

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY  
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences  
Département de Physique

THESE

12/03/2015

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
DOCTORAT

*Thème:*

*Etude des propriétés structurales, électroniques,  
optiques et thermodynamiques des alliages ternaires  
 $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$ ,  $Al_{1-x}B_xSb$*

*Option: Physique de la matière condensée*

*Par*

**BOUBENDIRA KHALED**

**DIRECTEUR DE THESE: Hocine MERADJI Prof. Université d'Annaba**

**Devant le jury :**

**Président: Sebti GHEMID**

**Prof. Université d'Annaba**

**Examineurs :**

**Kamel ALIOUA**

**Prof. Université de Souk-Ahras**

**Rahima BOULCHFER**

**M.C.A. Université de Skikda**

**Salima SAIB**

**M.C.A. Université de M'sila**

# *Remerciements*

*Ce travail a été effectué au laboratoire de physique de rayonnement LPR, Faculté des Sciences Département de Physique - Université Badji Mokhtar - ANNABA.*

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

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

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

*J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury, **Kamel ALIOUA, Rahima BOULCHFER** et **Salima SAIB.**, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse.*

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

***Khaled BOUBENDIRA***

## *Abstract*

The first principle calculations were carried out for the structural, electronic, optical and thermodynamic properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  and  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$  ternary alloys. The full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method was employed within density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by the generalized-gradient approximation (GGA) using the Wu- Cohen (WC) parameterization. In addition, the modified Becke-Johnson potential was utilized to calculate the electronic properties. The effect of composition on lattice constant, bulk modulus, band gap and refractive index was investigated. Deviations of the lattice constants from Vegard's law and the bulk modulus from linear concentration dependence (LCD) were observed for the three alloys. The microscopic origins of the gap bowing were explained by using the approach of Zunger. The thermodynamic stability of these alloys was explained by calculating the phase diagram.

## *Résumé*

Des calculs de premier principe ont été effectués sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$ . La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) employant la paramétrisation de Wu- Cohen (WC). En outre, l'approximation de Becke-Johnson (mBJ) a été utilisée pour calculer les propriétés électroniques. L'effet de la composition sur la constante du réseau, le module de compressibilité, le gap énergétique et l'indice de réfraction a été étudié. Les déviations des constantes du réseau par rapport à la loi de Végard et des modules de compressibilité par rapport à la loi de dépendance linéaire (LCD) ont été observées pour ces alliages.

Les origines microscopiques du facteur de "bowing" du gap énergétique ont été expliquées par l'approche de Zunger. La stabilité thermodynamique de ces alliages a été expliquée en calculant le diagramme de phase.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بحساب الخواص البنيوية و الالكترونية و الضوئية و الحرارية للخلائط  $Al_{1-x}B_xAs$ ,  $Al_{1-x}B_xP$   $Al_{1-x}B_xSb$  على التوالي وذلك بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW و التي تركز على نظرية كثافة الدالة DFT و بغية حساب الخواص البنيوية استخدمنا تقريب التدرج المعمم WC-GGA لأجل حساب كمون التبادل و الارتباط. أما بالنسبة لحساب الخصائص الالكترونية -وبالإضافة إلى التقريب أعلاه -استعملنا التقريب mBJ. بعد قيامنا بالدراسة البيانية لتغيرات ثابت الشبكة، معامل الانضغاط الحجمي، الفجوة الطاقية و كذا معامل الانحراف بدلالة مختلف التراكيز x. لاحظنا انحراف في منحنيات كل من : ثابت الشبكة بالنسبة لقانون Vegard وكذا معامل الانضغاط الحجمي بالنسبة ل (LCD) linear concentration (dependence). الإنحراف الخطي للفجوة الطاقية فسرت مجهريا باستعمال طريقة Zunger. كما تم دراسة استقرار الخلائط باستعمال مخطط الاطوار.

# ***TABLE DES MATIERES***

Introduction générale

## **Chapitre I**

### **Présentation des matériaux étudiés**

I.1. Introduction.....	7
I.2. Composés binaires AlP, AlAs, AlSb, BP, BAs, BSb .....	7
I.3. Les transitions de phase .....	10
I.4. Première zone de Brillouin .....	10
I.4.1. Les points de haute symétrie .....	11
I.4.2. Les lignes de haute symétrie .....	11
Références .....	13

## **Chapitre II**

### **Notions théoriques et méthodes de calcul**

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

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

### **Chapitre III**

#### **Résultats et Discussions**

III.1 Introduction .....	39
III.2 Détails de calcul .....	40
III.3. Propriétés structurales .....	41
III.4 Propriétés électroniques .....	51
III.4.1 Structure de bandes .....	51
III.5 Propriétés optiques .....	60
III.5.1 Rappel théorique .....	60
III.5.2 Résultats .....	62
III.5.2.1 Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique .....	62
III.5.2.2 Indice de réfraction.....	67
III.6 Propriétés thermodynamiques .....	74
Références .....	79

#### **Conclusion générale**

Conclusion.....	82
-----------------	----

# *LISTE DES TABLEAUX*

## **Chapitre III**

<b>Tableau III.1</b> : constante du réseau optimisée $a$ (Å) et module de compressibilité $B$ (GPa) calculés pour les différents alliages étudiés. ....	45
<b>Tableau III.2</b> : Valeurs des différents gaps énergétiques des alliages $Al_{1-x}B_xP$ , $Al_{1-x}B_xAs$ et $Al_{1-x}B_xSb$ en utilisant WC-GGA et mBJ (en eV). ....	55
<b>Tableau III.3</b> : Décomposition du bowing en contributions VD, CT et SR comparé avec le bowing obtenu par interpolation quadratique (toutes les valeurs sont en eV). ....	60
<b>Tableau III.4</b> : Les différentes transitions optiques décelées dans nos composées et alliages. ....	63
<b>Tableau III.5</b> : Fonction diélectrique statique et l'indice de réfraction statique calculés pour les composés et les alliages étudiés . ....	68



# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : La structure zinc-blende.....	9
<b>Figure I.2</b> : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.....	12

## Chapitre II

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

## Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlP . ....	42
<b>Figure III.2</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlAs. ....	42
<b>Figure III.3</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BSb.....	43
<b>Figure III.4</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $Al_{0.75}B_{0.25}P$ . ....	43
<b>Figure III.5</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $Al_{0.5}B_{0.5}As$ .....	44
<b>Figure III.6</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume Pour l'alliage $Al_{0.75}B_{0.25}Sb$ . ....	44
<b>Figure III.7</b> : variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_{1-x}B_xP$ , ....	47
<b>Figure III.8</b> : variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ .....	48
<b>Figure III.9</b> : variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_{1-x}B_xSb$ .....	48
<b>Figure III.10</b> : variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_{1-x}B_xP$ .....	49
<b>Figure III.11</b> : variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ .....	50
<b>Figure III.12</b> : variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_{1-x}B_xSb$ .....	50

<b>Figure III.13</b> : Structures de bandes du composé AlP en utilisant l'approximation (mBJ).....	52
<b>Figure III.14</b> : Structures de bandes du composé AlSb en utilisant l'approximation (mBJ).....	52
<b>Figure III.15</b> : Structures de bandes du composé BSb en utilisant l'approximation (mBJ).....	53
<b>Figure III.16</b> : Structures de bandes de l'alliage $Al_{0.75}B_{0.25}P$ , en utilisant l'approximation (mBJ).....	53
<b>Figure III.17</b> : Structures de bandes de l'alliage $Al_{0.5}B_{0.5}As$ , en utilisant l'approximation (mBJ).....	54
<b>Figure III.18</b> : Structures de bandes de l'alliages $Al_{0.75}B_{0.25}Sb$ en utilisant l'approximation (mBJ).....	54
<b>Figure III.19</b> : Variation du gaps énergétique de l'alliages $Al_{1-x}B_xP$ , en fonction de la concentration x. ....	57
<b>Figure III.20</b> : Variation du gaps énergétique de l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ , en fonction de la concentration x. ....	57
<b>Figure III.21</b> : Variation du gaps énergétique de l'alliage $Al_{1-x}B_xSb$ , en fonction de la concentration x. ....	58
<b>Figure III.22</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé AlP. ....	64
<b>Figure III.23</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BP.....	64
<b>Figure III.24</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé AlAs. ....	65
<b>Figure III.25</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BAs. ....	65
<b>Figure III.26</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé AlSb. ....	66
<b>Figure III.27</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BSb.....	66
<b>Figure III.28</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $Al_{0.5}B_{0.5}P$ .....	68
<b>Figure III.29</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $Al_{0.5}B_{0.5}As$ .....	69
<b>Figure III.30</b> : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $Al_{0.5}B_{0.5}Sb$ .....	69
<b>Figure III.31</b> : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé AlP. ....	70
<b>Figure III.32</b> : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé t BP. ....	71
<b>Figure III.33</b> : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage AlAs.....	71
<b>Figure III.34</b> : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé t BAs. ....	72
<b>Figure III.35</b> : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé t AlSb. ....	72
<b>Figure III.36</b> : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé t BSb. ....	73
<b>Figure III.37</b> : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration pour $Al_{1-x}B_xP$ , $Al_{1-x}B_xAs$ et $Al_{1-x}B_xSb$ .....	73

<b>Figure III.38</b> : Variation du paramètre d'interaction $\Omega$ en fonction de la concentration pour $Al_{1-x}B_xP$ , $Al_{1-x}B_xAs$ et $Al_{1-x}B_xSb$ .....	75
<b>Figure III.39</b> : Diagramme de phase T-x pour l'alliage $Al_{1-x}B_xP$ , en noir : spindodal ; en rouge : binodal.....	77
<b>Figure III.40</b> : Diagramme de phase T-x pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ , en noir : spindodal ; en rouge : binodal.....	77
<b>Figure III.41</b> : Diagrammes de phase T-x pour l'alliages $Al_{1-x}B_xSb$ , en noir : spindodal ; en rouge : binodal.....	78

# *Introduction générale*

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et semiconducteurs 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 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 chercher les conditions dans lesquelles on peut avoir un semi-conducteur à gap direct qui 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 drastique 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 œuvre 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 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 bore et leurs alliages, lesquels ont une large gamme d'applications technologiques. Ces applications sont dues à leurs excellentes propriétés physiques, telles que les faibles ionicités [1,2], faibles longueurs de liaison, larges gaps énergétiques, conductivités thermiques élevées et importantes résistivités [3-7].

L'incorporation du 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 composé à base d'aluminium sont des matériaux électroniques et optoélectroniques les plus importants en raison de leur incorporation fréquente dans les hétéro-structures [8,9, 10]

Dans ce travail, nous nous intéressons à la combinaison des composés AlP, AlAs, AlSb, BP, BAs et BSb ayant des propriétés structurales et électroniques différentes dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux,  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  (alliages ternaires à base d'aluminium et de bore) avec des propriétés intermédiaires. Les alliages exotiques  $Al_{1-x}B_xP$  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 [11].  $Al_{1-x}B_xAs$  est un matériau à large gap qui peut être une barrière assortie aux

réseaux InP, InAs, ou les substrats GaAs[12]. 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  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  sont disponibles, et à notre connaissance, aucune investigation expérimentale ou théorique sur les alliages  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  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  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  par une approche *ab-initio* utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales (pas du réseau et module de compressibilité) et électroniques à l'équilibre en utilisant différentes formes de GGA et particulièrement la nouvelle 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 et thermodynamiques de ces composés ont été également étudiées. Le travail actuel vise à contribuer à l'étude de la dépendance des différentes propriétés à étudier avec la composition

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

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur nos matériaux et alliages, Dans le deuxième 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). Enfin, dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de nos composés binaires et les alliages ternaires  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$ . Nous avons terminé notre étude par une conclusion générale.

## Références

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



*Chapitre I*  
*Présentation des matériaux*  
*étudiés*

## I.1. Introduction

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

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

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

## I.2. Composés binaires AlP, AlAs, AlSb, BP, BAs, BSb

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

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

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

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

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

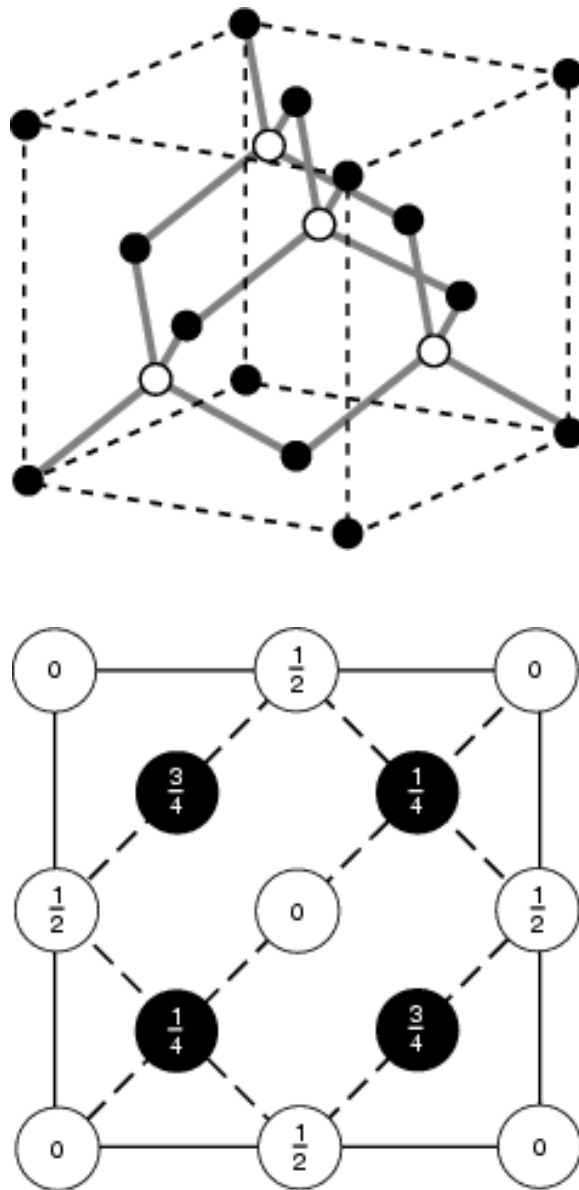
Du point de vue cristallographique et dans les conditions normales, les composés AlP, AlAs, AlSb, BP, BA et BSb se cristallisent dans la structure zinc-blende (B3, groupe spatial  $F\bar{4}3m$ ). Le composé AlAs subit une transition structurale à la structure NaCl (B1, groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ ) ou de type NiAs (B8, groupe spatial  $P6_3mmc$ ) par application d'une pression [12].

A hautes pressions, AlP est de structure NaCl (groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ ), par contre AlSb adopte la structure orthorhombique (groupe spatial  $Cmcm$ ) [21].

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

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

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



**Figure I.1** : La structure zinc-blende

A notre connaissance il y a eu de nombreux calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés d'aluminium et de bore utilisant différentes méthodes. Khanin et Kulkova [23] et Reshak et Auluck [24] ; Annane et al. [25] ont utilisé la méthode FP-LAPW pour calculer ces propriétés pour ces composés. Récemment, Briki et al. [26] ont étudié les effets relativistes sur les propriétés structurales et de transport des composés III-V [27] pour l'énergie d'échange et corrélation (toujours pour les composés d'aluminium).

Pour les composés de bore ; les propriétés structurales de BP ont été déterminées par Lambrecht et al. [28] en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital). Utilisant une base d'ondes planes et l'approche du pseudopotentiel, l'état fondamental et les propriétés à haute pression ont été calculés par Wentzcovich et al. [29-31] pour BP et BAs, par Ferhat et al. [32], et Zaoui et al. [33] pour BSb.

Les propriétés structurales et électroniques de ces composés BP, BAs et BSb ont été également déterminées par Meradji et al. [34, 35].

Aussi, une étude comparative des propriétés structurales et électroniques des composés BP, BAs et BSb a été présentée par Bouhafs et al. [36, 37] en utilisant la même approche.

### I.3. Les transitions de phase

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

### I.4. Première zone de Brillouin

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

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

### I.4.1. Les points de haute symétrie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{Les coordonnées sont : } k_w = \frac{2\pi}{a} \left( 0, \frac{1}{2}, 1 \right)$$

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

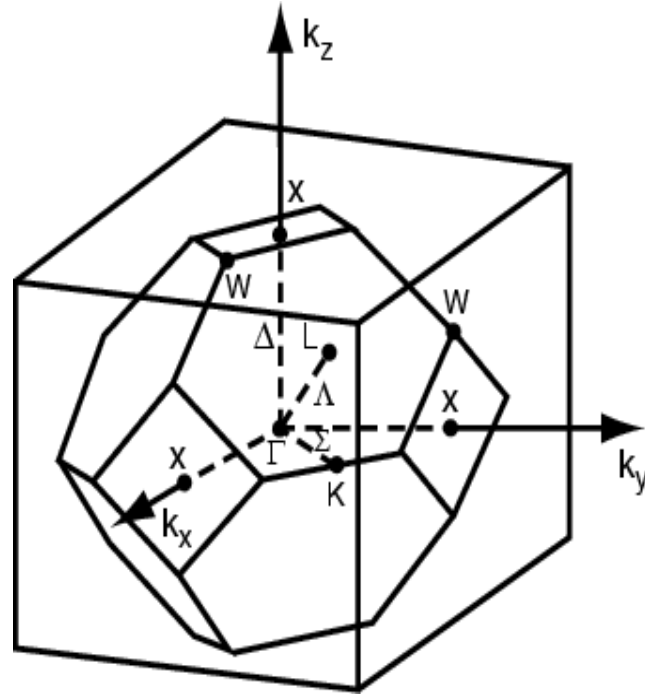
l'octaèdre avec les coordonnées :  $k_z = \frac{2\pi}{a} \left( 1, \frac{1}{2}, 1 \right)$

### I.4.2. Les lignes de haute symétrie

$\Delta$  : 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  $k_x = k_z$ .

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



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

---

**Références**

- [1] CT-CREW. Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, 1996.
- [2] T. Ohnuma, M. Nagano, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L972.
- [3] J.C. Phillips, (Bond and bands in semiconductor Academic press, New York and London (1973) ; J.A. Van Vechten and J.C. Phillips, Phys. Rev. B 1, (1970) 2160.
- [4] N.E. Christensen and S. Satpathy and 2. Pawlowska, Phys. Rev. B 36, (1987) 1032.
- [5] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 47, (1993) 4215.
- [6] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 185, (1994) 163.
- [7] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [8] A. Morii, H. Okagawa, K. Hara, et al., Electron.Lett.28 (1992) 836.
- [9] R. K. Soni, S. Tripathy, and H. Asahi, Physica E 21 (2004) 131.
- [10] M. P. Semtsiv, U. Müller, W. T. Masselink, et al., Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 84102.
- [11] S. Adachi, GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties, World Scientific, Singapore, 1994.
- [12] G. Sharma, K.B. Joshi , M.C. Mishra et al , J. AlloysCompd. 485 (2009) 682.
- [13] H. Gotoh, K. Sasamoto, S. Kuroda, M. Kimata, Phys. Stat. Sol. (a) 75 (1983) 641.
- [14] C. An Chang, H. Takaoka, L.L. Chang, L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 983.
- [15] J.H. Yee, S.P. Swierkowski, J.W. Sherohman, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24 (1977) 1962.
- [16] X.-C Cheng, T.C. McGill, J. Vac. Sci. Technol. B 16 (4) (1998) 2291.
- [17] J.B. Boos, W. Kruppa, B.R. Bennett, D. Park, S.W. Kirchoefer, R. Bass, H.B. Dietrich, IEEE Trans. Electron. Devices 45 (1998) 1869.
- [18] J.B. Boos, M.J. Yang, B.R. Bennett, D. Park, W. Kruppa, C.H. Yang, R. Bass, Electron. Lett.34 (1998) 1525.
- [19] M. Johnson, B.R. Bennett, M.J. Yang, M.M. Miller, B.V. Shanabrook, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 974.
- [20] D.M. Trichesa, S.M. Souzaa, C.M. Poffo et al, J. AlloysCompd. 505 (2010) 762.
- [21] W. Martienssen, Semiconductors, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Part 4, 2005, Pages 575-694.
- [22] T. Nguyễn Quang , Thèse De Doctorat, ÉCOLE POLYTECHNIQUE-France(2006)
- [23] D.V. Khanin, S.E. Kulkova, Russ. Phys. J. 48 (1) (2005) 70.



