

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد-الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Thème

Simulation par le code Wien2k des propriétés physiques des composés binaires AlP et AlSb

Présenté par :

OUIS Souad

Dirigé par :

Dr. GUENFOUD Fatma

Jury de soutenance :

Pr. FOUGHALI Toufik	Président	PR	Université - El Tarf
Dr. GUENFOUD Fatma	Rapporteur	MCB	Université -El Tarf
M ^{me} . BENDJEDIDE Ibtissem	Co-rapporteur	DOCT	Université -El Tarf
Dr. TOUAM Selma	Examineur	MCA	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2023/20224

Remerciement

Un très grand merci à mon dieu **ALLAH** qui est toujours présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie, et ma donné la volonté, la santé, la force et la patience pour l'accomplissement de ce travail.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près et de loin au bon déroulement de cette mémoire, en espérant avoir oublié personne...

Je tiens avant tout à du fond du cœur Madame **GUENFOUD Fatma** , Maître de Conférences à l'université de TARF, pour m'avoir proposée le thème de master et pour m'avoir dirigée ce mémoire.

Je voudrais également la remercier pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'elle m'a accordée. Il est impossible de résumer ici toutes remercier les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour ses qualités humaines.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **FOUGHALI Toufik**, Maître de Conférences à l'université de TARF, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Mes remerciements s'adressent également à Mademoiselle **TOUAM Selma**, Maître de Conférences à l'université de TARF, pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Je lui adresse mes vifs remerciements pour m'avoir constamment guide tout le long de mon projet Mademoiselle **BENDJEDIDE Ibtissem** et Mademoiselle **GACEM Maroua**, ses compétences et ses conseils m ont été d'un grand apport

Enfin, je voudrais remercier ma famille et surtout **mes parents** pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rend hommage à leur dévouement et à leur affection.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

- *A mon cher père que dieu ait pitié de lui.*
- *A mon meilleur exemple ma chère mère.*
 - *A mes frères et mes sœur.*
- *A tout ma famille paternelle et maternelle grands et petits.*
 - *A tous mes amies.*
- *A tous ceux qui m'aiment.*
 - *A tous ceux que j'aime.*

Souad

Résumé

La méthode ab initio d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) dans la théorie fonctionnelle de la densité est appliquée à étudier l'effet de la composition sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires AIP, AISb.

On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour étudier les propriétés structurales et optiques. Les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille et le module de compressibilité sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

L'étude a utilisé deux méthodes différentes pour analyser les propriétés électroniques : l'approximation WC-GGA et l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ)

Une cohérence a été montrée entre nos résultats et ceux d'autres calculs théoriques et d'autres données expérimentales.

Abstract

The ab initio full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in density functional theory is applied to study the effect of composition on the structural, electronic and optical properties of binary AlP, AlSb compounds.

The generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential (XC) term was used to study the structural and optical properties. The structural properties, namely the mesh parameter and compressibility modulus, are in good agreement with the available theoretical and experimental results.

The study used two different methods to analyze the electronic properties: the WC-GGA approximation and the modified Becke and Johnson (mBJ) potential approximation.

Consistency was shown between our results and those of other theoretical calculations and experimental data.

ملخص

تم تطبيق طريقة *ab initio* ذات الإمكانيات الكاملة للموجة المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW) في نظرية دالة الكثافة لدراسة تأثير التركيب على الخواص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للمركبات الثنائية AIP و AISb.

تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لمصطلح إمكانيات التبادل والارتباط (XC) لدراسة الخصائص الهيكلية والبصرية. تتوافق الخصائص الهيكلية، أي معلمة الشبكة ومعامل الانضغاط، بشكل جيد مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة.

استخدمت الدراسة طريقتين مختلفتين لتحليل الخواص الإلكترونية: تقريب WC-GGA والتقريب المحتمل الجديد (mBJ). تم إظهار الاتساق بين نتائجنا ونتائج الحسابات النظرية الأخرى والبيانات التجريبية الأخرى.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	02
Références bibliographiques	04
CHAPITRE I: PRESENTATION ET ORIGINALITES DES MATERIAUX ETUDIES	
I-1. Introduction	06
I-2. Alliage	06
I-2-1. Définition d'un Alliage	06
I-2-2. Classification des alliages semi-conducteurs	07
I-3. Caractéristiques des composés BaSe, BaTe	07
I-3-1. Caractéristique de chaque élément	07
I-3-2. Configuration électronique des composés	08
I-3-3. Structure cristalline	09
I-4. Première zone de Brillouin	12
I-4-1. Les points de haute symétrie	12
I-4-2. Les lignes de haute symétrie	12
Références bibliographiques	14
CHAPITRE II: NOTIONS THEORIQUES ET METHODES DE CALCUL	
II-1. Introduction	16
II-2. Equation de Schrödinger	16
II-3. Approximations Fondamentales	17
II-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer	17
II-3-2. Les Approximations Hartree et Hartree-Fock	18
II-3-3. Approximation de Thomas-Fermi	18
II-3-4. La Théorie de la Fonctionnelle de La Densité (DFT)	19
II-3-4-1. Positionnement du problème	19
II-3-4-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	19
II-3-4-3. Approche de Kohn et Sham	20

II-3-4-4. Résolution des équations de Kohn et Sham	21
II-3-4-5. Fonctionnelle d'échange et de Corrélation	22
a- L'approximation de la densité locale (LDA)	22
b- Approximation du gradient généralisé (GGA)	23
II-4. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	23
II-5. Le code Wien2k	24
Références bibliographiques	27
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III-1. Introduction	29
III-2. Détails de calcul	29
III-3. Résultats et discussions	30
III-3-1. Propriétés structurales	30
III-3-2. Propriétés électroniques	33
III-3-2-a. Structure de bande et gap énergétique	33
III-3-2-b. Densité d'états	34
III-3-3. Propriétés optiques	37
Références bibliographiques	45
Conclusion générale	47

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Figure I.1	Bloc de Aluminium.	08
Figure I.2	Bloc de Phosphore.	08
Figure I.3	Bloc de Antimoine.	08
Figure I.4	Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections.	10
Figure I.5	Structure de type chlorure de césium CsCl (B2).	10
Figure I.6	Structure cubique du zinc blende ZnS (B3).	11
Figure I.7	Structure hexagonale du zinc blende (B4).	11
Figure I.8	Zone de Brillouin (zinc-blende NaCl).	13
<i>Chapitre II</i>		
Figure II.1	Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	22
Figure II.2	représentation des différentes régions du cristal.	24
Figure II.3	Le code Wien2k.	26
<i>Chapitre III</i>		
Figure III.1	La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires AIP et AlSb dans les structures zinc blende calculé par (WC-GGA).	31
Figure III.2	Structure de bande des composés AIP et AlSb en utilisant l'approximation mBJ.	33
Figure III.3	Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés AIP et AlSb en utilisant	36

	WC-GGA.	
Figure III.4	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires AlP, AlSb.	39
Figure III.5	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires AlP, AlSb.	40
Figure III.6	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés binaires AlP, AlSb.	41
Figure III.7	La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires AlP, AlSb.	42
Figure III.8	La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires AlP, AlSb.	43
Figure III.9	La variation du coefficient d'énergie perdue en fonction de l'énergie pour les composés binaires AlP, AlSb.	44

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I.1	Caractéristique de chaque élément.	07
Tableau I.2	Portions choisis du tableau périodique.	08
Tableau I.3	Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.	08
Tableau I.4	Paramètre de maille cubique.	12
<i>Chapitre III</i>		
Tableau III.1	Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires AIP et AISb à différentes approximations et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	32
Tableau III.2	Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites indirectes des composés AIP, AISb (en eV) avec les différentes approximations (WC-GGA) et mBJ, comparés à d'autres valeurs théoriques.	34
Tableau III.3	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés binaires AIP et AISb.	41

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés chimiques ou physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (énergie, micro-électronique, etc...) [1].

Les semi-conducteurs binaires de la famille III-V qui font apparaître des éléments des colonnes III et V du tableau périodique, sont récemment intensivement étudiés et ils sont devenus le sujet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques, soit à des conditions ambiantes ou à haute pression, en raison qu'ils sont largement utilisés pour la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques [2]. Cependant, ces dernières années, il a attiré une attention particulière incorporation dans hétérostructures a base d'AlSb, AlP .

les super-réseaux AlSb, AlP attrayants en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques, car ils devraient devenir des matériaux a bande interdite directe [3].

La plupart se comportent comme des semi-conducteurs plutôt comme des isolants ; autrement dit, leurs bandes interdites sont relativement petites. Les composés III-V sont donc de bons exemples de substances qui sont partiellement ioniques et partiellement covalentes [4]

Le cadre idéal pour étudier ces matériaux est la simulation numérique qui est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique, sans besoin expérimentale à priori des systèmes étudiés. Il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les propriétés structurales et électroniques des systèmes les plus complexes et ceci en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, en particulier « ab-initio », employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Densité Fonctionnel Theory) développée par Hohenberg-Kohn [5] et Kohn-Sham [6].

Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précisions plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière.

Le but de ce mémoire est l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires AlSb et AIP, en utilisant le code de simulation Wien2K avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Le manuscrit est structuré autour de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Nous avons choisi de présenter dans le premier chapitre quelques généralités sur les propriétés des semi-conducteurs binaires particulièrement les semi-conducteurs III-V. En suite, nous présentons un contexte bibliographique sur les chalcogénures du Barium Al X ($X = P, Sb$), ou on fait une présentation de différentes classifications des semi-conducteurs.

