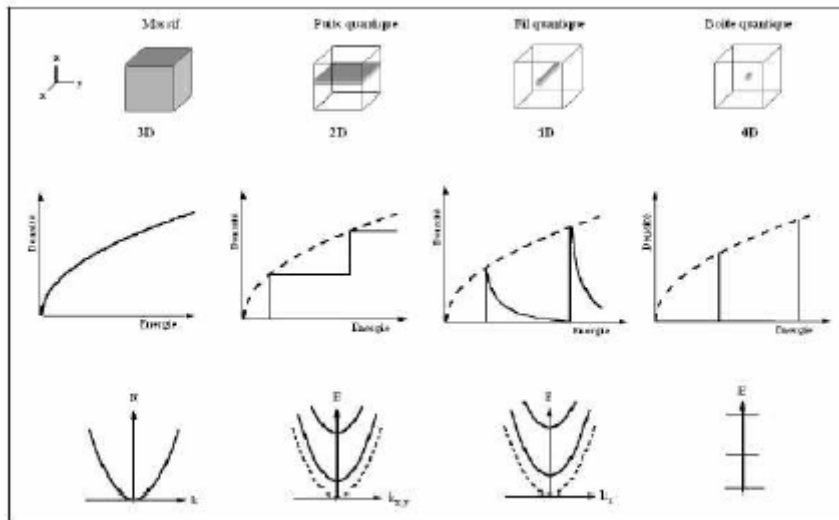


Figure 8 Evolution de la densité d'états électroniques et de la relation de dispersion

### I.11. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques.

### I.11.1. Absorption optique

On appelle absorption de la lumière, le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans la substance, qui se produit par suite de la transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne de la substance ou en énergie d'émission secondaire ayant autre composition spectrale et autres directions de propagation.

L'absorption de la lumière dans la substance est décrite par la loi de Lambert-Bouguer :

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (I.3)$$

où  $I_0$  et  $I$  sont les intensités de l'onde lumineuse monochromatique plane à l'entrée d'une couche d'absorbant d'épaisseur  $d$  et à la sortie de celle-ci,  $\mu$  le facteur linéaire d'absorption de la lumière par la substance.

La valeur de  $\mu$  dépend de la fréquence de la lumière, de la nature chimique et de l'état de la substance.

Les principaux types d'absorption que l'on rencontre dans l'étude des semi-conducteurs sont [14] :

-L'absorption intrinsèque (ou fondamentale) de la lumière provoque la transition d'un électron de l'état lié à l'état libre, donc à une transition de la bande de valence à la bande de conduction. Elle n'est possible que lorsque l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de la bande interdite et peut avoir lieu aussi bien dans la région infrarouge du spectre que dans la région des radiations visibles selon la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

-L'absorption extrinsèque est due à l'ionisation des atomes d'impuretés, donc à une transition d'électrons des atomes d'impuretés (donneurs) dans la bande de conduction ou de la bande de valence sur les niveaux d'impuretés (accepteurs).

-L'absorption excitonique qui donne lieu à la formation de paires électron-trou en interaction électrostatique, interaction qui se traduit par la présence dans la bande interdite d'états énergétiques discrets (états excitoniques).

-L'absorption intra-bande s'observe dans les semi-conducteurs se caractérisant par une structure de bandes complexe (cas des semi-conducteurs II-VI).

-L'absorption par le réseau dans laquelle l'onde lumineuse entre en interaction avec les vibrations thermiques du réseau, ce qui fait varier le nombre de photons optiques.

Le confinement conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue, qui permet quelques fois d'observer un changement de couleur des cristallites [15].

Une transition excitonique est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [16].

Une zone de résonance apparaît comme un épaulement dans le cas de large distribution de taille (superposition des pics correspondant aux différentes tailles).

### Référence du chapitre 1

- [1] N.BAGHDADLI, Thèse de Magister “ ETUDE DES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS III-V A BASE DE GALIUM “. Universite Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen, (2010).
- [2] K.BENATMANE, Thèse de Magister “ Etude de lasers à base de semi-conducteur III-V” Université El-Hadj Lakhder – Batna.(2011)
- [3] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [4] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).
- [5] Henry Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques , Masson, 1987.
- [6] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [7] Peter Y.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [8] C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [9] J.S.Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J. Appl. phys.53(10) .October (1982).
- [10] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des Semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995)
- [11] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [12] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976)S
- [13] S. Laval Physique des Semi-conducteurs III-V Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS (URA 022) ? Bat, 220. Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France.

[14] J.Zimmermann, thèse de doctorat d'état " Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de

transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire.

Application à la simulation de composants submicroniques", université de l'île 1, (1980)

[15] : W.T.Anderson " simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms", Naval research

Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)

[16]. J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, Semicond. Sci. and Technol. 17, 769 (2002).



# **Théorie des alliages**

## **Semi-conducteurs**

### **Théorie des alliages semi-conducteurs :**

#### **II.1. Introduction:**

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment la céramique et les polymères.

Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

La compréhension de la physique de ces matériaux étonnants est un grand enjeu pour les physiciens. Actuellement, des recherches sont menées sur des alliages ternaires, et quaternaires qui semblent offrir encore de nouvelles propriétés.

Parmi ces alliages semi-conducteurs qui font l'objet d'étude, les alliages semi-conducteurs III-V, car la plupart des composants de l'optoélectronique sont fabriqués à partir d'hétérostructures d'alliages III-V binaires, ternaires ou quaternaires.

Dans notre cas l'alliage ternaire GaAsN, GaPN ou BSbN l'idée est de réaliser un composé dans lequel deux éléments de même valence se trouvent ensemble, en une proportion donnée  $x$ , liés à l'élément de la valence complémentaire. Dans l'exemple ci-dessus les éléments (As et N) ou (P et N) de valence V sont mélangés et combinés au Gallium de valence III pour donner un nouveau matériau semi-conducteur. Le pas du réseau du semi-conducteur résultant de cet alliage se voit modifié linéairement en fonction de la proportion de l'alliage, comme indiqué par la formule ci-dessous. Il importe néanmoins que les constantes de réseau des deux composés purs correspondants (de proportions 0 et 1) soient suffisamment proches pour éviter des problèmes de dislocations (cf. pureté cristalline). De même l'énergie du gap de l'alliage est une fonction linéaire de la proportion  $x$  des éléments.

### II.2. Classification des alliages semi-conducteurs:

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [1]:

Alliage binaire de la forme  $A^N B^{8-N}$ .

Exemple:  $N=I$   $A^I B^{VII}$  : AgCl, CuBr, KBr, LiF, ...

$N=II$   $A^{II} B^{VI}$  : CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe, ..

$N=III$   $A^{III} B^V$  : les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrures des éléments Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, GaP, BSb, InSb, BN, AlAs, InP, .....

$N=IV$   $A^{IV} B^{IV}$  : SiC, SiGe, .....

- Alliage binaire de la forme  $A^N B^{10-N}$ :

$N=IV$   $A^{IV} B^{VI}$  : PbS, PbSe, PbTe, .....

- Alliage binaire de la forme  $A^N B^{7-N}$  :

$N=I$   $A^I B^{VI}$  : CuS, CuO, Cu<sub>2</sub>O, .....

L'association des éléments binaires  $A^N B^{8-N}$  et  $A^N C^{8-N}$  forme un alliage dit ternaire, soit :

- un alliage ternaire anionique :  $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$ .
- un alliage ternaire cationique :  $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$ .

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x.

Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y.

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [2] [3] :

-Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme  $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

-Les solutions triangulaires, dans cette classe deux cas se présentent :

. Des solutions purement anioniques  $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$

. Des solutions purement cationiques  $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^N D^{8-N}$

Les critères concernant l'accord des paramètres de maille ainsi que l'identité des structures cristallines des éléments binaires parents restent toujours valables dans le cas des alliages quaternaires.

### **II.3. L'intérêt des alliages semi-conducteurs :**

Les alliages ont fait l'objet de très nombreuses études pendant plusieurs années. Faisant appel à toutes les méthodes de croissance cristalline : épitaxie à partir des phases vapeur ou liquide, etc...

les résultats furent longtemps limité aux déterminations de structures de bande et de paramètres de réseaux en fonction de la composition. L'apparition des fibres optiques à très faible absorption fût alors à l'origine d'un développement important d'études sur les composés ternaires puis quaternaires de la famille III-V, visant à obtenir des dispositifs optoélectronique adaptés aux propriétés de ces fibres optiques. La longueur d'onde émise d'un semi-conducteur dépend de la largeur de bande interdite du semi-conducteur. Or dans le cas d'un alliage, celle ci varie de façon continue en fonction de la composition. On peut donc choisir la longueur d'onde à émettre lors de sa fabrication.

Depuis que les semi-conducteurs à bande interdite directe sont exploités pour réaliser des composants optoélectroniques, notamment des émetteurs (diodes électroluminescentes, lasers,...) ou des photo détecteurs, les besoins en matériaux ouvrant des gammes de longueur d'onde de plus en plus diverses n'ont fait qu'augmenter. Cela a dynamisé la recherche de nouveaux systèmes de matériaux pour couvrir les gammes de longueur d'onde recherchées

Les matériaux semi-conducteurs III-V possèdent une énergie de bande interdite directe, c'est à dire, telle que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même abscisse ( $k$ ) dans la structure de bande. Ils sont donc particulièrement bien adaptés pour l'émission ou l'absorption de photons.

Plus récemment, des études avancées sur une nouvelle classe des alliages binaires, ternaires et quaternaires III-V à base de nitrure ont été élaborées vues leurs propriétés structurales et électroniques importantes en vue de fabrication des composants électroniques et électro-optiques [4].

### **II.4. Préparation des alliages :**

Il existe plusieurs techniques de croissance épitaxiales pour la réalisation des alliages :

L'épitanie en phase liquide (LPE) [3,4]

L'épitanie par jet moléculaire (MBE) [5]

L'épitanie en phase vapeur (VPE) [6]

La déposition chimique de la vapeur métallo organique à faible pression (LP-MOCVD).

La déposition chimique de la vapeur métallo organique (MOCVD) .

Rappelons que l'épitanie par jet moléculaire (MBE) et considéré comme étant l'une des méthodes les plus sophistiquée du point de vus appareils et contrôle de la croissance des structures complexes.

Les méthodes de croissance par jet moléculaire et par épitanie à partir d'organométalliques permettant d'obtenir des couches d'épaisseur plus fines qu'en épitanie en phase liquide, sont sur tout développées pour des dispositifs plus complexe, tels que les super réseaux et les puits quantiques. Il faut qu'il y a un bon accord de maille entre l'alliage et le substrat choisi, lorsque cette condition n'est pas respectée, les défauts structuraux apparaissent tel que les dislocations ou bien les joints de grains. Les défauts touchent directement la qualité des dispositifs semi-conducteurs conçus à partir de ces alliages.

#### **II.4. 1.Epitanie en phase liquide (Liquid Phase Epitaxy, LPE) : [5]**

L'épitanie en phase liquide est utilisée pour les dispositifs ne demandant pas trop de précision. Il s'agit de faire cristalliser successivement des composés semi-conducteurs fondus dans des creusets séparés. Les différentes couches sont déposées par simple déplacement des creusets sur la surface du cristal. Cette technique à l'avantage d'être très simple et donc d'être peu coûteuse. La fabrication à grande échelle de diodes laser en GaAs est un exemple typique d'application de cette technique.

#### **II.4.2.Epitanie par faisceaux ou jet moléculaires (molecular beam epitaxy , MBE) [6] :**

Pour les structures complexes de petites tailles la technique d'épitanie par faisceaux moléculaires (molecular beam epitaxy) est utilisée. Elle consiste simplement à bombarder un substrat avec les atomes du composé S-C voulu. A l'aide d'un contrôle de la croissance en temps réel on peut faire croître des cristaux S-C avec une précision d'une couche atomique.

Pour de telles précisions, le contrôle de la croissance se fait par l'intermédiaire des variations de réflexion d'un faisceau d'électrons rapides. Il s'agit d'un four dans lequel est chauffé l'élément jusqu'à évaporation. Les atomes sont alors éjectés à grande vitesse par un orifice de petit diamètre, ceci en raison du vide poussé se trouvant dans l'enceinte de croissance. Cette méthode permet une croissance de haute qualité en laboratoire.

### **II.4.3.Épitaxie en phase vapeur (Chemical vapor deposition) [7] :**

Pour fabriquer des semi-conducteurs structurés de petites tailles on peut utiliser la technique de déposition appelée épitaxie en phase vapeur. Une vapeur du composé semi-conducteur est créée dans un vide poussé et les atomes viennent se déposer sur un substrat servant de germe à la croissance cristalline. Suivant que le semi-conducteur déposé est le même que celui du substrat ou non on parle d'homo épitaxie ou hétéro épitaxie. Cette méthode s'adapte pour la croissance de structures de petite taille.

### **II.4.4.La déposition chimique de la vapeur métallo organique (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition , MOCVD) [8] [9] :**

Pour les composés semi-conducteurs III-V on utilise des vapeurs organiques (ou, plus précisément métallo-organiques). On parle alors de « Metal-organic chemical vapor deposition » ou MOCVD (c'est une technique très répandue).

## **II.5.Modélisation des alliages semi-conducteurs : [3]**

### **II.5.1. Modélisation des alliages ternaires $A_xB_{1-x}C$ :**

Les propriétés physiques de l'alliage ternaire  $A_xB_{1-x}C$  peuvent être représentées par l'interpolation analytique simple des propriétés de ses constituants AC et BC.

Ces propriétés sont notées par  $F$  ( $A_xB_{1-x}C$ ), et peuvent être exprimés d'une façon linéaire en fonction de la concentration  $x$ , et comme une moyenne de propriétés de  $F_{AC}$  et  $F_{BC}$  tel que :

$$\bar{F}(x) = xF_{AC} + (1 - x)F_{BC} \quad (\text{II-1})$$

$$F(x) = \bar{F}(x) + k \cdot x(1 - x) \quad (\text{II-2})$$

Où :

$F$  : étant une propriété physique quelconque.

$x$  : fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

$K$  : est le paramètre de courbure (bowing).

### **II.5.2. Propriétés électroniques :**

#### **II.5.2.1 Constante du réseau de l'alliage ternaire [11]:**

Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [12]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage.

Notons  $a(x)$  : La constante du réseau de l'alliage et  $a_{AC}$ ,  $a_{BC}$  les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (\text{II-3})$$

$a(x)$  : est la constante de réseau de l'alliage ternaire.

$a_{AC}$  : est la constante de réseau du composé AC.

$a_{BC}$  : est la constante de réseau du composé BC.

#### **II.5.2.2. le gap énergétique de l'alliage ternaire :**

Les semi-conducteurs sont caractérisés par un écart en énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence appelée bande interdite ou gap. Plus cet écart est important, plus le matériau est isolant. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'apport énergétique nécessaire à la transition est le plus souvent fourni par un photon ou par une excitation électrique. Inversement, ce gap équivaut à l'énergie du photon émis par le système lors de la recombinaison d'un électron et d'un trou. C'est sur ces transitions que sont basés les systèmes d'émission ou de détection de photons (diodes, laser ou photo détecteurs).

Les composés III-V possèdent en général un gap dit direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point  $k$  de la zone de Brillouin, en fait, au point  $\Gamma$  (figure 9).

Un gap direct favorise les phénomènes de recombinaisons des porteurs par émission de photons et donc est à la base de l'intérêt de ces matériaux pour l'optoélectronique. La

## Théorie des alliages semi-conducteurs

largeur de cette bande interdite directe (et donc la longueur d'onde des photons associés) varie en fonction de la composition des alliages mais aussi de la température.

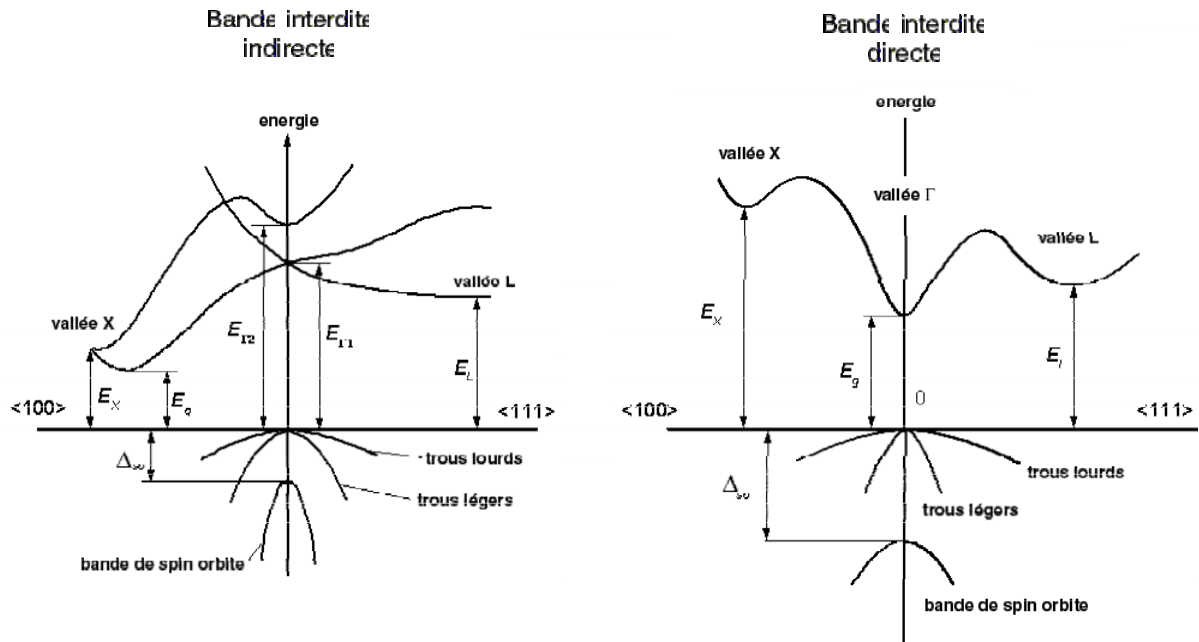


Figure 1 Diagramme de bande d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte (type Si) et directe (InAs). [26]

Il existe une grande quantité de données expérimentales sur la structure de bande des alliages semi-conducteurs, mais pratiquement il n'y a que deux approches théoriques expliquant ces données.

Le modèle diélectrique a été utilisé par Van-Vechten et Bergstresser (1970) [13] pour prédire la dépendance de la bande interdite dans les alliages, tandis que Jones et Lettington (1969) [14], et Richardson (1971,1972) [15][16] ont développé un modèle de calcul des structures de bandes pour les alliages en utilisant la méthode du pseudo potentiel.

Dans les alliages ternaires contrairement à la tendance de la constante de réseau  $a(x)$  qui est une moyenne pondérée.

Les gaps d'énergie deviennent considérablement de la moyenne des gaps d'énergie de ses constituants.

$$\bar{E}_g(x) = x E_{AC} + (1 - x)E_{BC} \quad (\text{II-4})$$



En effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie  $E_g(x)$  peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante:

$$E_g(x) = \bar{E}_g(x) + b \cdot x(1 - x) \quad (\text{II-5})$$

Avec  $E_{AC}$  : est le gap du composé AC

$E_{BC}$  : est le gap du composé BC

$b$  : le paramètre de courbure optique des gaps d'énergie est généralement positif [17][16] sauf quelques exceptions pour quelques alliage où on le trouve négatif [23][24].

### II.5.3. Modélisation des alliages quaternaires :

#### II.5.3.1. cas d'un alliage quaternaire de la forme quadratique $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$ :

Le système d'alliage quadratique de la forme  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$  est composé de quatre binaires AB, AD, BC et BD.