- [24] Ali Hussain Reshak, S. Auluck, *Physica B* 395 (2007) 143.
- [25] F. Annane, H. Meradji , S. Ghemid , F. El Haj Hassan, *Comput, Mater, Sci* . 50 (2010) 274–278.
- [26] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlatt. Microstruct.*45 (2009) 80.
- [27] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [28] W.R.L. Lambrecht and B.Segall, *Phys. Rev* **B 43**, (1991) 7070.
- [29] R.M. Wentzcovitch. K. J. Chang and M.L. Cohen, *Phys.Rev***B 34**, (1986) 1071.
- [30] R.M.Wentzcovitch, M.L. Cohen, *J. Phys. C: Solid.State.Phys.* **19**, (1986) 6791.
- [31] R.M.Wentzcovitch, M.L. Cohen and P.K. Lam, *Phys. Rev* **B 36**, (1987) 6058.
- [32] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui and H. Aourag, *J. Phys.: Condens.Matter***10** (1998) 7995.
- [33] A.Zaoui and M. Ferhat, *Phys.Stat.Sol (b)*, **255**, (2001) 15.
- [34] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, et al., *Phys. Stat. Sol (b)* 241, (2004) 28810.
- [35] H. Meradji, S. Labidi, S.Ghemida, S.Drablia, B. Bouhafs, *PhysicsProcedia* 2 (2009) 933.
- [36] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat an M. Certier, *J.Phys: Condens. Matter* **12**, (2000) 5655.
- [37] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat an M. Certier, *J.Phys: Condens. Matter* **11**, (1999) 5781.

***Chapitre II***  
***Notions théoriques et***  
***méthodes de calcul***

## II.1 Introduction

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

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

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

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

## II.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

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

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

Où :  $E$  : est l'énergie totale du système

$\psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  son hamiltonien.

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

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

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

$\hat{T}_e$  : Energie cinétique des électrons.

$\hat{U}_{nn}$  : Interaction coulombienne entre noyaux.

$\hat{U}_{ee}$  : Interaction coulombienne entre électrons.

$\hat{U}_{ne}$  : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

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

1- L'approximation de Born-Oppenheimer.

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

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

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

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

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

où :  $\Psi_n$  est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e$  est la fonction d'onde électronique.

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

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

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

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

### II.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### II.2.2.2 Les équations de Kohn- Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\psi_0$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [8] :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  : sont les fonctions de base.

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

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

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

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

### II.2.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{II.23})$$

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

### b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

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

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

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

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

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

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

#### II.2.2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

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

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

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

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

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

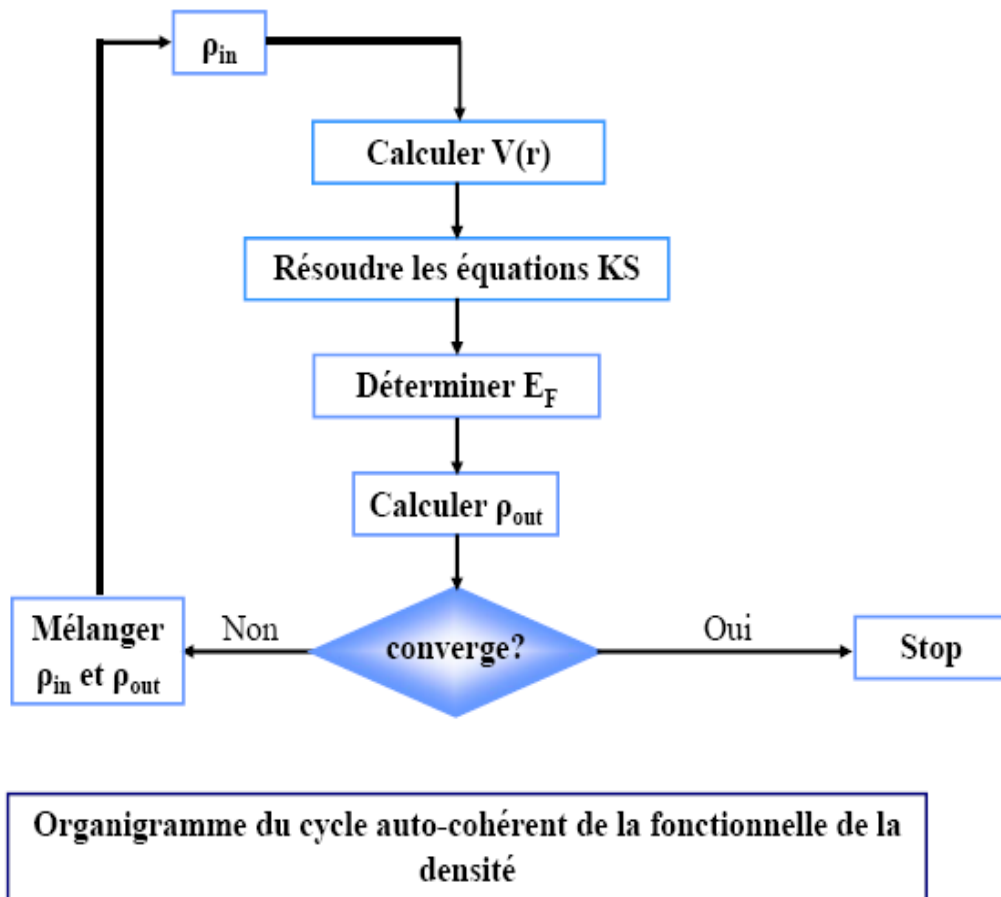
où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.12).

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

$$\text{suiuante : } \rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i$$

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



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

## II.3 La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

### II.3.1 Introduction

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

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans les **Figure.II.2** et **II.3**. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon  $r_s$  [ $U(\vec{r})=U(|\vec{r}|)$ ], et assumé constant à l'extérieur [ $U(\vec{r})=U_0$ ]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle [ $U_0=0$ ]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

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

Avec  $r = |\vec{r}|$

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

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

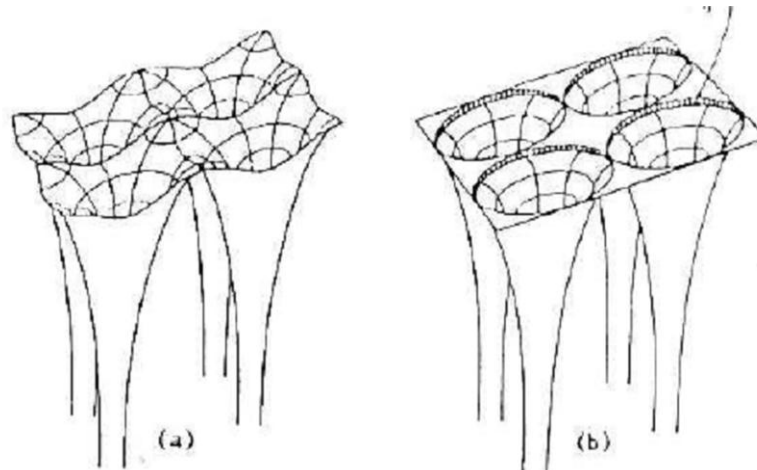
### II.3.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

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

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

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

Une région interstitielle restante.



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

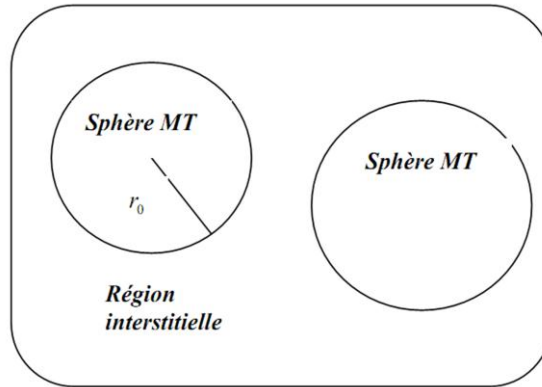
### II.3.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

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

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

où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère *MT*,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$

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



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

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

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

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.29})$$

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

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

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

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

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

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

### II.3.4 Principe de la méthode *LAPW*

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

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



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

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

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### II.3.6 Développement en orbitales locales

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

#### II.3.6.1 La méthode LAPW+LO

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

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

### II.3.6.2 La méthode APW+lo

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

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

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

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

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in \langle R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

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

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

### II.3.7 Le concept de la méthode FP-LAPW

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

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

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

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

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

### II.4 Le code Wien2k

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

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

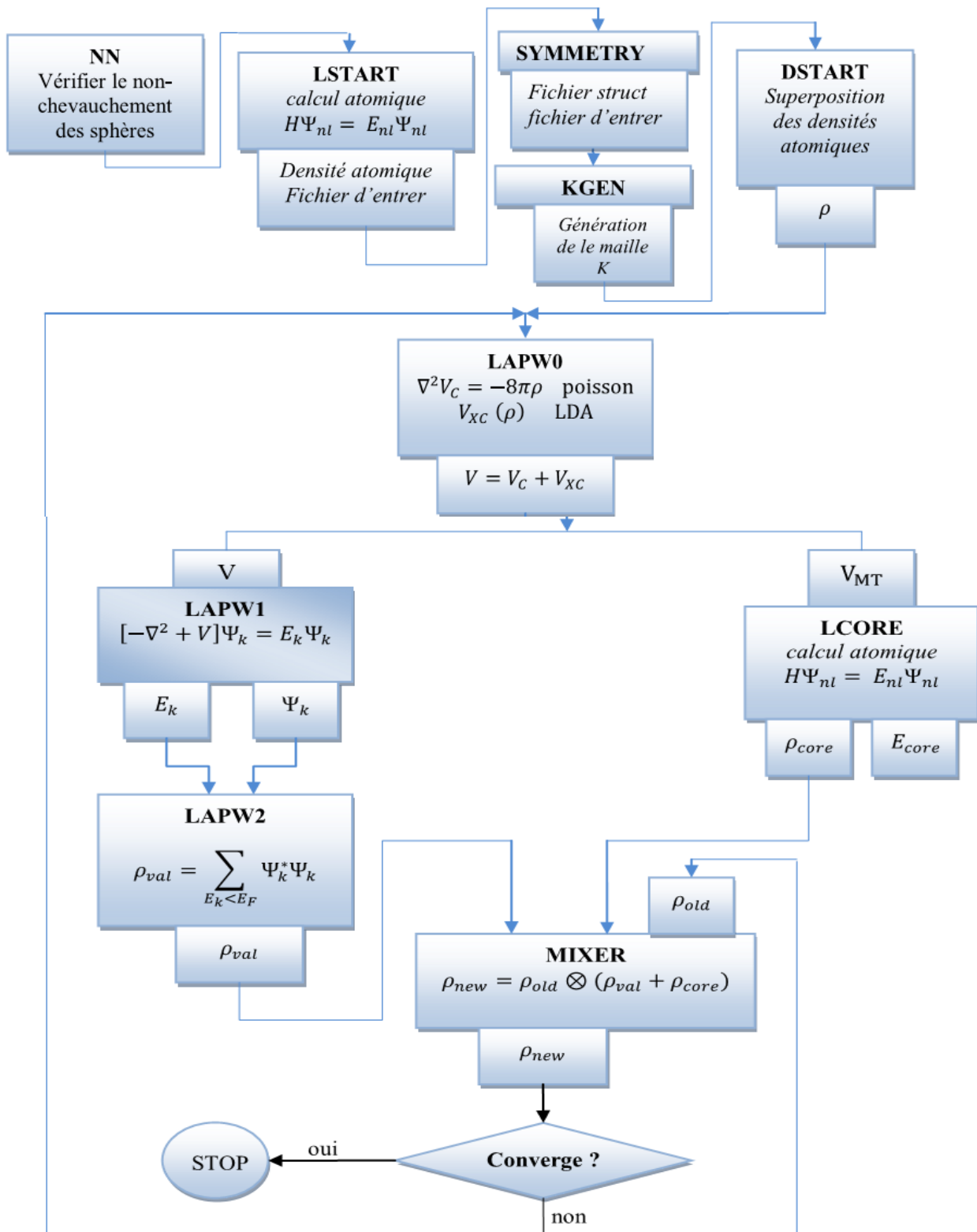


Figure II.4 : Le code Wien2k.

**Références**

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, (1930) 376.
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 864, (1964) 136.
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 1 (1965) 40.
- [9] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* 23, (1980) 5048.
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, (1981) 5048.
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, (1971) 2064.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244.
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, (1992) 6671.
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8800.
- [16] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', *Academie Verlag, Berlin*, 11(1991).
- [17] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [18] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [19] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, (1964) 35.
- [20] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, (1975) 2041.
- [21] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979) 661.
- [22] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 6388.
- [23] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 7451.
- [24] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 8858.
- [25] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1441.
- [26] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 5849.
- [27] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, (2000) 15.

- [28] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [29] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [31] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, (1974) 767.
- [32] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, (1974) 1516.
- [33] S. P .Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, (1974) 2850.
- [34] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, (1962) 2093.
- [35] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, (1972) 1063.
- [36] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, (1974) 3316.



***Chapitre III***  
***Résultats et Discussions***

### III.1 Introduction

Récemment, les composés semi-conducteurs III-V de structure zinc-blende sont devenus un domaine technologique très attractif qui est dû à la possibilité de produire de nouveaux matériaux de propriétés électroniques et magnétiques ajustables. Parmi eux, les composés d'aluminium AlP (phosphure d'aluminium), AlAs (arséniure d'aluminium), AlSb (antimonide d'aluminium) et les composés de bore BP (phosphure de bore), BAs (arséniure de bore), BSb (antimonide de bore) et leurs alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  seront traités dans ce chapitre.

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

Malgré l'importance des alliages ternaires pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques, très peu de travaux théoriques et peu d'informations expérimentales sur nos alliages ternaires sont disponibles, et à notre connaissance, aucune investigation expérimentale ou théorique sur les alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  n'est apparue dans la littérature, en raison des complexités de calcul et des difficultés associées au désordre dans les alliages. Par conséquent, afin de contribuer à la compréhension des propriétés physiques de ces alliages, et fournir une base pour la compréhension des concepts futurs de dispositifs et de leurs applications, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) pour étudier quelques propriétés de ces alliages ternaires.

Notre étude dans ce contexte a pour but de calculer par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des alliages ternaires  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$ .

### III.2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [4], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5], implémentée dans la version la plus récente du code Wien2k [6].

La contribution d'échange et de corrélation a été décrite par la récente approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen [7] pour prédire les propriétés structurales. Pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation WC-GGA, nous avons également utilisé la nouvelle approximation développée par Tran et Blaha [8] notée mBJ (modified Becke-Johnson). Cette fonctionnelle est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisés tels que la LDA et la GGA. Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) et par une base d'ondes planes dans la région interstitielle de la cellule unitaire. La valeur maximale de  $l$  pour le développement de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères a été limitée à  $l_{max}=10$ . Le facteur de coupure d'onde plane  $K_{max}=8.0/R_{MT}$  a été choisi pour le développement des fonctions d'ondes dans la région interstitielle ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin dans la cellule unitaire) tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à  $G_{max}=14(\text{Ryd})^{1/2}$ .

Les valeurs de  $R_{MT}$  pour Al, B, P, As et Sb ont été choisies égales à 1.82, 1.81, 1.81, 2.00 et 2.01 (u.a.), respectivement. L'intégration de  $k$  dans la zone de Brillouin est effectuée en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [9], conduisant à 47 k-points spéciaux pour les composés binaires et 36 k-points spéciaux pour les alliages dans la zone irréductible de Brillouin. Le paramètre  $R_{MT}k_{max}$  et le nombre de points spéciaux ont été variés pour assurer la convergence de l'énergie totale.

Les configurations électroniques des éléments sont :

B ( $1s^2 2s^2$ ),

Al ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ),

P ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ),

As ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ )

Sb ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ )

Les configurations des électrons de valence sont :

B ( $2p^1$ ), Al ( $3s^2 3p^1$ ), P ( $3s^2 3p^3$ ), As ( $3d^{10}4s^24p^3$ ) et Sb ( $4d^{10}5s^25p^3$ ).

### III.3. Propriétés structurales

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre des composés binaires et leurs alliages ternaires; à savoir le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et de sa dérivée ( $B'$ ). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan donnée par [10]:

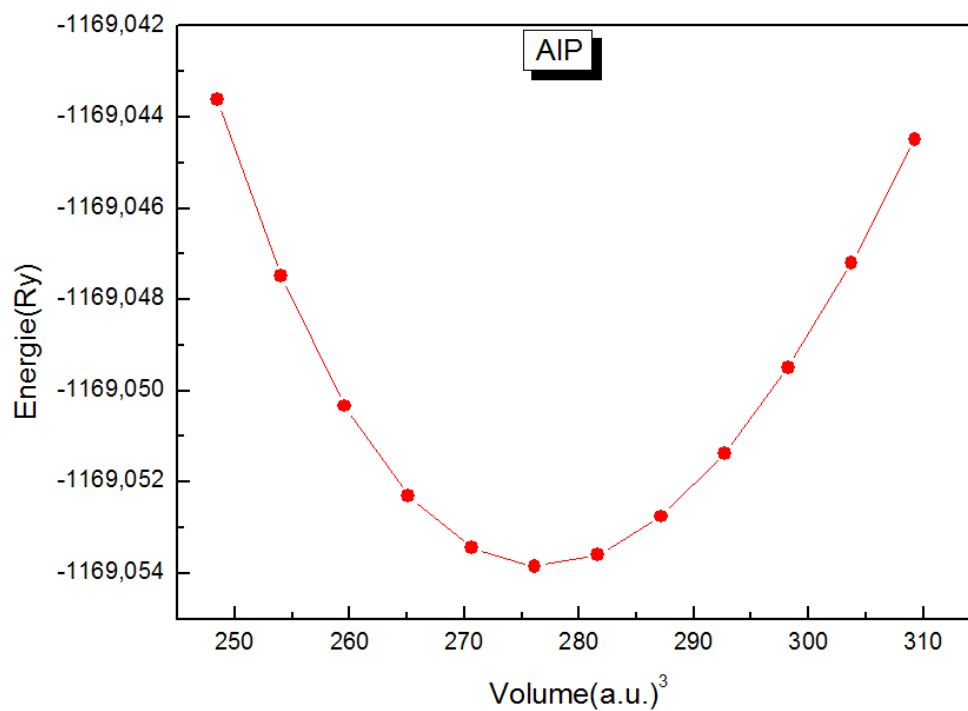
$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \times \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 - \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 6 \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

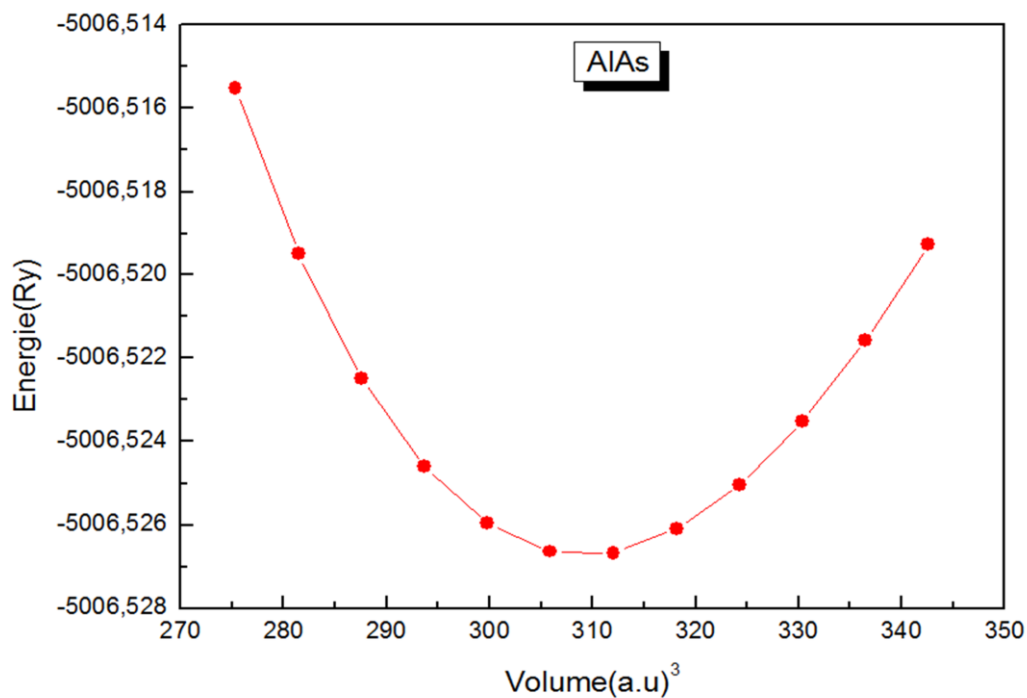
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire pour les trois alliages a été calculée pour différentes concentrations. Comme prototypes de courbes, nous avons représenté sur les **figures (III.1-III.6)**, l'énergie totale obtenue pour les composés AlP, AlAs, BSb et les alliages ternaires  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{As}$  et  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{Sb}$ . Les résultats numériques obtenus en utilisant l'approximation WC-GGA sont donnés dans le **tableau III.1**.