Dans le second chapitre on présentera les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'accent sera porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus ainsi que la description du formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée et aussi l'algorithme du code de calcul Wien2K.

Le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Finalement notre manuscrit est achevé par une conclusion générale résumant l'essentiel de nos résultats.

Références bibliographiques :

- [1] S. Abe, M. Kuwabara, H. Kan, K. Masumoto, *Physics Procedia* 3, 1367 (2010).
- [2] Bedjaoui Abdelhak, Mémoire de Magister, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIX (X=N, P et As)», Université Ferhat Abbas – Setif, (2011).
- [3] T. Ohnuma, M. Nagano, *Jpn. Phys.*39(2000) L972
- [4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique du solide*, EDP Sciences, France, (2002).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties: Vienna University of Technology, Austria, (2012).
- [6] J.L. Corkill, M.L. Cohen, Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV anti fluorite compounds, *Phys. Rev. B* 48, 17138, (1993).

Chapitre I
Présentation et originalité des
matériaux étudiés

I-1. INTRODUCTION

Par leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes: les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants [1].

En s'aventurant dans les profondeurs de la physique microscopique, chercheurs et industriels ont ouvert la voie à une nouvelle ère de l'ingénierie des matériaux : celle des semi conducteurs III-V. Issus du mariage d'éléments des groupes III et V du tableau périodique de Mendeleïev [2], ces matériaux aux propriétés remarquables ont révolutionné notre monde.

Les semi-conducteurs III-V, issus de la combinaison d'éléments des groupes III et V du tableau périodique de Mendeleïev, se distinguent par leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles qui les propulsent au rang de matériaux de choix dans de nombreux domaines d'application, en particulier dans le domaine de l'optoélectronique.

Dans le domaine des hautes fréquences, la filière des composés III-V se distingue comme la seule technologie mature pour des applications industrielles. Cette maturité, fruit d'années de développement, a permis de réduire les coûts de production, tout en les maintenant néanmoins supérieurs à ceux de la filière silicium, plus traditionnelle [3, 4].

Les alliages semi-conducteurs III-V sont des candidats prometteurs pour de nombreuses applications d'appareils telles que l'électronique à grande vitesse et les longues dispositifs photoniques de longueur d'onde car leurs bandes interdites couvrent un large plage spectrale [5, 6]. Parmi ces matériaux, les (Al, Ga) (P, Sb) les alliages ternaires couvrent les longueurs d'onde comprises entre le visible et région infrarouge [4].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des composés binaire *AIP* et *AlSb*, Tous d'abord nous commencerons par un petit rappel sur les caractéristiques des éléments étudiés puis nous donnons une brève description sur les semi-conducteurs III-V ainsi que la première zone de Brillouin.

I-2. ALLIAGE

I-2-1. Définition d'un alliage

Un alliage résulte de la combinaison d'un élément avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Les progrès fulgurants des techniques de croissance cristalline ont permis de créer une multitude d'alliages binaires, ternaires et quaternaires. Ces alliages trouvent des applications dans divers domaines, notamment l'optoélectronique et la microélectronique. Leur atout réside dans leur capacité à moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres

physiques. Cette modulation permet d'optimiser les performances des matériaux et d'étendre leur champ d'application.

I-2-2. Classification des alliages semi-conducteurs

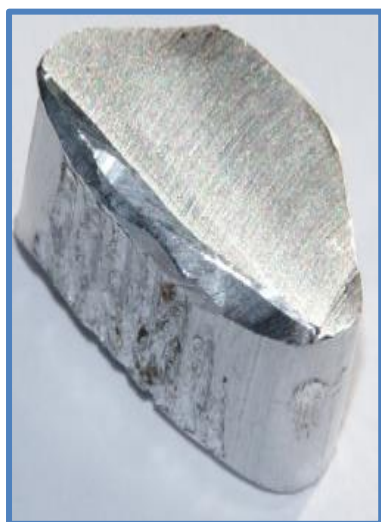
Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de Constituants [7, 8]:

- Semi-conducteurs élémentaires: il y a deux types:
 - ✓ Simples: Si, Ge, (colonne IV);
 - ✓ Complexes: Se (colonne VI).
- Semi-conducteurs composés:
 - ✓ Binaires: sont composé de deux atomes (A et B);
 - ✓ Ternaires: s'il y a substitution de deux atomes sur l'un des sous réseaux, soit $A_xA'_{(1-x)}B$;
 - ✓ Quaternaires 1+3: s'il ya substitution de trois atomes sur des sous réseaux, Soit $A_xA'yA''_{(1-x-y)}B$;
 - ✓ Quaternaires 2+2: s'il ya substitutions de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, Soit $A_xA'_{(1-x)}B_yB'_{(1-y)}$.

I-3. CARACTERISTIQUES DES COMPOSES AIP, AISb

I-3-1. Caractéristique de chaque élément

élément	Al	P	Sb
Désignation	Aluminium	Phosphore	Antimoine
Année de découverte	1825	1669	<3000 BCE
Découvert par	Hans Christian Orsted	Hennig Brand	Basil Valentine
classification	Semi-conducteurs	Non-métaux	métalloïdes
Groupe	III_A	V_A	V_A
Période	3	3	5
Masse atomique	13	15	51
Température de fusion	660 °C	44.15 °C	630.75 °C
Phase	Solide	Solide	Solide
Types de structure de réseaux cristallins	Cubique centrée sur une face	Cubique centré	Rhomboédrique
Rayon atomique	143 pm	128 pm	159 pm

Tableau I.1: Caractéristique de chaque élément.**Figure I.1:** Bloc de Aluminium. **Figure I.2:** Bloc de Phosphore. **Figure I.3:** Bloc de Antimoine.**I-3-2. Configuration électronique des composés**

Dans ce travail, notre étude est basée sur les composés semi-conducteurs du type III-V dans la structure la plus stable, qui est la structure du zinc blende (ZnS) pour les binaires AlP, AlSb.

Ils sont formés des éléments des colonnes III_A (Al) et V_A (P, Sb) du tableau périodique de *Mendeleïev*, comme il est montré dans le tableau suivant (tableau I.2):

I_{A-B}	II_{A-B}	III_A	IV_A	V_A	VI_A
Li^3	Be^4	B^5	C^6	N^7	O^8
Na^{11}	Mg^{12}	<u>Al^{13}</u>	Si^{14}	<u>P^{15}</u>	S^{16}
Cu^{29}	Ca^{20}	Ga^{31}	Ge^{32}	As^{33}	Se^{34}
Ag^{47}	Sr^{38}	In^{49}	Sn^{50}	<u>Sb^{51}</u>	Te^{52}
Au^{79}	Ba^{56}	Ti^{81}	Pb^{82}	Bi^{83}	Po^{84}
	Zn^{30}				
	Cd^{48}				

Tableau I.2: Portions choisis du tableau périodique.

La configuration électronique ainsi que le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont rassemblés dans le tableau (I.2):

Élément	Nombre atomique (z)	Configuration électronique
Al	13	[Ne] $3s^2 3p^1$
P	15	[Ne] $3s^2 3p^3$
Sb	51	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$

Tableau I.3: Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.

Le tableau I-3 donne une propriété très importante: Dans chaque élément le niveau s rempli, L'atome du groupe III (Al) possède 3 électron de valence sur l'orbitale s et p alors que

ceux du groupe V (P, Sb) en possèdent 5 sur les orbitales s et p. Ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément.

Le Al de couche externe $3s^23p^1$ passe à un état excité Al^* de couche externe $3s^13p^2$ et le Se de couche externe $3s^23p^3$ et Te de couche externe $4d^{10}5s^25p^3$.

D'après la composition de la couche externe, en remarque la présence de trois électrons célibataires donc la possibilité de formation d'une triple liaison entre ces éléments $Al \equiv P$ et $Al \equiv Sb$.

La nature des liaisons entre le groupe V (P^{-3} et Sb^{-3} anions) très électronégatif et le groupe III (Al^{+3} cations) très électropositif sont des liaisons ion-covalentes.

I-3-3. Structure cristalline

Les Chalcogénures de Aluminium AlX (X = P et Sb) cristallisent dans phases zinc blende (ZnS) [4-9].

I-3-3-a. La structure de type NaCl (Rocksalt)

La structure de type NaCl (rocksalt) est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atome de Na et de chalcogène Cl décalés de $a/2$. Chaque ion est entouré par six ions proches voisins du type opposé.

La maille contient 4 motifs formulaires NaX (X = Cl) et le groupe d'espace dans la notation d'Hermann-Mauguin est $Fm-3m$ indexé par le numéro 225.

Les positions de ces atomes sont:

Na: (0, 0, 0), Cl: (0.5, 0.5, 0.5).

La figure **Fig.I.4** nous montre les différentes perspectives de la structure NaCl.