Si on utilise un schéma d'interpolation linéaire, le paramètre (Q) du quaternaire peut être obtenu à partir des paramètres des binaires (valeurs B) par :

$$Q(x, y) = (1 - x) \cdot y B_{AC} + (1 - x)(1 - y) \cdot B_{AD} + x \cdot y \cdot B_{BC} + x(1 - y) \cdot B_{BD} \quad (\text{II-6})$$

Et si les valeurs relatives aux ternaires (valeurs T) sont disponibles, on écrit alors :

$$Q(x, y) = \frac{x \cdot (1-x) [(1-y) \cdot T_{ABD} + y T_{ABC}] + y \cdot (1-y) [(1-x) \cdot T_{ACD} + x \cdot T_{BCD}]}{x \cdot (1-x) + y \cdot (1-y)} \quad (\text{II-7})$$

#### II.5.3.2. constante de réseau de l'alliage quaternaire $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$ :

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard [12], et elle est exprimée pour un alliage quaternaire du type  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$  par :

$$a(x, y) = x \cdot (1 - y) \cdot a_{AD} + (1 - x) \cdot y \cdot a_{BC} + x \cdot y \cdot a_{AC} + (1 - x)(1 - y) a_{BD} \quad (\text{II-8})$$

ou  $a_{AD}$ ,  $a_{BC}$ ,  $a_{AC}$  et  $a_{BD}$  sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage

**II.5.3.2. constante de réseau de l'alliage quaternaire  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$ :**

La constante du réseau de l'alliage quaternaire est estimée à partir de la loi de Vegard [12], c'est à dire que pour un alliage quaternaire du type  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  elle est exprimée par :

$$a_{ABCD}(x, y) = x \cdot y \cdot a_{AC} + y(1 - x)a_{BC} + x(1 - y)a_{AD} + (1 - x)(1 - y)a_{BD} \quad (\text{II-9})$$

ou  $a_{AD}$ ,  $a_{BC}$ ,  $a_{AC}$  et  $a_{BD}$  sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

**II.5.3.3. gap d'énergie des alliages quaternaires quadratiques  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$  :**

Comme dans le cas des alliages ternaires, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie de ces constituants [18][20][21]

Akio Sasaki et ses collaborateurs [22] ont proposé un modèle pour calculer les gaps d'énergie pour les quaternaires en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley [19] appliquée aux ternaires.

$$E_{ABCD} = E_{ABD} \cdot y + E_{ABC} \cdot (1 - y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{E_{ABD} + E_{ABC}/2}} \cdot y(1 - y) \quad (\text{II-10})$$

10)

Avec

$$E_{ABC} = E_{BC} \cdot x + E_{AC} \cdot (1 - x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{BC} + E_{AC})/2}} \cdot x(1 - x) \quad (\text{II-11})$$

$$E_{ABD} = E_{BD} \cdot x + E_{AD} \cdot (1 - x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{BD} + E_{AD})/2}} \cdot x(1 - x) \quad (\text{II-12})$$

et

$$\alpha_{ABCD} = x \cdot \alpha_{BCD} + \alpha_{ABD}(1 - x) \quad (\text{II-13})$$

Dans ces formules les  $E_{ijk}$  correspondent à l'énergie de la bande interdite et les  $\alpha_{ijk}$  sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie. Les indices AB, ABC, ET ABCD représentent respectivement les composées binaires, les alliages ternaires et les alliages quaternaires.

Comme dans le cas des alliages ternaires, plusieurs mesures de l'énergie  $E_g(x, y)$  peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante :

$$E_g(x, y) = \bar{E}_g(x, y) - b \cdot f(x, y) \quad (\text{II-14})$$

Ou  $\bar{E}_g(x, y)$  est le gap moyen des corps binaires constituant l'alliage

$b$  : le paramètre de courbure optique

$f(x, y)$  : est la fonction quadratique des compositions  $x$  et  $y$ .

#### **II.5.4.cas des alliages quaternaires de la forme triangulaire $A_xB_{1-x}C_{1-x-y}D$ et $AB_xC_yD_{1-x-y}$ :**

##### **II.5.4.1. Modélisation des alliages quaternaires triangulaires : [25]**

Le système d'alliage triangulaire de la forme cationique  $A_xB_{1-x}C_{1-x-y}D$  et de la forme anionique  $AB_xC_yD_{1-x-y}$  est composé de trois binaires  $AD$ ,  $BD$  et  $CD$  pour le premier et  $AB$ ,  $AC$  et  $AD$  pour le deuxième, si on utilise d'interpolations linéaire, les paramètres ( $Q$ ) des quaternaires peuvent être obtenu a partir des paramètres binaires (valeurs  $B$ ) par :

- cas du quaternaire cationique :

$$Q(x, y) = x \cdot B_{AD} + y \cdot B_{BD} + (1 - x - y)B_{BC} \quad (\text{II-15})$$

- cas du quaternaire anionique :

$$Q(x, y) = x \cdot B_{AB} + y \cdot B_{AC} + (1 - x - y) \cdot B_{AD} \quad (\text{II-16})$$

##### **I.5.4.2. constante du réseau des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_{1-x-y}D$ et $AB_xC_yD_{1-x-y}$ :**

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard :

- cas du quaternaire cationique :

$$a(x, y) = x \cdot a_{AD} + y \cdot a_{BD} + (1 - x - y)a_{CD} \quad (\text{II -17})$$

- cas du quaternaire anionique

$$a(x, y) = x \cdot a_{AB} + y \cdot a_{AC} + (1 - x - y)a_{AD} \quad (\text{II-18})$$

$a_{AD}$ ,  $a_{BD}$ ,  $a_{CD}$ ,  $a_{AB}$ ,  $a_{AC}$  et  $a_{AD}$  sont les constantes du réseau des composés binaires constituant les alliages :

##### **II.5.4.2. gap d'énergie des alliages quaternaires triangulaires :**

Plusieurs gaps d'énergie des alliages quaternaires ont été déterminés par A.Sasaki et ses collaborateurs [22], ils ont appliqué la formule de variation du gap d'énergie en fonction de la composition, proposée par Thomson et Woolley [19] aux alliages quaternaires. Ainsi la formule générale donnant le gap d'énergie en fonction des compositions de l'alliage quaternaire de la forme  $AB_xC_yD_{1-x-y}$  sont exprimées par :

$$E_{ABCD} = \frac{1}{x+y} \left[ E_{ABD} \cdot x + E_{ACD} \cdot y - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{E_{ABD}+E_{ACD}/2}} \cdot xy \right] \quad (\text{II.19})$$

$$E_{ABD} = E_{AB} \cdot (x + y) + E_{AD} \cdot (1 - x - y) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{E_{AB}+E_{AD}/2}} \cdot (x + y) \cdot (1 - x - y) \quad (\text{II.20})$$

$$E_{ACD} = E_{AC} \cdot (x + y) + E_{AD} \cdot (1 - x - y) - \frac{\alpha_{ACD}}{\sqrt{E_{AC}+E_{AD}/2}} \cdot (x + y) \cdot (1 - x - y) \quad (\text{II.21})$$

$\alpha$  : est le paramètre de courbure

### II.6. propriétés structurales des alliages semi-conducteurs : [3] [25]

Les matériaux semi-conducteurs III-V cristallisent suivant la structure sphalérite aussi appelée structure Zinc-Blende (ZB). Cette structure consiste en deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc) décalés l'un par rapport à l'autre d'une translation de  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$  suivant la direction  $\{111\}$ . Chaque sous réseau est constitué exclusivement d'atomes III ou d'atomes V (figure 10). La stœchiométrie est donc de 1 pour 1 entre les éléments III et V. Les liaisons chimiques entre les atomes sont fortement covalentes avec une mise en commun d'électrons entre les atomes élément III et ceux élément V. Les liaisons sont formées à partir d'orbitales atomiques hybridées de type  $sp^3$ . Il existe aussi un faible caractère ionique dans ces liaisons en raison de la différence d'électronégativité entre les éléments III et V.

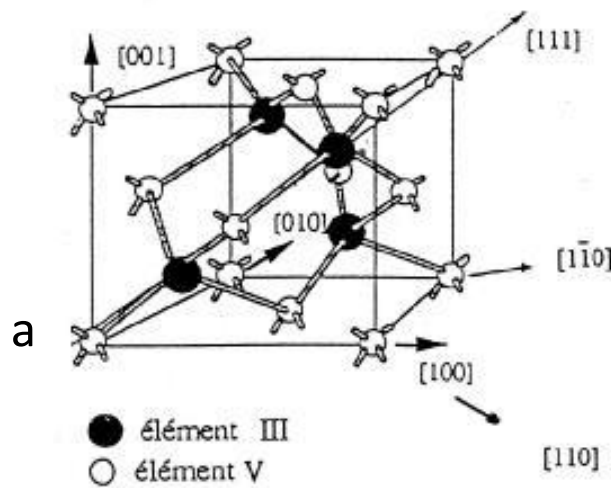


Figure 2 Maille élémentaire de la structure Zinc-Blende [26]

### II.7. propriétés optiques des alliages semi-conducteurs :

La connaissance des propriétés optiques est d'une importance majeure dans l'analyse de la conception des dispositifs optoélectroniques.

#### II.7.1. Caractéristiques optiques d'un matériau :

La réponse optique d'un matériau pour toute énergie de photon  $E = \hbar \cdot \omega$  est parfaitement décrite par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  tel que :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II-22})$$

La partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique sont reliées par la relation de Kramers - Kronning [29]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 + \omega^2} d\omega' \quad (\text{II-23})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 + \omega^2} d\omega' \quad (\text{II-24})$$

Connaissant  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$ , on peut alors décrire l'indice de réfraction  $N$  :

$$N = n + i.k = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)]^{1/2} \quad (\text{II-25})$$

Dans l'équation (I-22) ;  $n(\omega)$  représente l'indice de réfraction et  $k(\omega)$  est le coefficient d'extinction qu'on appelle également indice d'atténuation, à partir des équations (I-22) et (I.25), il suit que :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{I-26})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{II-27})$$

Et également que :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varepsilon_2 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II-28a})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -\varepsilon_2 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II-28b})$$

Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie, le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchi à l'interface de ce corps.

On démontre en théorie électromagnétique de la lumière que le coefficient de réflexion d'un faisceau incident normal peut s'exprimer à partir de l'indice de réfraction par :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{II-29})$$

La mesure du coefficient  $R$  permet de déterminer  $k$ ,  $n$ ,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ . Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  caractérise la part d'énergie absorbée par le solide. Ce dernier se définit par rapport au coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{II-30})$$

$\lambda$  Représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

Un affaiblissement de l'intensité du rayon incident signifie que le nombre de photons se trouvant dans le faisceau à diminuer, ceci peut être du soit à une diffusion soit à une absorption.

### **II.7.2. L'indice de réfraction des alliages III-V :**

L'optimisation des paramètres intrinsèques et extrinsèques des composants optoélectronique nécessite la connaissance précise des propriétés physiques des matériaux mis en œuvre, soit une détermination des indices optiques des matériaux.

Le développement d'une grande diversité de matériaux innovant nécessite continuellement la connaissance des indices de nouveaux alliages, mais les valeurs théoriques de l'indice de réfraction ne permettent pas d'assurer une bonne précision.

Pour le calcul de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , plusieurs modèles ont été établis :

#### **-Modèle de MOSS :**

L'indice de réfraction est donné par l'expression suivante [28] :

$$n = \left( \frac{k}{E_0} \right)^{0.25} \quad (\text{II-31})$$

$k$  représente une valeur énergétique égale à 95 eV.

$E_0$  est le gap du matériau.

#### **-Modèle de RAVINDRA :**

Dans ce modèle l'indice de réfraction est donné par [29]:

$$n = \alpha - \beta E_0 \quad (\text{II-32})$$

$\alpha$  : est une constante égale à 4.084

$\beta$  : est une constante égale à 0.62/eV

$E_0$  : est le gap du matériau.

#### **-Modèle de HERVE et VANDAMME (HV) :**

L'indice de réfraction est donné par l'expression [30]

$$n = \left( 1 + \frac{A}{(E_0+B)} \right)^{0.5} \quad (\text{II-33})$$

$A$  : est une constante énergétique égale à 13.6 eV

$B$  : est une constante énergétique égale à 3.4 eV

## Théorie des alliages semi-conducteurs

---

$E_0$  : est le gap du matériau.

**-Modèle de SELMEIR :** (équation de Selmeier du 1<sup>ère</sup> ordre)

Dans ce modèle, l'indice de réfraction est donné par l'expression suivante [31] :

$$n(\lambda) = \left[ A + B \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - c} \right]^{0.5} \quad (\text{II-34})$$

Avec : A, B et c sont des paramètres à ajuster

$\lambda$  : est la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

**-Modèle de PENN :**

Ce modèle est efficace pour les semi-conducteurs II-VI, dont la relation entre l'indice de réfraction et l'énergie du gap direct ( $E_0$ ) est donnée par [32] :

$$n^2 - 1 = \frac{A}{(E_0 + B)^2} \Rightarrow n = \left[ 1 + \frac{A}{(E_0 + B)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II-35})$$

A et B sont des constantes.

Modèle de SADAQ-ADACHI :

Dans ce modèle, la partie réelle de la constante diélectrique est donnée par : l'indice de réfraction n est [33] :

$$n(\omega) = \left[ A \left[ f(x) + \frac{1}{2} \left( \frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right) \cdot f(x_{S0}) \right] + B \right]^{0.5} \quad (\text{II-36})$$

Le premier terme de cette expression représente la construction des paires électrons-trous et des excitons continus qui apparaissent lors des transitions  $E_0$  et  $E_0 + \Delta_0$ . La contribution des excitons continus a les mêmes caractéristiques que celle des paires électrons-trous.

L'effet des excitons Wannieres dans les matériaux (de type zinc blende) n'est présent qu'à de basses températures donc leurs contribution peut être négligée.

A : représente le paramètre relatif aux transitions  $E_0$  et  $E_0 + \Delta_0$ .

B : correspond à la contribution non dispersive des transitions de hautes énergies ( $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  et  $E_2$ ).

$$F(x_0) = x_0^{-2} (2 - \sqrt{1 + x_0} - \sqrt{1 - x_0}) \quad (\text{II-37})$$

$$F(x_{0S}) = x_{0S}^{-2} (2 - \sqrt{1 + x_{0S}} - \sqrt{1 - x_{0S}}) \quad (\text{II-38})$$

$$\text{Avec } x_0 = \frac{h\nu}{E_0} \quad \text{et} \quad x_{0S} = \frac{h\nu}{E_0 + \Delta_0}$$

**-Modèle de Reddy :**

Dans ce modèle, l'indice de réfraction est représenté par la relation linéaire suivante [34] :

$$n = 3.59 - \log_e(E_g) \quad (\text{II -39})$$

Ce modèle est efficace pour les semi-conducteurs III-V.

### -Modèle de Gopal :

Pour les hautes fréquences, le modèle de Penn à été modifié par Gopal de sorte que la constante diélectrique des semi-conducteurs est exprimée par la relation suivante [35] :

$$\varepsilon = 1 + \frac{A}{(E_g + B)^2} \quad (\text{II-40})$$

A et B sont des constantes.

Le tableau( II.1) : représente les indices de réfraction de quelques semi-conducteurs III-V [36]:

Semi-conducteurs	Indice de réfraction	
	Reddy [15]	Gopal [15]
AlN	2.25	2.24
AlP	2.49	2.49
AlAs	2.82	2.86
AlSb	3.12	3.18
GaN	2.41	2.40
GaAs	3.29	3.36
GaSb	3.80	3.84

Tableau 1 les indices de réfraction de quelques binaires III-V [36]:

### -Modèle présenté par M.A.Salem [36] :

Dans ce modèle, l'indice de réfraction est représenté par la relation linéaire suivante :

$$n = \frac{F}{(\Delta x - D)^{3/4}} \quad (\text{II-41})$$

$\Delta x$  : la différence d'électronégativité

$F, D$  : constantes numériques.

Le tableau (I-2) présente les valeurs de ces constantes pour différents groupes des semi-conducteurs [36]:



Les différents groupes des semi-conducteurs	constantes numériques	
	D	F
I-VII	0.10	1.95
II-VI	0.10	2.29
III-V	0.10	2.36
IV-VI	0.10	3.90

Tableau 2 D et F pour les différents groupes des semi-conducteurs [38].

### II.8. Effet de la température sur les alliages semi-conducteurs :

Un grand intérêt a été accordé à la dépendance des gaps d'énergie avec la température dans les alliages et spécialement au gap direct  $E_0$ , ceci en raison de son utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques.

Sous l'effet de la température, le paramètre de réseau est décrit par l'équation suivante [38]

$$\alpha_{th} = \frac{1}{a_0} \frac{\delta a_0}{\delta T} \quad (\text{II-42})$$

$\alpha_{th}$ : est un coefficient de dilatation thermique.

$a_0$ : est le paramètre de réseau.

$T$ : est la température.

On peut utiliser la relation suivante pour calculer [2]

$$a(T) = a_0(1 + \alpha_{th}T) \quad (\text{II-43})$$

Matériaux	$\alpha_{th}$ ( $\times 10^{-6} \delta L/L^\circ C$ )
GaN	5.59
GaAs	6.86

Tableau 3 représentation du paramètre  $\alpha_{th}$  pour quelques Matériaux semi-conducteurs.[3]

**II.8.. Effet de la température sur le gap d'énergie (Modèle de VARSHNI) [37]**

Dans le modèle de VARSHNI, la dépendance du gap d'énergie avec la température est donnée par la relation :

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (I-44)$$

$E_g(T)$ : représente le gap d'énergie à la température T.

$E_g(0)$ : représente le gap d'énergie à la température 0°K.

$\alpha$  : une constante exprimée en eV/°k.

$\beta$  : une constante proportionnelle à la température de Debye mesurée en K.

Matériaux	Eg(0)(eV)	$\alpha$ (.10 <sup>-4</sup> eV)	$\beta$
GaN	3.510	-0.909	830
GaAs	1.519	-5.405	204

Tableau 4 représentation des paramètres Eg(0), et pour quelque matériaux semi-conducteurs. [3]

**Vina et al. [27] ont proposé Une autre équation, qui décrit avec plus de précision le comportement de l'énergie de la bande interdite avec la température.**

$$E_g(T) = E_B - a_B \left( 1 + \frac{2}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right) \quad (II-45)$$

$E_B$  et  $a_B$  sont des constantes telles que  $E_B - a_B = E_g(T)$  ,  $a_B$  représente la force de l'interaction électron-phonon ;  $\theta_D$  est la température de Debye. Dans l'équation (I-45) une statistique Bose-Einstein est utilisée pour caractériser l'émission ou l'absorption de phonons.

**II.9.Effet de la pression sur les alliages semi-conducteurs :**

*Lorsque les alliages sont destinés à des applications technologiques, il devient nécessaire d'étudier le comportement de ces derniers sous l'effet de perturbation extérieure telle que la pression.*

### II.9.1. Dépendance du paramètre de réseau avec la pression :

Sous l'effet de la pression le paramètre de réseau est décrit par l'équation de MURNAGHAN [38]

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{a_0}{a(p)} \right)^{-3B'_0} - 1 \right] \quad (\text{II-46})$$

$a_0$  et  $a(P)$  sont respectivement les paramètres du réseau à pression normale et sous l'effet d'une pression

$B_0$  : est le module de compression.

$B'_0 = \frac{dB}{dP}$  est la dérivée du module de compression.

La constante du réseau sous pression sera donc.

$$a_0(P) = \left( 1 + P \frac{B'_0}{B_0} \right)^{-\frac{1}{3B_0}} \quad (\text{II-47})$$

### II.9.2. Dépendance des bandes d'énergie avec la pression :

Généralement sous l'effet d'une pression, il y a des variations remarquables dans les écarts d'énergie entre les bandes de valence et de conduction.

Les gaps d'énergie en fonction de la pression présentent une variation quadratique sous la forme suivante :

$$E_g(P) = E_g(0) + \frac{dE_g}{dP} \cdot P + \frac{d^2E_g}{dP^2} \cdot P^2 \quad (\text{II-48})$$

$E_g(P)$  et  $E_g(0)$  représentent les gaps d'énergie à une pression  $P$  et sous pression normale.

$dE_g/dP$  : est le coefficient de pression linéaire

$d^2E_g/dP^2$  : est le coefficient de pression quadratique

### **II.10 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions de base relatives aux alliages semi-conducteurs, telles que le paramètre de réseau, le gap d'énergie, l'influence de la température et de la pression sur ce dernier ainsi que l'intérêt des alliages et les techniques de préparation. Nous avons montré que la nature du gap d'énergie sert d'indicateur quand à l'utilisant de l'alliage comme dispositif optoélectronique (Led, Laser,..) ou électronique (transistor...).

Plusieurs modèles ou méthodes permettant le calcul de l'indice de réfraction bande ont été présentés.