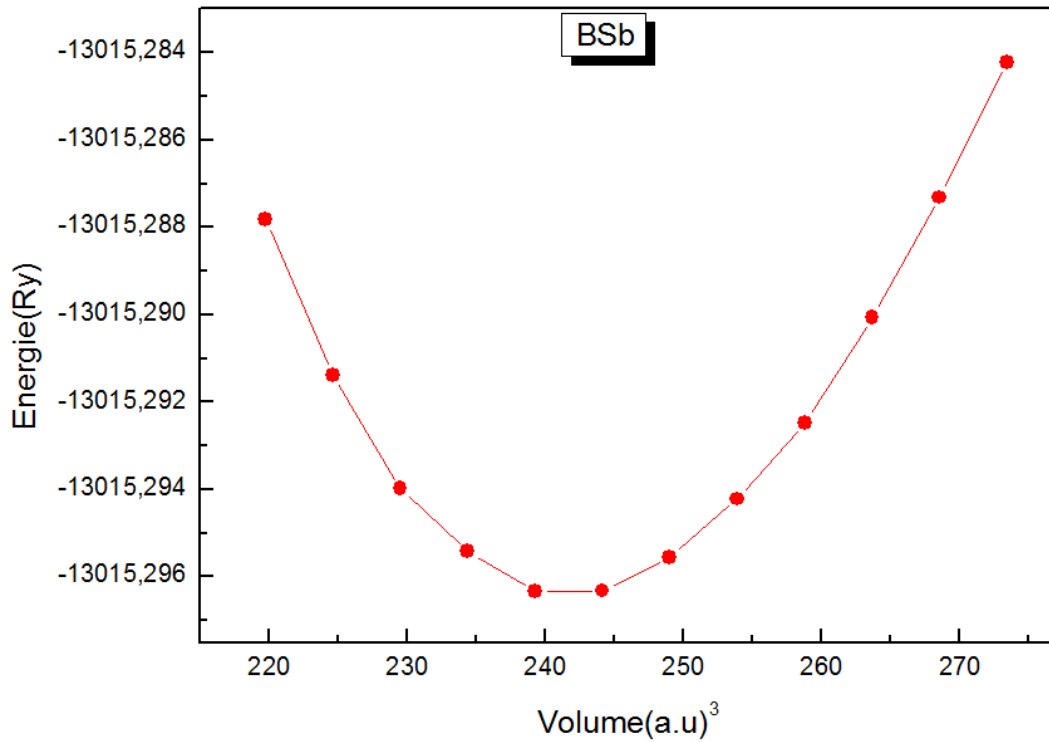
Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, ce tableau contient également des données expérimentales et d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques. Il est à noter que les résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature ne concernent que les composés binaires.



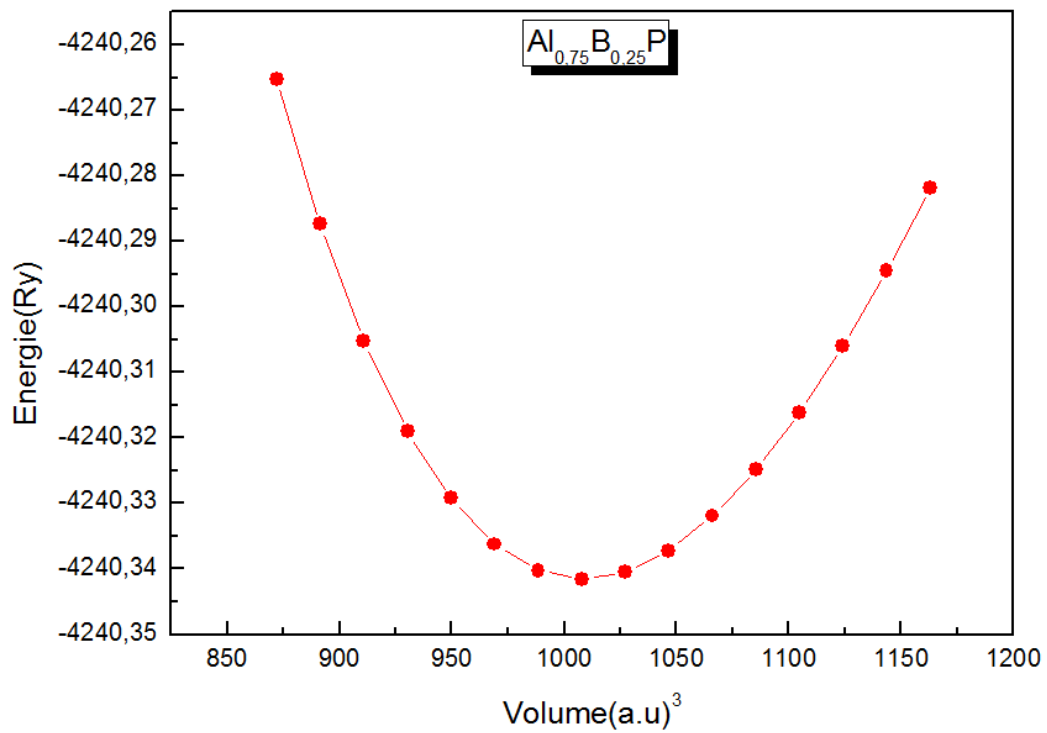
**Figure III.1 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AIP.



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



**Figure III.3:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BSb.



**Figure III.4:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage Al<sub>0.75</sub>B<sub>0.25</sub>P

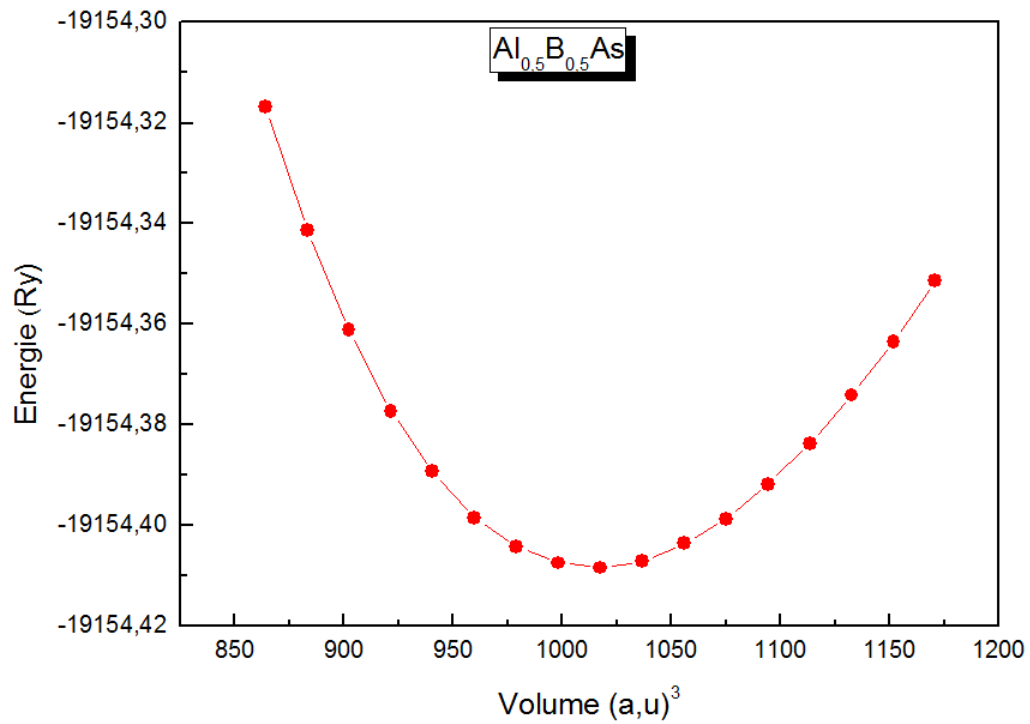


Figure III.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage Al<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>As

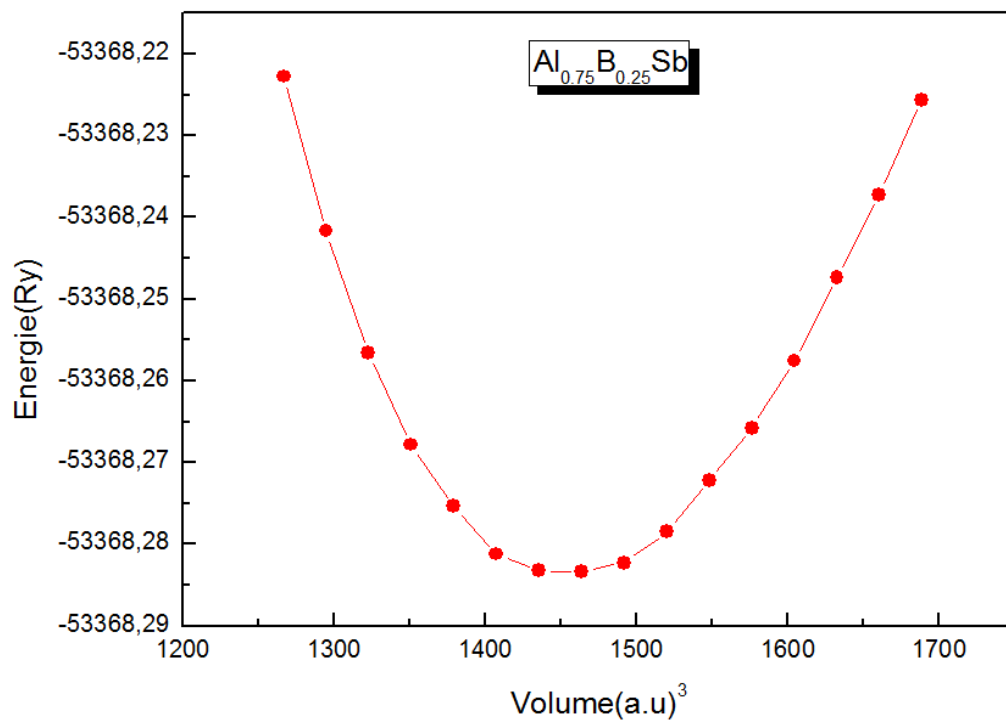


Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage Al<sub>0.75</sub>B<sub>0.25</sub>Sb.

Alliage	$x$	Paramètre du réseau $a(\text{Å})$			Module de compressibilité $B$ (GPa)		
		Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
$\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$	0	5.47	5.47 <sup>a</sup>	5.44 <sup>b</sup> , 5.51 <sup>c</sup>	86.79	86 <sup>a</sup>	82.09 <sup>d</sup> , 82.61 <sup>d</sup>
	0.25	5.30	...	...	95.22	...	...
	0.50	5.10	...	...	109.55	...	...
	0.75	4.84	...	...	132.24	...	...
	1	4.52	4.54 <sup>e</sup> , 4.538 <sup>f</sup>	4.55 <sup>g</sup> , 4.45 <sup>c</sup>	169.13	173 <sup>f</sup>	160 <sup>g</sup> , 176 <sup>h</sup>
$\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$	0	5.68	5.66 <sup>a</sup>	5.731 <sup>d</sup> , 5.74 <sup>c</sup>	72.25	82 <sup>a</sup> , 78.1 <sup>l</sup>	67.732 <sup>d</sup> , 66.8 <sup>c</sup>
	0.25	5.51	...	...	79.28	...	...
	0.50	5.31	...	...	89.70	...	...
	0.75	5.07	...	...	110.41	...	...
	1	4.77	4.77 <sup>f</sup>	4.812 <sup>g</sup> , 4.784 <sup>i</sup>	140.27	...	133 <sup>g</sup> , 137 <sup>i</sup>
$\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$	0	6.16	6.135 <sup>j</sup>	6.160 <sup>k</sup> , 6.232 <sup>m</sup>	54.00	55.1 <sup>j</sup> , 58.0 <sup>o</sup>	54.9 <sup>p</sup> , 49.7 <sup>m</sup>
	0.25	5.99	...	...	58.77	...	...
	0.50	5.78	...	...	66.77	...	...
	0.75	5.53	...	...	82.31	...	...
	1	5.23	...	5.275 <sup>q</sup> , 5.12 <sup>r</sup>	106.46	...	115 <sup>t</sup> , 108 <sup>u</sup>

<sup>a</sup>Ref [11], <sup>b</sup>Ref [12], <sup>c</sup>Ref [13], <sup>d</sup>Ref [14], <sup>e</sup>Ref [15], <sup>f</sup>Ref [16], <sup>g</sup>Ref [17], <sup>h</sup>Ref [18], <sup>l</sup>Ref [19], <sup>i</sup>Ref [20], <sup>j</sup>Ref [21], <sup>k</sup>Ref [22], <sup>m</sup>ref [23], <sup>o</sup>Ref [24], <sup>p</sup>Ref [25], <sup>q</sup>Ref [26], <sup>r</sup>Ref [27], <sup>u</sup>Ref [28].

**Tableau III.1** : Constante du réseau optimisée  $a$  (Å) et module de compressibilité  $B$  (GPa) calculés pour les différents alliages étudiés.

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

- Pour les composés binaires; nous constatons une parfaite concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental. Nous pouvons dire qu'il y a une amélioration des valeurs obtenues en utilisant WC-GGA par rapport à ce que nous avons l'habitude de trouver en utilisant l'approximation PBE-GGA, cette dernière surestime le paramètre cristallin et sous-estime le module de compressibilité par rapport à l'expérience.
- Pour l'étude des alliages, nos résultats sont prédictifs en vue de l'absence de données expérimentales et théoriques dans la littérature. Cependant, partant de la précision des résultats concernant les composés binaires, nous estimons que le même comportement est envisagé pour les compositions  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ .
- Le rapprochement de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques peut être attribué au fait que ces différentes méthodes utilisent probablement le même formalisme qui est la DFT.



On constate aussi que nos calculs à l'aide de la WC-GGA sont plus précis que ceux utilisant la méthode PW-GGA [14] et GGA et LDA [17,26] et également meilleurs que les autres travaux théoriques utilisant la LDA [20], la PBE-GGA [14].

Notre paramètre du réseau calculé pour AIP, AlAs, AlSb concorde bien avec celui calculé par D.V.Khanin *et al.* [12] et F. El Haj Hassan *et al.* [23] en utilisant la WC-GGA. Les petites différences constatées sont attribuées à l'échantillonnage des points spéciaux réalisé différemment dans les deux travaux.

Les paramètres du réseau calculés pour BP, BAs et BSb concordent bien avec ceux calculés par Rezek Mohammad *et al.* [18], A. Zaoui *et al.* [20], H. Meradji *et al.* [17] et F.El Haj Hassan *et al.* [26]. Donc cette approximation (WC-GGA) a donné des améliorations remarquables sur les propriétés structurales des composées AIP, BP, AlAs, BAs, AlSb et BSb.

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

Concernant la dépendance en composition du paramètre du réseau, la loi de Végard [29] indique que pour des solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique; cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité. En effet pour un alliage

$AB_{1-x}C_x$ , le paramètre du réseau s'écrit :

$$a(AB_{1-x}C_x) = x a_{AC} + (1-x) a_{AB} \quad (\text{III.3})$$

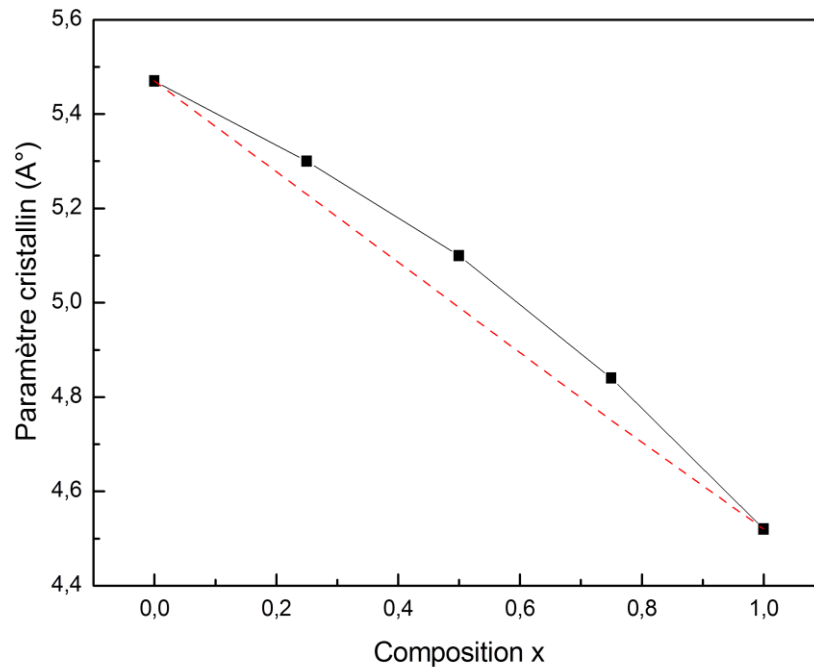
où  $a_{AC}$  et  $a_{AB}$  sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et AB respectivement.

La variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration  $x$  des alliages considérés est représentée sur les **figures (III.7-III.9)**. Notons que dans plusieurs travaux expérimentaux et théoriques [30], cette loi a été violée pour des alliages semi-conducteurs où il a été observé une non linéarité de la variation du paramètre du réseau avec la concentration.

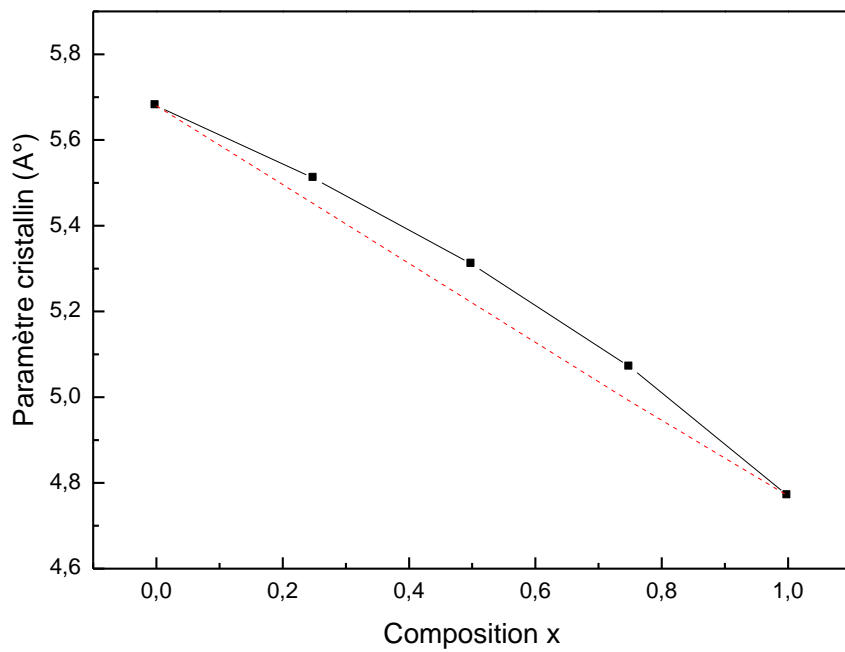
Pour les alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  la constante du réseau varie presque linéairement avec la composition et donc obéit à la loi de Végard, nous constatons une concordance entre les calculs DFT et ceux de Végard.