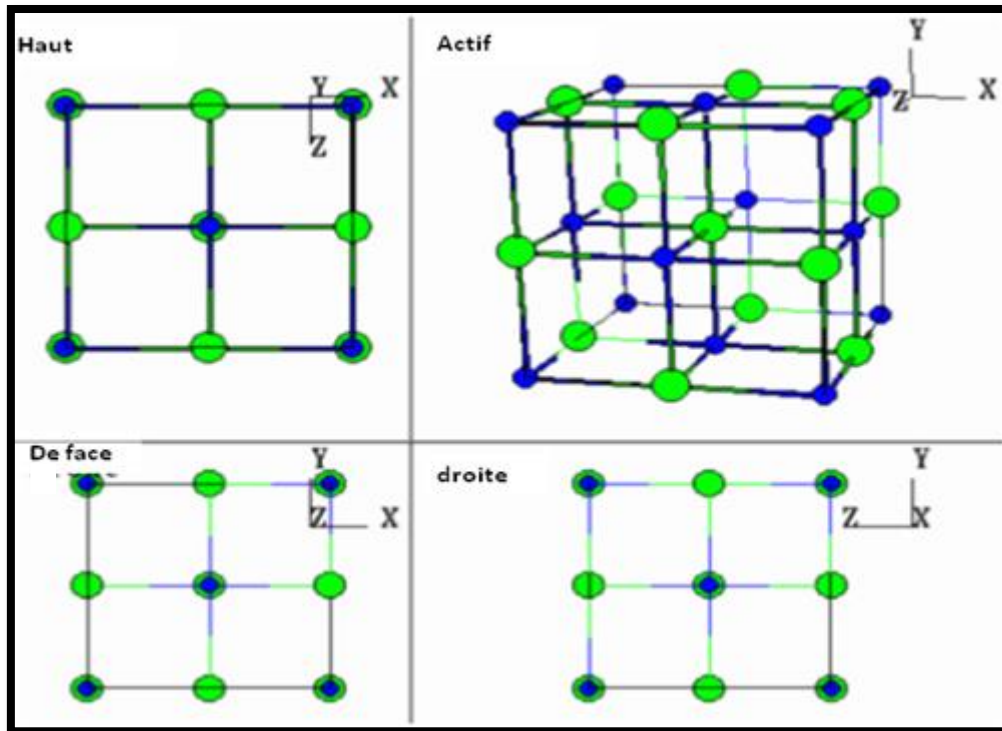


Figure I.4: Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections [10].

I-3-3-b. La structure de type CsCl

La structure de type CsCl est une structure cubique simple où on peut l'assimiler à deux sous-réseaux cubiques simples interpénétrés avec un atome de Cl au centre de chaque cube portant aux arrêtes l'autre atome chalcogène Cs comme le montre la figure I.5. Chaque ion est entouré par huit ions proches voisins du type opposé.

L'espace de groupe pour cette structure est $Pm-3m$ avec le numéro 221.

Les positions de ces atomes sont:

Cs: (0, 0, 0), Cl: (0.5, 0.5, 0.5).

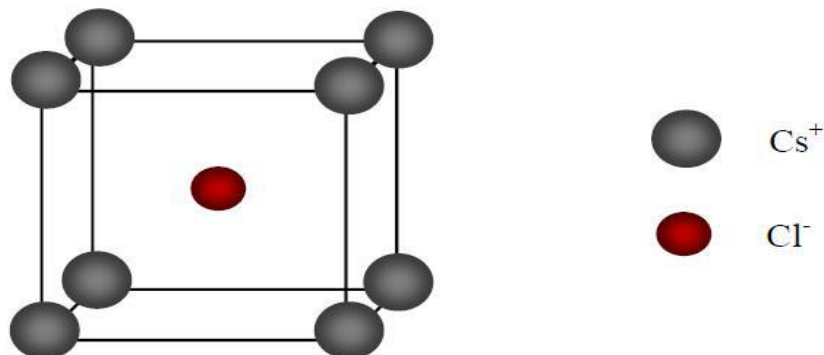


Figure I.5: Structure de type chlorure de césium CsCl (B2) [11-12].

I-2-3-c. La structure cubique du zinc blende (ZnS)

Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant de tel sort que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proche voisins. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube (voir la figure I.6). Son groupe d'espace est F-43m de numéro 216.

Les positions de ces atomes sont:

Zn: (0, 0, 0), S: (0.25, 0.25, 0.25).

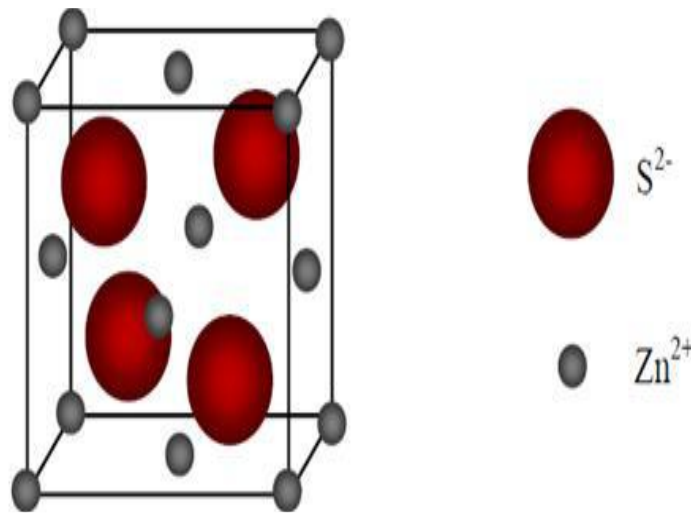


Figure I.6: Structure cubique du zinc blende ZnS (B3).

I-3-3-d. La structure hexagonale du zinc blende (Wurtzite)

La structure de wurtzite ou la phase (B4) possède des liaisons covalentes tétraédriques comme la structure cubique du diamant. Le groupe d'espace de cette structure est le $P6-3mc$ de numéro 186 [11-12] (Voir la figure I.7).

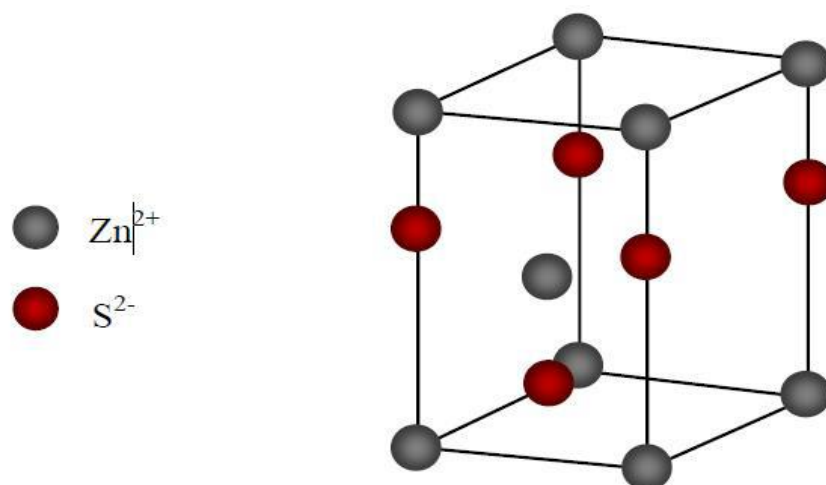


Figure I.7: Structure hexagonale du zinc blende (B4).

Le (Tableau I.4) récapitule les valeurs du paramètre de maille a utilisé pour chacun de nos matériaux:

Composé	Paramètre de maille $a(\text{Å})$	
AlP	5.47	[13]
AlSb	6.13	[14]

Tableau I.4: Paramètre de maille cubique.

I-4. PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive (la maille de Wigner Seitz) [15] de réseau réciproque. Cette zone a un rôle un important pour l'étude des propriétés physiques des cristaux [16], surtout dans les semi-conducteurs. 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. La première zone de Brillouin pour les deux structures zinc-blende et NaCl possède la forme d'un octaèdre tronqué (**figure I.5**). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

I-4-1. Les points de haute symétrie

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

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes; k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées, nous avons donc:

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

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

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

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées; Les coordonnées sont:

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

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

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

I-4-2. Les lignes de haute symétrie

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

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

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

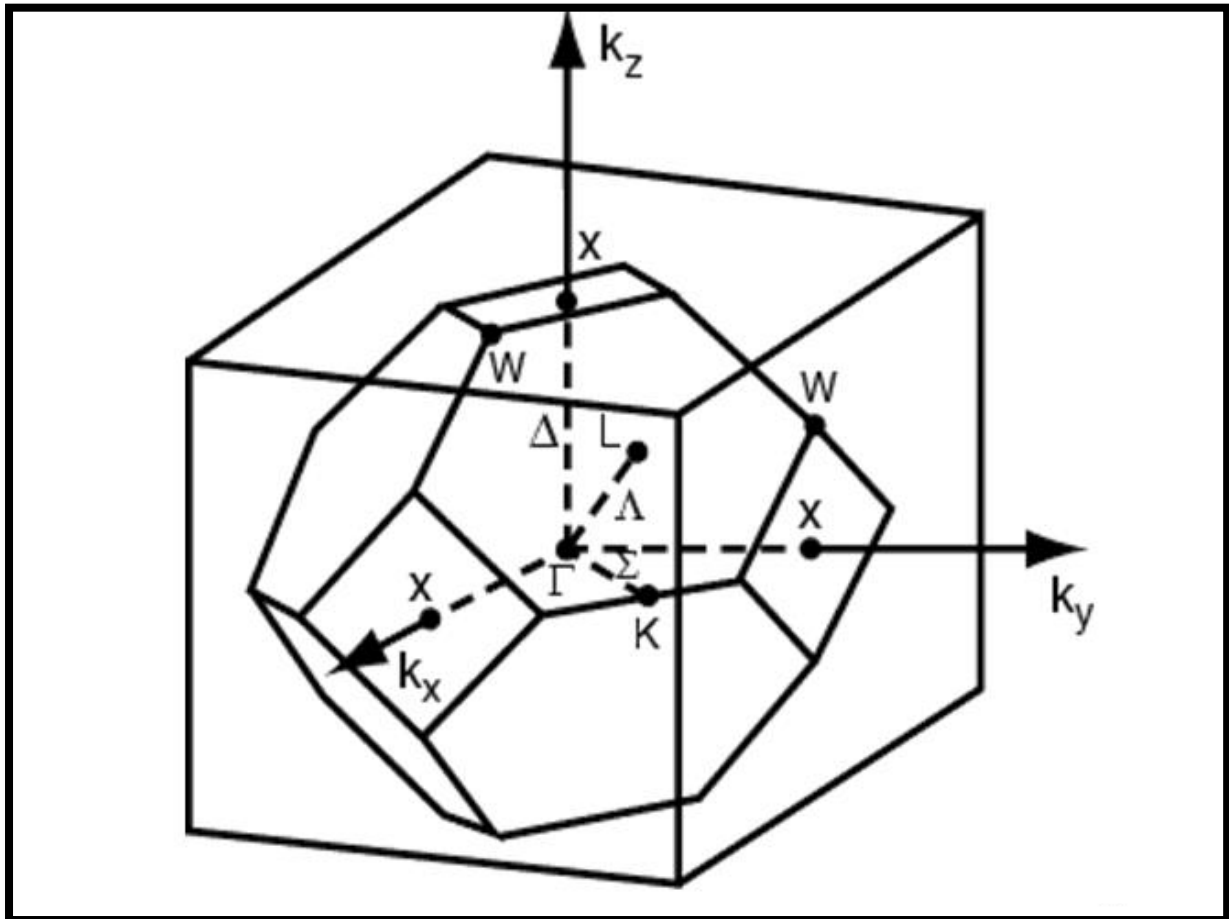


Figure I.8: Zone de Brillouin (zinc-blende NaCl) [17].

Références bibliographiques :

- [1] Mémoire de master Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des semi-conducteurs Binaires CaX (X=S, Se, Te). Université Larbi Tébessi Tbessa (2016).
- [2] W. Imajuku, M. Takahashi, J. Appl. Phys. 34. (1995).
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [4] F. El Haj Hassan, A. Breidia, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Journal Pagès des alliages et composites 499, 80–89 (2010).
- [5] K. Iga, S. Kinoshita, Process Technology for Semiconductor Lasers, SpringerVerlag, Berlin (1996).
- [6] M. Quillec, Materials for Optoelectronics, Kluwer Academic Publ, Boston (1996).
- [7] P. Kiréev, « La Physique des semi conducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [8] M. Beaicha, mémoire de Magister, Université de Colonel Hadj Lakhdar, Batna (2007).
- [9] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan. Computational Materials Science 50, 274–278 (2010).
- [13] Benamrani Ammar, Thèse de doctorat « Propriétés structurales, opto-électroniques, élastique et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI ». Université Ferhat Abbas Setif, Algérie (2012).
- [11] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [12] S. Boucenna, mémoire de Magister, Université Farhat Abbas-Setif (2010).
- [13] K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Semi-Conductor, Intrinsic Properties of Group IV Elements and III_V, II_VI and I_VII Compounds, Landolt-Bornstein New Series, Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, (1982).
- [14] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
- [15] G.S. Nunes, P.B. Allen, Phys. Rev. 57, 5098(1997).
- [16] K.F. Loje, D.E. Schuele, J. Phys. Chem. Solids 31, 2051 (1970).
- [17] C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunode (1972).

Chapitre II
Notions théoriques et Méthodes
de calcul

II-1. INTRODUCTION

En physique du solide, nous commençons généralement par l'étude d'un cristal idéal à l'échelle atomique et à une température de zéro absolu. Dans ce cadre, la cellule unitaire contient plusieurs atomes disposés à des positions spécifiques, et ces arrangements se répètent périodiquement avec des conditions aux limites définies.

La structure électronique, qui gouverne des propriétés telles que la stabilité relative, le comportement chimique des liaisons, la relaxation atomique, les transitions de phase, ainsi que les comportements électrique, mécanique, optique ou magnétique, est régie par la mécanique quantique. Les calculs correspondants, basés sur le premier principe, sont principalement réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où ils sont formulés à travers une série d'équations d'un-électron connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham (KS).

Dans ce chapitre, nous allons fournir des résumés bibliographiques concernant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), puisque le logiciel Wien2K [1] a été utilisé en fonction des propriétés physiques pertinentes. Nous allons examiner en détail les principes fondamentaux de cette méthode, y compris la partie traitant de l'échange et de la corrélation dans cette fonctionnelle. De plus, une présentation approfondie du code Wien2K sera fournie.

II-2. EQUATION DE SCHRÖDINGER

Dans le contexte de la mécanique quantique non relativiste, un corps cristallin peut être envisagé comme un système global constitué de particules légères (électrons) et de particules lourdes (noyaux). Dans cette approche, toute l'information pertinente est encapsulée dans la fonction d'onde, dont l'évolution est décrite par l'équation de **Schrödinger** dépendante du temps. Cette équation, fondamentale, prend la forme suivante :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{II-1})$$

Où:

H : est l'Hamiltonien du système.

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre).

E : l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien total comprend l'énergie cinétique de toutes les particules ainsi que l'énergie de leur interaction mutuelle. Dans certains scénarios, lorsque l'interaction avec le milieu extérieur est prise en compte en l'absence de champ extérieur, l'Hamiltonien exact pour ce système peut être décrit comme suit :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-2})$$

Ainsi, l'hamiltonien H peut s'écrire, de façon explicite, comme suit:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{T_n} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{nn}} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \quad (\text{II-3})$$

Les deux premiers termes, T_n et T_e , représentent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons. Les trois termes suivants correspondent aux opérateurs d'énergie potentielle d'interaction : l'interaction noyau/noyau V_{nn} , l'interaction noyau/électron V_{ne} , et l'interaction électron/électron V_{ee} .

Où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par i, j .

M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré.

R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau respectivement.

Les opérateurs laplaciens ∇_i^2 et ∇_A^2 impliquent une dérivation par rapport aux coordonnées de l' i -ème électron et de l' A -ème noyau.

On utilisera par la suite les unités atomiques: dans ce système d'unités (u.a)

$$(\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1).$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (II-1) implique la résolution d'un problème à N corps. Il est impossible de résoudre ce problème de manière exacte. Ainsi, pour obtenir des états propres approximatifs acceptables, des approximations doivent être faites.

II-3. APPROXIMATIONS FONDAMENTALES

II-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de *Born-Oppenheimer* [2, 3, 4], également connue sous le nom d'approximation adiabatique, consiste à commencer par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Cette approximation est justifiée par le fait que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, ce qui implique que les électrons se déplacent à des vitesses beaucoup plus élevées que les noyaux atomiques.

Sous cette hypothèse, l'équation de Schrödinger se simplifie du fait que les termes d'énergie cinétique des noyaux T_n et d'énergie potentielle entre les noyaux V_{nn} deviennent nuls. Par conséquent, l'hamiltonien peut être exprimé sous la forme suivante:

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-4})$$

Et s'écrit:

$$H = - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{Te} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{Vne} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{Vee} \quad (\text{II-5})$$

Cependant, cette approximation seule n'est pas suffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger en raison de la complexité des interactions électron-électron. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs méthodes ont été développées, parmi lesquelles les méthodes de Hartree et de Hartree-Fock. Elles reposent sur l'hypothèse selon laquelle le problème à N corps des électrons peut être ramené à celui d'un électron évoluant dans un champ moyen généré par les autres électrons.

II-3-2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock

L'approximation **Hartree** repose sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui implique de négliger les interactions entre les électrons ainsi que les états de spin. Cela entraîne deux conséquences importantes :

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

La deuxième conséquence est plus grave que la première. Pour remédier à ce défaut, **Fock** [5] a proposé l'application du principe d'exclusion de **Pauli**. Ainsi, la fonction d'onde électronique est exprimée sous la forme d'un déterminant de **Slater** composé de spin-orbitales mono-électroniques, ce qui garantit l'antisymétrie de la fonction d'onde.

$$\Psi^{HF}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \cdot & \cdot \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \cdot & \cdot \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-6})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

Les techniques mentionnées sont largement utilisées en chimie quantique pour étudier les atomes et les molécules, mais elles sont moins adaptées pour les solides.

II-3-3. Approximation de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi ont démontré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons dépend de sa densité électronique $\rho(r)$ [6, 7, 8]. La théorie de Thomas-Fermi examine un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système est constituée par :

- 1- L'énergie cinétique des électrons;
- 2- Leur interaction coulombienne;
- 3- Leur interaction avec noyaux;
- 4- L'énergie d'échanger et corrélation.

Pour simplifier l'expression de cette énergie totale, la théorie a adopté une approximation très drastique en représentant l'énergie cinétique par celle d'un gaz d'électrons uniforme. L'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend uniquement de la densité électronique ρ , exprimée comme suit :

$$E_C = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (\text{II-7})$$

II-3-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-3-4-1. Positionnement du problème

La théorie de la densité de dépendance vise à déterminer les caractéristiques de l'état fondamental d'un système, composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, en se basant uniquement sur la densité électronique, la seule information disponible. Cette théorie repose sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn en 1964 [9]. De nombreux ouvrages se sont intéressés à expliquer cette théorie.

II-3-4-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10]. Ces deux chercheurs ont montré que l'énergie totale du système d'électrons interagissant dans un potentiel externe (créé par les noyaux) est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, représentée par :

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

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 $\rho_0(\vec{r})$.