### **Références du chapitre 2 :**

- [1] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [2] F. Aymerich, Phys. Rev. B26, 1968 (1982).
- [3] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).
- [4] I. P. Kaminov, An introduction to electrooptic devices, Academic Press (1974);  
T. S. Narasimha Murty, Photoelastic and electrooptic properties of crystals, Plenum Press (1981);  
D. F. Nelson, Electrooptic and acoustic interactions in dielectrics, John Wiley and sons (1979).
- [5] R. A. Wood, R. J. Pasko, J. Vac. Sci. Technol. A1, 1608 (1983)
- [6] G. B. Stringfellow, Prog. Phys. 45 (1982).
- [7] S. K. Ghauri, I. Bhat. Appl. Phys. 44, 779 (1984).
- [8] J. P. Hirtz, Inst. Phys. Conf. 56 (1981).
- [9] M. J. Ludwis, J. Appl. Phys. 58, 1231 (1985)
- [10] K. L. Hess, H. M. Manasevit, J. Electron. Mater 11,1115 (1982).
- [11] Robert Mouillet Nitrures semiconducteurs III-V:croissance, transport électronique et applications aux transistors
- [12] L. Vegard, Z.Phys. 5, 17 (1921).
- [13]J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B1, 3351 (1970).
- [14] D. Jones and A. H. Lettington, Solid Stat. Commun. 7, 1319 (1969).
- [15] D. Richardson, J. Phys.: Solid Stat. Phys. 4, L289 (1971).
- [16] D. Richardson, J. Phys.: Solid Stat. Phys. 5, 27 (1972).
- [17] O. Madelung, Phys of III-V compound, 269, Wiley, New-York (1964).
- [18] R. Hill, J. Phys. C.: Solid. Stat. Phys. 7, 521 (1974).
- [19] A. G. Thomson J. C. Wooly, Can. J. Phys. 45, 255 (1967).
- [20]Y.P. Feng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C.K. Ong and J. B. Xia, J. Appl. Phys. 74, 3948 (1993).
- [21] V. B. Gera, R. Gupta, and K. P. Jain, Phys. Rev. B36, 9657 (1987).
- [22] A. Sasaki, M. Nishiuma and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1698 (1980).
- [23] A. Baldereschi and K. Maschke, Solid Stat. Commun. 16, 99 (1975).
- [24]A. Zunger and J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett. 51, 662 (1983).

- [25] physique des semi-conducteurs Marc Haelterman service d'optique et d'acoustique p 100-1004 février 1998
- [26] Structure des semi-conducteurs, site internet:\V\\v.uninc.ch/phvs/...2004!PhysSemi.j.,: nodc4.html, accédé le: 5 février 2009.
- [27] S. A. Loureno; I. F. L. Dias; J. L. Duarte; E. Laureto; L. C. Poças; D. O. Toghinho Filho; J. R. Leite Thermal expansion contribution to the temperature dependence of excitonic transitions in GaAs and AlGaAs Braz. J. Phys. vol.34 no.2a São Paulo June 2004.
- [28]: J.Friedel and al, Optical Properties of Solids, Edited by F.Abelès (1972).
- [29] : T.S,Moss, Proc, Phys, Soc B63, 167, (1950) .
- [30] N.M.Ravindra and K.J Vandamme,In preceeding of the 14 th conférence opto 94(ESI Paris) p371- 374.
- [31]: P. Hervé and L. K
- [32] : D.T.F.Marphe, J.Appl.Phys , pp 535-539; (1964).
- [33]: S.Adachi, Phys Rev. B 39, 12612, (1989).
- [34] : R.R.Reddy and S. Anjaneyulu, Phys. Stat. Sol. (b) 174, 91 (1992).
- [35] :V. Gopal , Infrared Phys . 22, 255 (1982).
- [36]: M. A. Salem, The Dependence of the high frequency refractive index on the electronegativities in compound semiconductors, Chinese Journal of Physics, Vol.41, N°3, June 2003.
- [37]: M.L.Cohen and Bergestresser , phys.rev 141,789 (1966), phys.rev.164, 1096 (1976).
- [38]:S.J.Lee.Tae song kwon, Kyun Nahn and Chul Koo Kim J.Phys.condens.Matter 2 ,3252-3257 UK(1989).

# MÉTHODE DE CALCUL

### Introduction

Au début  $XX^{\text{ème}}$  siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne

Permettent pas de décrire le comportement des petites particules telles que les électrons (1), Les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques

Des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels système et peuvent être évaluées à

L'aide des calculs de la dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statique et des Calculs de structures électroniques. Ces dernières utilisent divers formalismes mathématiques. Afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique.

En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose D'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électrique, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système a corps Multiples en fortes interactions, ce qui nous mène que la résolution directe de l'équation De Schrödinger est impossible .Ainsi, selon l'équation d'Erwin Schrödinger (1926) s'est révélée extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Durant les décennies qui ont suivi son apparition, les théoriciens chimistes ont travaillé dur pour progresser dans sa résolution. Et, effectivement, des progrès significatifs sont arrivés, les plus remarquables étant, sans doute, ceux de John Pople.

Les chimistes sont parvenus, en résolvant l'équation de Schrödinger, à décrire des molécules qui sortaient de la catégorie ordinaire des assemblages les plus simples. Et, alors que leur nombre d'atomes croissait, les difficultés du calcul augmentaient, de façon exponentielle. Appliquée directement, la méthode de Schrödinger apparaissaient pratiquement limitée à la description d'une poignée de molécules relativement petites, d'un maximum de, peut être, dix atomes. Voilà où en étaient ce qu'on appelle les méthodes traditionnelle qui partaient directement des fonctions d'ondes.

Lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons appelons ce nombre  $N$ , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs  $N$  coordonnées tridimensionnelles. En d'autres termes, la fonction globale dépend de  $3N$  variables. Lorsque le nombre  $N$  est grand, cela devient extrêmement difficile, sinon impossible, de visualiser une telle fonction.



Au lieu de travailler avec une fonction d'onde à  $3N$  variables, on ne considère que la densité électronique dans l'espace tridimensionnel [1].

L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2], au lieu de travailler avec une fonction d'onde de  $3N$  variables, on ne considère que la densité électronique dans l'espace tridimensionnel. Cela est facilement visualisable, il suffit de penser à la densité d'un nuage ; au centre, les gouttelettes de pluie sont plus serrées et la densité du nuage est plus forte qu'à la périphérie. Grâce à cette limitation à trois variables d'espace, la densité se conçoit aisément.

La théorie de la fonctionnelle de la densité montre d'une façon surprenante que l'équation de Schrödinger peut se transformer en une nouvelle formulation qui se définit complètement avec les variables d'espace, que l'on parle de molécules à deux, dix ou cent atomes. La difficulté originelle qui croissait exponentiellement avec le nombre d'atomes n'augmente plus que de façon mesurée lorsqu'on applique le (DFT).

Grâce à elle nous pouvons aujourd'hui aborder des molécules, ou des systèmes de molécules, de plusieurs centaines d'atomes, et cela n'est pas encore terminé. La notion de densité était utilisée depuis longtemps et de manière très heuristique par les métallurgistes. Ils réalisaient que l'énergie de liaison entre les atomes d'un mélange de plusieurs atomes de métaux différents était profondément influencée par les changements de répartition électronique qui se produisent en leur sein. C'est pour cela que cette notion apparaît importante. Il vint en suite une question très importante qu'aujourd'hui semble naturelle. Que soit dans les alliages ou dans les molécules, les électrons, qui interagissent entre eux et se déplacent dans n'importe quel champ de potentiel externe, vont se stabiliser dans un état fondamental. Une fois dans cet état, ils présenteront une certaine distribution de densité. Si on change le potentiel externe, la densité changera elle aussi. Pour chaque fonction de potentiel, on obtient ainsi une distribution particulière de densité des électrons. La question qui se pose alors de savoir si, à l'inverse, connaissant la distribution électronique, on peut déterminer le potentiel qui lui a donné naissance.

En fait, une réponse positive à ces deux questions signifie l'équivalence de ces deux notions ; la distribution de densité détermine le potentiel de manière unique. La distribution de densité détermine aussi toute la dynamique du système, pas seulement celle de l'état fondamental.

L'évolution de la densité de la fonctionnelle de densité permet, en principe, de reconstituer les mouvements de tous les états excités possibles. Elle caractérise donc entièrement le système, et on peut remplacer la fonction d'onde de Schrödinger par une distribution de densité dans l'état fondamental.

### III.1. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde :

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

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Ou :

E : Energie totale du système

$|\psi\rangle$ : Fonction d'onde (Fonction propre)

H : Hamiltonien

### III.2. La DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [3] et Fermi [4]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotiv* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [5]. On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour  $N$  électrons celle-ci dépendrait de  $3N$  variables pour un système sans spin, et de  $6N$  variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [5, 6]. Elle consiste en la

transformation du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé (il ne sera donc pas question de réactions chimiques), formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à *donner la vérité*. Elle ne fournit qu'une preuve que des résultats faibles seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie. Mais on verra dans la suite de ce chapitre que ce n'est pas une tâche aisée car la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie 'multicorps'.

En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis une vingtaine d'années est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

A titre d'exemple la fonctionnelle originelle de la DFT, la LSDA (local Spin Density Approximation), construite sur la base d'un gaz d'électrons homogène (voir notes en bas de pages) donne de bons résultats pour une grande diversité de systèmes allant depuis les molécules jusqu'aux oxydes magnétiques des éléments de transition en passant par les alliages et les intermétalliques. Elle est néanmoins capable de 'rater' les propriétés observées pour des systèmes simples comme la description erronée de l'état fondamental du fer, le magnétisme de certains alliages binaires simples, etc.

Les méthodes *ab initio* appliquent les lois fondamentales de la physique sans utiliser de paramètres ajustables. Parmi ces méthodes, la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [6] permet de réduire considérablement le nombre de variables décrivant l'état fondamental d'un système atomique en reformulant le problème à N corps (électrons + atomes).

Aujourd'hui, la DFT constitue la méthode *ab initio* la plus utilisée dans le domaine de la physique du solide, mais aussi en chimie. Pour simplifier, dans la suite nous utiliserons les unités atomiques, c'est-à-dire  $\hbar=1$ ,  $e=1$  et  $m_e=1$ .

### III. 2. 1 Le principe de la théorie

En dépit du fait que les méthodes présentées ci-après sont dites *ab initio*, nous verrons

## Méthode de calcul

qu'elles nécessitent l'utilisation de différentes approximations. La première d'entre elles est l'approximation de "Born-Oppenheimer" (ou approximation adiabatique). Elle permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux : la masse des électrons étant trois ordres de grandeur plus petite que celles des atomes ( $m_e / M_\alpha \ll 1$ ) on peut donc considérer, en première approximation, que les atomes sont fixes par rapport aux électrons. Il est à noter qu'il existe certains cas pour lesquels cette approximation n'est pas valable, en particulier dans le cas où il existe une forte interaction entre les états électroniques et vibrationnels [7]. L'état fondamental de  $N_e$  électrons en interactions avec des noyaux (fixes) est caractérisé par son énergie et la fonction d'onde calculé à l'aide du Hamiltonien :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{j < i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{III.1})$$

Les indices  $i$  et  $j$  décrivent l'ensemble des électrons et l'indice  $\alpha$  l'ensemble des noyaux. Dans cette expression les interactions ion-ion ne sont pas reportées, elles correspondent, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, à des termes constants. Le terme  $\nabla_{r_i}$  est l'énergie cinétique des électrons. Le deuxième terme décrit les interactions entre les électrons et les noyaux (qu'on appellera dans la suite  $V_{ext}$  - "potentiel extérieur") :

$$V_{ext}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{III.2})$$

avec

$$v(\mathbf{r}_i) = \frac{Z_\alpha}{r_i - R_\alpha} \quad \text{Le troisième terme correspond aux interactions entre les électrons}$$

le système est alors décrit par une fonction d'onde  $|\psi\rangle$  qui est solution de l'équation stationnaires de Schrödinger :  $A|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

où  $E$  est la valeur propre du système (énergie) associée à la fonction d'onde  $|\psi\rangle$ . Les fonctions d'onde  $|\psi\rangle$  sont des fonctions des variables d'espace et du spin (que nous noterons indifféremment  $x_i$ ). Étant donné que le nombre d'électrons ( $N_e$ ) dans un système est très grand, la résolution de l'équation de Schrödinger est généralement impossible.

L'idée fondatrice de la DFT est de rechercher des solutions non plus de mais de la densité électronique  $\rho(r)$  du système qui est définie par :

$$\Psi(\{x_i\}_{i=1, N_e}),$$

$$\rho(r) = N_e \int \text{spin} \int dr_2 \dots \int dr_{N_e} \Psi(\{x_i\}_{i=1, N_e}) \Psi^+(\{x_i\}_{i=1, N_e}) \quad (\text{III.3})$$

Cette approche est autorisée par les 2 théorèmes de Hohenberg et Kohn.

### III. 2. 2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

P. Hohenberg et W. Kohn [6] ont reformulé l'équation de Schrödinger non plus en termes de fonctions d'onde mais au moyen de la densité électronique (approche déjà proposée par Thomas et Fermi [3, 8]).

La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui ont été énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn.

**Premier théorème** Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ ,  $V_{ext}(r)$  est déterminé de manière unique, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho_0(r)$  du système dans son état fondamental (la réciproque étant évidente).

**Second théorème** Il existe une et une seule fonctionnelle universelle, notée  $F(\rho)$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}$ . L'énergie de l'état fondamental électronique correspondait au minimum de cette fonctionnelle pour la densité électronique de l'état fondamental. La connaissance de  $\rho$  permet de déterminer toutes les observables du système comme le nombre des électrons, l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction des électrons, l'énergie totale...etc. Cela revient à écrire :

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{III.4})$$

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{III.5})$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{III.6})$$

où T est l'opérateur "énergie cinétique"

$V_{ext}$  l'opérateur potentiel extérieur et  $\hat{W}$  l'opérateur "potentiel des interactions électroniques".  $F(\rho)$  est une fonctionnelle universelle ne dépendant pas du potentiel extérieur appliqué. Nous avons maintenant les outils pour calculer l'énergie de l'état fondamental du système, à partir de la connaissance de la fonctionnelle  $F(\rho)$  associé au principe de minimisation de l'énergie sur  $\rho$  ( $\min E[\rho] = E_{fond}[\rho_0]$ ).

### III. 3 Équations de Kohn et Sham

Sans résoudre l'équation de Schrödinger, on peut donc, en principe, calculer l'énergie de l'état fondamental et la densité de charge du système par toute technique de minimisation

## Méthode de calcul

appliquée à la fonction  $E[\rho]$ . Cela peut être fait si on connaît la forme exacte de la fonctionnelle  $F(\rho)$ . Pour cela, nous allons introduire dans l'expression de  $F(\rho)$  *a priori* inconnue, l'expression du terme de Hartree, tenant compte de l'interaction électrostatique classique entre les électrons, et  $T_0(\rho)$  défini comme étant l'énergie cinétique d'un système d'électrons non-interagissant de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Cela conduit alors à :

$$F[\mathbf{p}(\mathbf{r})] = T_0[\mathbf{p}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{p}(\mathbf{r})\mathbf{p}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\mathbf{p}(\mathbf{r})] \quad (\text{III.7})$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , terme d'échange-corrélation, regroupe finalement la partie inconnue de la fonctionnelle  $F(\rho)$ , qui tient compte des corrélations électroniques et de la correction "électrons interagissants" à l'énergie cinétique  $T_0$ . L'intérêt de cette décomposition est que  $T_0$ ,

une fraction non négligeable de l'énergie cinétique, est connue. Il n'existe, cependant, pas d'expression formelle du terme d'échange-corrélation  $E_{xc}(\rho)$ . Nous verrons plus loin qu'il en existe uniquement des expressions approchées. Nous avons maintenant tous les éléments nécessaires pour rechercher des solutions. Avec cette définition, il est facile de retrouver le jeu d'équations de *Kohn et Sham* [5] en utilisant le principe variationnel. La contrainte sur le nombre d'électrons dans le système est donnée par :

$$N = \int \mathbf{p}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{III.8})$$

Dans la mesure où l'on va rechercher des solutions de la forme  $\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \sum |\phi_i(\mathbf{r})|^2$

cela revient à avoir :

$$\int \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (\text{III.9})$$

où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker. On doit ainsi minimiser (méthode de Lagrange) la fonctionnelle  $\Omega[\{\phi_i\},\{\lambda_{ij}\}]$ , donnée par :

$$\Omega[\{\phi_i\},\{\lambda_{ij}\}] = E[\{\phi_i\}] - \sum \lambda_{ij} (\int \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij}) \quad (\text{III.10})$$

Les multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_{ij}$  assurent l'orthonormalité des "orbitales" (qui ici ne sont pas des fonctions d'ondes électroniques, mais seront utilisées comme telles).

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\lambda_{ij}} = 0$$

On peut montrer alors que la recherche de solutions nous conduit aux équations de type Schrödinger suivantes :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v^{eff}\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (\text{III.11})$$

où:

$$v^{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{p(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta Exc[n]}{\delta p(\mathbf{r})} \quad (\text{III.12})$$

Dans la mesure où l'on considère  $\phi_i$  comme des fonctions d'onde mono électroniques,

$\epsilon_i$  est alors interprétable comme "l'énergie" associée à  $\phi_i$ . Le théorème de *Kohn-Sham* montre, en effet, que les solutions de (II.13) génèrent la densité de charge  $[\rho(\mathbf{r})]$ , désirée.

À ce stade, il ne nous reste plus qu'à résoudre le jeu d'équation) de façon

auto-cohérente en minimisant l'énergie totale du système. L'auto-cohérence est nécessaire car  $V^{eff}$  dépend de la solution  $\rho(\mathbf{r})$  et donc des  $\{\phi_i\}$ .

### III. 3. 1 Le cycle auto cohérent

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
2. Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange corrélation.
3. Calculer la matrice KS.
4. Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourné à l'étape 1.
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul. On peut présenter ce cycle par le schéma de la figure 1. (11), ci-dessus [9].

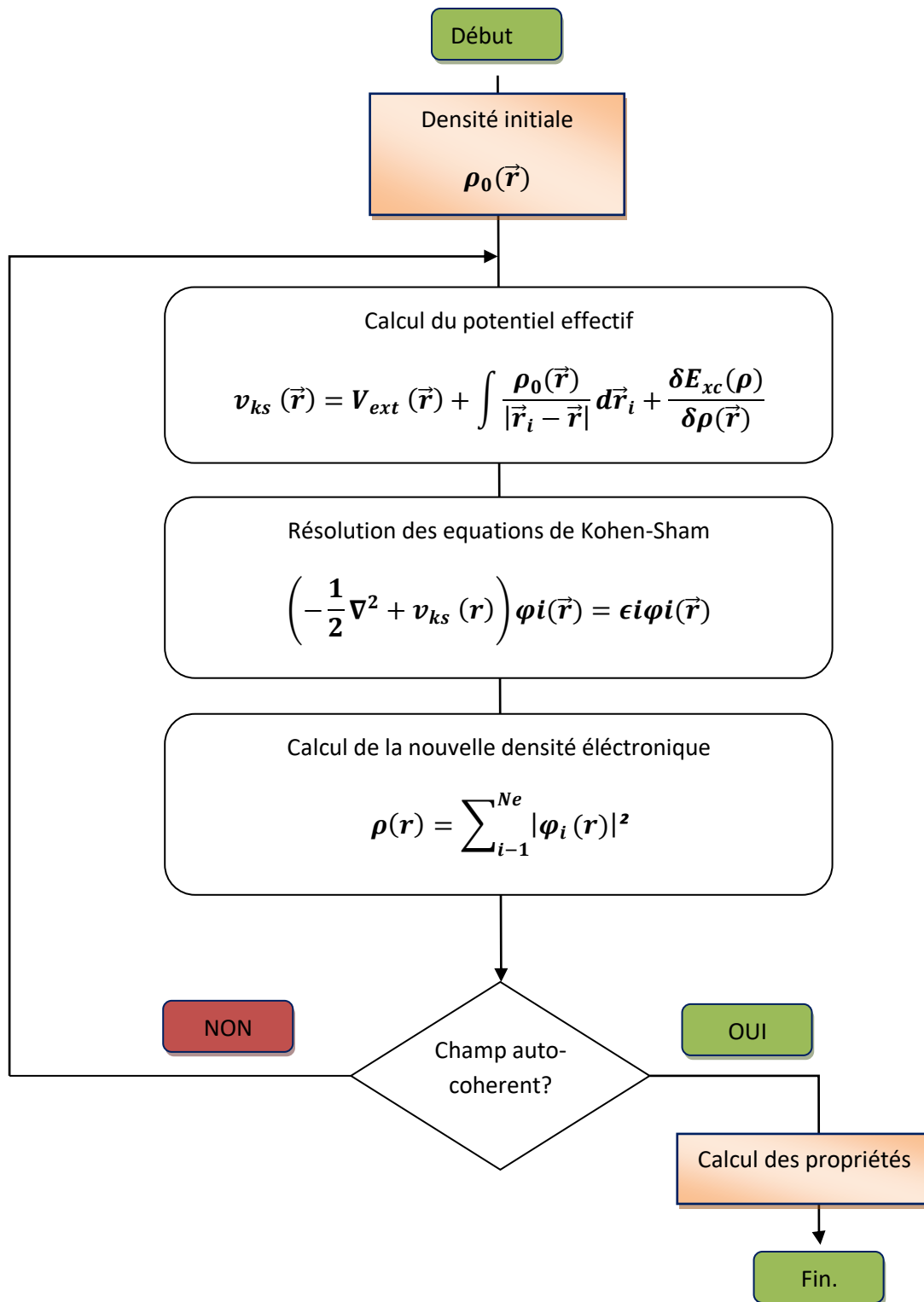


Figure 1 Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique



### III. 4 Approximations utilisées

#### III. 4. 1 Les fonctionnels d'échange et de corrélation

Comme nous venons de le voir, l'expression explicite de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est inconnue. Pour pouvoir utiliser les équations de *Kohn-Sham*, nous devons donc trouver des expressions approchées pour ce terme. Nous allons donc présenter les principales fonctionnelles utilisées en physique du solide.