Les écarts à la linéarité ou "bowings" sont faibles et sont égaux à -0.411, -0.342 et -0.342 Å pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$ , respectivement.

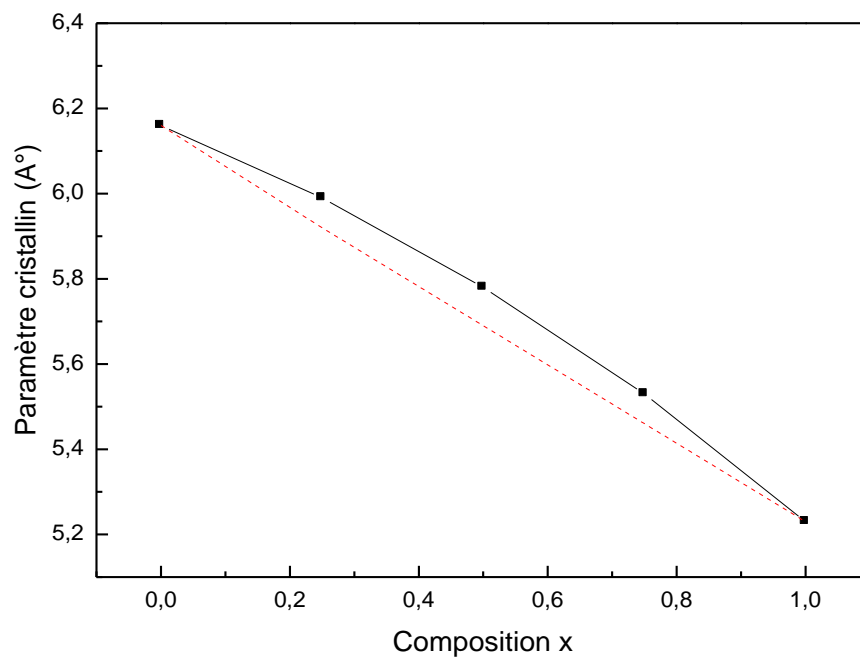
Ces paramètres ont été déterminés par un ajustement des courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume, par une fonction polynomiale du deuxième degré. Ces déviations par rapport à la linéarité sont attribuées aux différences des valeurs des paramètres cristallins des composés binaires parents constituant les alliages, plus la différence est grande, plus la déviation est importante.



**Figure III.7 :** Variation du paramètre du réseau ( $a$ ) en fonction de la concentration pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$

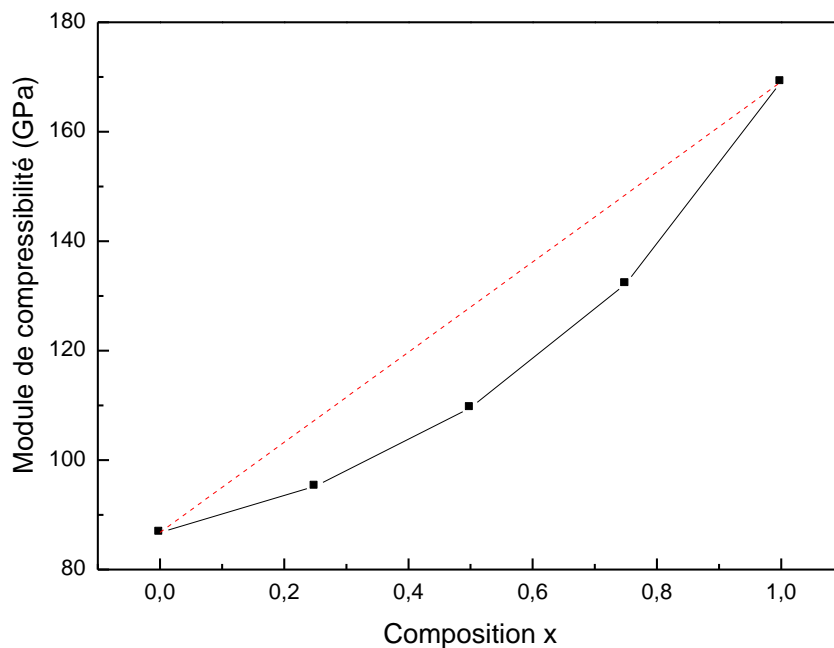


**Figure III.8 :** Variation du paramètre du réseau ( $a$ ) en fonction de la concentration pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$ .

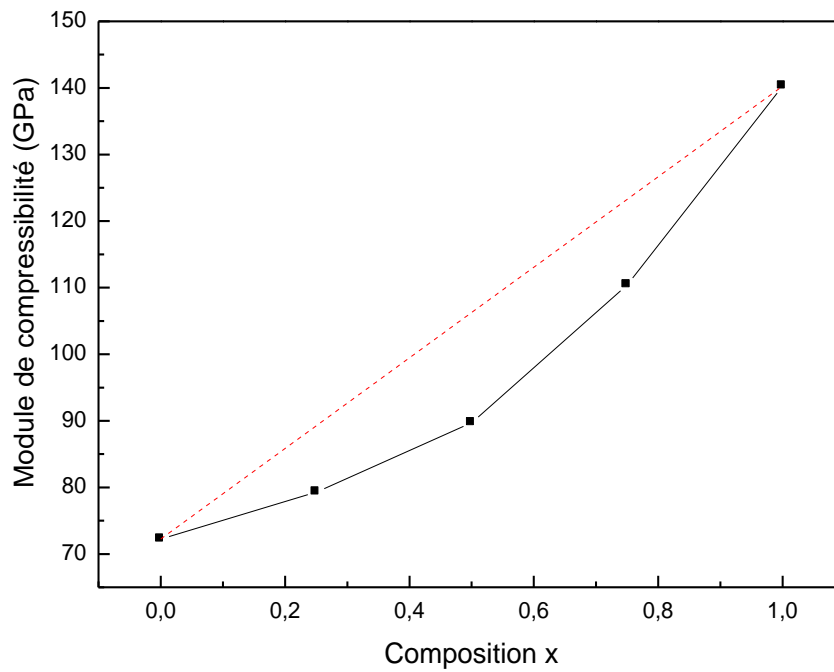


**Figure III.9 :** Variation du paramètre du réseau ( $a$ ) en fonction de la concentration pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$ .

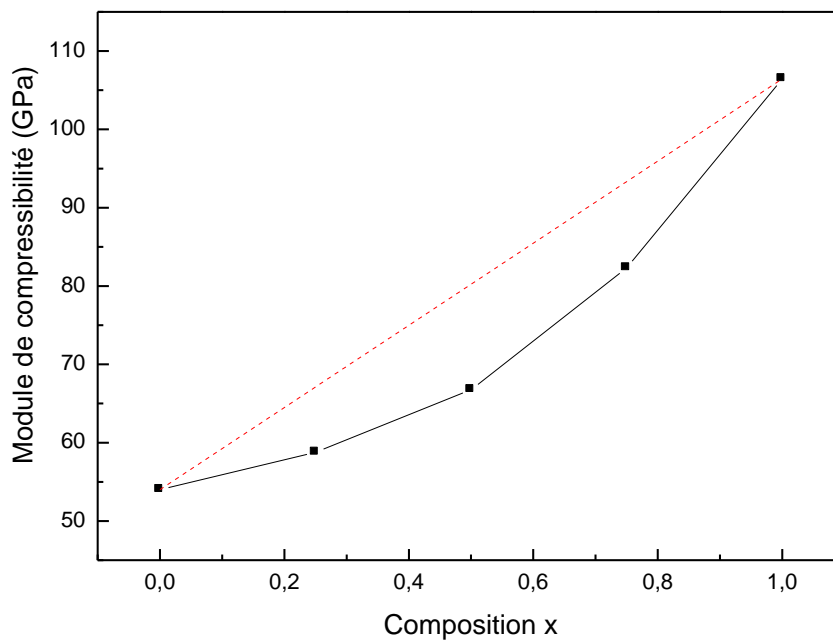
Concernant la dépendance en composition du module de compressibilité des alliages étudiés, celle-ci est représentée sur les **figures (III.10-III.12)**. Nous remarquons que le module de compressibilité augmente en fonction de la composition  $x$  pour les trois alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$ . Nous observons une importante déviation de la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD : Linear Concentration Dependence). Des valeurs importantes ont été trouvées pour les paramètres de "bowings" et qui sont égales à 74.60, 63.94 et 52.91 GPa pour  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$ , respectivement. Ces grandes valeurs des "bowings" sont attribuées aux grandes différences des modules de compressibilités des composés binaires parents. Il est bien clair d'après les figures, que lorsque la composition concentration de bore augmente, le module de compressibilité augmente, cela suggère que lorsque la concentration  $x$  augmente de  $x = 0$  (AlP, AlAs, AlSb) à  $x = 1$  (BP, BAs, BSb), ces matériaux deviennent moins compressibles. Une comparaison plus précise du comportement des alliages ternaires  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$  montre qu'une diminution de la constante du réseau est accompagnée d'une augmentation du module de compressibilité pour les mêmes alliages.



**Figure III.10 :** Variation du module de compressibilité ( $B$ ) en fonction de la concentration pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ .



**Figure III.11** : Variation du module de compressibilité ( $B$ ) en fonction de la concentration pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$ .



**Figure III.12** : Variation du module de compressibilité ( $B$ ) en fonction de la concentration pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$ .

### III.4 Propriétés électroniques

#### III.4.1 Structure de bandes

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome d'aluminium Al et de bore B s'hybrident avec les orbitales des atomes de la colonne V (X= P, As, Sb), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$ : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antiliantes. 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 antiliantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de la précédente par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point  $\Gamma$ . Pour les semi-conducteurs à gap indirect, le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est au point X.

Le calcul des structures de bandes des composés AlP, BP, AlAs, BAs, AlSb, BSb et leurs alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  a été effectué par la méthode FP-LAPW et par l'utilisation respective des approximations WC-GGA et mBJ, cette étude est focalisée sur la dépendance des structures de bandes avec la composition de bore  $x$ .

Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés théoriquement par l'approximation WC-GGA. Les **figures (III.13- III.18)** illustrent les structures de bandes calculées par l'approximation (mBJ) des composés AlP, AlSb, BSb et les alliages  $Al_{0.75}B_{0.25}P$ ,  $Al_{0.5}B_{0.5}As$  et  $Al_{0.75}B_{0.25}Sb$ , calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, sachant que les structures de bandes obtenues pour chaque composé et alliage par l'utilisation des deux approximations (mBJ et WC-GGA) ont presque la même allure. L'approximation utilisée n'affecte pas la nature des bandes, elle a une influence sur les valeurs des gaps énergétiques.

Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques à différentes concentrations sont rassemblés dans le **tableau III.2**. Les gaps relatifs aux composés binaires parents sont confrontés à ceux obtenus expérimentalement et théoriquement. Concernant les alliages ternaires, et à notre connaissance, aucun résultat concernant les gaps énergétiques de ces alliages n'est disponible dans la littérature.

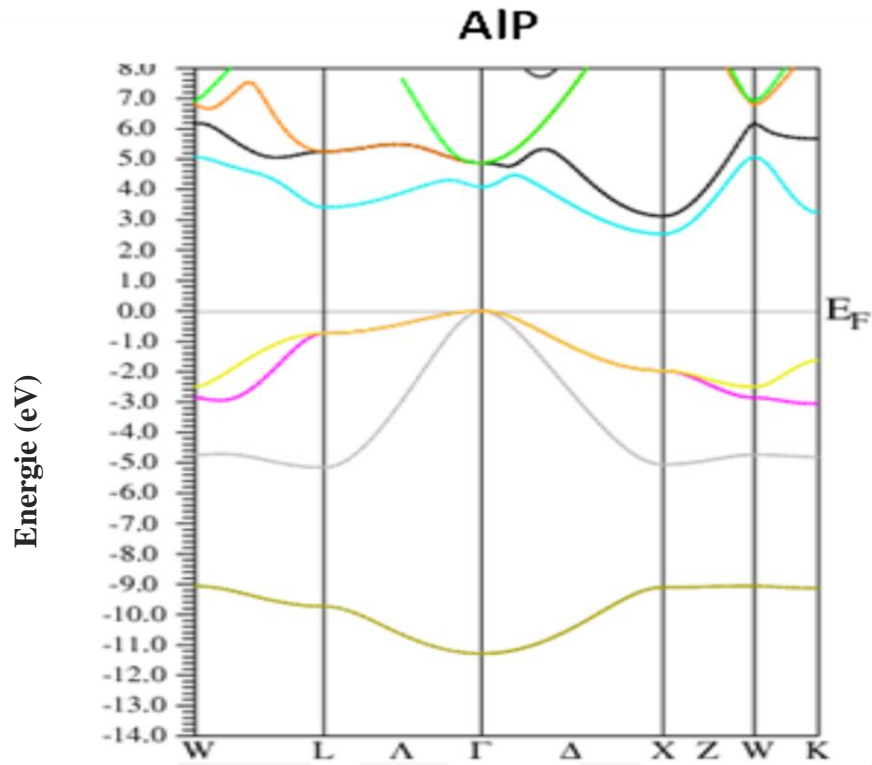


Figure III.13 : Structure de bandes du composé AIP en utilisant l'approximation (mBJ).

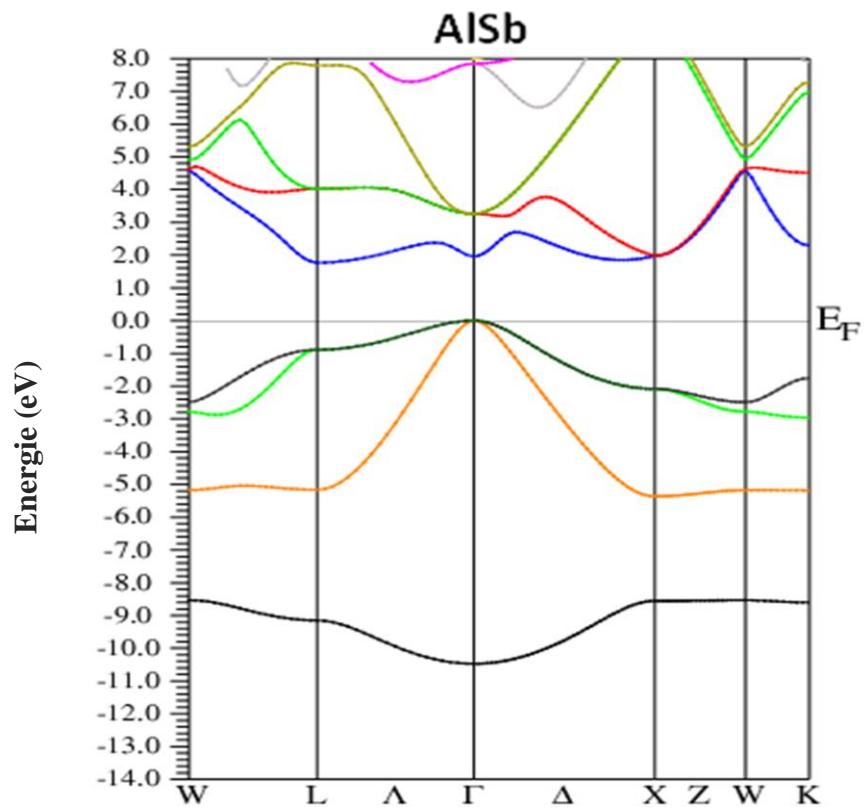


Figure III.14 : Structure de bandes du composé AlSb en utilisant l'approximation (mBJ).

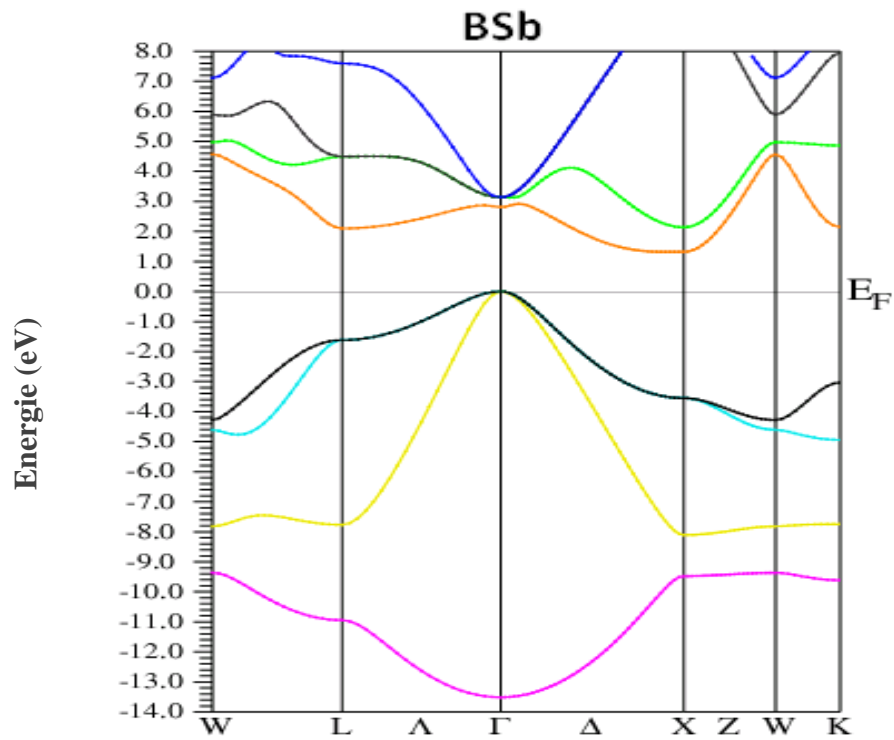


Figure III.15 : Structure de bandes du composé BSb en utilisant l'approximation (mBJ).