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

Où ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{II-10})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-11})$$

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:

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-10})$$

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. Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne fournit aucune indication sur la forme spécifique de $F[\rho(r)]$.

II-3-4-3. Approche de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [11] ont utilisé des fonctions d'onde à un électron pour exprimer la densité de charge, et ils ont appliqué un principe variationnelle pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont démontré que la densité réelle est donnée par la solution auto-cohérente des équations monoparticulaires de type Schrödinger, connues sous le nom d'équations de Kohn et Sham. Ces équations sont formulées comme suit :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-12})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-13})$$

où les φ_i sont les états à une particule.

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II-14})$$

$V_H(r)$: est le potentiel de Hartree des électrons qui est donné par:

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II-15})$$

$V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par:

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-16})$$

L'équation (II-14) peut être interprétée comme une équation de Schrödinger pour une seule particule, où le potentiel externe est remplacé par le potentiel effectif défini dans l'équation (II-14). La résolution de cette équation doit être auto-cohérente, car le potentiel effectif V_{KS} dépend de la densité électronique ρ et donc des fonctions d'onde elles-mêmes. En d'autres termes, la solution des équations de Kohn-Sham doit être consistante avec la détermination du potentiel

effectif. En résolvant ces équations, on peut obtenir directement l'énergie totale du système en utilisant l'expression algébrique suivante :

$$E_{(\rho)} = \sum_{i \text{ occupé}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{II-17})$$

II.3-4-4. Résolution des équations de Kohn et Sham

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham (II-13), il est nécessaire de choisir une base pour les fonctions d'onde. Cette base peut être constituée d'une combinaison linéaire d'orbitales, communément appelées orbitales de Kohn-Sham (KS). Ces orbitales KS peuvent être exprimées sous la forme suivante :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

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

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 est réalisée de manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, comme illustré dans l'organigramme de la Figure II.1.

Nous commençons par initialiser le processus en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-19})$$

Où H : représente la matrice hamiltonienne et S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-11).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-20})$$

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

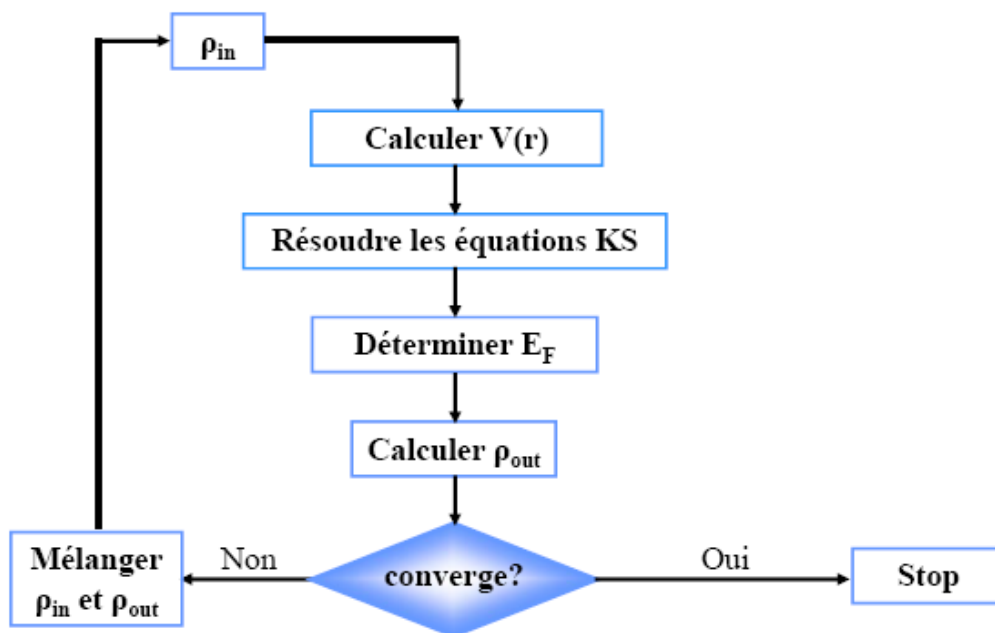


Figure II.1: Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II-3-4-5. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Les interactions entre les électrons ont été prises en compte dans le potentiel d'échange et de corrélation, qui doit maintenant être défini. Cependant, ce terme ne peut être calculé exactement, sauf dans quelques cas simples, et doit donc être approximé. Plusieurs approximations sont possibles, et nous présentons ici les deux fonctionnelles principalement utilisées au cours de cette étude : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

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

Dans le contexte de l'approximation de la densité locale (LDA pour local density approximation), on suppose que la densité électronique $\rho(r)$ est localement uniforme en chaque point, ce qui signifie qu'on introduit une densité d'énergie locale $\rho(r)$. Cette approximation consiste à exprimer la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme [11]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-21})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ correspond à l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène de densité ρ .

L'extension de l'approximation de la densité locale (LDA) pour les systèmes au spin prend le sigle LSD (Local Spin Density) où la densité dépend du sens du spin (up \uparrow ou down \downarrow):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II-22})$$

L'énergie d'échange et de corrélation locale $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ de l'équation (II-17) peut ensuite être décomposée en deux termes correspondant respectivement à l'énergie d'échange locale $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et l'énergie de corrélation locale $\varepsilon_c[\rho(r)]$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II-23})$$

Pour calculer la densité des électrons, ils sont ajoutés à toutes les orbitales occupées, soit:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (\text{II-24})$$

b- Approximation du gradient généralisé (GGA)

Entrez pour améliorer la précision du résultat obtenu en LDA ou l'énergie d'échange et de corrélation de la densité en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient $|\nabla\rho(r)|$ n'est pas considéré comme une propriété régulière du gaz électronique [12].

Donc: énergie d'échange et de corrélation dans l'approximation du gradient généralisé, prendre la forme suivante:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r)(\rho(r), \nabla\rho(r))] d^3r \quad (\text{II-25})$$

$\nabla\rho(r)$: exprime le gradient de la densité électronique.

II-4. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET LINEARISEES (FP-LAPW)

Dans la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) [13, 14, 15], illustrée dans la **Figure III.1**, la représentation des fonctions de base dans une sphère (M, T) est formulée sous la forme d'arrangements linéaires pour les fonctions radiales $Y_{lm}(r)$, $U_l(r)$. Cette représentation est caractérisée par la dérivée de $\dot{U}_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie [16].

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-26})$$

La fonction U_l connaît comme la fonction de la méthode APW, et la fonction $\dot{U}_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ est soumise à la condition suivante:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l r \quad (\text{II-27})$$

Dans le cas relatif, les fonctions U_L et \dot{U}_L continuité garantie à la surface d'une sphère (M, T) c'est-à-dire continuité avec l'onde plane à l'extérieur. Donc la fonction APW devient une fonction de base de la méthode LAPW où les coefficients BL_M équivalents ont la même nature que la fonction APWsL qui la seule onde plane dans les zones intrinsèques. À l'intérieur de la balle, la fonction APWs dépend de la fonction APWs lorsqu'elle E_l diffère légèrement de la bande d'énergie E . Les arrangements linéaires suivent la meilleure fonction radiale APWs, ce qui signifie que la fonction U_l peut se propager sur la fonction dérivée et l'énergie E_l sous la forme:

$$U_l(E, (E, r)) + (E - E_l)U_l(E, r) + O((E - E_l)^2 r) = U_l \quad (\text{II-28})$$

$O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur d'énergie du quadrat.

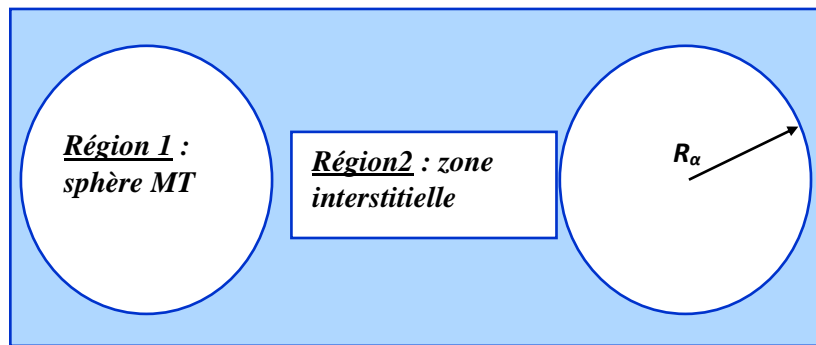


Figure II.2: représentation des différentes régions du cristal.

II-5. CODE DE CALCULS WIEN2K

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code **Wien2k**. Ce dernier consiste en différents programmes indépendants (**figure II.3**) qui sont liés par C-Shell Script. Le calcul se fait en trois étapes:

1- Initialisation

NN: donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.

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

LSTART: génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

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

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

2- Calcul SCF

Le cycle SCF comprend les étapes suivantes:

LAPW0: génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

LAPW2: calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: calcule les états de cœur et les densités.

MIXER: mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

3- Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes:

OPTIMISE: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA: calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI: calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC: calcule les propriétés optiques.