Pour construire une fonctionnelle, différentes méthodes sont envisageables. La première d'entre elle consiste à paramétrer une fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  sur un grand nombre de données expérimentales connues. La seconde méthode s'affranchit de toutes données expérimentales et se base sur des contraintes universelles que toute fonctionnelle se doit de respecter : la normalisation, la minimisation, le comportement asymptotique, etc. Ainsi la méthode de construction d'une fonctionnelle approchée n'est pas unique ni exacte. Dans le cas où l'on ajuste la fonctionnelle sur des paramètres expérimentaux, elle va dépendre bien sûr du nombre de paramètres utilisés, et surtout de leur exactitude. Le choix de la fonctionnelle se fait donc essentiellement par une comparaison des simulations sur un très grand nombre de systèmes de référence aux données expérimentales associées et du système étudié.

##### III. 4. 1. 1. La fonctionnelle locale : la "LDA"

La fonctionnelle locale (ou LDA) consiste à supposer que la densité électronique varie peu.

On postule alors que pour tout point de l'espace, on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de même densité que dans le solide, chaque point apportant l'énergie d'échange et de corrélation qu'aurait un gaz d'électrons libres dans le modèle du *Jellium*. Cela permet de réécrire le terme d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \quad (\text{III.13})$$

où  $\epsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation pour un électron dans un gaz d'électrons homogènes de densité électronique  $J$ . La dérivée de cette fonctionnelle nous donne le potentiel d'échange corrélation  $v_{xc}^{LDA}[\rho]$

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} \quad (\text{III.14})$$

## Méthode de calcul

---

Nous pouvons séparer l'énergie d'échange-corrélation  $\epsilon_x$  en un terme  $\epsilon_c$  et d'un terme de corrélation  $\epsilon_{xc}$ . La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est donnée par la fonctionnelle d'échange formulée par Dirac :

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho]$$

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \sqrt[3]{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

ainsi

$$E_x^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int (\sqrt[3]{\rho(\mathbf{r})})^4 d\mathbf{r} \quad (\text{III.15})$$

En ce qui concerne le terme de corrélation, son expression a été établie au moyen de calculs Monte Carlo quantiques (Ceperley [10] et Ceperley-Alder [11]) dont les résultats ont été ensuite interpolés afin d'en obtenir une forme analytique. Il existe ainsi de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telle que, par exemple, celle de Hedin-Lundqvist [12], celle de Perdew-Zunger [13] ou encore celle de Vosko-Wilkes-Nusair [14]. Il est à noter que cette approximation donne de bons résultats même pour des systèmes covalents à forte inhomogénéité de charges. On peut, en effet, montrer qu'elle satisfait à la règle de somme sur le trou d'échange corrélation et que l'énergie peut s'écrire comme une moyenne radiale sur celui-ci. L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour "Local Spin Density Approximation").

L'approche LDA a tendance à surestimer les énergies de liaisons, les structures des molécules

(liaisons covalentes) sont relativement bien reproduites. Les forces intermoléculaires faibles (Van-der-Waals) et les liaisons hydrogène sont quant à elles mal reproduites.

### III. 4. 1. 2. La fonctionnelle du gradient généralisé : “GGA”

L’approche LDA se fonde sur le modèle du gaz d’électrons homogène et suppose donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d’un gaz d’électrons homogènes et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels ont une variation spatiale de la densité électronique (systèmes inhomogènes). Les méthodes dites GGA (“Generalized Gradient Approximation”), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d’échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient ( $\Delta\rho$  et  $\Delta^2\rho$ ) et à corriger ainsi les défauts de la LDA. Finalement, il a été proposé d’introduire un terme qui corrige la LDA. Par exemple, Perdew et Wang ont proposé la correction :

$$\epsilon_x(PW91) = \epsilon_x(LDA)f(u)$$
$$u = \frac{|\Delta\rho|}{\rho^{4/3}} \quad \text{(III.16)}$$

est une variable appelée gradient de la densité.

De manière générale, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. Les unes sont de nature empirique, elles consistent en une interpolation numérique de résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d’échange notée B (Becke88) [15], PW (Perdew-Wang) [16] ou bien encore mPW (“modified Perdew-Wang”) [17]. Les autres ont été construites sur la base des principes de la mécanique quantique. Les fonctionnelles d’échange B88 (Becke88) [15], P (Perdew86) [18] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [19] sont construites de cette manière.

Comparé à l’approximation LDA, les énergies de liaisons sont réduites (plus proches de l’expérience).

Les longueurs de liaisons sont agrandies et les distances des liaisons hydrogène sont raccourcies (et bien mieux décrites).

Dans les années 1990, de nouvelles fonctionnelles ont été proposées afin d’améliorer les résultats fournis par les méthodes GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations de laplacien de la densité. Elles améliorent la précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais introduisent des problèmes au niveau de la stabilité des résultats numériques. Un des exemples de fonctionnelle m-GGA est la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [20].

### III. 4. 1. 3 La fonctionnelle de Wu-Cohen GGA (WC)

Récemment, Wu et Cohen [21], ont proposés une nouvelle fonction GGA de l'énergie d'échange et corrélation. Cette fonction, était utilisée en combinaison avec la fonctionnelle PBE d'énergie de corrélation. Une amélioration significative avoir été montré par rapport aux LDA, PBE et TPSS, notamment dans les paramètres géométriques et les modules de compressions des solides. Les auteurs, ont également prouvé, que leur fonctionnel est aussi bien performant que l'approximation PBE, pour l'énergie cohésive des solides. Ainsi il est mieux convenable que TPSS pour l'énergie de surface de Jellium. Tandis qu'il présente une faiblesse pour l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock, dans le cas des atomes des gaz rares. La fonctionnel WC est une approximation intéressante, généralement par le fait que c'est une fonctionnel de GGA, facilement implémentée et informatisée d'une manière efficace, sans aucun d'autre paramètre ajustable.

En convenance, nous donnerons uniquement la partie d'échange  $E_x$  qui représente la majeure partie de l'énergie d'échange et corrélation. L'énergie d'échange et corrélation pour la fonctionnel GGA s'écrit sous la forme :

$$\dots \text{ Avec } C_x = \frac{4}{3} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \text{ et } F(s) \text{ facteur de perfectionnement d'où } s = |\nabla_p| / (2pk_F) \\ \text{ et } k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$$

Pour cette notation, l'approximation LDA correspond à  $F^{LDA}(s) = 1$ , ce qui le fonctionnel exact pour un gaz homogène d'électrons.

L'ancienne approximation PW91 [16] de fonctionnel GGA considérée dont le facteur de perfectionnement d'échange est :

$$F^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645 s \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645 s \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + 0.004s^4}$$

(III. 17)

PW91 est le fonctionnel standard le plus ancien de GGA, il est remplacé par la suite PBE, qui donne des résultats similaires, mais il a très simple expression analytique d'échange nommé :

$$F^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2}$$

(III.18)

## Méthode de calcul

Où  $k = 0.804$  ET  $\mu = 0.21951$ , ce facteur devrait être équivalent à :  $\mu = \frac{\pi^2}{3}$  (0.037526) dans le cas de l'approximation PBEsol. Récemment, Wu Cohen ont proposé autre PBE comme modification fonctionnelle de l'énergie d'échange :

$$F^{WC}(s) = 1 + k - \frac{k}{1+\frac{x}{k}}$$

D'ou  $k=0.804$

$$x = \frac{10}{81}s^2 + \left(\mu - \frac{10}{81}\right)s^2e^{-2} + \ln(1 + cs^2) \quad (\text{III.19})$$

avec  $\mu = 0.21951$  ET  $c = 0.0079325$

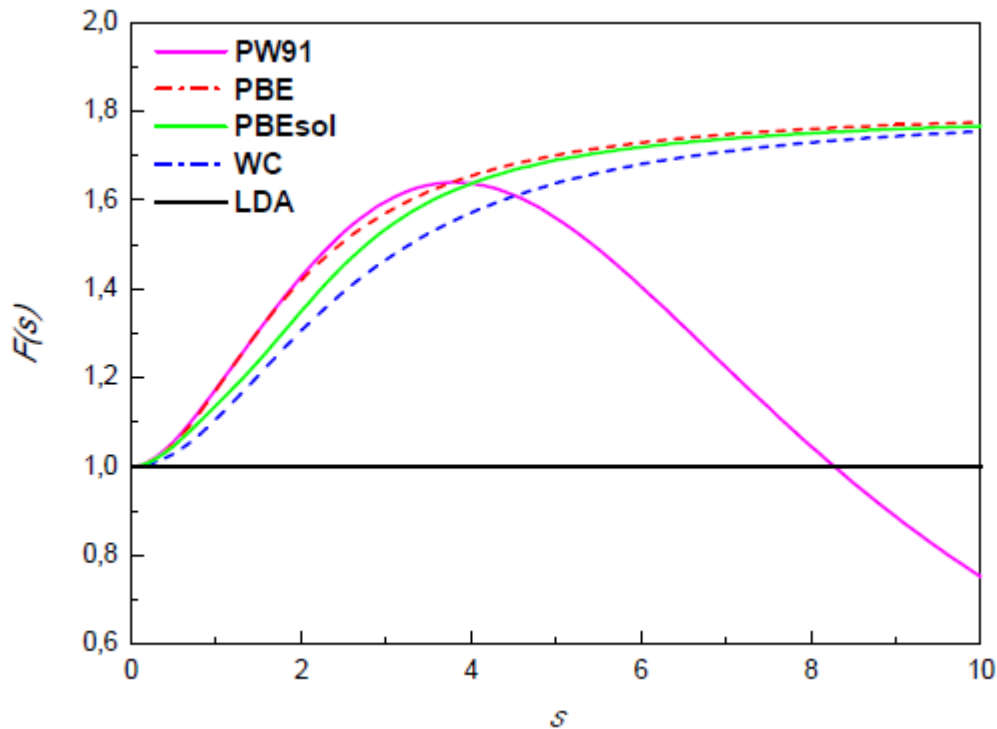


Figure 2 Facteurs de perfectionnement  $F(s)$  de LDA, PW91, PBE et WC pour la fonctionnelle d'échange et corrélation.

Figure (12), nous pouvons constatés que pour les faibles valeurs  $s = 4.0$ , le facteur de perfectionnement de WC est légèrement petit que les autres approximations PW91, PBE, et PBEsol. En outre et pour les valeurs élevés de  $s$ , les facteurs de PBE, PBEsol et WC sont très proche l'un par rapport à l'autre, l'approximation PBEsol reste au milieu entre PBE et WC mais elle est plus voisine de l'approximation PBE que WC. Cependant, le facteur de PW91, attient la valeur zéro après avoir passer par un maximum à la valeur  $s = 3.8$ . Il est noté par

Wesolowski *et al.* et Zhang *et al.* que dans la description des interactions non-covalentes, le comportement du fonctionnel d'échange joue un rôle important dans la large région de  $s$  (faible et large gradient densité) [22].

### III. 5. Méthode des ondes planes augmentées linéarités

#### III. 5. 1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de coeur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de coeur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de coeur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées et linéarités "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [23].

#### III. 5. 2. La base [L] APW

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [24], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées et linéarités (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients.

Dans la méthode APW ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (voir *Figure (13)*) dans lesquels différentes bases sont utilisées: des fonctions atomiques à

l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle. En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} U_l^{\alpha}(\mathbf{r}', E) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \text{Exp}[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & r \in II \end{cases}$$

(III.21)

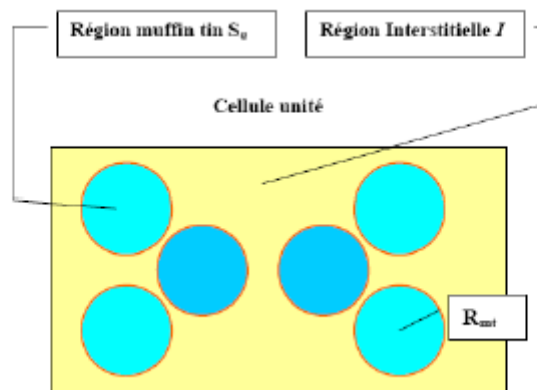


Figure 3 Division d'une cellule unité en une région « muffin tin »S<sub>α</sub> et une région interstitielle

I.

Dans la méthode APW ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (voir Figure (13)) dans lesquels différentes bases sont utilisées: des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle. En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

## Méthode de calcul

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} U_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \text{Exp}[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & r \in II \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

$\Omega$  représente le volume de la maille primitive,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_\alpha$  soit  $r_\alpha$  la position atomique dans la

maille primitive,  $R_{MT}^\alpha$  est le rayon de la sphère Muffin tin,  $\{lm\}$  est l'index du moment angulaire,  $y_{lm}$  représentent des harmoniques sphériques,  $\vec{k}$  un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite et  $\vec{G}$

un vecteur du réseau réciproque.  $U_l^\alpha$  sont des solutions

numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie  $E$ . Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, k+G}$  sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites.

Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que  $U_l^\alpha(r', E)$  doivent satisfaire pour  $r \rightarrow \infty$  limite le nombre des énergies  $E$  pour lesquelles une solution  $U_l^\alpha$  existe.

Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque  $E$ .

Les  $U_l^\alpha$  n'ont pas de réalité physique, ils forment ici une base qui n'est pas celle des fonctions propres. Mais comme cette base est malgré tout assez proche de celle des fonctions propres dans cette région du cristal, elle est tout de même très efficace. Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome  $\alpha$ .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j^l(|\vec{k} + \vec{G}||\vec{r}'|) Y_{lm}^*(\hat{r}') \quad (\text{III.23})$$

--Pour qu'une onde plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de noeuds par unité de longueur. Une onde plane dont la période la plus courte est

$2\pi / G_{max} a_2 / (2\pi k_{max}) = G_{max} / \pi$  noeuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes ( $G_{max}$ ) et pour les fonctions angulaires ( $l_{max}$ ) sont de « qualité » comparable si le nombre de noeuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante.



$$R_{\alpha} G_{max} = l_{max}$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de  $l_{max}$  pour un  $E$  donné. Une valeur finie de  $l_{max}$  implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère *muffin tin* n'est pas exact mais suffisant. Les rayons des sphères *muffin tin* ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de  $l_{max}$  devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le paramètre  $E$ . A priori pour une description correcte des états propres  $\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ , nous devons prendre  $E$  égale aux

valeurs propres  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ , or c'est justement ce que nous cherchons! Par conséquent nous nous retrouvons contraint à introduire une valeur triviale pour  $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$  avec laquelle nous construisons la base APW, les éléments de la matrice hamiltonienne ainsi que la matrice de recouvrement. L'équation séculaire est alors déterminée et le  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$  doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur de  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$  est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée  $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$ . De même, la procédure (cf. Fig. 13) est entamée pour la deuxième valeur  $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$  etc. Une fois les  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$  déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients  $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ . Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un  $U_l^{\alpha}(\vec{r}', E)$  construit en  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$  que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un  $U_l^{\alpha}(\vec{r}', \varepsilon_{\vec{k}}^n)$

à l'aide de quantités connues. C'est ce que fait la méthode LAPW (*Linearized Augmented Plane Waves*). Un  $U_l^{\alpha}$  est construit à une énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$U_l^{\alpha}(\vec{r}', \varepsilon_{\vec{k}}^n) = U_l^{\alpha}(\vec{r}', E_0) + (E_0, \varepsilon_{\vec{k}}^n) \frac{\delta U_l^{\alpha}(\vec{r}', E)}{\delta E} \Big|_{E=E_0} + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n)^2 U_l^{\alpha}(\vec{r}', E_0) \quad (\text{III.24})$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (II. 30) pour une  $E_0$  fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

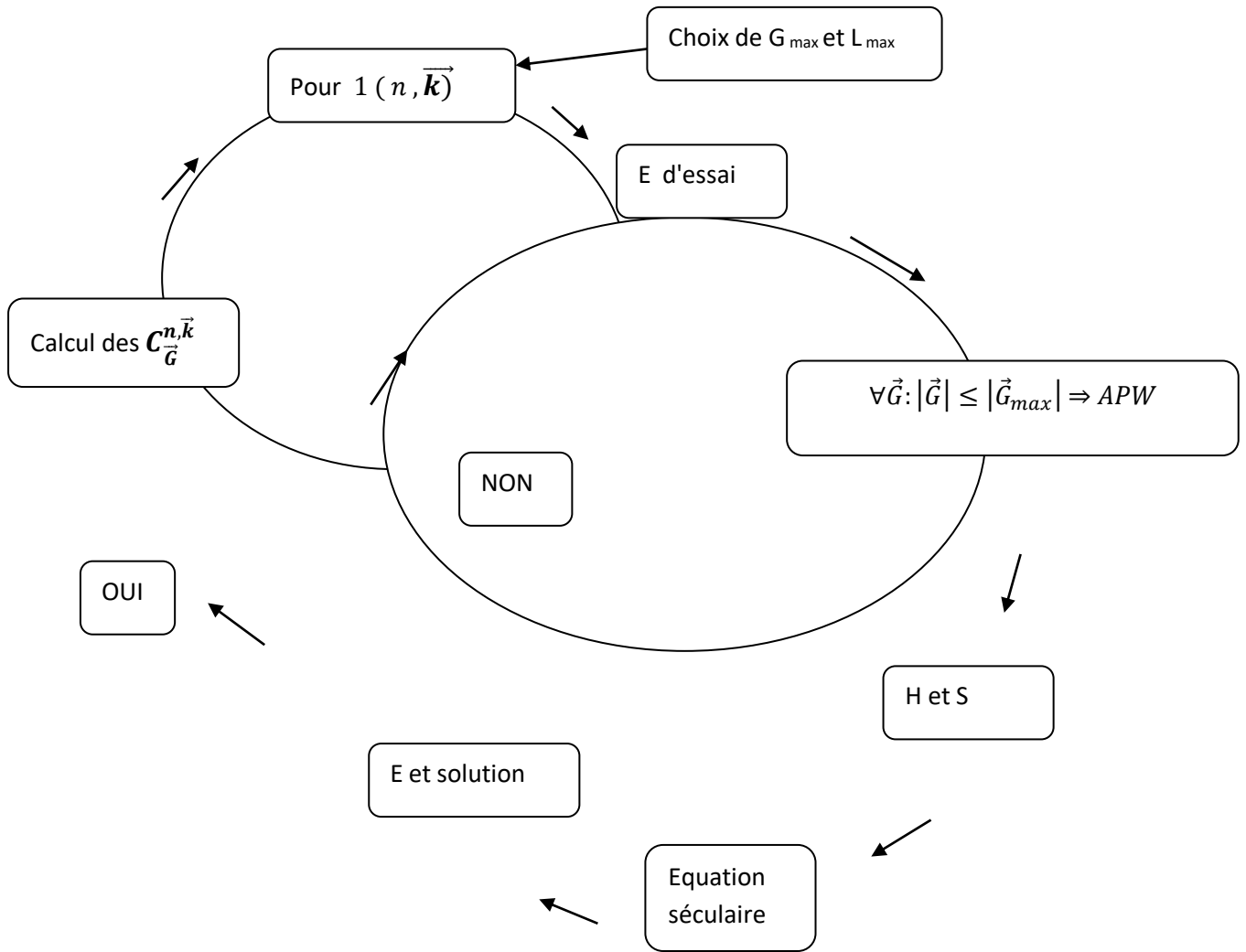


Figure 4 Algorithme de la méthode APW.

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} U_l^{\alpha}(\mathbf{r}', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} U_l^{\alpha}(\mathbf{r}', E_0) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \text{Exp}[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & r \in II \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

## Méthode de calcul

Où un nouveau coefficient  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} = A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} (E_0 - \varepsilon_k^n)$  est introduit. Afin de déterminer  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$  et  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$  il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (II – 27) avec sa dérivée radiale. Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues.

Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère  $p$  ( $l = 1$ ) afin de minimiser  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$  coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un  $E_0$  près du centre de la bande  $p$ , la différence  $(E_0 - \varepsilon_k^n)$  est alors faible. Nous pouvons répéter ceci pour chaque moment  $l$  (états s-, p-, d- et f) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de  $E_l^\alpha$  tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} U_l^\alpha(\mathbf{r}', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} U_l^\alpha(\mathbf{r}', E_l^\alpha) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \text{Exp}[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & r \in II \end{cases} \quad (\text{III.26})$$

Où les  $E_l^\alpha$ .

— sont fixés. La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le produit  $(R_\alpha^{\min} K_{\max})$  entre le plus petit rayon *muffin tin* et le  $K_{\max}$ .

On résume quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- 1- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes aux points  $\Gamma$  est obtenue par une simple diagonalisation. Par contre dans la méthode APW, l'énergie est calculée pour chaque bande.
- 2- Le problème de l'asymptote dans la méthode LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- 3- La base de la méthode LAPW est plus flexible car il y a plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW.

### III-6- La méthode FP-LAPW:

#### Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois Principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux.

-Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

-Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

-les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelés les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois Groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (2001)) [23], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire  $R_{mt}$  ( $mt = \text{muffin tin}$ ), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel  $V(r)$  et la densité de charge  $r(r)$  sont décrits par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [25]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de coeur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwars [26], basé sur la méthode FP-LAPW.

### III. 6. 1 Amélioration de la méthode FP LAPW

L'utilisation de la méthode FP-LAPW nous permet d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [27]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales 4f

[28, 29], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-coeur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de coeur.

Pour traiter cette situation, il existe deux moyens:

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### Wien2k

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW *Wien2k*. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de coeur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de coeur, de semi-coeur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure (15) résume le fonctionnement et la structure de *Wien2k*. Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie  $E$  pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de coeur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états).

Un paramètre essentiel est *Ramin Kmax* qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de  $K$ . Les vecteurs  $K$  qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon *Kmax*. Le paramètre *Ramin Kmax* permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à *Wien2k* d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes,...

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code

## Méthode de calcul

---

Wien2k [23]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure (15).

# Méthode de calcul

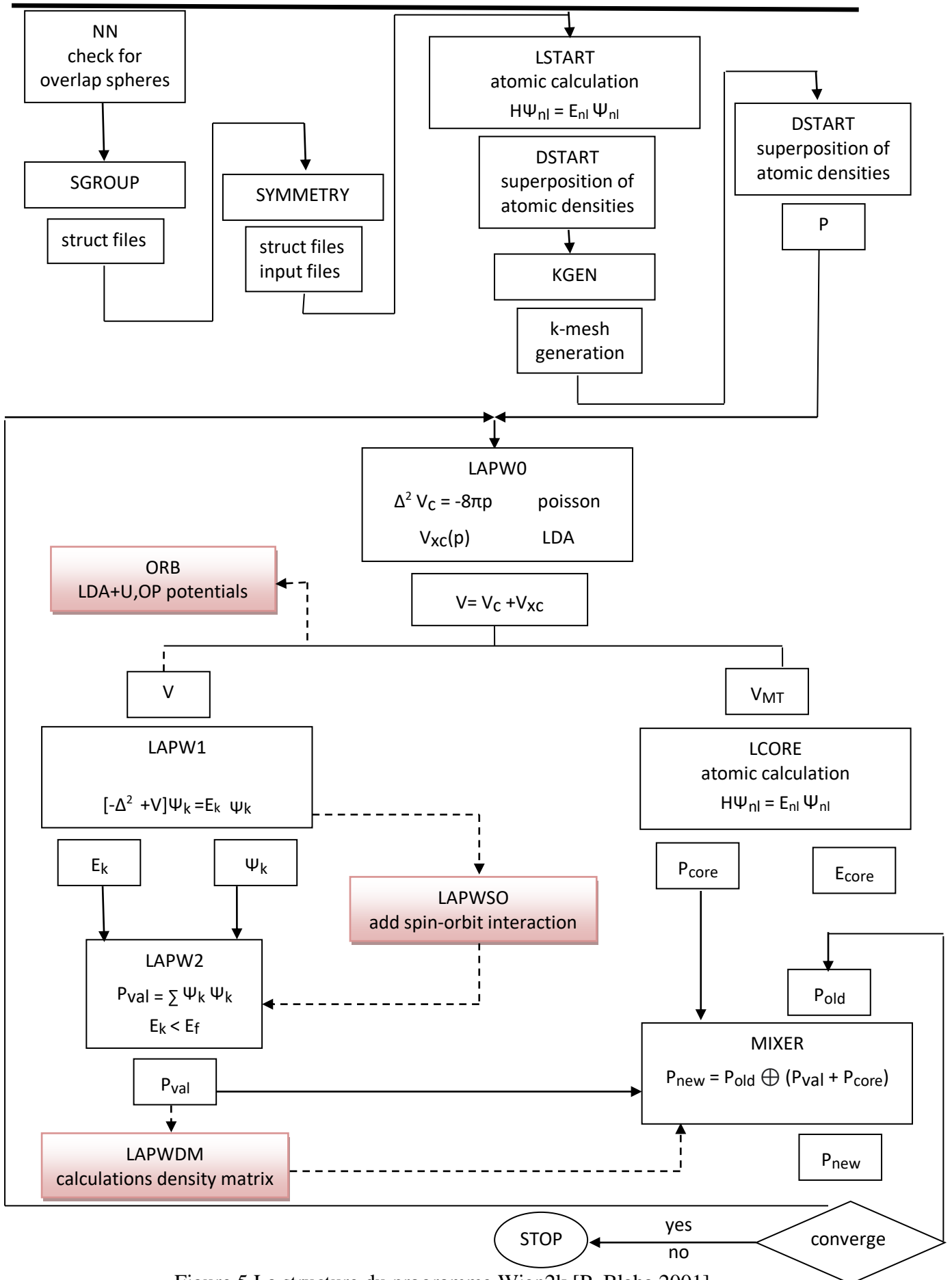


Figure 5 La structure du programme Wien2k [P. Blaha 2001]

### Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le formalisme de la DFT et les approches qui ont été utilisées au cours de ce travail. La théorie DFT a été soigneusement écrite, nous avons montré aussi la base (FP-LAPW) sur laquelle a été construite la théorie DFT. Nous avons présenté les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées couramment actuellement (LDA, GGA, mBj...), l'approche des pseudo-potentiels, les zones de Brillouin et de maillage de l'espace réciproque ont été aussi discutés. En plus, le code de calcul Wien2k utilisé dans le cadre de cette thèse a été brièvement discuté avec ses algorithmes et ses programmes nécessaires qui sont mis en jeu.

Dans le chapitre suivant nous discuterons en détail des différents choix et critères de convergence utilisés dans le cadre de cette thèse. En fin, dans la dernière partie de ce chapitre nous avons présenté succinctement les méthodes de calculs des fréquences, appliquées sur différents composés binaires, et alliages ternaires et quaternaires.



### Référence du chapitre 3 :

- (1) L. De Broglie, *Ann. Phys.* 3, 22 (1925).
- [1] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689 (1989).
- [2] U. Von Barth, *Physica Scripta.*, T109, 9-39 (2004).
- [3] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [4] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [5] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964).
- [7] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, and C. N. R Rao *Phys. Rev. Lett.* 99, 136803 (2007).
- [8] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602 (1927).
- [9] E. BETRANHANDY, thèse de doctorat, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I, (2005).
- [10] D. Ceperley, *Phys. Rev. B* 18, 3126 (1978).
- [11] D. Ceperley and B. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [12] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 4, 2064 (1971).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [16] Y. Wang and J. P. Perdew *Phys. Rev. B* 44, 13 298 (1991).
- [17] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 108, 664 (1998).
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [19] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [20] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* 104, 1040 (1995).
- [21] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, (2006).
- [22] Y. Zhao and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.* 128, 184109 (2008).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [24] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51: 151, 1937.
- [25] H.L. Skriver, the LMTO method, Springer, Berlin (1984)
- [26] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [27] O. K. Andersen: *Phys. Rev. B* 12. 3060 (1975).
- [28] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [29] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).

# Résultats et discussions

### IV-Résultats et discussions

#### Introduction :

Dans ce chapitre qui a un caractère plus pratique que le précédent, nous ferons une synthèse sur les différents résultats acquis.

Deux axes de travail ont été entrepris pour accomplir ces travaux, l'un se base sur l'étude des propriétés structurales et sur les propriétés électroniques en se basant sur la connaissance des structures de bandes électronique et sur la densité de charges électronique sous conditions normales et le deuxième axe traite les propriétés optiques en se basant sur la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique et sur l'indice de réfraction qui est l'un des paramètres importants dans l'étude des hétéro structures laser.

#### IV-1 - propriétés structurales :

##### IV-1-1- Propriétés structurales de $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$ alliages ternaires

Dans cette section, nous calculons le paramètre de la constante de réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivé sous pression, le module compressibilité ( $B'$ ) des alliages ternaires suivants  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  et de leurs composés binaires terminaux  $\text{BSb}$  et  $\text{BN}$  dans la structure zinc blend (ZB) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-BPEsol) de l'approche de Perdew et al [1]. Afin d'obtenir ces paramètres, l'énergie totale par cellule primitive a été calculée à différents volumes autour de la valeur d'équilibre et a été ajustée au moyen de l'équation d'état de Murnaghan [2]. Le paramètre calculé de la constante de réseau ( $a$ ), module d'élasticité ( $B$ ) et dérivée de pression du module d'élasticité ( $B'$ ) à une certaine concentration sélectionnée  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), sont donnés dans le tableau 1. L'énergie totale de l'état fondamental en fonction du volume pour  $\text{BSb}$ ,  $\text{BN}$  and  $\text{BSb}_{0.500}\text{N}_{0.500}$  est représenté sur la figure 16. Aucune de ces propriétés n'a été mesurée auparavant, à l'exception du paramètre de la constante de réseau du composé binaire  $\text{BN}$  qui est en excellent accord avec notre valeur calculée. D'après les résultats obtenus, nous pouvons voir que la constante de réseau à l'équilibre des deux composés binaires est en accord avec d'autres calculs utilisant la même approximation. De plus, on observe que le paramètre de maille obtenu pour le  $\text{BSb}$  est plus grand que celui du  $\text{BN}$ .

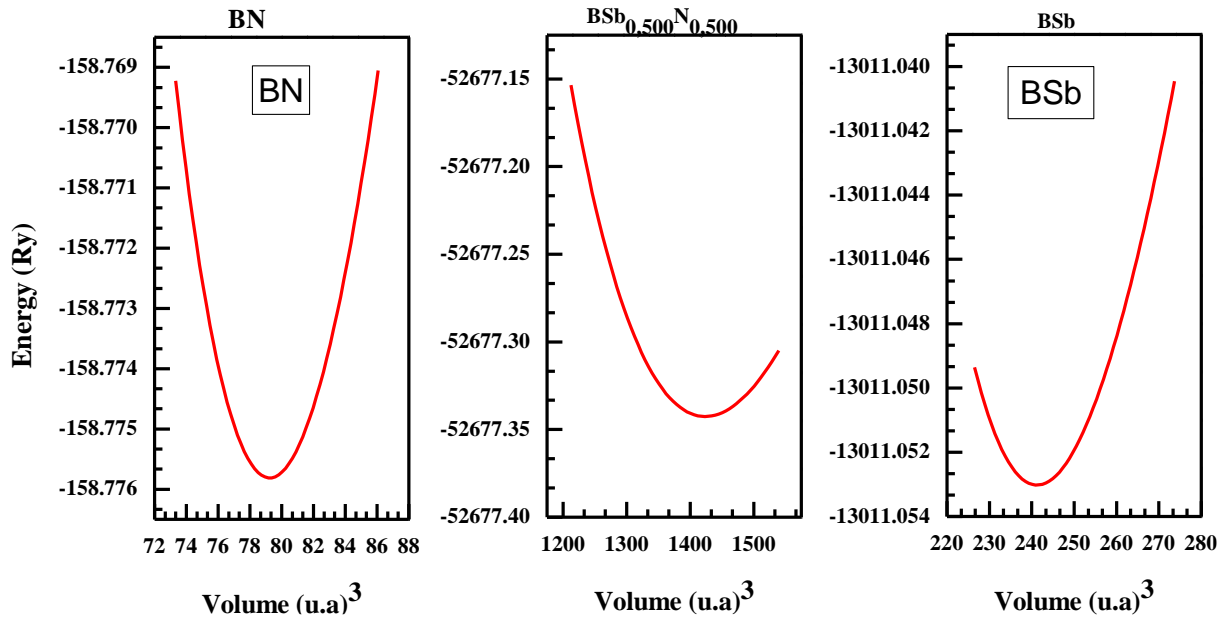


Figure 1 L'énergie totale de l'état fondamental en fonction du volume pour BSb, BSb<sub>0.500</sub>N<sub>0.500</sub> et BN

N composition (x)	Nos résultat			Autres calculs			Experimental		
	a (Å)	B(Gpa)	B'	a (Å)	B(Gpa)	B'	a (Å)	B(Gp a)	B'
0 (BSb)	5.229 1	106.37 23	4.610 1	5.232 [3] 5.2316[4] ]	105.359 [3] 108.2133 [4]	4.9070[4 ]	-	-	-
0.125	5.125 6	107.59 72	4.687 6	-	-	-	-	-	-
0.250	5.016 3	116.53 98	3.987 7	5.066 [5]	188[5]	-	-	-	-
0.375	4.885 3	123.57 12	3.997 6	-	-	-	-	-	-
0.500	4.725	134.29 51	4.116 4	4.770 [5]	133[5]	-	-	-	-

## Méthode de calcul

0.625	4.526 3	166.52 02	4.030 2	-	-	-	-	-	-
0.750	4.291 9	180.09 04	4.169 5	4.320[5]	108[5]	-	-	-	-
0.875	3.985 9	257.69 96	3.617 0	-	-	-	-	-	-
1 (BN)	3.608 1	385.54 23	3.842 7	3.619[6], 3.63[7]	371.24 [7]	3.77 [7]	3.615[8] ]	369[8] ]	4 [8]

Tableau 1 Constantes de réseau calculées (a), module d'élasticité (B) et dérivée de pression du module d'élasticité (B') pour  $BSb_{1-x}N_x$  en utilisant (GGA-BPEsol) approche

Selon la loi de Vegard [9], la variation du paramètre de réseau (a) en fonction de la concentration N pour  $BN_xSb_{1-x}$  les alliages ternaires peuvent être écrits comme suit :

$$a_{BSb_{1-x}N_x}(x) = x a_{BN} + (1 - x)a_{BSb} - x(1 - x)b \quad (1)$$

ou  $a_{BN}$  et  $a_{BSb}$  sont les constantes de réseau de BN et BSb, respectivement. b est le paramètre de courbure et x présente la concentration.

Fig. 17 montre la variation des paramètres de la constante de réseau prédite (a) en fonction de la concentration en N de  $BSb_{1-x}N_x$  alliages ternaires. Sur cette figure, il est clairement observé que le paramètre de réseau (a) diminue de façon non linéaire avec l'augmentation de la concentration en N et montre un paramètre de courbure vers le haut. Nous avons déterminé le paramètre de courbure (b) en ajustant la variation non linéaire, avec l'équation (1), des paramètres du réseau. Ce paramètre simule l'effet de désordre dans les alliages.

$$a^{BSb_{1-x}N_x}(x) = 5.2008 - 0.3326 x - 1.2287 x^2 \quad (2)$$

Le paramètre de courbure que nous avons déterminé est le suivant  $-1.2287 \text{ \AA}$ . Ce paramètre de courbure marginal pourrait être dû à l'inadéquation des paramètres de réseau des composés binaires terminaux (BSb et BN). La figure 18 montre l'évolution du module apparent en

## Méthode de calcul

fonction de la composition de l'azote. Afin d'obtenir la courbure théorique du module apparent du ternaire, nous avons ajusté les résultats de B dans toute la gamme de composition. L'ajustement par les moindres carrés de ces résultats donne :

$$B^{BSb_{1-x}N_x}(x) = 123.598 - 207.542x - 439.147x^2 \quad (3)$$

D'après les résultats, nous avons observé une grande déviation du module apparent (B) par rapport à la dépendance linéaire de la concentration (LCD) avec un paramètre de courbure vers le bas égal à -439.1472 Gpa. L'écart par rapport à l'ACL est principalement attribué à l'inadéquation du module apparent entre les composés binaires BSb et BN. En outre, les résultats montrent que la constante de réseau diminue et que le module apparent augmente avec l'augmentation de la concentration en azote. Cette séquence inverse est en accord avec la relation bien connue entre le module compressibilité (B) et la constante de réseau (a),  $B \propto V^{-1}$  [10], où V représente le volume unitaire de la cellule. De plus, ceci est attendu car plus de cohésion conduit à une liaison étroite et donc plus de pression est nécessaire pour déformer la structure et isoler les atomes.

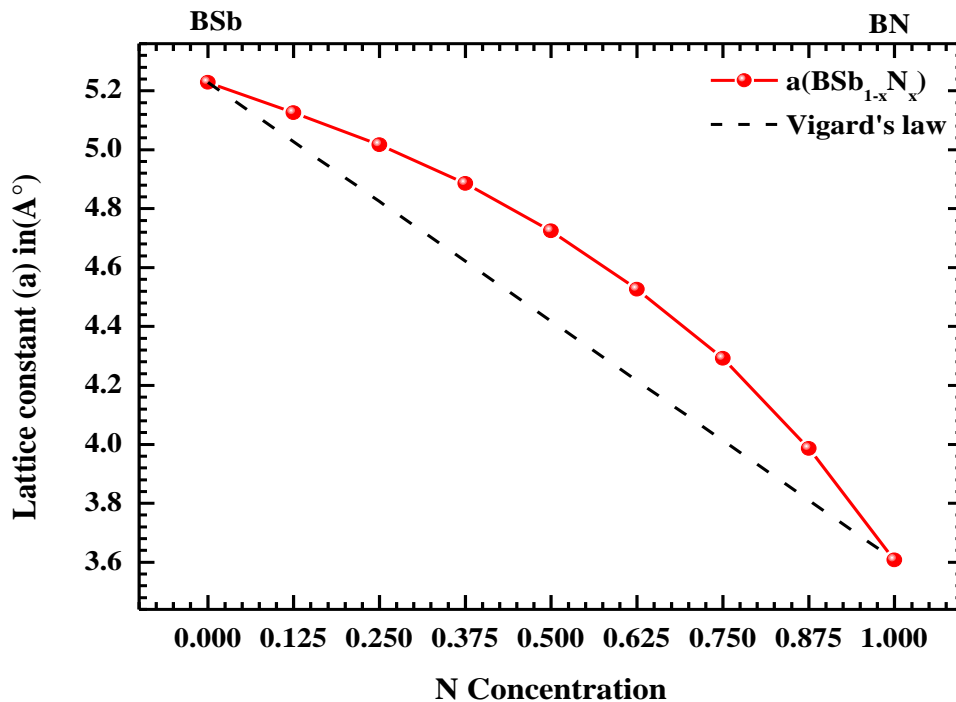


Figure 2 Lattice parameter de  $BSb_{1-x}N_x$  alliages ternaires en fonction des compositions N, dans la structure zinc blende

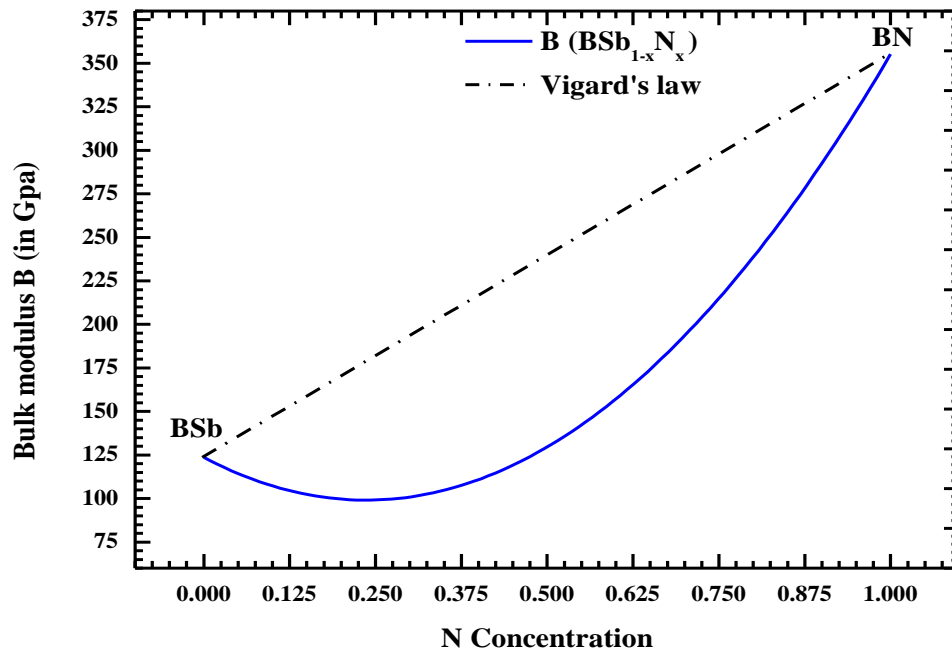


Figure 3 Module en vrac des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  en fonction des compositions en azote, dans une structure zinc blende

## IV-2 . Stabilité thermodynamique

### IV-2-1. Stabilité thermodynamique de BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alliage ternaire.

Afin de déterminer le thermodynamique des BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alliages ternaires, nous avons utilisé le modèle de solution régulière [25, 26]. Une des caractéristiques cruciales de la synthèse de ces alliages ternaires est la formation de l'enthalpie  $\Delta H$ , qui est nécessaire pour formuler les composés de leurs systèmes binaires parents sous leur forme standard. L'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) de BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> des alliages ternaires peut être obtenue à partir des énergies totales calculées comme suit :

$$\Delta H_m(x) = E_{BSb_{1-x}N_x} - [xE_{BSb} + (1-x)E_{BN}], \quad (4)$$

ou  $E_{BSb_{1-x}N_x}$ ,  $E_{BN}$  et  $E_{BSb}$  sont les énergies respectives pour BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> les alliages ternaires, et BN et BSb composés binaires. Un comportement similaire est prédit pour les alliages de semi-conducteurs désordonnés [3, 27, 28]. Selon le modèle de solution régulière [25, 26], l'énergie libre de Gibbs de mélange ( $\Delta G_m$ ) de l'alliage peut s'écrire comme suit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5)$$

ou  $\Delta H_m$ ,  $T$  et  $\Delta S_m$  présentent la température absolue, l'enthalpie de mélange et la variation de l'entropie (variation de l'entropie), respectivement.