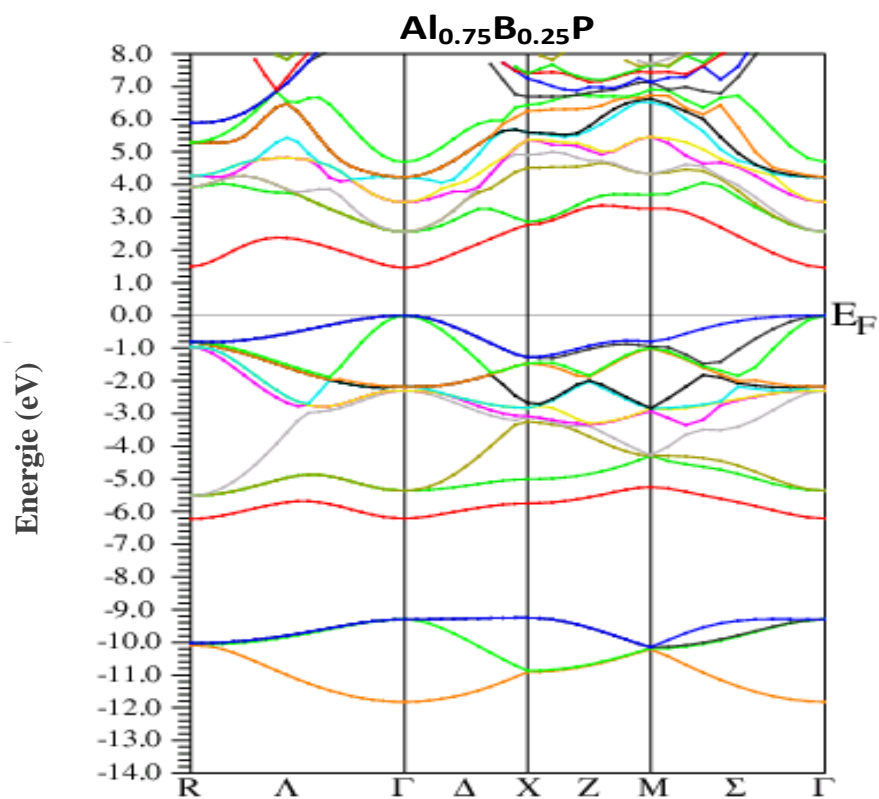
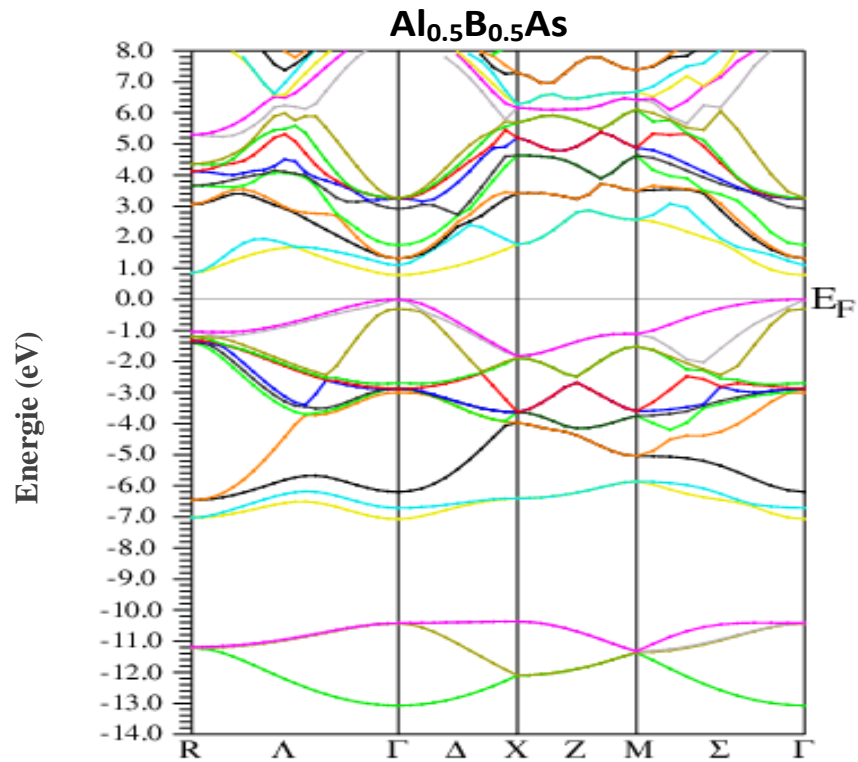
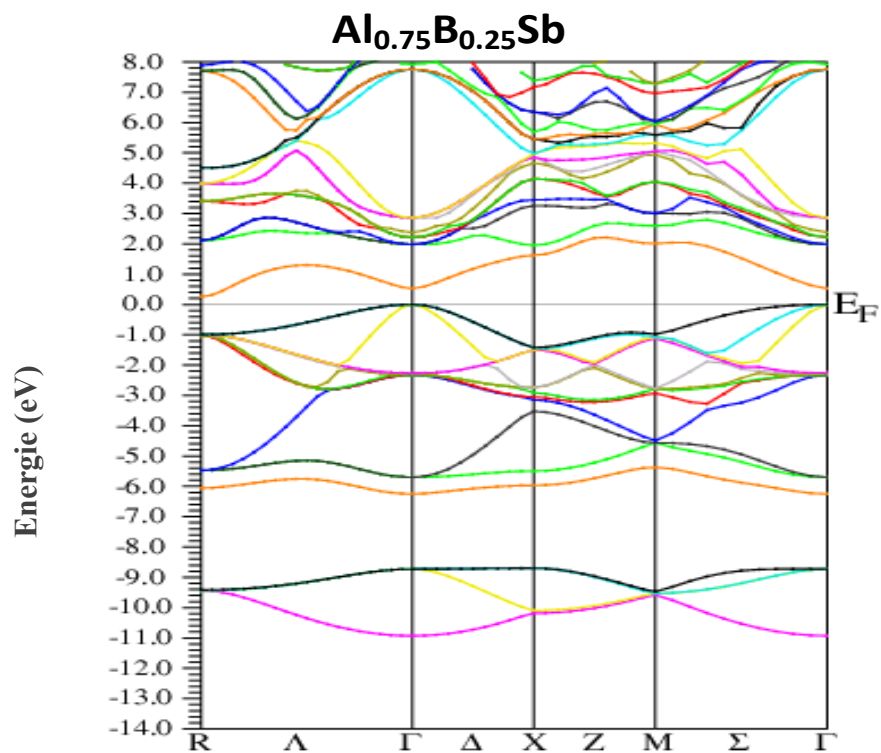


Figure III.16 : Structure de bandes de l'alliage  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  en utilisant l'approximation (mBJ).





**Figure III.17** : Structure de bandes de l'alliage  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{As}$  en utilisant l'approximation (mBJ).



**Figure III.18** : Structure de bandes de l'alliage  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{Sb}$  en utilisant l'approximation (mBJ).

Alliage	x	$E_g$ (eV)		Expérience	Autres calculs
		Nos calculs			
		mBJ	WC-GGA		
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> P	0	2,416	2,337	2.52 <sup>a</sup> , 2.45 <sup>b</sup>	1.54 <sup>c</sup> , 1.49 <sup>d</sup>
	0.25	1,527	1,418		
	0.5	1,496	1,393		
	0.75	1,611	1,550		
	1	1,841	1,802	2.40 <sup>e</sup>	1.25 <sup>f</sup> , 1.24 <sup>g</sup> , 1.35 <sup>h</sup>
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> As	0	2,161	1,462	2.24 <sup>i</sup>	1.43 <sup>j</sup> , 1.39 <sup>k</sup> , 1.31 <sup>l</sup>
	0.25	1,232	0,711		
	0.5	1,257	0,756		
	0.75	1,584	1,132		
	1	1,713	1, 185	...	1.25 <sup>m</sup> , 1.06 <sup>n</sup> , 1.33 <sup>n</sup>
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> Sb	0	1,739	1,232	1.696 <sup>o</sup>	1.343 <sup>p</sup> , 1.470 <sup>p</sup>
	0.25	0,573	0,170		
	0.5	0,581	0,182		
	0.75	0,830	0,451		
	1	1,142	0,746	...	0.65 <sup>q</sup> , 1.23 <sup>q</sup> , 0.52 <sup>r</sup>

<sup>a</sup>Ref [31], <sup>b</sup>Ref [32], <sup>c</sup>Ref [13], <sup>d</sup>Ref [33], <sup>e</sup>Ref [34], <sup>f</sup>Ref [20], <sup>g</sup>Ref [35], <sup>h</sup>Ref [36], <sup>i</sup>Ref [37], <sup>j</sup>Ref [13], <sup>k</sup>Ref [33], <sup>l</sup>Ref [38], <sup>m</sup>Ref [39], <sup>n</sup>Ref [40], <sup>o</sup>Ref [22], <sup>p</sup>Ref [23], <sup>q</sup>Ref [26], <sup>r</sup>Ref [27]

**Tableau III.2 :** Valeurs des différents gaps énergétiques des alliages Al<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>P, Al<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>As et Al<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Sb en utilisant WC-GGA et mBJ (en eV).

D'après nos résultats, nous constatons que tous les composés binaires présentent un gap indirect suivant la direction  $\Gamma \rightarrow X$ . Par contre les alliages ternaires présentent des gaps directs  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ .

Nous remarquons que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation WC-GGA sont sous-estimées par rapport à l'expérimental. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT [5]. La DFT étant une théorie appropriée à l'état fondamental, elle décrit mal les états excités. Cependant, une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé l'approximation mBJ, ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec la WC-GGA. Cette approximation (mBJ) proposée par Tran et Blaha a montré des résultats concordant parfaitement avec l'expérience [41,42]. Cette approche a conduit à de bons résultats pour les propriétés qui dépendent de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. La concordance des gaps obtenus par

l'approximation mBJ avec l'expérimental est du même ordre que celle utilisant les méthodes hybrides telle que GW.

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

La variation du gap énergétique en fonction de la composition  $x$  des alliages étudiés est montrée sur les **figures (III.19-III.21)** et ce pour les deux approximations WC-GGA et mBJ quand la cellule unitaire est définie par le paramètre du réseau d'équilibre calculé à l'aide de l'approximation WC-GGA.

Il est clairement visible que les trois courbes des gaps en fonction de la concentration ont presque la même allure, une variation non linéaire a été observé pour les trois alliages; avec un creux pour chaque courbe au voisinage de  $x = 0.25$  pour les alliages  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  et  $x = 0.5$  pour l'alliage  $Al_{1-x}B_xP$ . Ce comportement particulier est probablement un effet de la différence dans les électronégativités, celle de Al est de 1.61 (à l'échelle de Pauling) alors que celle de B est de 2.04 à la même échelle.

En effet d'une manière générale, le gap d'un alliage  $AB_xC_{1-x}$  est décrit en termes de gaps des composés binaires  $AB$  et  $AC$ ,  $E_{AB}$  et  $E_{AC}$  par la formule:

$$E_g = xE_{AB} + (1-x)E_{AC} - x(1-x)b \quad (III.4)$$

Où la courbure  $b$  est généralement connue sous le nom de 'paramètre de bowing'.

Les gaps énergétiques varient d'une manière non linéaire avec la concentration donnant un facteur de bowing positif dans les cas où le potentiel d'échange et corrélation est traité par la mBJ ou la WC-GGA.

Nous avons calculé le paramètre de 'bowing' en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique. Les résultats obtenus sont :

$$Al_{1-x}B_xP \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ}(x) = 2,331 - 3,150x + 2,724x^2 \\ E_g^{WC-GGA}(x) = 2,248 - 3,259x + 2,884x^2 \end{cases} \quad (III.5)$$

$$Al_{1-x}B_xAs \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ}(x) = 2,043 - 2,981x + 2,763x^2, \\ E_g^{WC-GGA}(x) = 1,352 - 2,269x + 2,216x^2, \end{cases} \quad (III.6)$$

$$Al_{1-x}B_xSb \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ}(x) = 1,617 - 4,028x + 3,653x^2, \\ E_g^{WC-GGA}(x) = 1,118 - 3,671x + 3,395x^2, \end{cases} \quad (III.7)$$

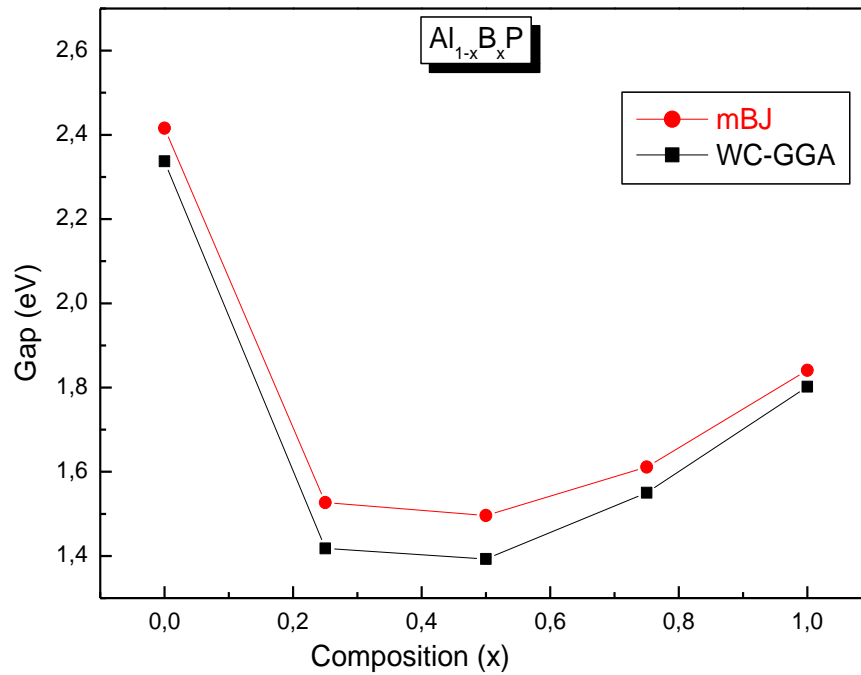


Figure III.19 : Variation du gap énergétique de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  en fonction de la concentration  $x$ .

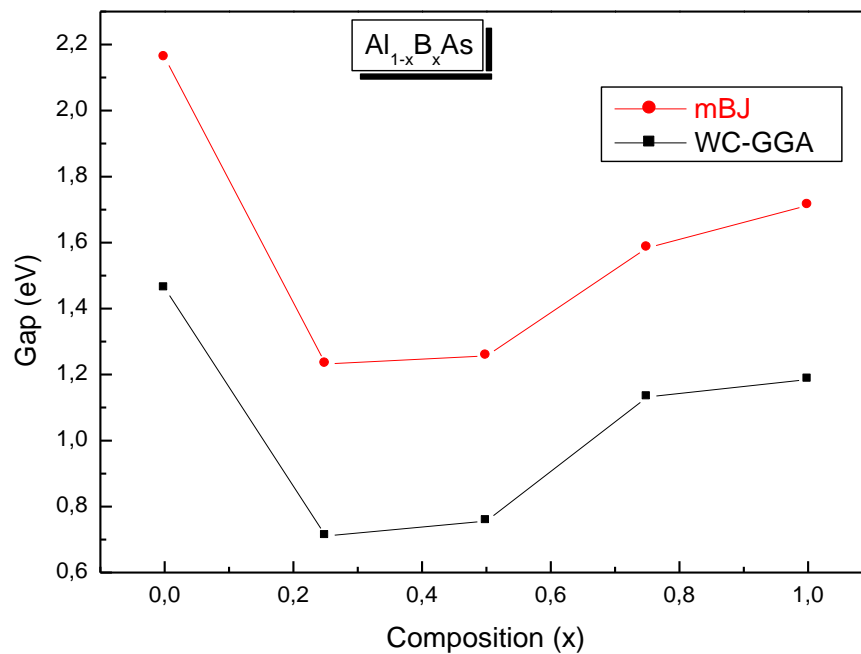
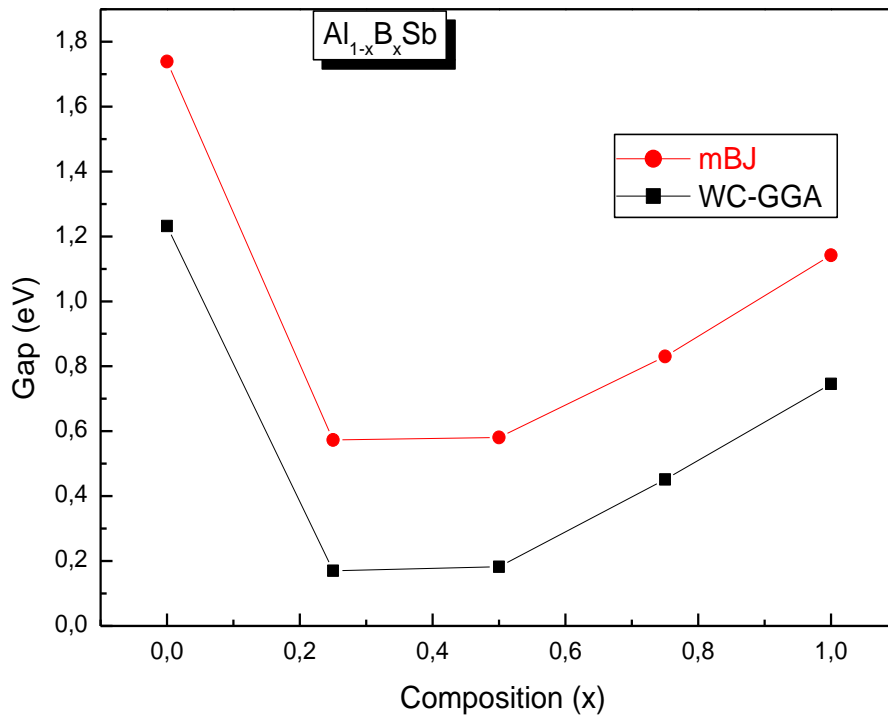


Figure III.20 : Variation du gap énergétique de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  en fonction de la concentration  $x$ .



**Figure III.21 :** Variation du gap énergétique de l’alliage  $Al_{1-x}B_xSb$  en fonction de la concentration  $x$ .

Les valeurs trouvées pour le paramètre du “bowing” sont mentionnées dans le **tableau III.3**. Afin de déterminer l’origine physique du paramètre de bowing, nous avons adopté la procédure de Bernard et Zunger [43]. Ces derniers ont décomposé le paramètre ( $b$ ) en trois contributions distinctes. Ils ont considéré le fait que la dépendance du paramètre du désordre (paramètre de bowing) à la composition est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs à  $x = 0,5$ . Le coefficient global du paramètre du désordre à  $x = 0,5$  mesure le changement du gap selon la réaction :



où  $a_{AB}$  et  $a_{AC}$  sont les paramètres cristallins des composés binaires  $AB$  et  $AC$ , respectivement et  $a_{eq}$  est le paramètre du réseau d’équilibre de l’alliage. La réaction (III.8) est décomposée en trois étapes :



$$AB(a) + AC(a) \xrightarrow{CT} AB_{0.5}C_{0.5}(a) \quad (\text{III.10})$$

$$AB_{0.5}C_{0.5}(a) \xrightarrow{SR} AB_{0.5}C_{0.5}(a_{eq}) \quad (\text{III.11})$$

La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le paramètre du désordre. Sa contribution correspondante  $b_{VD}$  représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires  $AB$  et  $AC$  à une pression hydrostatique, qui dans ce cas provient du changement de leurs paramètres du réseau individuels à celui de l'alliage  $a = a(x)$  (Loi de Vegard). La seconde contribution est celle du transfert de charge (CT). La contribution  $b_{CT}$  reflète l'effet de transfert de charge qui est dû au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau  $a$ . La dernière étape mesure le changement dû à la relaxation structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé à celui relaxé par  $b_{SR}$ . Par conséquent, le paramètre du désordre total est défini comme suit :

$$b = b_{VD} + b_{CT} + b_{SR} \quad (\text{III.12})$$

$$b_{VD} = 2[E_{AB}(a_{AB}) - E_{AB}(a) + E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)] \quad (\text{III.13})$$

$$b_{CT} = 2[E_{AB}(a) + E_{AC}(a) - 2E_{ABC}(a)] \quad (\text{III.14})$$

$$b_{SR} = 4[E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})] \quad (\text{III.15})$$

où  $E$  est le gap énergétique calculé pour les paramètres cristallins et les structures atomiques indiqués. Tous les termes des équations (III.13)-(III.15) sont déterminés par un calcul DFT utilisant la méthode FP-LAPW. Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau III.3**. Nous constatons que les paramètres du désordre obtenus par ajustement quadratique sont proches de ceux déterminés par l'approche de Zunger. Le paramètre du désordre des deux alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  sont proches; par contre celui de l'alliage  $Al_{1-x}B_xSb$  est plus important relativement aux deux autres.

Le bowing total pour ces alliages est principalement causé par la contribution de transfert de charge  $b_{CT}$ . Ceci est dû aux écarts des électronégativités [44] des atomes Al (1,6), B (2,04) P (2,19), As (2,18) et Sb (2,05). La contribution de la relaxation structurale est faible à cause du fait que nos calculs ont été réalisés pour une structure ordonnée.