XSPEC: calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

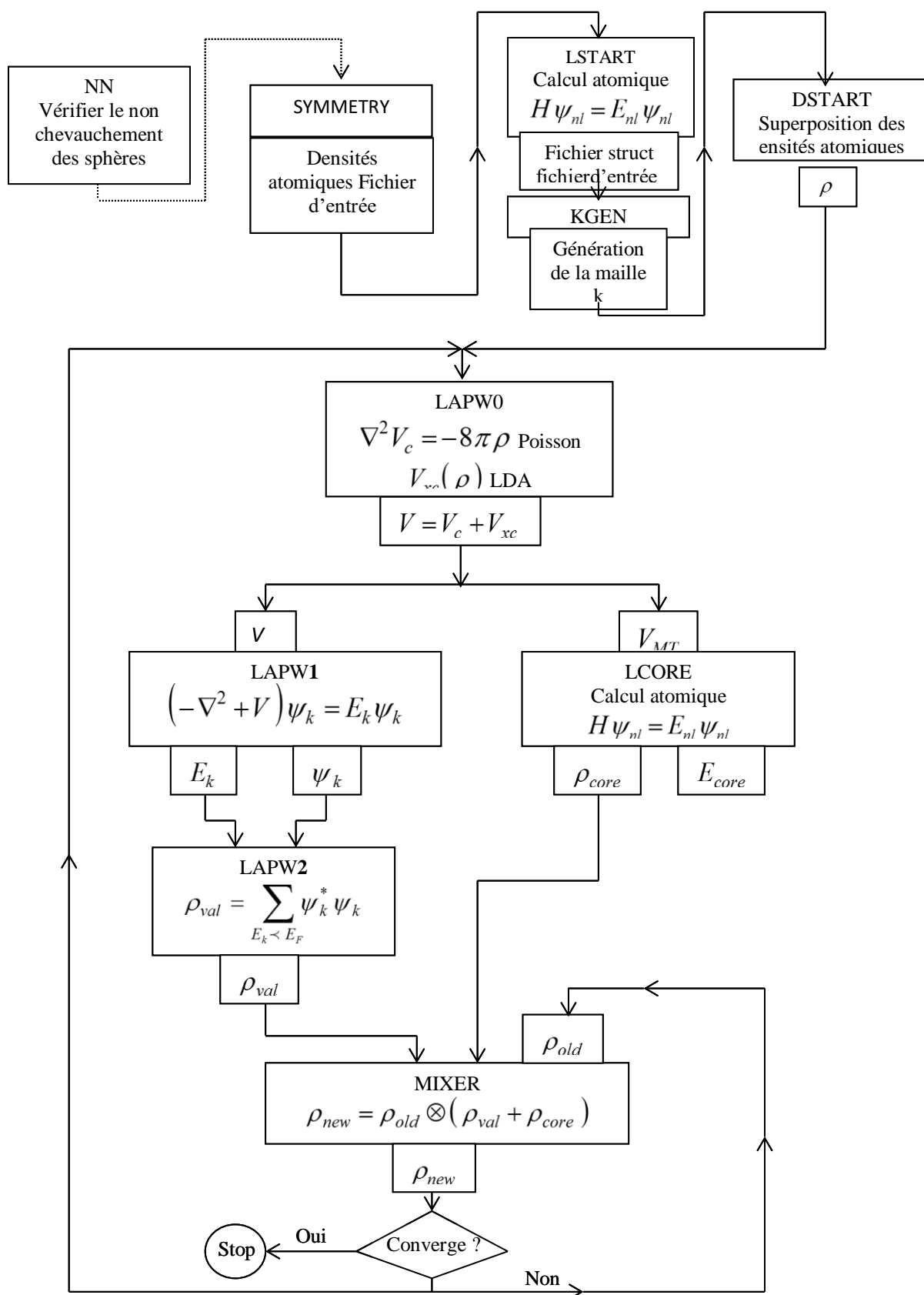


Figure II.3: Le code Wien2k [17].

Références bibliographiques :

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K, Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn, Universitat, Wien Austria, (2001).
- [2] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930), 62, 795 (1930).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [5] P. A. M. Dirac, « Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom » Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376-385 (1930).
- [6] L.H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [7] P.E Lippens, Matériaux complexes, Montpellier (1999).
- [8] E. Fermi, Z. Phys, 48, 73(1928).
- [9] N.V. « Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité » Université de Genève; (2000).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects » Phys. Rev. A 140 1133, (1965).
- [12] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. GGA Made simple. Phys Rev L ett 77: 3865-8 (1996).
- [13] D. Singh, Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW, Method, Kluwer Academic (1994).
- [14] K. Schwarz and P. Blaha, lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996).
- [15] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [16] Berri Saadi, Thèse de doctorat dans la science. Université de setif (2003).
- [17] Chelli Samira, Thèse de doctorat « étude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$, $Ba_xSr_{1-x}Te$ », Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie (2015).

Chapitre III
Résultats et discussions

III-1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons aborder est consacré à l'analyse des résultats obtenus de nos calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages binaires *AIP* et *AlSb*. Ces calculs ont été effectuée par l'utilisation de code de simulation Wien2K. Ce code repose sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW), qui s'inscrit dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Enfin nos résultats seront comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

III-2. DETAILS DE CALCUL

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3]. Notre travail consiste à calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires *AIP* et *AlSb*.

La contribution d'échange et de corrélation a été décrite par la récente approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen [4] pour prédire les propriétés structurales. Pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation WC-GGA, nous avons utilisé l'approximation (*EV-GGA*) développée par *Engel* et *Vosko* (1993) [5]. Une nouvelle approximation notée mBJ (modified Becke-Johnson), développée par Tran et Blaha [6], a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap.

Il semble important de noter que, le fonctionnel mBJ 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 tel que la LDA et GGA dans la méthode FP-LAPW.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions: des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de rayons R_{MT} (Muffin-Tin) et une région interstitielle. Dans la première région, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à une valeur de $l_{max} = 10$, par contre dans la région interstitielle, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure $R_{MT} K_{max} = 8$ où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT (k_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Les valeurs des R_{MT} pour Al, P et Sb ont été choisies égales à 2.2, 1.99 et 2.27 (u.a) respectivement.

Dans nos calculs, nous distinguons la configuration électronique suivante:

Al [Ne] $3s^2 3p^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
P [Ne] $3s^2 3p^3$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Sb [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

III-3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-3-1. Propriétés structurales des composés AIP et AISb

Comme première étape dans ce travail, nous avons étudié la stabilité des phases des composés binaires AIP et AISb. Ces derniers se cristallisent dans les conditions ambiantes dans la phase Zinc blende [7, 8].

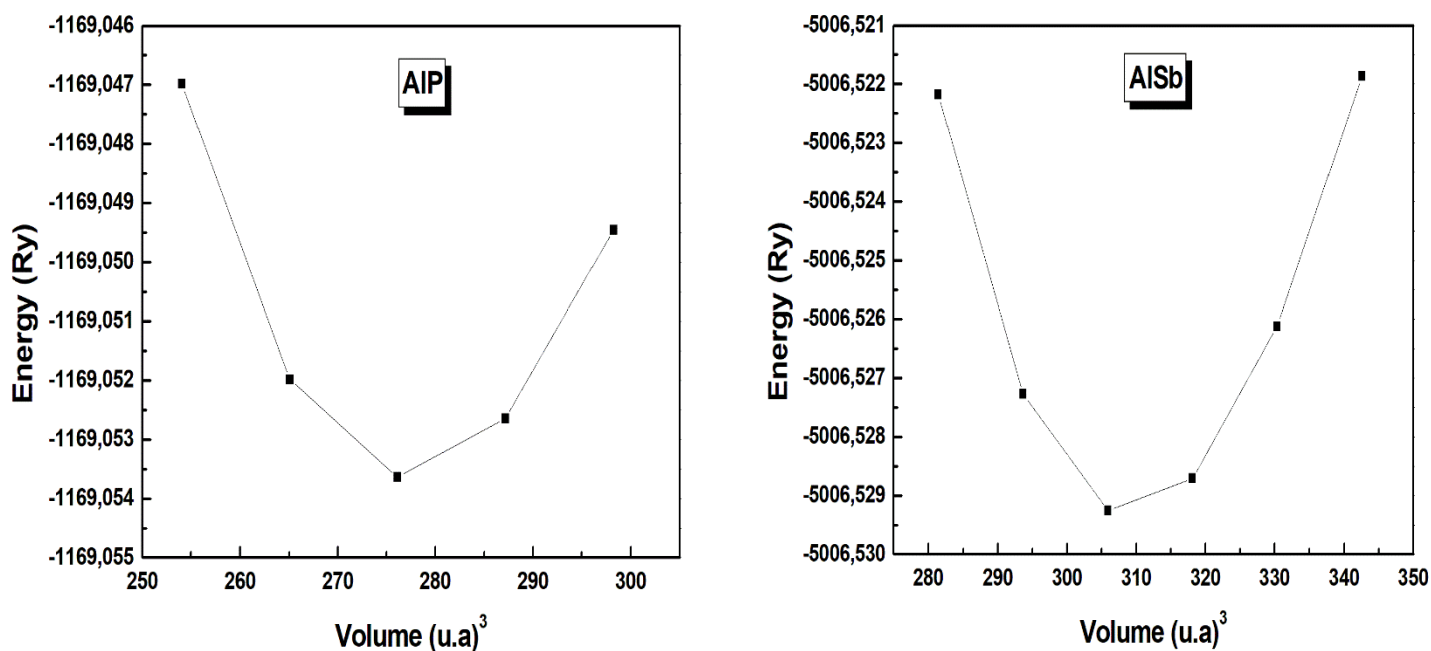
Pour cette raison, Nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume dans les phases zinc blende, les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.1. Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de *Murnaghan* [9]:

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

Où: 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:

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



Figures III.1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires *AIP* et *AISb* dans les structures zinc blende calculé par (WC-GGA).