L'enthalpie de mélange et l'entropie de mélange sont données comme suit :

$$\Delta S_m = -R[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)] \quad (6)$$

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (7)$$

ou  $R$ ,  $x$  et  $\Omega$  sont la constante des gaz, la concentration en azote et le paramètre d'interaction, respectivement. Notons que le paramètre d'interaction ( $\Omega$ ) dépend du matériau. Ce paramètre en fonction de la composition de l'azote est obtenu par le biais de la méthode calculée ( $\Delta H_m$ ).

Dans la Fig. 19, nous résumons  $\Omega$  en fonction de la composition de N pour BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alliages ternaires. Le graphique montre que  $\Omega$  augmente presque linéairement avec la composition de N. En ajustant la variation de  $\Omega$  en fonction de la concentration  $x$  avec une fonction linéaire, nous avons obtenu la relation suivante :

$$\Omega(x)^{(BSb_{1-x}N_x)} = 1.4945 x + 0.3217 \quad (8)$$



## Méthode de calcul

La valeur moyenne de l' $\Omega$  dépendant de  $x$ , dans l'ensemble de la composition  $x$ , prédite à l'aide de l'équation (8) est la suivante 1.0689 kcal/Mol.

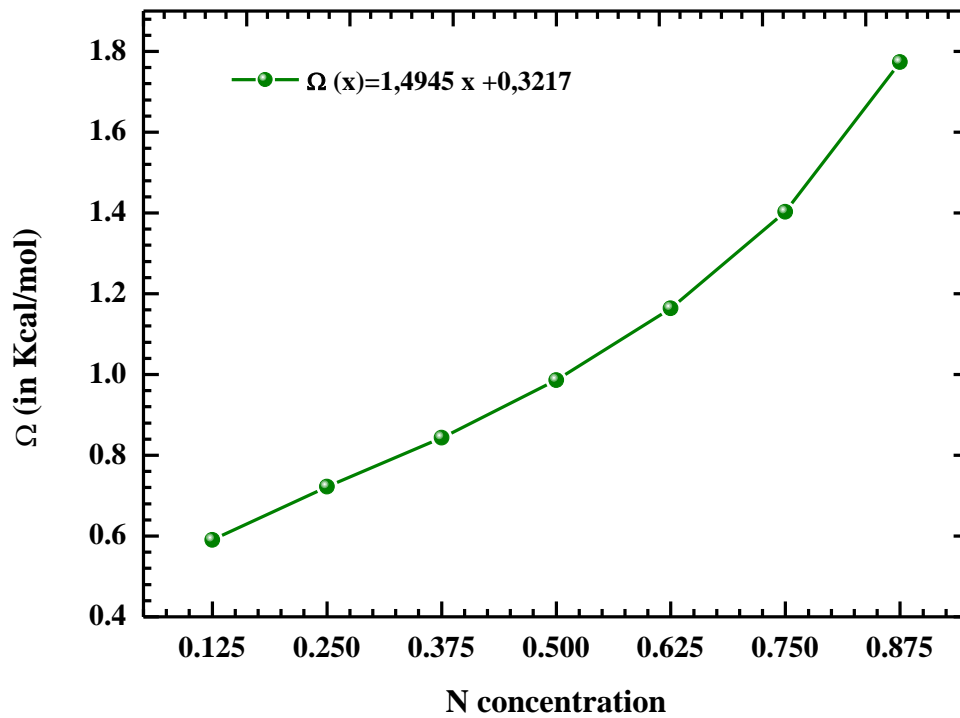


Figure 4 Le paramètre d'interaction,  $\Omega$ , en fonction de la concentration de N calculée pour BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ternaires

Dans la Fig.20, nous résumons l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) comme une fonction de N composition pour le BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> Alliages ternaires. D'après le résultat, on voit clairement que ( $\Delta H_m$ ) de BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> pour toutes les compositions est positif

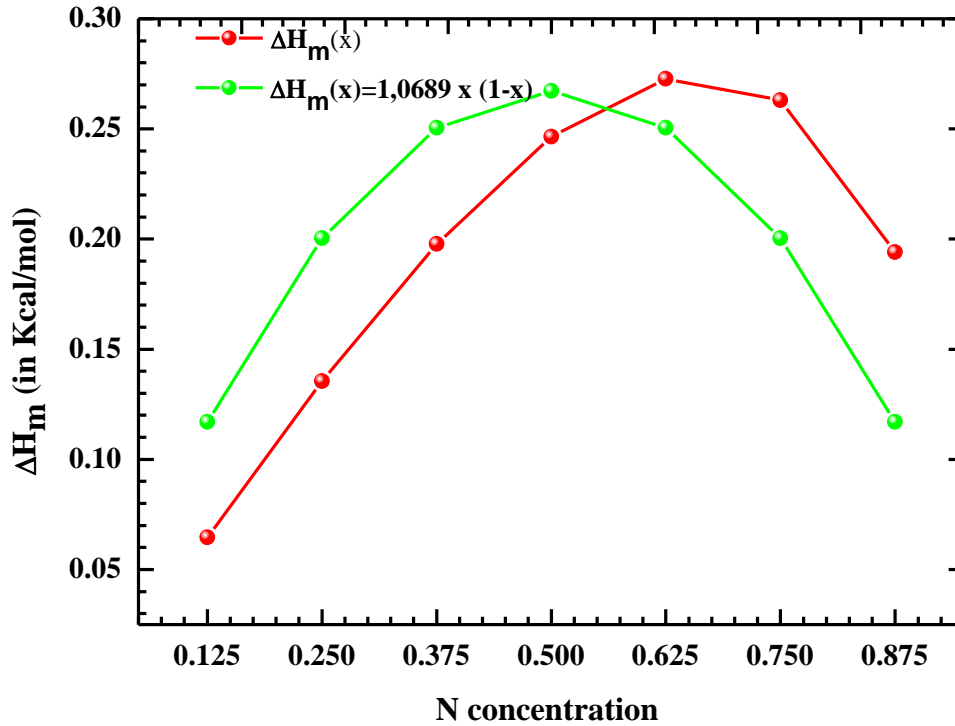


Figure 5 L'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) en fonction de la concentration de N pour  $BSb_{1-x}N_x$  alliages ternaires calculé en utilisant l' Eq.(4) couleur rouge et l' Eq.(7) couleur verte .

Les valeurs indépendantes de  $\Omega$  de la composition  $x$  sont également utilisées pour dessiner l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) de l'alliage ternaire  $BSb_{1-x}N_x$ , comme le montre la couleur verte dans la Fig.20.

En utilisant l'équation de l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) et l'entropie de mélange ( $\Delta S_m$ ), l'énergie libre de Gibbs du mélange ( $\Delta G_m$ ) peut alors s'écrire comme suit :

$$\Delta G_m = \Omega x(1 - x) + T R[x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (9)$$

L'énergie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) en fonction de la composition de N de  $BSb_{1-x}N_x$  des alliages ternaires pour différentes températures (T) est tracée en Fig.21.

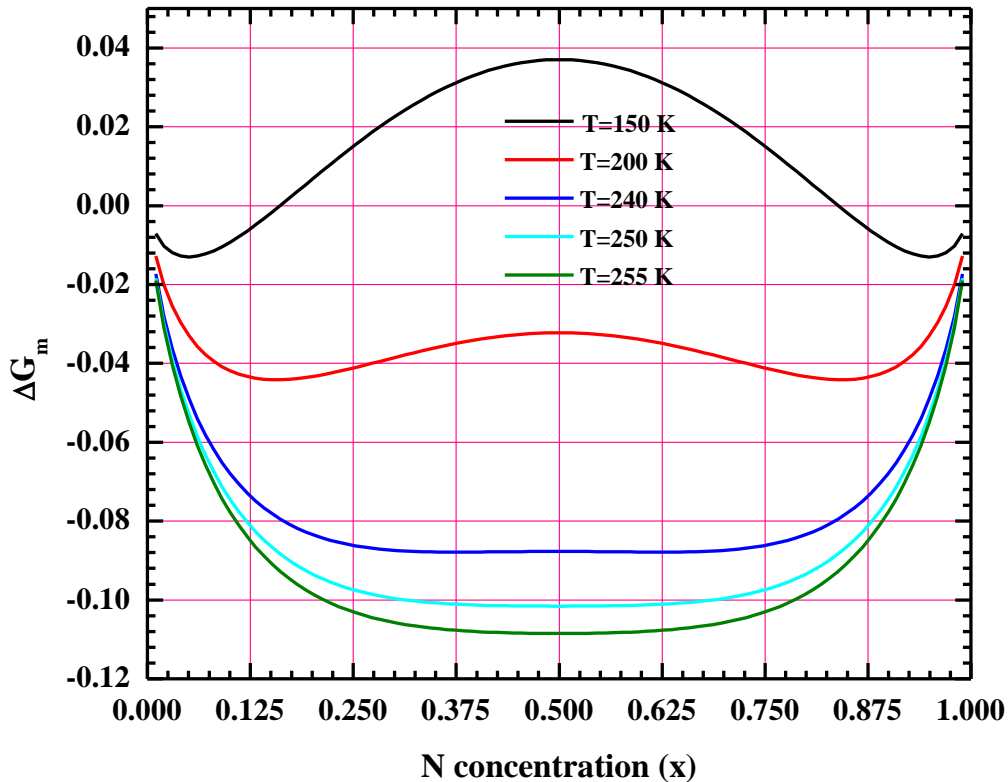


Figure 6 . Energie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) en fonction des compositions N de  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  alliages ternaires, pour différentes températures (T)

En utilisant l'équation (9), nous calculons le diagramme de phase (T-x) qui montre les régions de mélange stable, métastable et instable de  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  alliages ternaires.

Les diagrammes de phase calculés, contenant les courbes spinodales et binodales de  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  alliages ternaires, sont illustrées dans la Fig 22. La valeur prédite de la température critique ( $T_c$ ) est trouvée égale à 246,4 K. A une température inférieure à la température critique ( $T_c$ ), les deux points binodaux sont déterminés comme les points auxquels la tangente commune touche les courbes  $\Delta G_m$ . Les deux points spinodaux sont déterminés comme étant les points où la dérivée seconde  $\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial x^2} = 0$ .

La courbe spinodale du diagramme de phase marque la limite de solubilité à l'équilibre, c'est-à-dire l'écart de miscibilité. Pour des températures et des compositions supérieures à cette courbe, un alliage homogène est prévu. Le large intervalle entre les courbes spinodale et binodale indique que l'alliage peut exister en phase métastable.

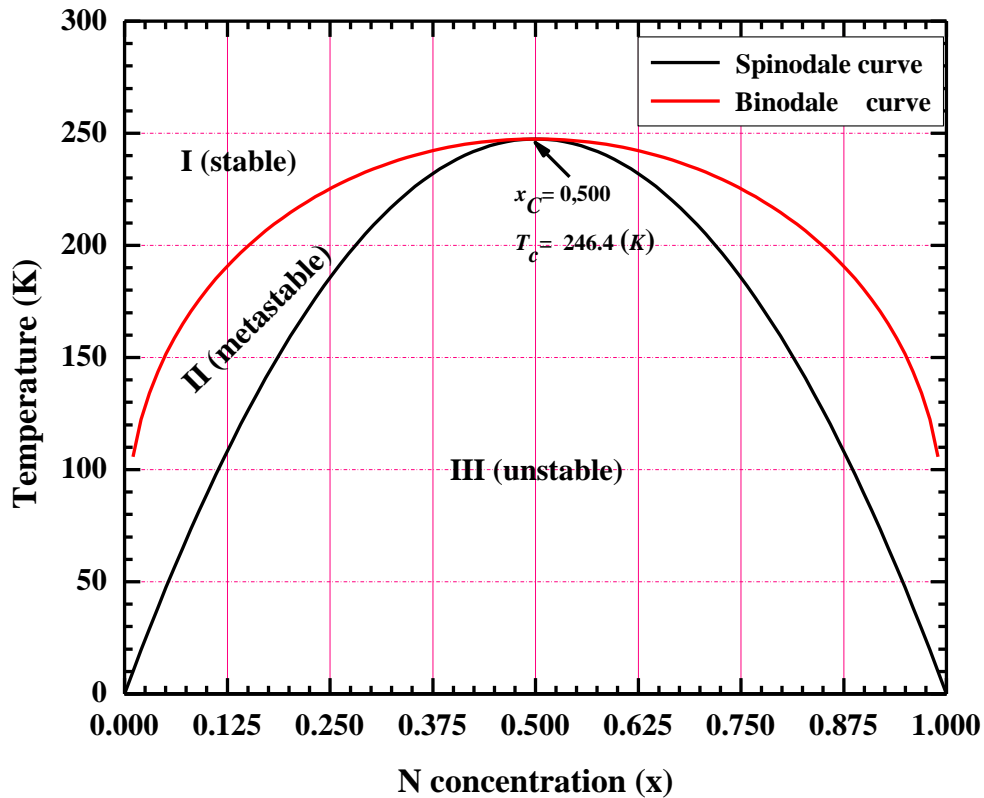


Figure 7 Diagrammes de phase calculés, y compris les courbes spinodales et binodales de  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  alliages ternaires.

### IV-3 Propriétés électroniques.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont importantes pour déterminer la distribution d'énergie des électrons dans les deux bandes de valence et de conduction. Les constantes d'équilibre optimisées via (GGA-PBEsol) sont utilisées pour étudier les propriétés électroniques des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$ . Ces propriétés ont été prédites en utilisant le potentiel (TB-mBJ). La bande interdite d'énergie calculée des ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$ , pour des concentrations en azote  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), est présentée dans le tableau 2. Puisque les propriétés électroniques, en utilisant le potentiel (TB-mBJ), pour les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  sont calculées pour la première fois. Dans le cas des composés binaires, nous pouvons voir que nos valeurs estimées de la bande d'énergie interdite du BSb et du BN, en utilisant l'approche (TB-mBJ), sont en excellent accord avec d'autres résultats théoriques utilisant le même potentiel (voir Tableau 2). En comparaison avec l'expérience, la valeur de la bande calculée pour le

## Méthode de calcul

---

composé binaire BN (5.817 eV) est très proche des résultats expérimentaux (6.1 eV) qui ont été rapportés par K. Lawniczak-Jablonska et al [29]. La valeur de la bande d'énergie des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  est donnée comme suit en supposant la loi de Vegard [30]

$$E_g^{\text{BSb}_{1-x}\text{N}}(x) = xE_g^{\text{BN}} + (1-x)E_g^{\text{BSb}} \quad (10)$$

ou  $E_g^{\text{BN}}$  et  $E_g^{\text{BSb}}$  présentent les bandes d'énergie interdite des composés binaires finaux BN et BSb, respectivement. Dans le tableau 2, nous avons listé les résultats de la bande interdite ( $E_g$ ) de  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  pour différentes compositions d'azote. En même temps, nous avons montré le tracé de ce paramètre dans la Fig. 23.

La bande d'énergie interdite,  $E_g(x)$ , des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  en fonction de la concentration en azote peut être décrite par une expression quadratique en termes de concentration [30] :

$$E_g^{\text{BSb}_{1-x}\text{N}}(x) = xE_g^{\text{BN}} + (1-x)E_g^{\text{BSb}} + x(1-x)b \quad (11)$$

Ou (b) présente le paramètre de courbure totale. Ce paramètre a été calculé en ajustant la variation non linéaire des bandes interdites calculées en fonction de la concentration de N en utilisant la relation (xx). Ceci donne  $b=10.8098$  eV . Par conséquent, la bande d'énergie interdite,  $E_g(x)$ , pour les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  peut être donnée approximativement comme suit :

$$E_g^{\text{BSb}_{1-x}\text{N}}(x) = 0.9683 - 6.3667x + 10.8098x^2 \quad (12)$$

La relation (12) peut être utile pour obtenir la valeur de la bande interdite,  $E_g$ , des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  pour toute concentration en x.

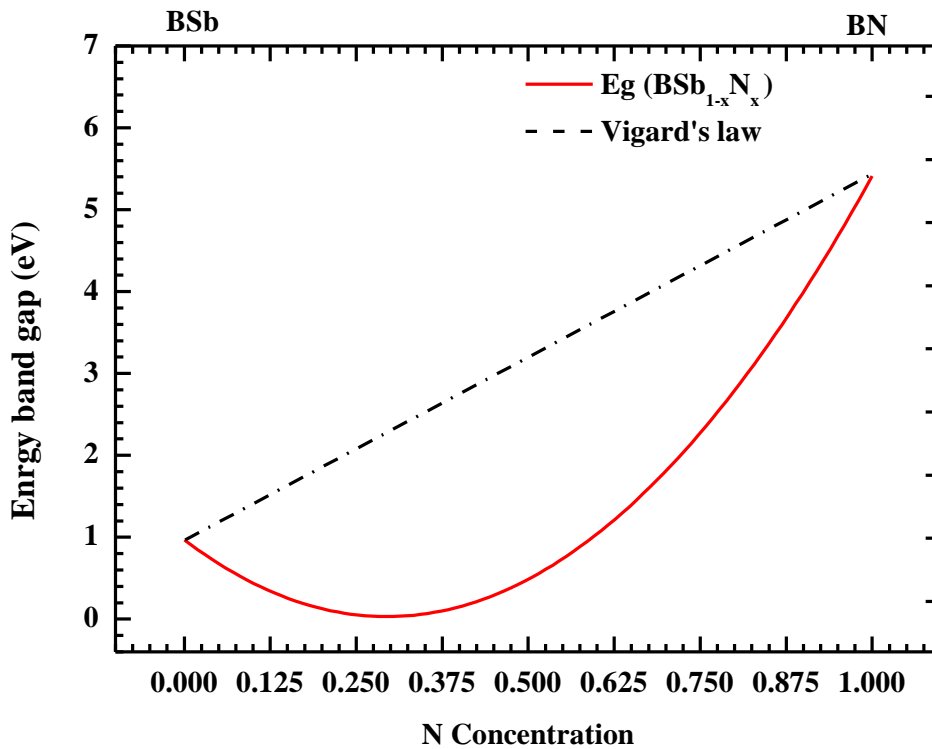


Figure 8 Bandes interdites des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  en fonction de la concentration en N, dans une structure de blende de zinc en utilisant l'approche (TB-mBJ)

Comme le montre la Fig.23, nous avons observé que la valeur de la bande interdite a diminué, dans le cas du range  $0 \leq x \leq 0.25$ , puis augmente avec l'augmentation de la composition en azote. De plus, nous pouvons noter que les valeurs de la bande interdite de  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  déterminées par le schéma (TB-mBJ) varient de 1.109 eV à 5.817 eV ce qui correspond à des longueurs d'onde de 213 nm à 1118 nm. Selon cette large gamme spectrale de longueurs

d'onde, montrent que cet alliage ternaire peut être utilisé dans l'application optoélectronique sur l'ensemble du spectre solaire visible.