		Notre travail			
		Approche de Zunger		Ajustement quadratique	
		mBJ	WC-GGA	mBJ	WC-GGA
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> P	$b_{VD}$	0.640	0.309	-	-
	$b_{CT}$	2.426	2.891	-	-
	$b_{SR}$	-0.352	-0.396	-	-
	$b$	2.714	2.804	2.724	2.884
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> As	$b_{VD}$	0.631	1.802	-	-
	$b_{CT}$	2.469	0.816	-	-
	$b_{SR}$	-0.378	-0.517	-	-
	$b$	2.721	2.101	2.763	2.216
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> Sb	$b_{VD}$	1.211	1.437	-	-
	$b_{CT}$	2.748	2.110	-	-
	$b_{SR}$	-0.342	-0.080	-	-
	$b$	3.616	3.467	3.653	3.395

**Tableau III.3** : Décomposition du bowing en contributions VD, CT et SR comparé avec le bowing obtenu par interpolation quadratique (toutes les valeurs sont en eV).

### III.5 Propriétés optiques

#### III.5.1 Rappel théorique

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition.

La réponse des électrons d'un solide à un champ électrique peut être décrite macroscopiquement par la constante diélectrique complexe  $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$  qui relie le vecteur de champ électrique  $\vec{E}$  à l'induction électrique dans le solide  $\vec{D}$  [45].

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.16})$$

$\varepsilon$  peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de  $\omega$ , car dans le domaine optique  $\vec{k}$  est petit.

Dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est une fonction complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.17})$$

Ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes. C'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils se cristallisent dans un système cubique. La partie imaginaire  $\varepsilon_2$  traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle  $\varepsilon_1$  est liée à la polarisation du milieu. La formulation détaillée pour la détermination de la fonction diélectrique linéaire (tenseur)  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  avec la méthode FP-LAPW a été discuté par Draxl et Sofo [46, 47]. Pour la structure cubique, les composants principaux de  $\varepsilon_2(\omega)$  sont égaux, c.-à-d.  $\varepsilon_2^{xx}(\omega) = \varepsilon_2^{yy}(\omega) = \varepsilon_2^{zz}(\omega)$ . Ce composant est  $\varepsilon_2(\omega)$ . La partie imaginaire de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence a été calculée directement à partir du calcul de la structure électronique à travers la densité des états joints et des éléments du moment de la matrice entre les états propres occupés et inoccupés:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left( \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III.18})$$

où les  $\langle i|M|j \rangle$  représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire,  $i$  et  $j$  sont les états initial et final respectivement,  $f_i$  est la fonction de distribution de Fermi du  $i^{\text{ème}}$  état et  $E_i$  est l'énergie de l'électron du  $i^{\text{ème}}$  état. Le produit  $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$  est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états  $i$  de la bande de valence et les états  $j$  de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac  $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ .

La partie réelle de la fonction diélectrique peut être extraite à partir de  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant la relation de Kramers-Kroning:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega' \quad (\text{III.19})$$

où  $\omega$  est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet le calcul des constantes optiques, telles que la réflectivité  $R(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $I(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ . Dans ce chapitre, nous présentons et analysons également la fonction optique importante de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  donné par:



$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.20})$$

Pour les faibles fréquences ( $\omega = 0$ ), la relation (III.20) devient

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (\text{III.21})$$

Signalant que l'indice de réfraction et la constante diélectrique sont des grandeurs très importantes pour la détermination des propriétés optiques et électriques des cristaux. La précision dans la détermination de l'indice de réfraction peut être bénéfique de manière significative pour les applications avancées de ces alliages. L'utilisation des techniques optiques rapides non destructives pour la caractérisation épitaxiale de couches (détermination d'épaisseur ou de composition d'un alliage) est subordonnée par l'exactitude avec laquelle les indices de réfraction peuvent être liés à la composition de l'alliage.

### III.5.2 Résultats

#### III.5.2.1 Parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique

Les **figures (III.22-III.27)** illustrent les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires AIP, BP, AlAs, BAs, AlSb et BSb respectivement.

La partie imaginaire reflète l'absorption, les pics qui apparaissent dans les graphes donnant sa variation en fonction de l'énergie sont reliés à des transitions optiques. Les seuils d'absorption correspondent aux gaps optiques. Les différentes transitions optiques décelées sont rassemblées dans le **tableau III.4**. Nous montrons également sur les **figures (III.28-III.30)**, les variations de  $\varepsilon_2(\omega)$  et  $\varepsilon_1(\omega)$  pour les alliages étudiés et cela pour une concentration  $x = 0.5$  prise comme prototype. Notre analyse des courbes  $\varepsilon_2(\omega)$  montre que le seuil d'énergie (Les principaux pics dans les spectres) sont situées à (4.65 eV), ( 4.33 eV) et (3.55 eV )) pour les alliages  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{As}$  et  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Sb}$  respectivement.

Composé ou alliage	Pic	transition
AIP	A : 3.42 eV B : 4.47 eV C : 5.41 eV	$\Gamma - \Gamma$ L - L K - K
BP	A : 3.47 eV B : 5.89 eV	$\Gamma - \Gamma$ X - X
AlAs	A : 2.16 eV B : 3.29 eV C : 4.21 eV	$\Gamma - \Gamma$ L - L X - X
BAAs	A : 3.27 eV B : 5.61 eV C : 6.50 eV	$\Gamma - \Gamma$ X - X K - K
AlSb	A : 1.71 eV B : 2.52 eV C : 3.57 eV D : 4.55 eV	$\Gamma - \Gamma$ L - L X - X K - K
BSb	A : 2.61 eV B : 3.68 eV C : 4.71 eV D : 5.71 eV	$\Gamma - \Gamma$ L - L X - X K - K
$Al_{0.5}B_{0.5}P$	A : 1.48 eV B : 4.21 eV C : 4.61 eV	$\Gamma - \Gamma$ X - X M - M
$Al_{0.5}B_{0.5}As$	A : 1.21 eV B : 4.01 eV C : 4.31 eV	$\Gamma - \Gamma$ X - X M - M
$Al_{0.5}B_{0.5}Sb$	A : 0.59 eV B : 3.55 eV C : 4.37 eV	$\Gamma - \Gamma$ M - M X - X

**Tableau III.4 :** Les différentes transitions optiques décelées dans nos composées et alliages.

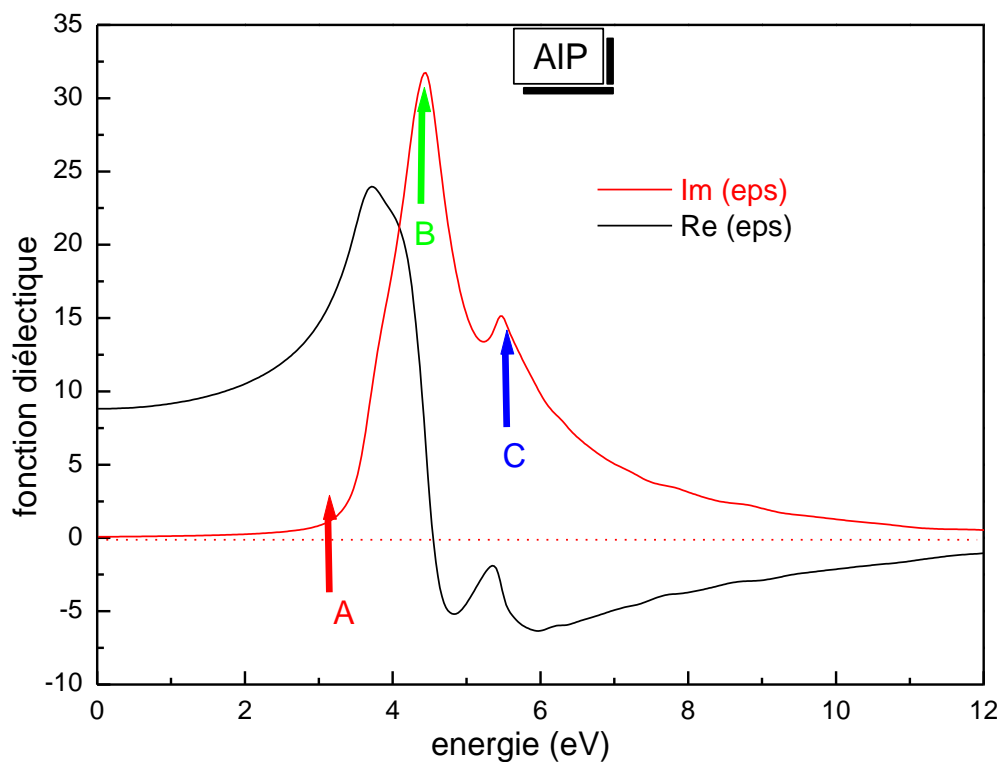


Figure III.22 : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé AIP

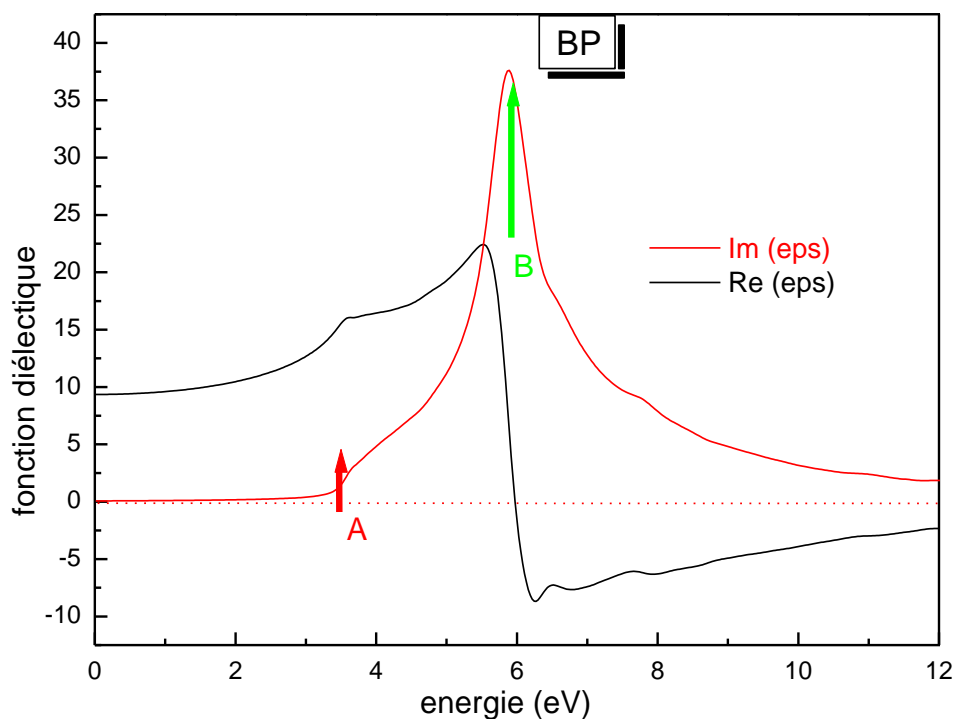


Figure III.23 : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BP.

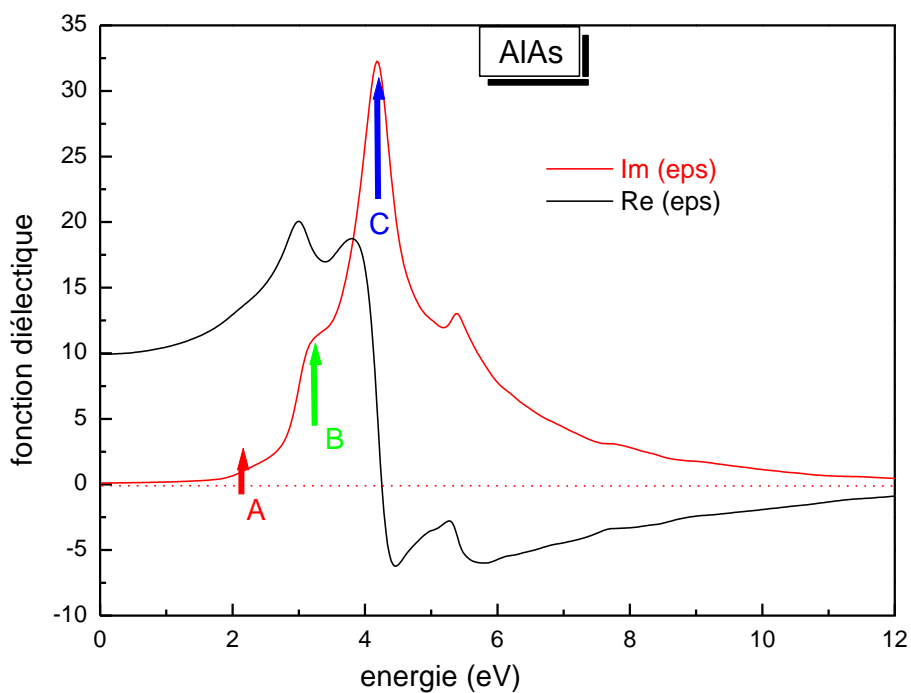


Figure III.24 : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé AlAs

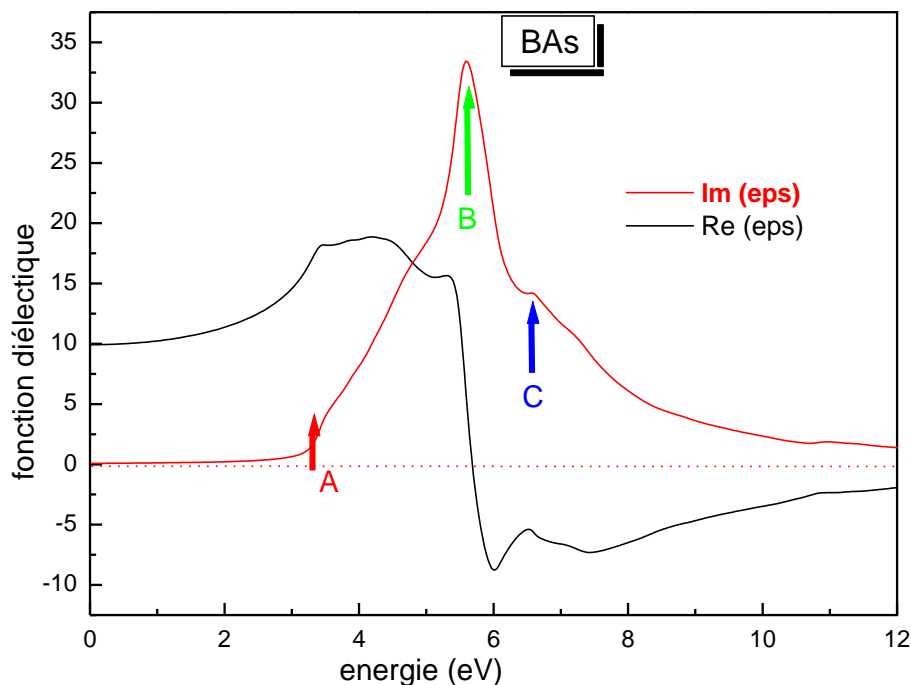
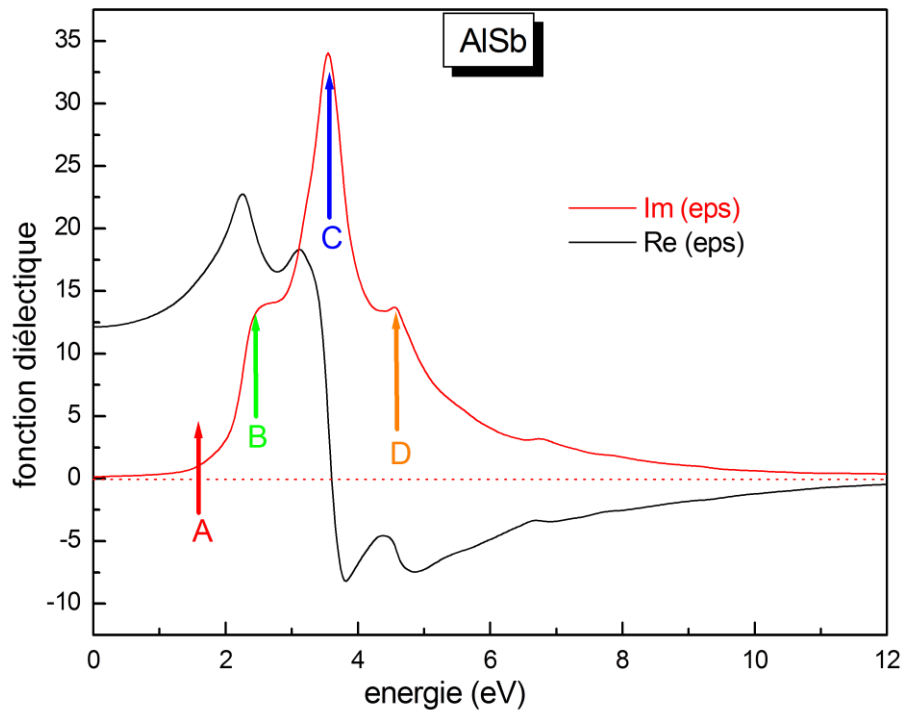
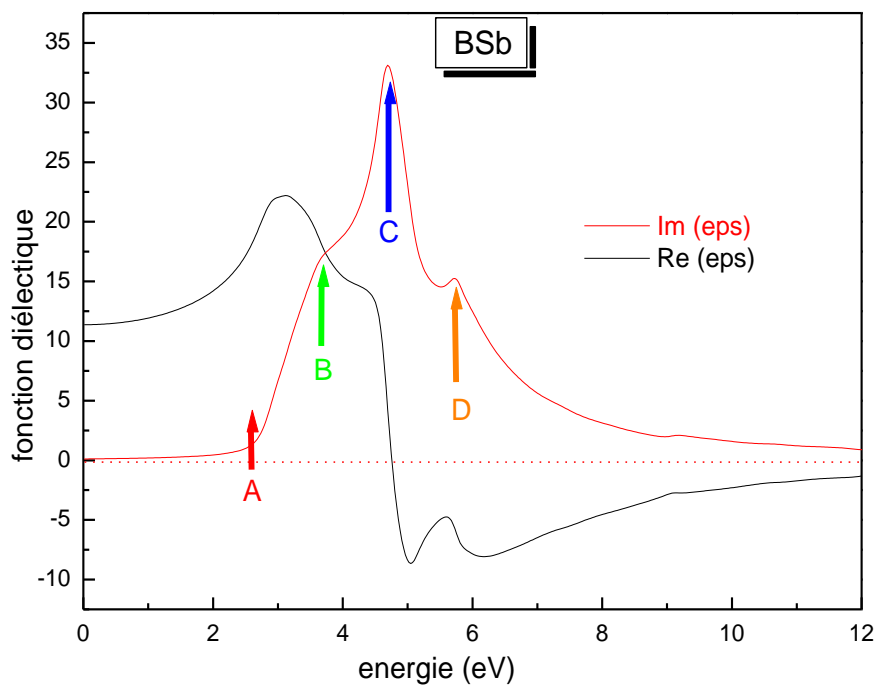


Figure III.25 : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BAs.



**Figure III.26** : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé AlSb



**Figure III.27** : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BSb.

Conformément à la relation de dispersion de Kramers-Kronig, la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est également obtenue et montrée dans les mêmes **figures (III.28-III.30)**. Nous notons qu'il y a deux pics principaux dans les spectres des alliages  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{As}$  et  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Sb}$ . Ensuite,  $\varepsilon_1(\omega)$  devient négatif à environ 4.89 eV, 4.35eV et 3.57eV pour les alliages  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{As}$  et  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Sb}$ , respectivement.

A partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$ , la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est déduite en utilisant l'inversion de Kramers-Kronig [46, 47]. Les spectres relatifs à cette grandeur pour nos composés binaires sont montrés sur les mêmes **figures (III.22-III.27)**. La valeur statique de  $\varepsilon_1(\omega)$  qui correspond à une fréquence nulle soit  $\varepsilon(0)$ , est calculé, les résultats numériques sont donnés dans le **tableau III.5** et qui contient également l'indice de réfraction statique  $n(0)$  obtenus pour nos composés binaires et leurs alliages ternaires; ainsi que d'autres données théoriques. Nous constatons que les matériaux ayant un faible gap d'énergie possèdent une large valeur de la fonction diélectrique.