Nous avons calculé les paramètres structurales des composés *AIP* et *AISb* par la méthode *FP-LAPW* en se basant sur les approximations: *WC-GGA*, *PBE-GGA* et *LDA*. Les valeurs obtenues pour le paramètre de maille et le module de compressibilité sont reportées dans le **tableau (III.1)**, les résultats expérimentaux et théoriques sont récapitulés dans le même tableau pour faciliter la comparaison avec nos résultats. Sachant que les composés binaires *AIP* et *AISb* cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure *ZB*.

Méthodes de calculs		Paramètre du réseau $a(\text{Å})$		Module de compressibilité $B(\text{Gpa})$	
		AIP	AlSb	AIP	AlSb
Nos calculs	WC-GGA	5.47	5.67	87.34	72.02
	PBE-GGA	5.51	6.23	82.16	48.99
	LDA	5.44	6.11	90.76	56.20
Expérience		5.47 ^a	6.13 ^b	86 ^a	55.1 ^c
Autres calculs	WC-GGA	5.51 ^d	6.16 ^f	82.5 ^d	54.9 ^f
	PBE-GGA	5.51 ^e	6.23 ^f	82.09 ^e	49.7 ^f
	LDA	-	-	-	-

^a Ref [10], ^b Ref [11], ^c Ref [12], ^d Ref [13], ^e Ref [8], ^f Ref [7].

Tableau III.1: Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires AIP et AlSb à différentes approximations et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

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

- Les paramètres du réseau α et les modules de compressibilité B calculés pour nos composés binaires concordent bien avec ceux calculés expérimentalement. Donc cette approximation (**WC-GGA**) a donné des améliorations remarquables sur les propriétés structurales de ces composées.
- On constate aussi que nos calculs à l'aide de l'approximation **WC-GGA** sont plus précis et également meilleurs que ceux utilisant la méthode **PBE-GGA** et **LDA** que les autres travaux théoriques.
- 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**.

Notons que le composé **AIP** a les valeurs les plus élevées pour le module de compressibilité dans les phases considérées, montrant ainsi qu'il est plus dur que **AlSb**.

III-3-2. Propriétés électroniques

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires. En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les énergies de gap (E_g), les densités d'état.

III-3-2-a. Structure de bande et gap énergétique

La **figure (III.2)** illustre les structures de bandes calculées par l'approximation (mBJ) des composés binaires **AIP** et **AlSb**, calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, sachant que les structures de bandes obtenues pour chaque composé 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 paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés par le calcul auto cohérent réalisé précédemment.

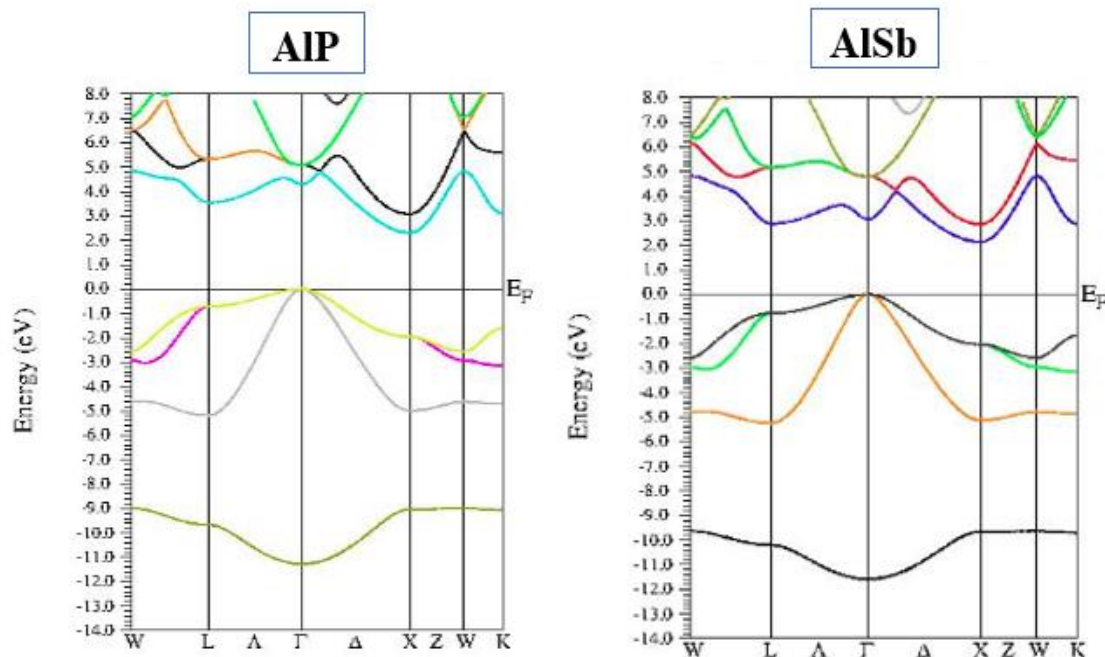


Figure III.2: Structure de bande des composés AIP et AlSb en utilisant l'approximation mBJ.

Les semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite dite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction.

À partir de ces courbes, nous pouvons remarquer que pour les deux composés **AIP** et **AlSb**, le maximum de la bande de valence est situé au point de symétrie Γ et le minimum de

la bande de conduction se trouve au point de symétrie X. Par conséquent, **AIP** et **AlSb** possèdent un gap indirect suivant la direction ($\Gamma \rightarrow X$).

Les résultats des gaps d'énergies indirect obtenues par les deux approximations (WC-GGA) et mBJ sont rassemblés dans le tableau (III.2), et sont comparés avec les données expérimentales et les résultats d'autres travaux théoriques.

Composé	Eg (eV)				
	Nos calculs		Autres calculs		Expérience
	WC-GGA	mBJ	WC-GGA	mBJ	
AIP	2.08	2.30	1.63 ^a 1.54 ^b	2.57 ^a	2.52 ^c
AlSb	1.33	2.13	1.34 ^d	-	1.69 ^e

^a Ref [8], ^b Ref [13], ^c Ref [14], ^d Ref [7], ^e Ref [11].

Tableau III.2: Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites indirectes des composés AIP, AlSb (en eV) avec les différentes approximations (WC-GGA) et mBJ, comparés à d'autres valeurs théoriques.

D'après le tableau III.2, nous remarquons que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par les approximations (WC-GGA) est sous-estimée par rapport à l'expérimental. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT [2]. 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'mBJ, cette approximation concorde mieux avec l'expérience en comparaison avec la WC-GGA.

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

III-3-2-b. Densité d'états

La densité d'état électronique DOS (Density Of State) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetées sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d).

Dans ce travail, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin et pas seulement dans des directions privilégiées.

La figure (III.3) illustre les densités d'états des matériaux **AIP** et **AlSb**, dans la structure ZB. Les spectres de la densité d'état des composés binaires **AIP** et **AlSb** sont distribués principalement dans trois régions:

-Pour le semi-conducteur AIP

- 1- La zone énergétique -10,44 eV à -8.96 eV, est due principalement aux orbitales *s* de Phosphore **s-P** et avec une légère contribution de *s* et *p* de **Al**.
- 2- Dans la gamme d'énergie -5.13 eV au niveau de Fermi, la contribution est essentiellement due aux orbitales hybridées de *s* et *p*- **Al** et *p*-**P**.
- 3- Au-dessus du niveau de Fermi (Bande de conduction), la densité électronique est dominée par l'orbitale **s-Al**, **p-Al** et **s-P**, **p-P**.

-Pour le semi-conducteur AlSb

- 1- La première région comprise entre -10.58 eV et -9.66 eV dominée principalement par l'hybridation de **s-Sb**.
- 2- La seconde région située entre -5.20 eV à 0 eV est formée d'états **s-Al**, **p-Al** et **p-Sb**.
- 3- La bande de conduction comprise entre 0 eV et 15.98 eV est formée principalement d'état **s-Al**, **p-Al**, **p-Sb**, **d-Sb**.