## Méthode de calcul

Tableau 2 Bande interdite ( $E_g$ ) calculée pour les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  en utilisant l'approche (TB-mBJ)

N composition (x)	Our results		Other calculations	Exp.
0 (BSb)	1.109		1.091[3], 1.190 [4]	-
0.125	0.001		-	-
0.250	0.085		0.250 [5]	-
0.375	0.219		-	-
0.500	0.757		0.760 [5]	-
0.625	1.129		-	-
0.750	2.464		2.359 [5]	-
0.875	2.941		-	-
1 (BN)	5.817		5.8 [31], 5.85[32], 5.8171[33],	6.1 [29]

### IV.3.1 Structure de bande électronique des binaires BSb, BN et des ternaires $\text{BSb}_{0.250}\text{N}_{0.750}$ et $\text{BSb}_{0.500}\text{N}_{0.500}$ :

On utilise l'approximation (TB-mBJ) on a pu tracer la structure de bande des binaires BSb, BN et du ternaire  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  entre  $0 \leq x \leq 1$ . On remarque que le gap des deux binaires est indirecte ( $\Gamma$ -X), comme la montre la figure 24 :

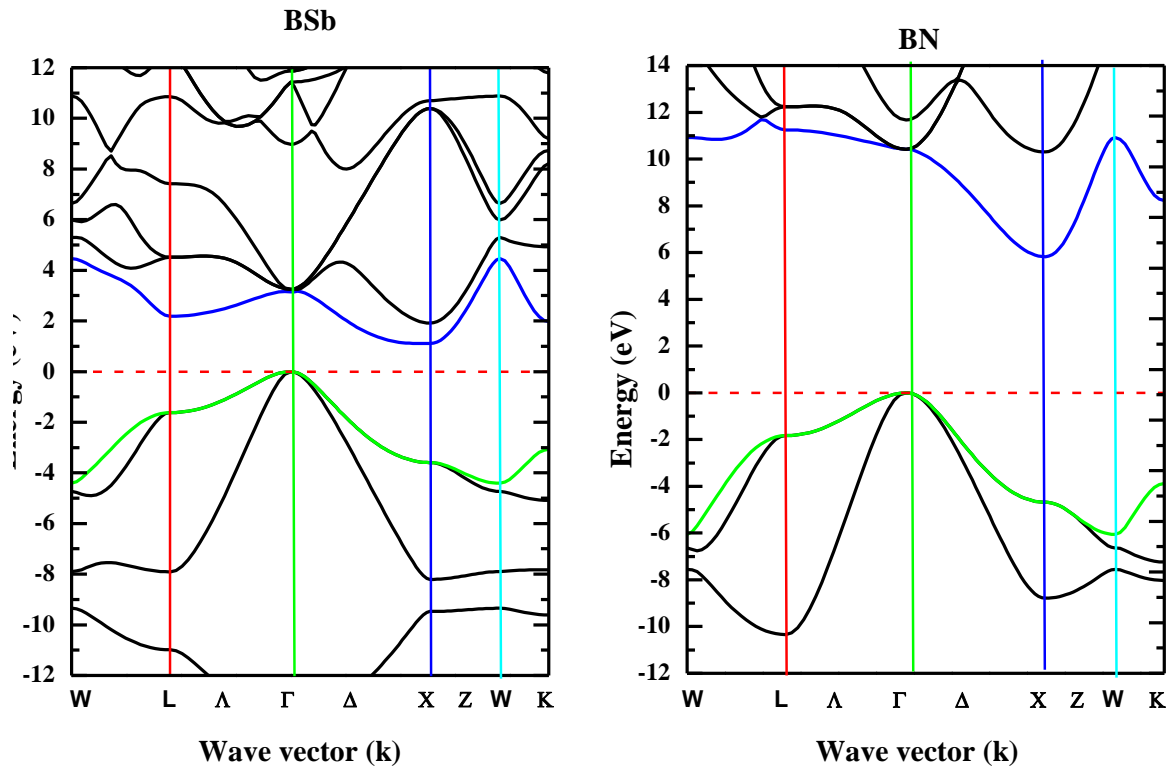


Figure 9 : Structure de bande du binaire BSb et BSbN, calculées par l'approximation (TB-mBJ)

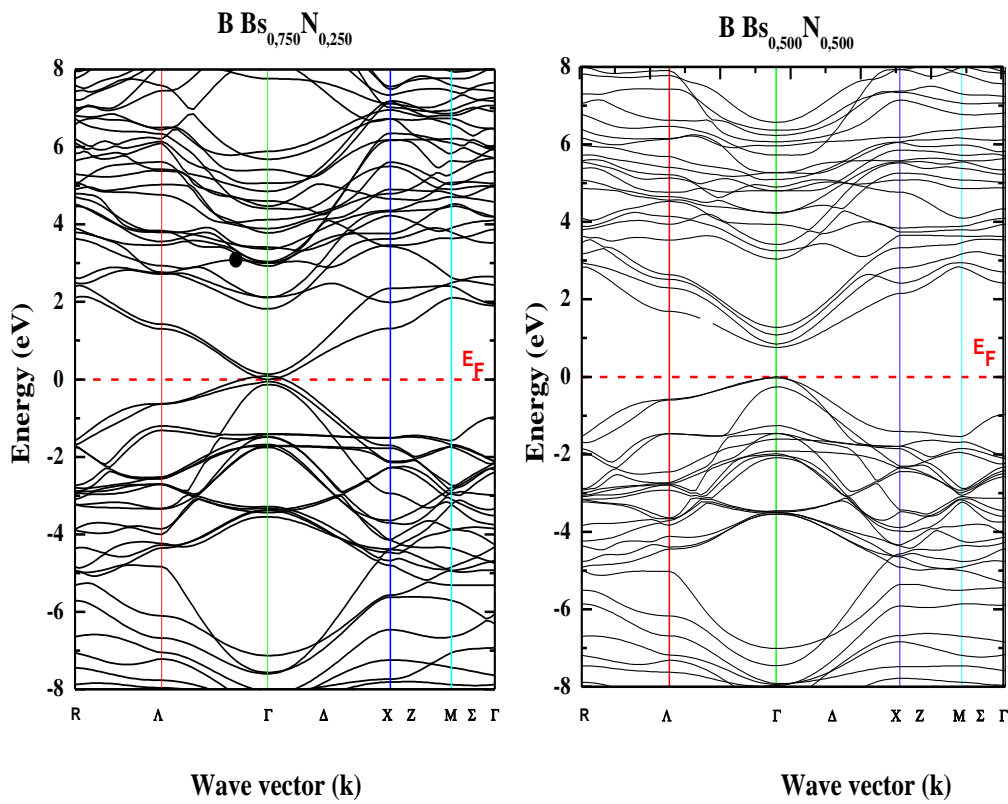


Figure : 10 Structure de bande du ternaire BSb<sub>0.250</sub>N<sub>0.750</sub> et BSb<sub>0.500</sub>N<sub>0.500</sub>, calculées par l'approximation (TB-mBJ)



IV.4. Densités de charges électroniques.

IV.4.1. Densités d'états totales et partielles du ternaire  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  :

On utilise l'approximation (TB-mBJ) on a tracé les graphes suivants a des différentes concentrations :  $x=0.25$  ,  $x= 0.50$

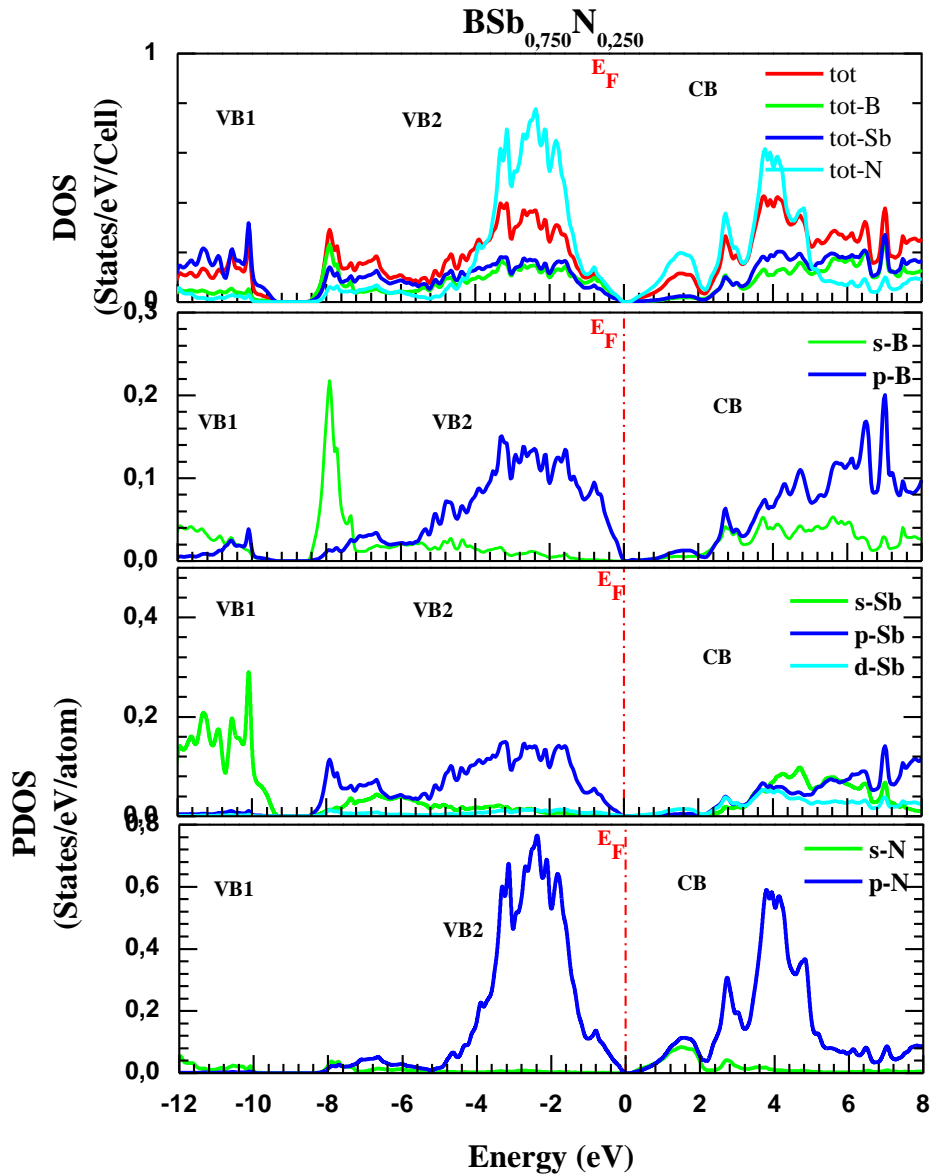


Figure 11 Densités d'états totales et partielles du ternaire  $\text{BSb}_{0.250}\text{N}_{0.750}$  , calculées par l'approximation (TB-mBJ).

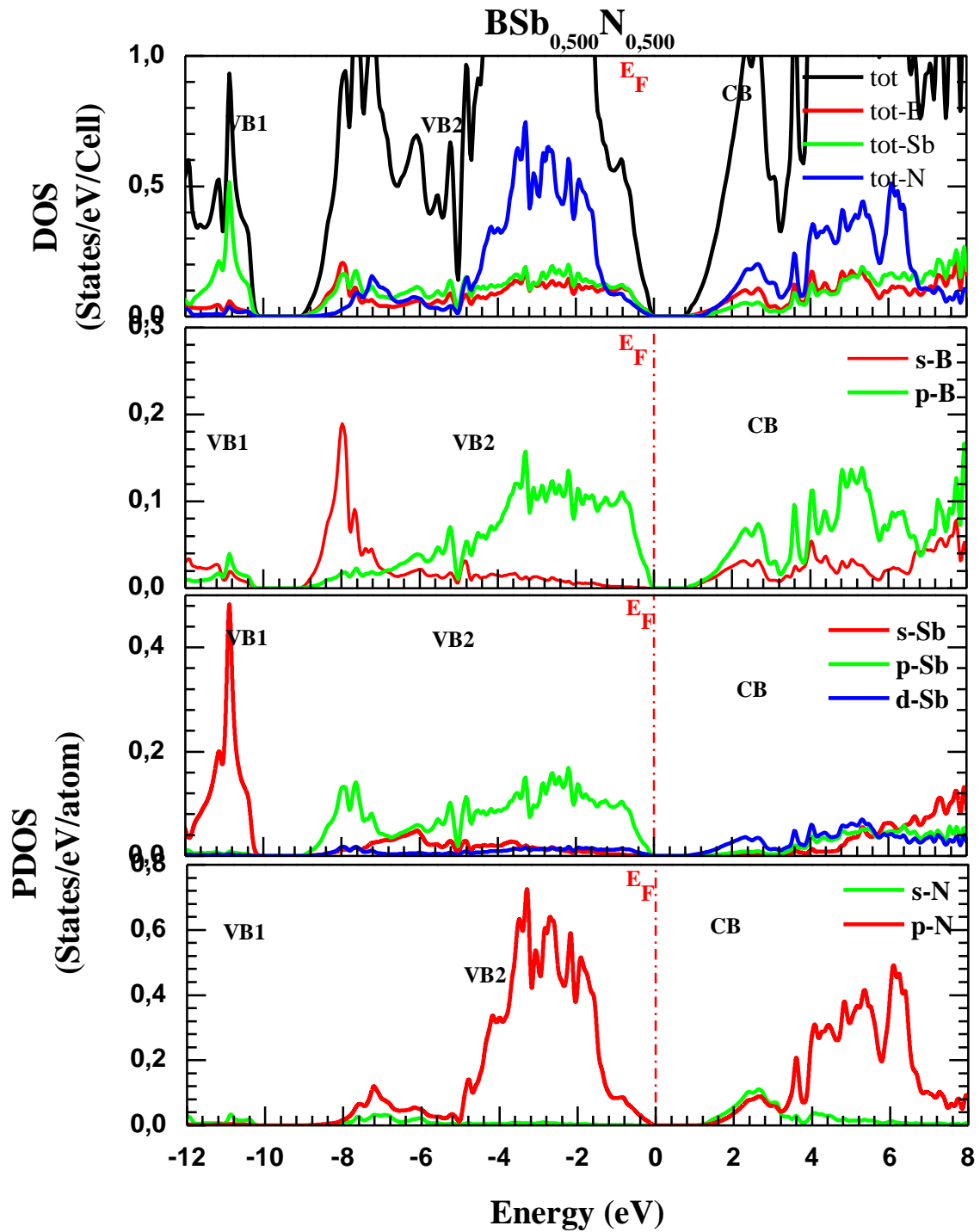


Figure 12 : Densités d'états totales et partielles du ternaire BSb<sub>0,500</sub>N<sub>0,500</sub>, calculées par l'approximation (TB-mBJ).

## IV-5. Fonctions de réponse optique

### IV-5-1 - Fonctions de réponse optique des alliages ternaires BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>.

La conception et l'analyse de dispositifs optoélectroniques tels que les lasers à injection, les photodiodes, les détecteurs, les cellules solaires, les structures multicouches et les microcavités nécessitent une connaissance exacte des constantes optiques des composés semi-conducteurs dans la région proche du bord d'absorption fondamental ainsi qu'à des énergies photoniques plus élevées [13, 35]. Les fonctions de réponse optique des alliages ternaires BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> sont discutées en calculant la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  et l'indice de réfraction complexe. A notre connaissance, les fonctions de réponse optique des ternaires de BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> n'avaient pas été étudiées auparavant. Par conséquent, nous présentons pour la première fois les fonctions de réponse optique des alliages ternaires de BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. Ces propriétés ont été calculées en utilisant le potentiel (TB-mBJ) et le programme développé par Claudia Ambrosch-Draxl [36] .

### IV-5-2. Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  peut être calculée à partir des éléments de la matrice de momentum entre et les fonctions d'onde inoccupées, ce qui donne lieu aux règles de sélection [13].

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{ij} \int \langle i|M|j\rangle^2 f_i (1 - f_i) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (13)$$

Ou  $M$  est la matrice du dipôle,  $f_i$  is La fonction de distribution de Fermi et  $\omega$  présentent la fréquence angulaire..

La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique peut être évaluée à partir de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Kronig [13, 37] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \cdot \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (14)$$

Ou  $p$  implique la valeur principale de l'intégrale. Les spectres des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés binaires BSb et BN sont reportés dans la Figure. Les valeurs calculées de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  des alliages ternaires BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> pour N composition  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont énumérés dans le tableau 3. Les valeurs de  $\epsilon_1(0)$  s'avèrent être 9,6383 et 3,9312 pour BSb et BN, respectivement, qui sont en accord avec leurs données théoriques correspondantes (voir tableau 3). D'après les résultats,

## Méthode de calcul

on observe que  $\varepsilon_1(0)$  diminue avec l'augmentation de la concentration en N. De plus, on remarque que la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  présente un maximum à 3.50 eV et 10.87 eV pour BSb et BN, respectivement. A titre d'exemple, nous avons montré dans la Fig.24 les spectres de la fonction diélectrique complexe des alliages ternaires BSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> pour x= 0.125, 0.500 et 0.825. D'après ces figures, on peut constater que les pics de  $\varepsilon_1(\omega)$  diminuent avec l'augmentation de la concentration de N et se déplacent vers des énergies plus élevées.

N composition (x)	Present work				Other works			
	E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	$\varepsilon_1(0)$	E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	$\varepsilon_1(0)$
0 (BSb)	1.109	4.109	5.102	9.638 3	1.096 [38] 1.2[4]	4.028[38] ]	5.056 [38] 4.7[4]	10.036 [38] 11.19 [4]
0.125	0.00	3.913	5.372	11,97 8	-	-	-	-
0.250	0.085	2.847	4.002	10,39 5	-	-	-	-
0.375	0.219	3.183	4.337	9,472 2	-	-	-	-
0.500	0.757	3.918	4.716	8,365 2	-	-	-	-
0.625	1.129	4.425	5.797	7,272 4	-	-	-	-
0.750	2.464	5.934	7.739	6,119 1	-	-	-	-
0.875	2.941	7.131	9.967	5,125 4	-	-	-	-
1 (BN)	5.817	11.383	13.87 5	3.931 2	-	-	-	3.5 [39], 3.46[7]

Tableau 3 Energies du point critique calculées (en eV) dans  $\varepsilon_2(\omega)$  et la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ .

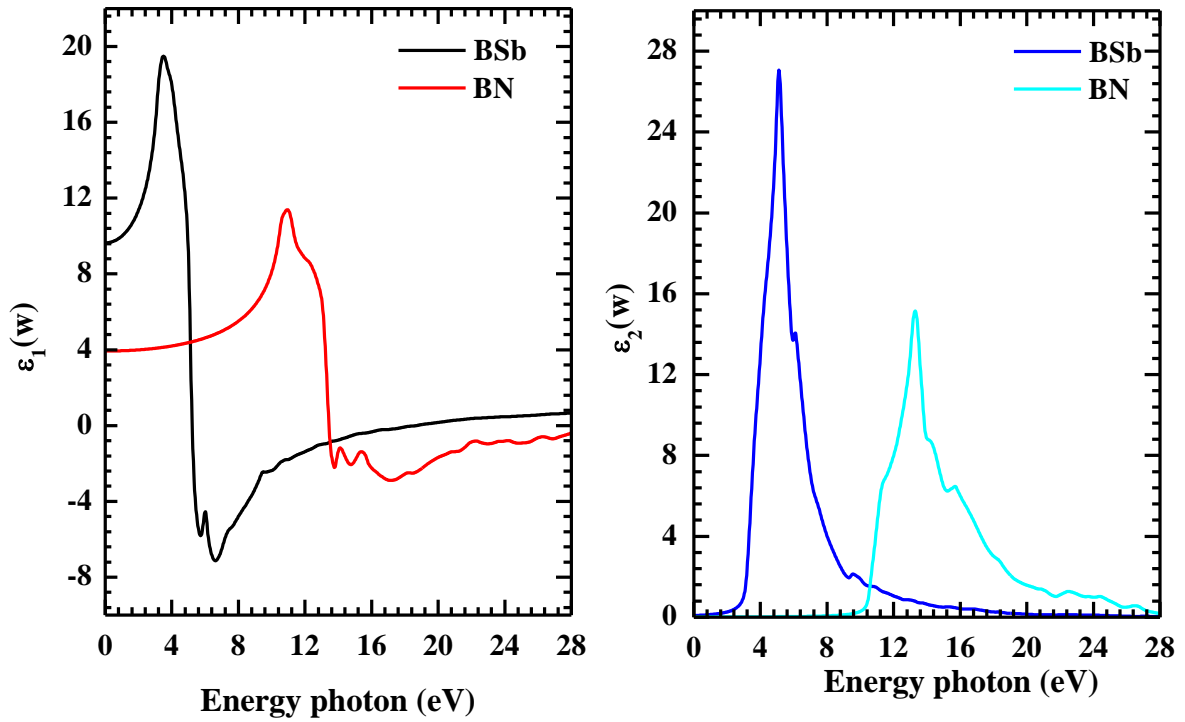


Figure 13 Spectres des parties réelles ( $\epsilon_1(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2(\omega)$ ) de la fonction diélectrique pour les composés binaires BSb et BN.