D'une manière générale, on voit que les six spectres relatifs aux composés binaires ont presque la même allure, avec de petites différences dans les détails.

Le passage à zéro, c'est-à-dire où  $\varepsilon_1(\omega) = 0$  des six courbes se situe aux valeurs énergétiques 4.50 eV, 5.93 eV, 4.22, 5.64, 3.57 et 4.72 eV pour les six composés respectifs AlP, BP, AlAs, BAs, AlSb et BSb, respectivement. A ces valeurs énergétiques, la dispersion est nulle et par conséquent l'absorption est importante. La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est également obtenue et montrée dans les **figures (III.28-III.30)**. Pour les alliages  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{As}$  et  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Sb}$  le même comportement que celui des binaires a été observé. La partie réelle s'annule aux énergies 4.89 eV, 4.35eV et 3.57eV pour  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{As}$  et  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Sb}$ , respectivement.

### III.5.2.2 Indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les six composés binaires est représentée sur les **figures (III.31- III.36)**. Globalement les spectres ont la même allure.

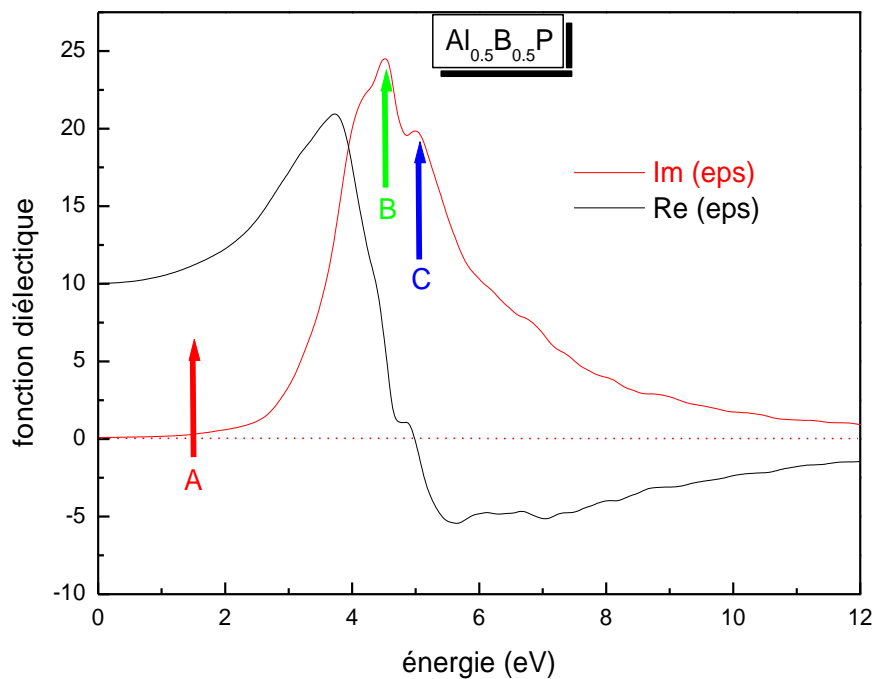
Les valeurs statiques de l'indice de réfraction de nos alliages sont illustrées dans le **tableau III.5**. A titre de comparaison, ce tableau contient également d'autres résultats théoriques. Les résultats obtenus par nos calculs en utilisant la méthode (WC-GGA) ; concordent bien avec d'autres théoriques. Concernant les alliages ternaires (c.-à-d. aux concentrations  $x = 0.25, 0.5$

et 0.75) ; aucune comparaison n'a été faite pour l'indice de réfraction de ces alliages vu la non disponibilité de travaux publiés.

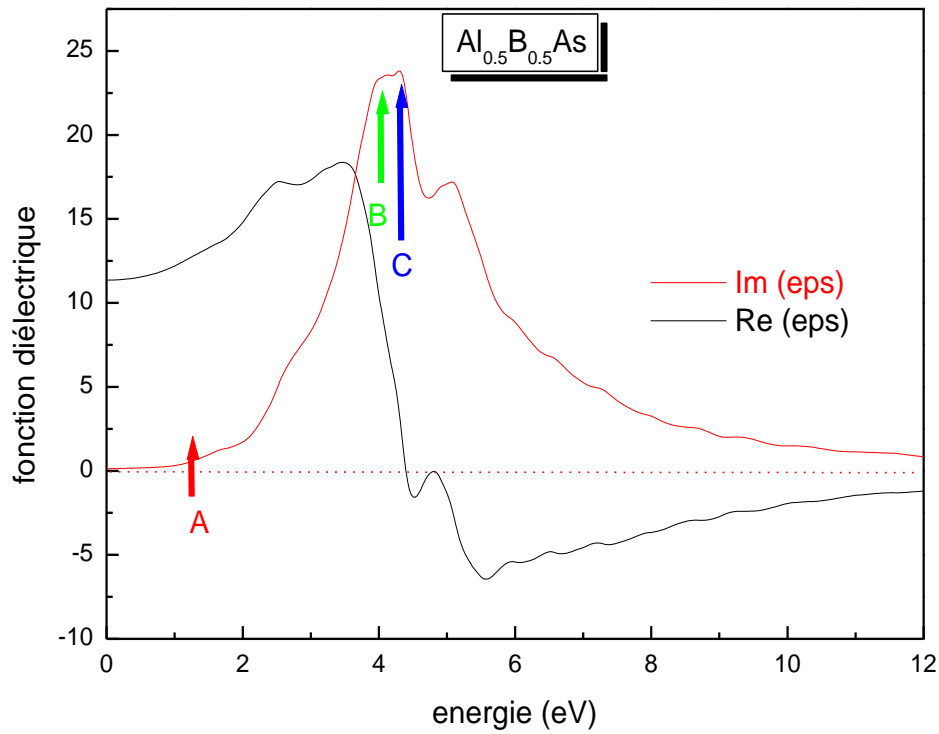
Composé	x	Nos calculs		Autres calculs	
		WC-GGA $\epsilon_1(0)$		WC-GGA $n(0)$	
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> P	0	8.69	9.5 <sup>a</sup> , 5.63 <sup>b</sup>	2.96	3.08 <sup>a</sup> , 2.65 <sup>c</sup>
	0.25	9.68	---	3.11	---
	0.50	10.04	---	3.17	---
	0.75	10.11	---	3.18	---
	1	9.36	9.03 <sup>d</sup>	3.05	3.00 <sup>d</sup>
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> As	0	10.03	7.5 <sup>a</sup> , 6.81 <sup>b</sup>	3.16	2.73 <sup>a</sup> , 2.83 <sup>c</sup>
	0.25	10.98	---	3.31	---
	0.50	11.31	---	3.37	---
	0.75	11.01	---	3.32	---
	1	10.07	9.74 <sup>d</sup>	3.15	3.12 <sup>d</sup>
Al <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> Sb	0	12.14	9.0 <sup>a</sup> , 7.21 <sup>b</sup>	3.47	3.00 <sup>a</sup> , 2.95 <sup>c</sup>
	0.25	14.52	---	3.81	---
	0.50	14.40	---	3.80	---
	0.75	13.37	---	3.63	---
	1	11.44	11.21 <sup>d</sup>	3.37	3.34 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Ref [33], <sup>b</sup>Ref [42], <sup>c</sup>Ref [14], <sup>d</sup> Ref [17]

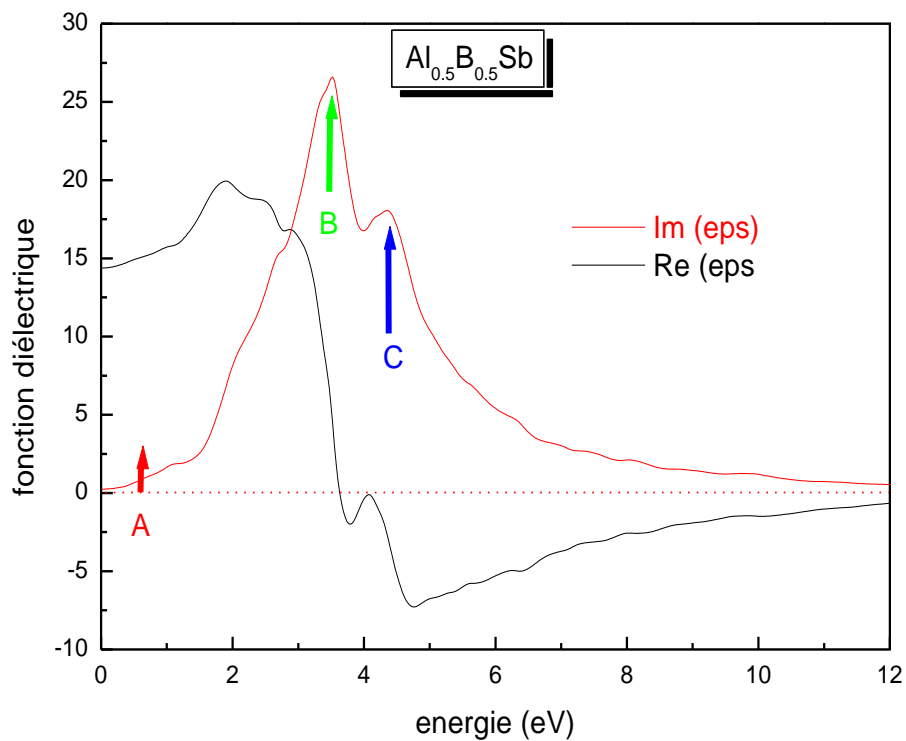
**Tableau III.5 :** Fonction diélectrique statique et indice de réfraction statique calculés pour les composés et les alliages étudiés.



**Figure III.28 :** Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage Al<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>P



**Figure III.29 :** Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{As}$ .



**Figure III.30 :** Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Sb}$ .

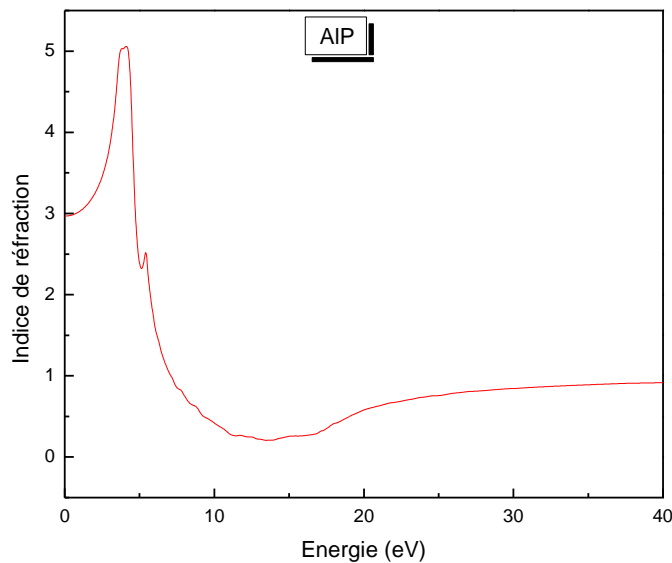


Nous constatons que l'indice de réfraction  $n(0)$  augmente avec la croissance du numéro atomique de l'atome de la colonne V ( $P \rightarrow As \rightarrow Sb$ ).

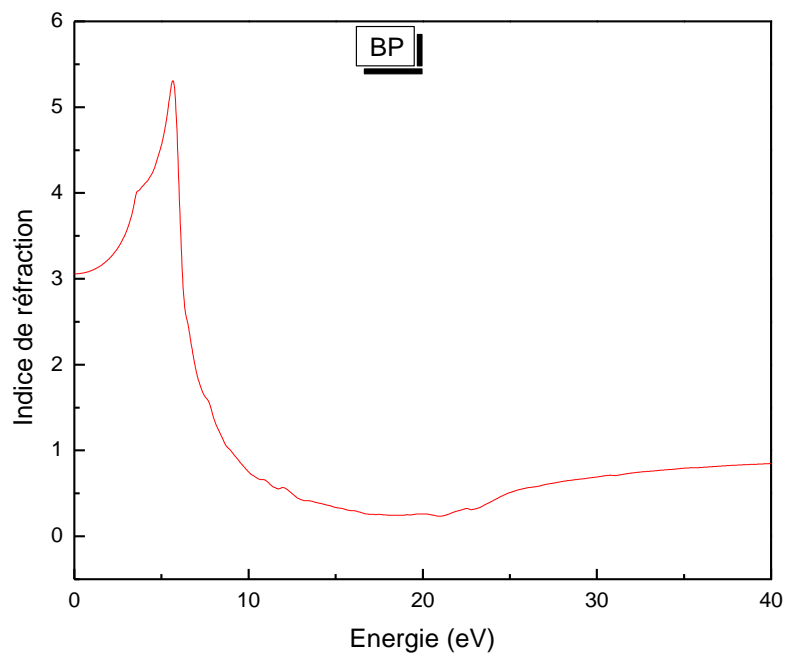
La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition pour les alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  est représentée sur la **figure III.37**. Ces courbes sont ajustées à l'aide d'une fonction polynomiale de degré deux. Cet ajustement nous a conduits aux expressions suivantes de  $n$  :

$$\begin{aligned} Al_{1-x}B_xP \quad n(x) &= 2,95686 + 0,79714 x - 0,69714 x^2 \\ Al_{1-x}B_xAs \quad n(x) &= 3,15686 + 0,85314 x - 0,85714 x^2 \\ Al_{1-x}B_xSb \quad n(x) &= 3,48743 + 1,37257 x - 1,50857 x^2 \end{aligned} \quad (III.23)$$

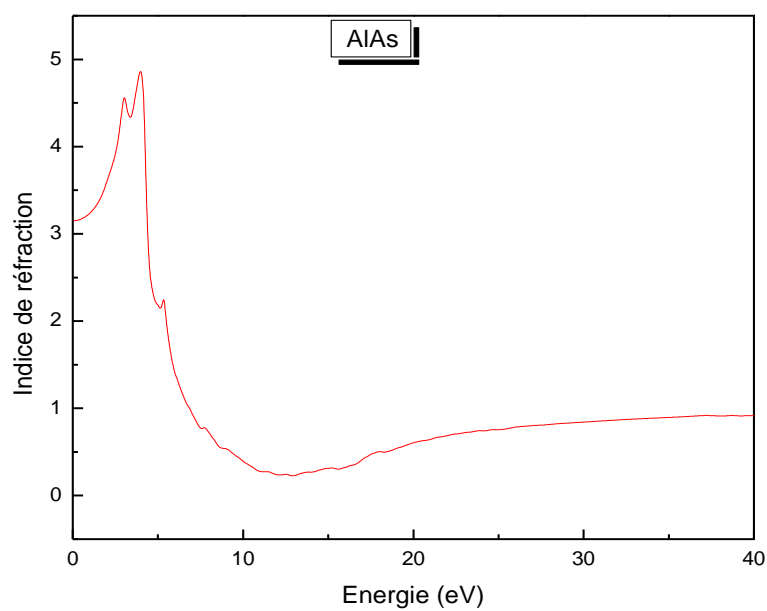
A la lumière de ces équations, nous pouvons constater la non linéarité de la dépendance des propriétés optiques de ces alliages avec la concentration



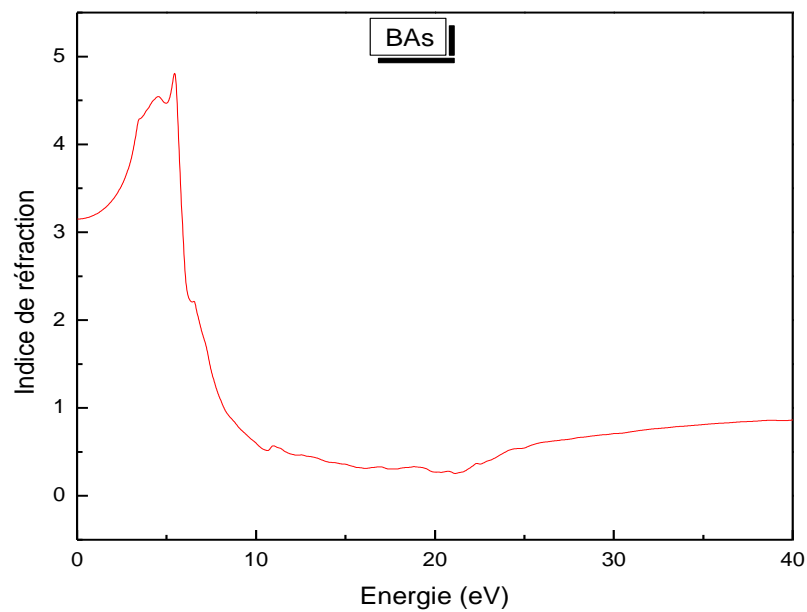
**Figure III.31:** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé AIP



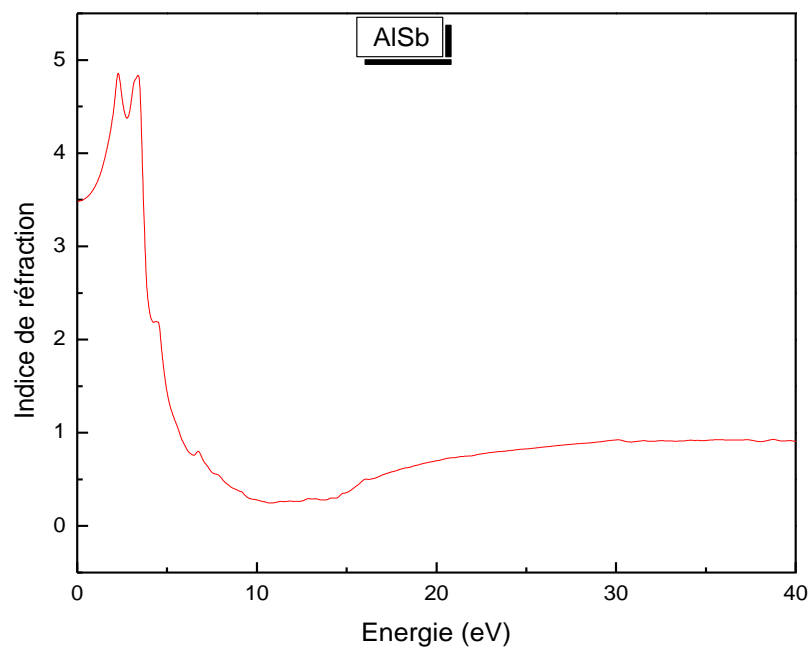
**Figure III.32:** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé BP.



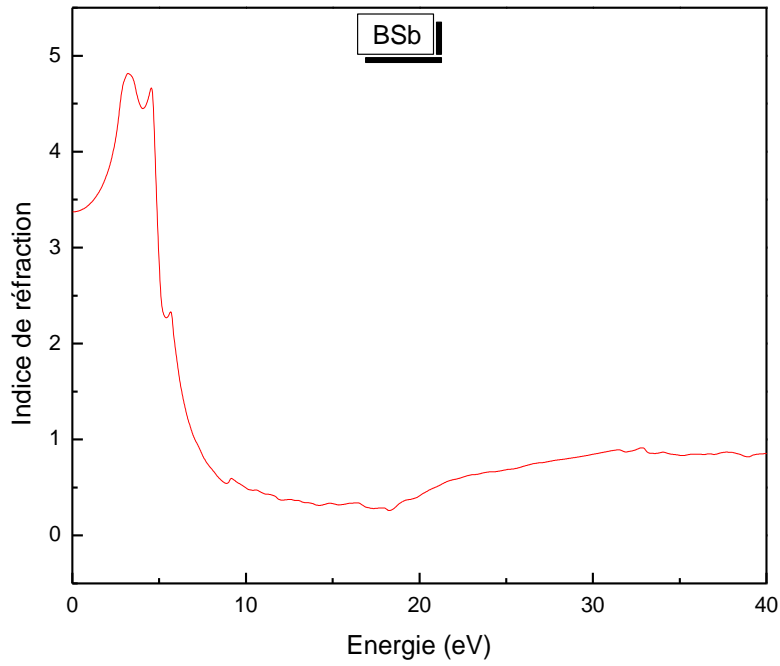
**Figure III.33:** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé AlAs.



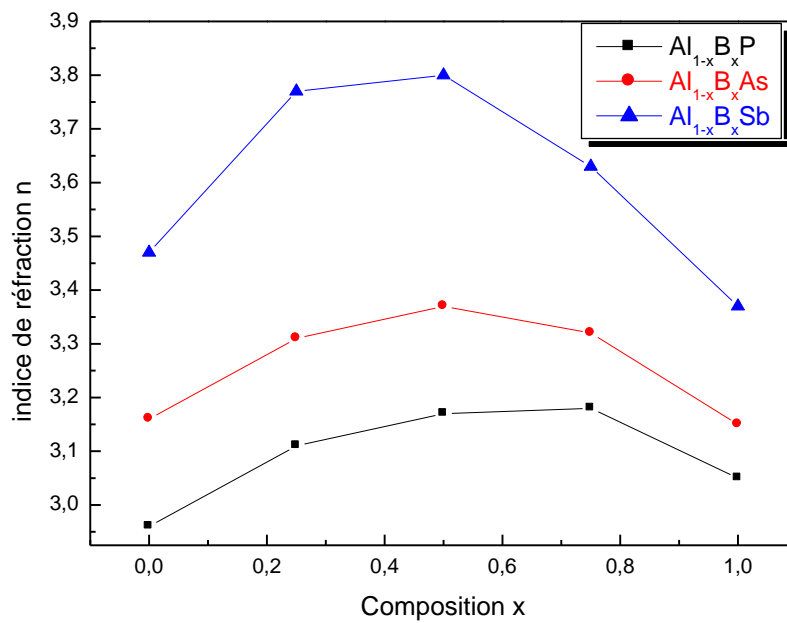
**Figure III.34** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé BAs.



**Figure III.35:** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé AlSb



**Figure III.36:** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé BSb.



**Figure III. 37 :** Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration pour  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$

### III.6 Propriétés thermodynamiques

Dans cette partie, Nous allons déterminer la température de stabilité de chaque alliage. La stabilité thermodynamique d'une solution solide en fonction de la concentration  $x$  et de la température  $T$  peut être décrite par son énergie libre de Gibbs du mélange  $\Delta G_m$ . En effet, l'énergie libre du mélange  $\Delta G_m$  est donnée par :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{III.24})$$

Où

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (\text{III.25})$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{III.26})$$

$\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange respectivement;  $\Omega$  est le paramètre d'interaction qui dépend du matériau considéré;  $R$  est la constante des gaz et  $T$  la température absolue. Dans le cas des alliages, l'enthalpie est obtenue à partir des énergies totales calculées. Ainsi, pour un alliage  $AB_xC_{1-x}$ , l'enthalpie  $\Delta H_m$  est donnée par:

$$\Delta H_m = E_{AB_xC_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (\text{III.27})$$

où  $E_{AB_xC_{1-x}}$ ,  $E_{AB}$  et  $E_{AC}$  sont les énergies totales respectives de l'alliage  $AB_xC_{1-x}$ , et des composés binaires  $AB$  et  $AC$ .

En réécrivant l'expression (III.25), comme  $\Omega = \Delta H_m / x(1-x)$ , nous pouvons calculer, pour chaque concentration  $x$ , une valeur de  $\Omega$  à partir des valeurs de  $\Delta H_m$ .

La **figure III.38** montre que le paramètre d'interaction augmente d'une manière presque linéaire avec la croissance de la concentration  $x$ . Par un ajustement linéaire de la courbe  $\Omega(x)$ , les expressions du paramètre d'interaction  $\Omega$  pour les alliages ternaires étudiés sont :

$$\text{AlBP} \rightarrow \Omega \text{ (kcal/mol)} = 33.63 + 30.08x \quad (\text{III.28})$$

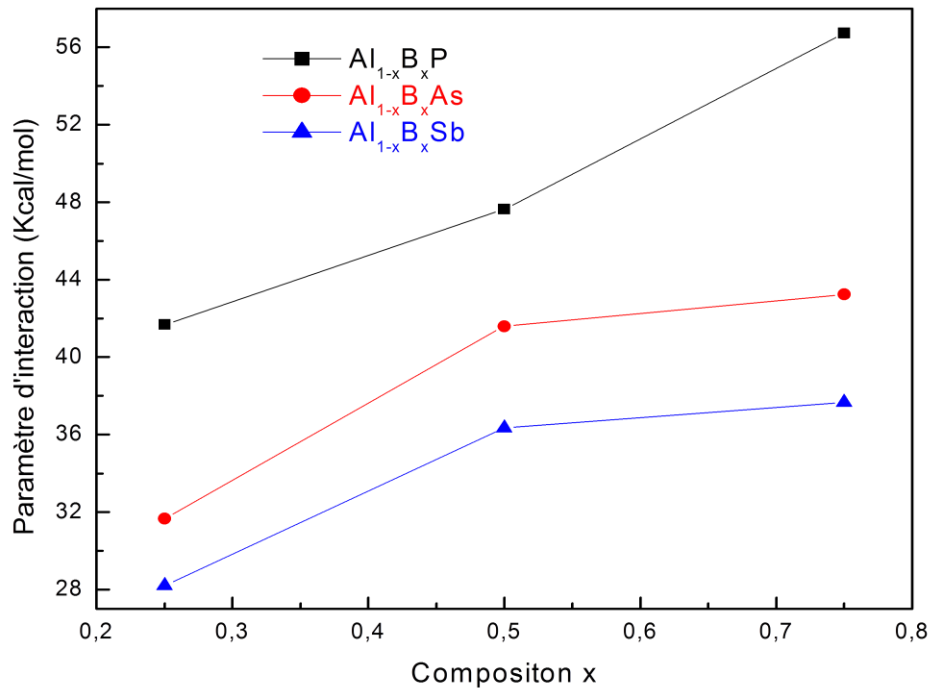
$$\text{AlBAs} \rightarrow \Omega \text{ (kcal/mol)} = 27.23 + 23.18x \quad (\text{III.29})$$

$$\text{AlBSb} \rightarrow \Omega \text{ (kcal/mol)} = 24.61 + 18.92x \quad (\text{III.30})$$

Les valeurs moyennes de  $\Omega(x)$  dans la gamme de concentration  $0 \leq x \leq 1$ , obtenues à partir de ces équations pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$  sont 48.67, 40.29 et 34.07 (kcal/mole), respectivement.

En calculant l'énergie libre du mélange  $\Delta G_m$  pour différentes concentrations en utilisant les équations (III.24)-(III.26), nous déterminons le diagramme de phase  $T-x$ , qui montre les régions stables, métastables et instables de l'alliage.

A une température inférieure à la température critique, la température correspondante à la courbe binodale est celle où  $\partial(\Delta G_m)/\partial x = 0$ , par contre la température correspondante à la courbe spinodale est celle où  $\partial^2(\Delta G_m)/\partial x^2 = 0$ .



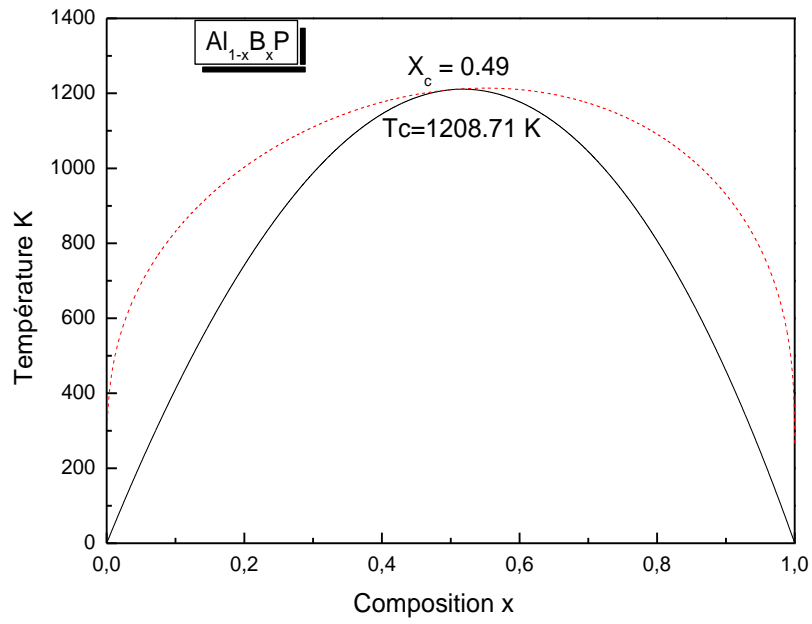
**Figure III.38** : Variation du paramètre d'interaction  $\Omega$  en fonction de la concentration pour  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$ .

Les **figures (III.39- III.41)** montrent les diagrammes de phases calculés où sont incluses les courbes binodales et spinodales pour les trois alliages.

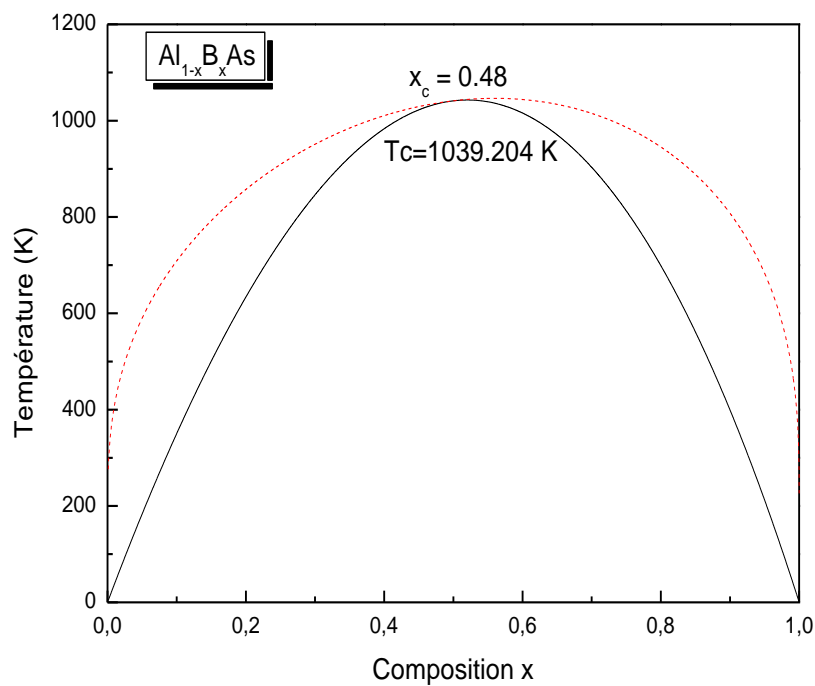
Utilisant le paramètre d'interaction dépendant de  $x$ , nous déterminons quantitativement la température critique  $T_C$  et les lignes limites stables et/ou métastables. La température critique de formation des alliages se produit à un point où les premières et deuxièmes dérivées de l'énergie libre sont nulles, c.-à-d., la courbe n'a aucune courbure.

Nous observons une température critique de  $T=1208.71\text{K}$  à  $x=0.49$ ,  $T=1039.20\text{K}$  à  $x=0.48$  et  $T=1131.87\text{K}$  à  $x=0.48$  pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$  respectivement.

La courbe spinodale dans le diagramme de phase marque la limite de solubilité d'équilibre, c.-à-d., le gap de miscibilité. Pour les températures et les compositions au-dessus de cette courbe, un alliage homogène est prédit. Pour les températures et les compositions se trouvant entre la courbe binodale et spinodale, l'alliage peut exister en tant que phase métastable. Par conséquent nos résultats montrent que les trois alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$  sont stables à haute température.

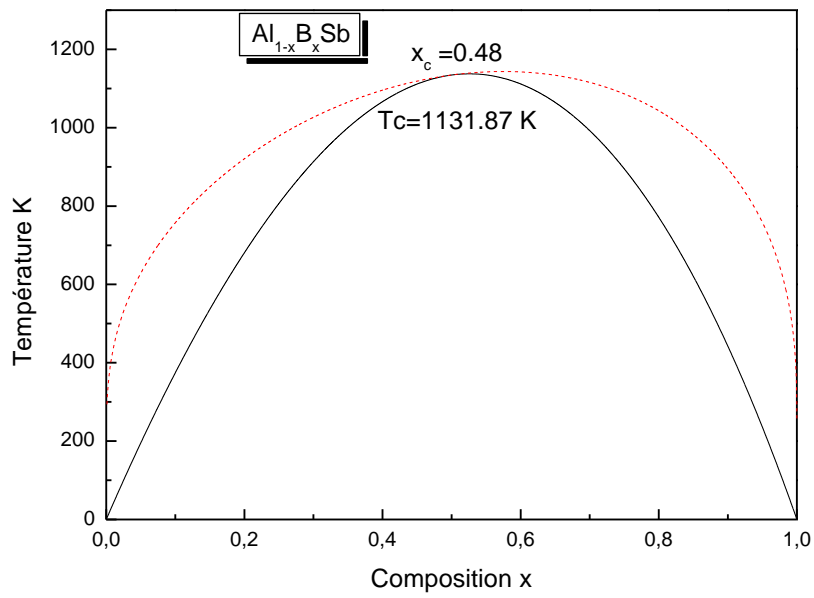


**Figure III.39 :** Diagramme de phase T-x pour l'alliage  $Al_{1-x}B_xP$ , en noir : spinodale ; en rouge : binodale.



**Figure III.40 :** Diagramme de phase T-x pour l'alliage  $Al_{1-x}B_xAs$ , en noir : spinodale ; en rouge : binodale.





**Figure III.41** : Diagramme de phase T-x pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$ , en noir : spindodale ; en rouge : binodale.

## Références

- [1] K. Iga, S. Kinoshita, Process Technology for Semiconductor Lasers, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [2] M. Quillec, Materials for Optoelectronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 1996.
- [3] T. Ohnuma, M. Nagano, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L972.
- [4] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 42 (1975) 3060.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* Vienna University of Technology, Vienna, Austria
- [7] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [8] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102 (2009) 226401.
- [9] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [10] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390
- [11] W. Martienssen, Semiconductors, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Part 4, 2005, Pages 575-694.
- [12] D.V. Khanin, S.E. Kulkova, Russ. Phys. J. 48 (1) (2005) 70.
- [13] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlatt. Microstruct. 45 (2009) 80.
- [14] F. Annane, H. Meradji , S. Ghemid , F. El Haj Hassan, Comput, Mater, Sci . 50 (2010) 274–278.
- [15] H. Xia, A.L. Ruoff, J. Appl. Phys. 74 (1993) 1660.
- [16] Landolt-Börnstein, New series, Group III, vol 17a edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin 1982).
- [17] H. Meradji, S. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia, B. Bouhaf, Physics Procedia 2 (2009) 933.
- [18] Rezek Mohammad, Senay Katircioglu, Journal of Alloys and Compounds 485 (2009) 687.
- [19] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [20] A. Zaoui and F. Elhaj Hassan, J. Phys: Condens.Matter 13 (2001) 253.
- [21] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [22] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [23] F. El Haj Hassan, A.V. Postnikov, O. Pagès Journal of Alloys and Compounds 504 (2010) 559.

- [24] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur, Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol. 2, Ternary and Quaternary III–V Compounds, World Scientific, 1999.
- [25] F. El Haj Hassan, B. Amrani, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 (2007) 386234.
- [26] F. El Haj Hassan, *phys. stat. sol.(b)* 242 , No. 15, (2005) 3129.
- [27] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui and H. Aourag, *J. Phys.: Condens.Matter* **10** (1998) 7995.
- [28] Cohen M L 1985 *Phys. Rev. B* 56 7404.
- [29] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [30] J. Jobst, D. Hommel, U. Lutz, T. Gerhard and G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97.
- [31] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N. Hilfiker, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3321.
- [32] M.R. Lorenz, R. Chikotka, G.D. Pettit, P.J. Dean, *Solid State Commun.* 8 (1970) 693.
- [33] Ali Hussain Reshak, S. Auluck, *Physica B* 395 (2007) 143.
- [34] Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz and M.L. Cohen, *Nature* **337**, (1989) 349.
- [35] R. Ahmed, F. Aleem, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *Physica B* 403 (2008) 1876.
- [36] W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7070.
- [37] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165212; G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002) 601.
- [38] R. Ahmed, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, F. e-Aleem, *Comput. Mater. Sci.* 39 (2007) 580–586.
- [39] R.M. Wentzcovitch. K. J. Chang and M.L. Cohen, *Phys.Rev B* **34**, (1986) 1071.
- [40] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat and M. Certier, *J. Phys: Condens.Matter* 12 (2000) 5655.
- [41] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205102.
- [42] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195134.
- [43] J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 5992.
- [44] W. Sargent, *Table of Periodic Properties of the Elements*, Sargent-Welch Scientific, Skokie, IL, 1980.
- [45] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [46] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, arXiv: cond-mat, (2004) 0402523.
- [47] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.

# *Conclusion générale*

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés semi-conducteurs binaires AlP, BP, AlAs, BAs, AlSb et AISb et leurs alliages ternaires :  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  par la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires a montré une bonne concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental et ceux des autres méthodes théoriques. Comparativement aux autres méthodes de calcul, la WC-GGA s'est révélé une approche efficace dans la détermination des propriétés d'équilibre. Donc, nous pouvons conclure que l'approximation WC-GGA a apporté des améliorations remarquables sur les propriétés structurales. Cependant pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent servir comme référence pour de futurs travaux.

Concernant la dépendance en composition des propriétés structurales des alliages ternaires, les constantes du réseau des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}B_xAs$  et  $Al_{1-x}B_xSb$  varient presque linéairement avec la composition montrant une très faible déviation par rapport à la linéarité ce qui est en concordance avec la loi linéaire de Vegard. Ce résultat est expliqué par les faibles écarts entre les paramètres cristallins des composés binaires parents.

Une déviation significative des modules de compressibilité par rapport à la LCD est observée pour ces alliages. Elle est due aux écarts entre les modules de compressibilité des composés binaires parents.

Notre calcul de la structure électronique des composés AlP, BP, AlAs, BAs, AlSb et AISb révèle la présence d'un gap indirect  $\Gamma \rightarrow X$ , par contre celui des alliages ternaires est direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . La récente approximation mBJ utilisée dans nos calculs de structure de bande a donné un gap pour nos matériaux très comparable à celui de l'expérience, ce qui est une correction de taille pour le calcul des gaps déterminés par la DFT qui sont très souvent erronés comparés à ceux de l'expérimental.

L'investigation de la variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré celui-ci varie non linéairement ce qui est traduit par un facteur de désordre "bowing". L'origine physique du bowing a été expliquée par l'approche de Zunger. Le bowing total pour ces alliages est principalement causé par la contribution de transfert de charge  $bCT$ . Ceci est

dû aux écarts des électronégativités des atomes Al (1,6), B (2,04) P (2,19), As (2,18) et Sb (2,05).

Nous nous sommes intéressés aussi aux propriétés optiques de ces matériaux. Nous avons déterminé à partir des schémas de bandes, les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures sur la courbe de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, d'autres grandeurs optiques ont été également étudiées.

Le calcul des propriétés thermodynamiques a été réalisé par une approche ab-initio utilisant l'énergie libre de Gibbs, le diagramme de phase température-composition a été déterminé. Une température critique de stabilité  $T=1208.71\text{K}$ ,  $T=1039.20\text{K}$  et  $T=1131.87\text{K}$  pour  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{Sb}$  respectivement a été déterminée.

Enfin, Cette étude est prédictive en raison de l'absence de données expérimentales concernant ces alliages.