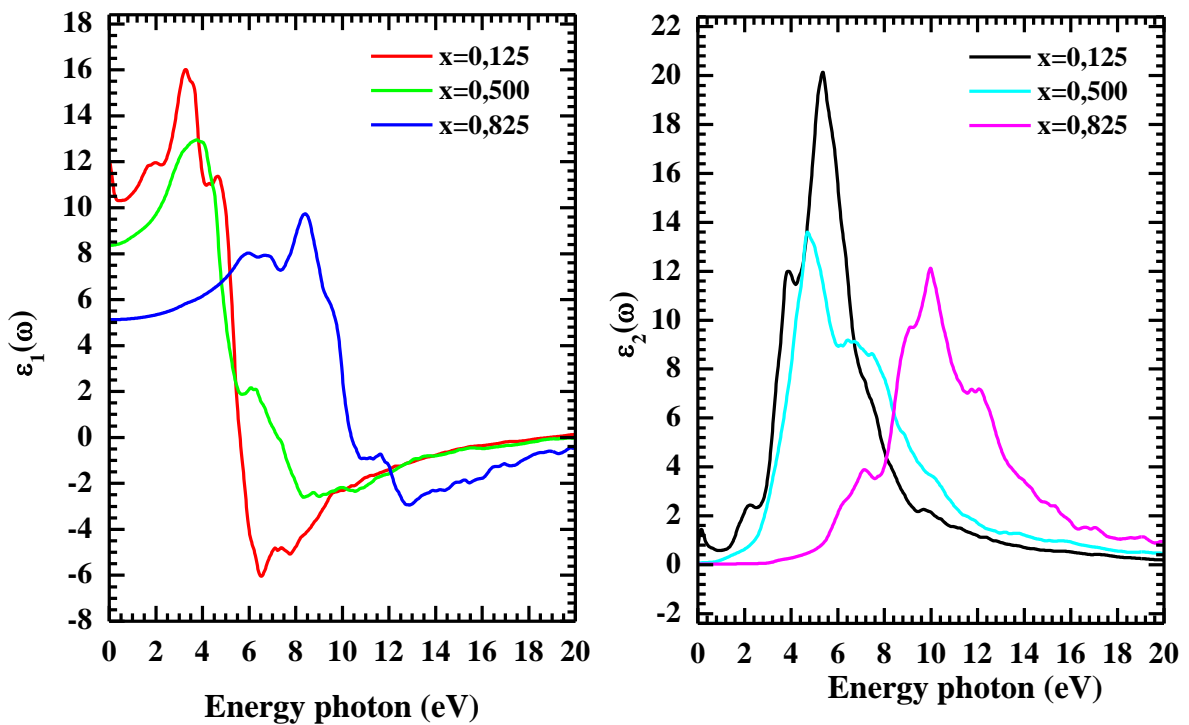


Figure 14 Spectres des parties réelles ( $\epsilon_1(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2(\omega)$ ) de la fonction diélectrique pour les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$

Comme on peut le voir sur la Fig. 25, le  $\epsilon_1(\omega)$  calculé de diminue de façon presque monotone à partir d'environ 5,10 eV et 13,21 eV pour les composés binaires BSb et BN, respectivement, et va vers zéro à des énergies d'environ 18,7 eV pour BSb et 28 eV pour BN. Les résultats de  $\epsilon_2(\omega)$  pour  $x= 0.125, 0.500$  et  $0.825$  sont présentés sur la Fig. 25. Les positions des principaux pics (CPs) dans les spectres  $\epsilon_2(\omega)$  sont présentées dans le tableau 4. Comme on peut le voir dans ce résultat, les CPs sont fortement affectés par la composition de l'azote (N). De plus, les valeurs énergétiques des différents CPs ne montrent pas d'augmentation linéaire avec la composition en azote.

#### IV-5-3. L'indice de réfraction complexe

L'indice de réfraction complexe,  $(\tilde{n})(\omega)$ , est défini comme la racine carrée de la constante diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  [13],[19] .

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (15)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{((\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \epsilon_1(\omega))}{2}} \quad (16)$$

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{((\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \epsilon_1(\omega))}{2}} \quad (17)$$

Fig.26 rapporte les spectres de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , en fonction de l'énergie du photon, pour les alliages ternaires  $BSb_{1-x}N_x$  dans tout le domaine  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). L'indice de réfraction statique calculé  $n(0)$ , dans la gamme complète  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), est résumée dans le tableau 4 avec les données disponibles. Dans le cas des composés binaires, on observe que les résultats concordent bien avec les données disponibles (voir Tableau 4) et on remarque que la valeur de  $n(0)$  diminue avec l'augmentation de la concentration de N. Le paramètre de courbure totale est calculé en ajustant la variation non linéaire de la valeur calculée de  $n(0)$ , des bandes interdites directe et indirecte en fonction de la composition de N avec une fonction polynomiale. Les résultats sont reportés dans la Fig. 26 et obéissent aux variations suivantes :

$$n^{BSb_{1-x}N} (x) = 3.2696 - 0.0088 x - 1.32 x^2 \quad (18)$$

## Méthode de calcul

D'après les résultats obtenus, on observe que l'indice de réfraction et la bande interdite des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  sont inversement proportionnels entre eux. Ce comportement est généralement observé dans la plupart des composés III-V [39-41]. Les valeurs de  $n(\omega)$  de ces ternaires sont appréciables dans la région de basse énergie. Alors que dans les hautes énergies, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  diminue et passe en dessous de l'unité. Ceci nous amène à conclure que les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  ne sont pas actifs en haute énergie et que leur comportement sera dans des matériaux transparents. Le rôle joué par l'indice de réfraction dans le confinement du rayonnement émis au voisinage intermédiaire d'une région active lui confère un comportement important sur le fonctionnement d'un laser à injection [42]. Les spectres présentés dans la Fig.28 montrent que le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  pour les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  augmente lentement, à partir de leurs bandes interdites respectives, et atteint son maximum pour une énergie de photon autour de  $8.39 \pm 5$  eV.

N composition (x)	This work (TB-mBJ)	Other works	
		Theoretical	Experimental
0 (BSb)	3,1046	3.3[43], 3.34 [4], 3.168[38]	3.2[44], 3.4[45]
0.125	3,46313	-	-
0.250	3,22427	-	-
0.375	3.0776	-	-
0.500	2,89229	-	-
0.625	2,69677	-	-
0.750	2,4737	-	-
0.875	2,26396	-	-
1(BN)	1,98274	2.17 [46] [47], 1.8708[39], 1.86 [7]	2.200 [48]

Tableau 4 Indice de réfraction statique calculé,  $n(0)$ , dans toute la gamme  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) pour les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$ .

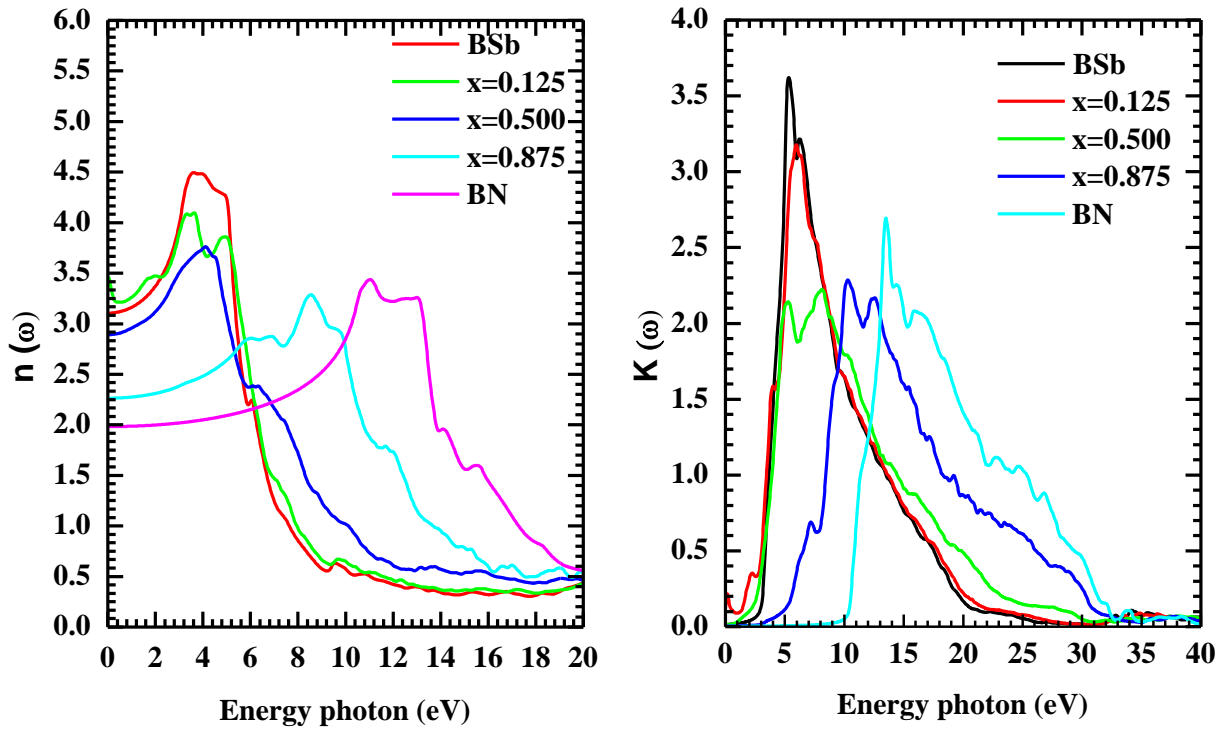


Figure 15 Spectres de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , en fonction de l'énergie du photon, pour les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$

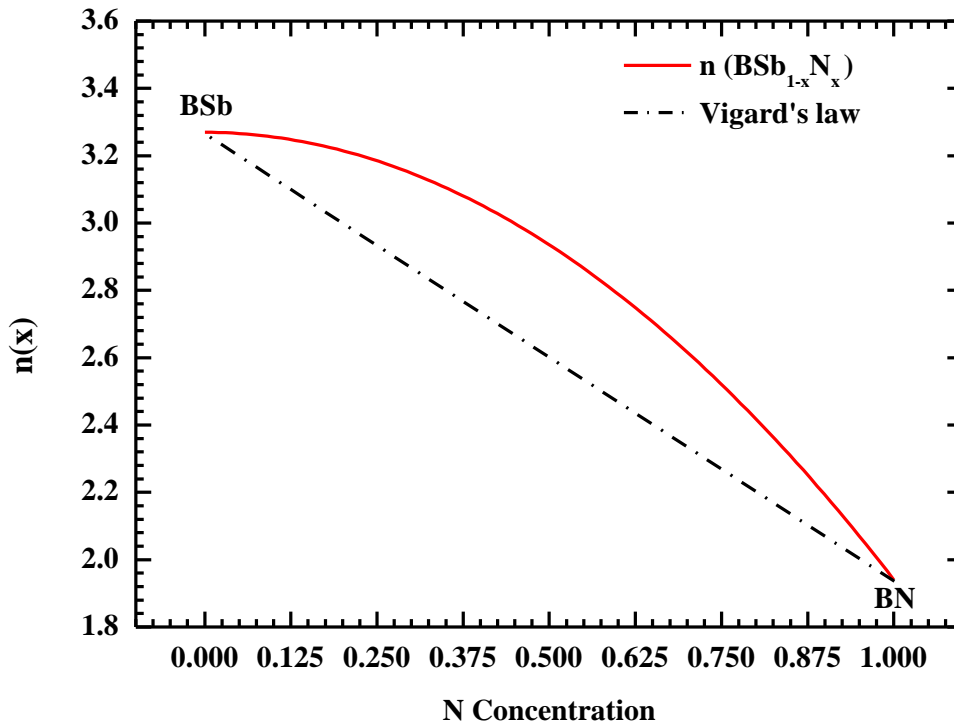


Figure 16 l'indice de réfraction,  $n(0)$ , en fonction de la concentration de N dans les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$ .



### Conclusion :

Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres structuraux ont été calculés en utilisant l'approche (GGA-PBEsol). L'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) est calculée, dans toute la gamme de composition, via le modèle de solution régulier. . Dans le cas des propriétés électroniques et optiques, nous avons utilisé l'approche (TB-mBJ) . Les résultats obtenus montrent qu'elles sont en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles rapportées dans la littérature.

### References du chapitre 4 :

- [1] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Physical Review Letters*, 100 (2008) 136406.
- [2] F. Murnaghan, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30 (1944) 244.
- [3] M. Benchehima, H. Abid, K. Benchikh, *Materials Chemistry and Physics*, 198 (2017) 214-228.
- [4] H. Salehi, H.A. Badehian, M. Farbod, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 477-490.
- [5] F. El Haj Hassan, *physica status solidi (b)*, 242 (2005) 3129-3137.
- [6] V. Gavrilenko, R. Wu, *Physical Review B*, 61 (2000) 2632.
- [7] M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, R. Khenata, *Physica B: Condensed Matter*, 436 (2014) 33-40.
- [8] E. Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, M.L. Cohen, *Nature*, 337 (1989) 349.
- [9] L. Vegard, *Z. Phys*, 5 (1921) 17-26.
- [10] M.L. Cohen, *Physical Review B*, 32 (1985) 7988.
- [11] A. Gazhulina, M. Marychev, *Journal of Alloys and Compounds*, 623 (2015) 413-437.
- [12] R. Ahmed, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *Physica B: Condensed Matter*, 403 (2008) 1876-1881.
- [13] S. Adachi, *Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors*, John Wiley & Sons, 2009.
- [14] O. MADELUNG, *Landolt Bornstein, New Series, Group III*, 22 (1982) 117.
- [15] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, Springer, 2010.
- [16] M.I. Ziane, Z. Bensaad, T. Ouahrani, B. Labdelli, H.B. Nacer, H. Abid, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 1138-1147.
- [17] I. Vurgaftman, J.á. Meyer, L.á. Ram-Mohan, *Journal of applied physics*, 89 (2001) 5815-5875.
- [18] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz, A. Mujica, *Physical Review B*, 62 (2000) 16612.
- [19] M. Benchehima, H. Abid, *Optik*, 127 (2016) 6541-6558.
- [20] F.E.H. Hassan, A. Postnikov, O. Pagès, *Journal of Alloys and Compounds*, 504 (2010) 559-565.

- [21] Y. Mao, X. Liang, G. Zhao, T. Song, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2014, pp. 012172.
- [22] S. Adachi, *Journal of applied physics*, 61 (1987) 4869-4876.
- [23] F. Wei, S. Jun, X. Zhen-Ping, X. Wen-Bo, Z. Shu-Qing, J. Jian, G. Min, H. Xu, B. Bo-Cheng, L. Zhong, *Acta Physica Sinica*, 59 (2010) 3686.
- [24] H. Baaziz, Z. Charifi, A.H. Reshak, B. Hamad, Y. Al-Douri, *Applied Physics A*, 106 (2012) 687-696.
- [25] B. Frazer, G. Shirane, D. Cox, C. Olsen, *Physical Review*, 140 (1965) A1448.
- [26] S. Allen, *Physical Review*, 167 (1968) 492.
- [27] J.L. Martins, A. Zunger, *Physical review letters*, 56 (1986) 1400.
- [28] A. Mokhtari, H. Akbarzadeh, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004) 6063.
- [29] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, I. Gorczyca, N. Christensen, K. Attenkofer, R. Perera, E. Gullikson, J. Underwood, D. Ederer, Z.L. Weber, *Physical Review B*, 61 (2000) 16623.
- [30] V. Fomichev, M. Rumsh, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29 (1968) 1015-1024.
- [31] G. Rehman, M. Shafiq, R. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, M. Maqbool, I. Khan, H. Rahnamaye-Aliabad, I. Ahmad, *Journal of Electronic Materials*, 45 (2016) 3314-3323.
- [32] F. Tran, P. Blaha, *Physical review letters*, 102 (2009) 226401.
- [33] L. Hamioud, A. Boumaza, S. Touam, H. Meradji, S. Ghemid, F.E.H. Hassan, R. Khenata, S. Bin Omran, *Philosophical Magazine*, 96 (2016) 1694-1711.
- [34] O. Madelung, *III-V compounds*, in: *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, 2004, pp. 71-172.
- [35] E. Rosencher, B. Vinter, *Optoelectronics*, Cambridge University Press, 2002.
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, (2001).
- [37] A. Zunger, S.-H. Wei, L. Ferreira, J.E. Bernard, *Physical Review Letters*, 65 (1990) 353.
- [38] M. Benchehima, H. Abid, A.C. Chaouche, A. Resfa, *The European Physical Journal Applied Physics*, 77 (2017) 30101.
- [39] E. Viswanathan, M. Sundareswari, D. Jayalakshmi, M. Manjula, S. Krishnaveni, *Indian Journal of Physics*, 91 (2017) 999-1011.
- [40] M. Benchehima, H. Abid, A. Sadoun, A.C. Chaouche, *Computational Materials Science*, 155 (2018) 224-234.
- [41] N. Bouarissa, *Materials chemistry and physics*, 72 (2001) 387-394.
- [42] C. Alibert, A. Joullie, A. Joullie, C. Ance, *Physical Review B*, 27 (1983) 4946.

- [43] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, *Physica status solidi (b)*, 246 (2009) 119-123.
- [44] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, 2004.
- [45] T.D. Steiner, *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*, Artech House, 2004.
- [46] N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, M. Fujisawa, T. Hattori, *Physical Review B*, 40 (1989) 12028.
- [47] P. Gielisse, S. Mitra, J. Plendl, R. Griffis, L. Mansur, R. Marshall, E. Pascoe, *Physical Review*, 155 (1967) 1039.
- [48] M. Anani, C. Mathieu, S. Lebid, Y. Amar, Z. Chama, H. Abid, *Computational Materials Science*, 41 (2008) 570-575.

# **Conclusion générale**

### V. Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de composé BSb et son alliage  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  du type zinc blende en utilisant l'approche ab-initio par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans l'article de publication. Nous avons rapporté une étude théorique de la stabilité thermodynamique et des fonctions de réponse optique des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  dans la structure du mélange de zinc. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres structuraux ont été calculés en utilisant l'approche (GGA-PBEsol). L'enthalpie de mélange ( $\Delta H_m$ ) est calculée, dans toute la gamme de composition, via le modèle de solution régulier. Les résultats obtenus montrent que le paramètre de réseau ( $a$ ) diminue de manière non linéaire avec l'augmentation de la concentration en N avec un paramètre de courbure vers le haut égal à  $-1,2287$  tandis que le module de masse ( $B$ ) diminue. Les diagrammes de phase obtenus indiquent un écart de miscibilité de phase important. La température critique calculée est de  $246,6$  K. Dans le cas des propriétés électroniques et optiques, nous avons utilisé l'approche (TB-mBJ). Nous avons observé que la valeur de la bande interdite diminuait, dans la plage  $0 \leq x \leq 0,25$ , puis augmentait avec l'augmentation de la composition en azote et présentait un paramètre de courbure égal à  $10,8098$  eV. Les résultats (TB-mBJ) montrent que les valeurs de bande interdite des alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  varient de  $1\ 109$  eV à  $5\ 817$  eV ce qui correspond à des longueurs d'onde de  $213$  nm à  $1118$  nm. Par conséquent, les alliages ternaires  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  couvrent une large gamme spectrale de longueurs d'onde et sont donc prometteurs pour de nombreuses applications dans le domaine de l'optoélectronique. Les fonctions de réponse optique telles que la fonction diélectrique et l'indice de réfraction complexe pour  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  dans la structure zinc-mélange sont déterminés et discutés en détail. L'évolution de l'indice de réfraction  $n(0)$  a été déterminée pour différentes concentrations. Il a observé que la valeur  $n(0)$  diminue avec les augmentations de la concentration N et présente un paramètre de courbure égal à  $-1,32$ . Le ternaire  $\text{BSb}_{1-x}\text{N}_x$  est intéressant pour être utilisé comme couche active/barrière dans les puits quantiques (QW) pour la conception de

## Conclusion Générale

---

dispositifs optoélectroniques avancés. En général, nos résultats sont en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles rapportées dans la littérature.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code WIEN2K il s'avère que ce programme est un code très puissant permettant la prédiction des différentes propriétés des matériaux.