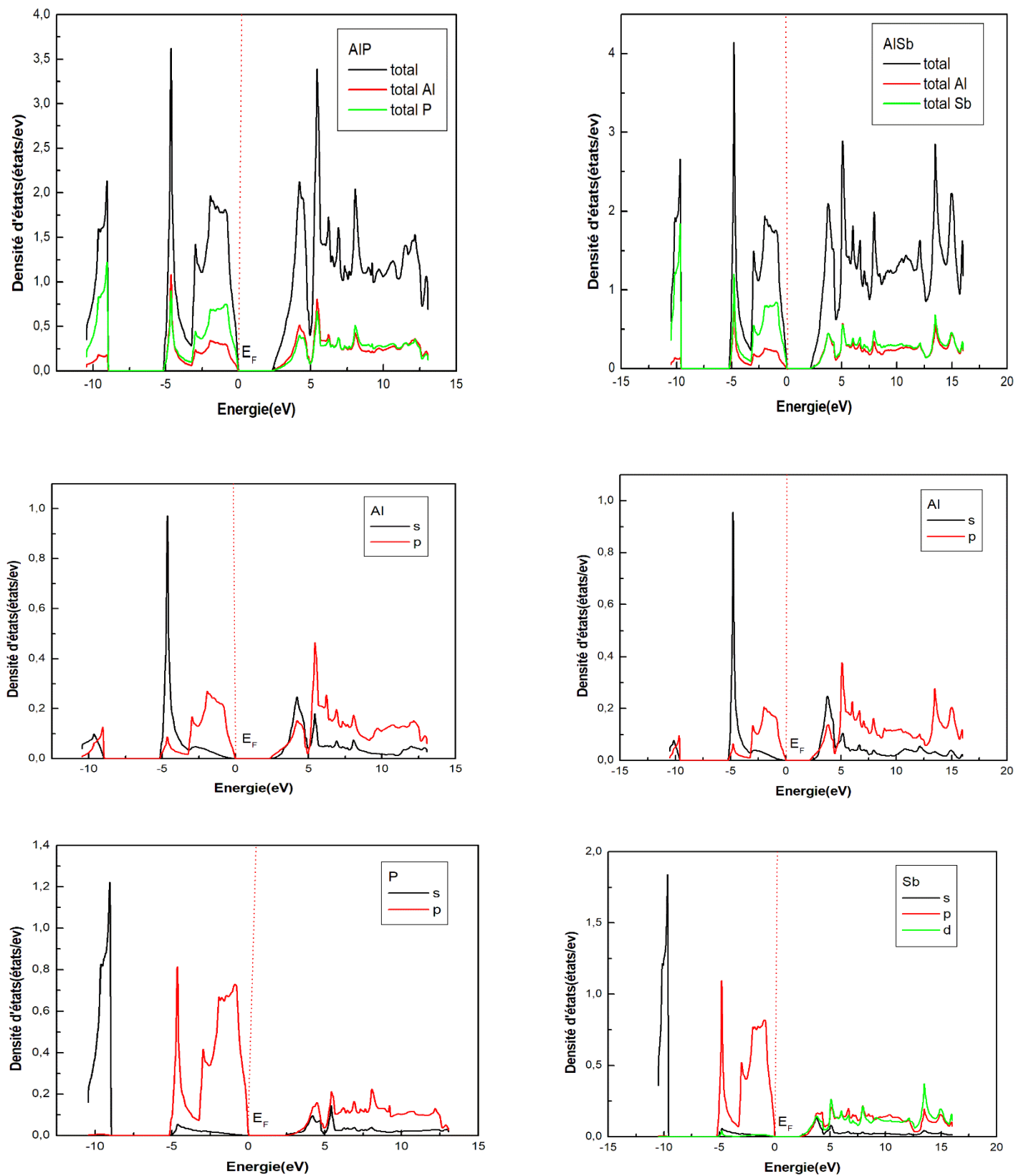


Figure III.3: Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés AIP et AISb en utilisant WC-GGA.

III-3-3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions décrivent l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau et elles induisent des effets de polarisation. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. La détermination de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ permet d'obtenir d'autres grandeurs optiques telles que: l'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'énergie perdue....

Dans cette section nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés optiques des composés binaires AIP et AlSb pour la compréhension de la nature de ces composés et pour donner une idée claire de ses applications dans des dispositifs optoélectroniques.

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ [15] est la somme de deux composantes: $\varepsilon_1(\omega)$ composante ou partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$ composante ou partie imaginaire telle que:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-3})$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est reliée à la polarisation, et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. Les deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique peuvent être obtenues à partir des relations de **Kramers-Kronig** [16, 17]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-4})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-5})$$

Où ω est la fréquence lègère et P la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

Parmi les propriétés optiques qui décrivent l'interaction de la lumière avec le milieu, on trouve l'indice de réfraction complexe $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$. Ces deux grandeurs sont liées par la relation: $\varepsilon = N^2$.

Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles comme suit:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III-6})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III-7})$$

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet le calcul des constantes optiques, L'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'atténuation $k(\omega)$ (d'extinction) sont définies par les deux relations suivantes [18, 19]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-8})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-9})$$

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

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-10})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III-11})$$

$\alpha(\omega)$ est relié à ε_2 par la relation:

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{cn} \quad (\text{III-12})$$

Où c et λ : la vitesse de la lumière dans le vide et la longueur d'onde respectivement.

L'énergie perdue d'un électron rapide traversant un matériau est définie par l'équation suivante:

$$L(\omega) = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)] \quad (\text{III-13})$$

A basse fréquence ($\omega = 0$) et à partir de la relation (III-8), nous obtenons la relation suivante:

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (\text{III-14})$$

Dans les calculs des propriétés optiques des composés binaires **AIP** et **AlSb** par l'approximation (*WC-GGA*), nous avons utilisé le paramètre de maille d'équilibre et un nombre de 3000 de points k dans la zone de Brillouin pour nos composés binaires (3 fois la valeur de k points dans les calculs des propriétés structurales car ces calculs exigent une grande précision).

III-3-3-1. Résultats et discussions

a- Partie imaginaire de la fonction diélectrique

Les résultats de calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie allant de 0 eV à 40 eV pour ces composés binaires sont illustrés dans la figure (III.4). L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour les deux composés, et les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspond aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 3.50 eV, 2.84 eV pour AIP et AlSb respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, alors les valeurs des points critiques correspondent la transition (gap optiques indirects) ($\Gamma v-Xc$) pour AIP, AlSb. Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé 5.09 eV et 4.78 eV pour AIP, AlSb respectivement.

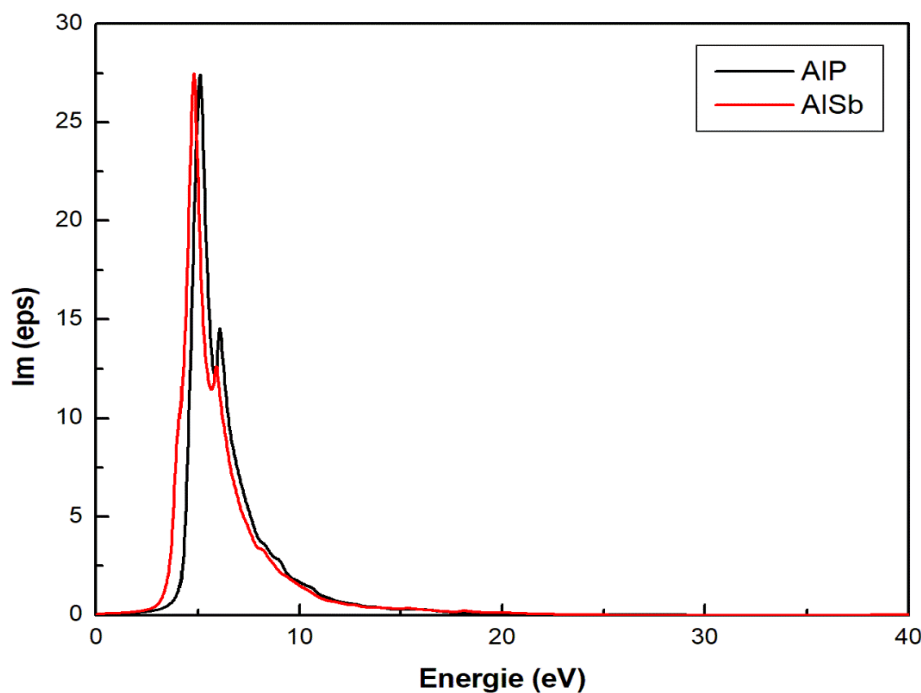


Figure III.4: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires AIP, AlSb.

b- Partie réelle de la fonction diélectrique

La figure (III.5) montre les résultats calculés de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés AIP, AlSb. Le passage à zéro des deux spectres signifie

l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour les composés la fonction $\epsilon_1(\omega)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes: 5.20 eV (AIP) et 4.88 eV (AlSb), où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

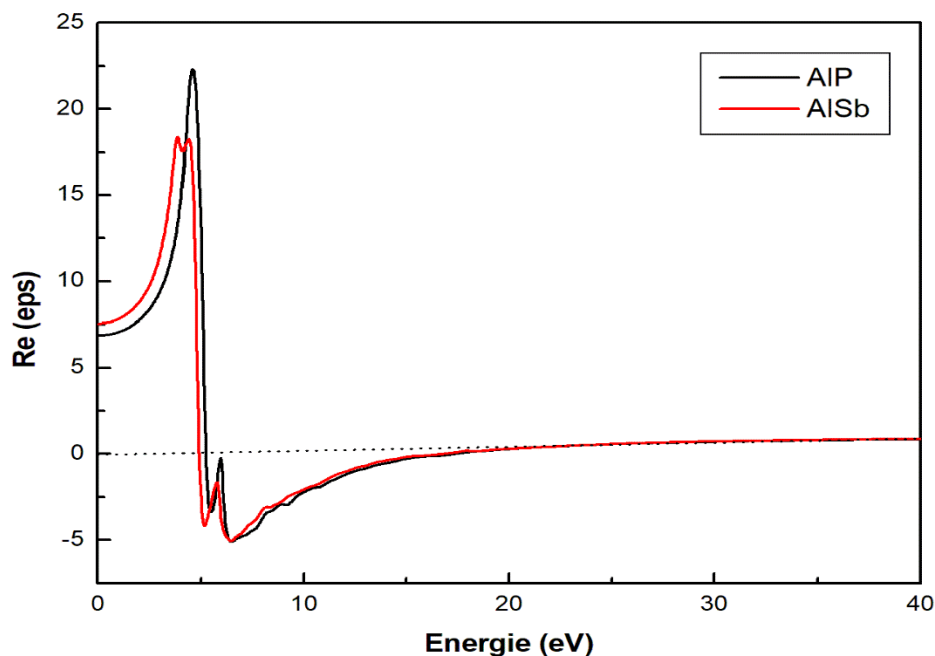


Figure III.5: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires AIP, AlSb.

c- Indice de réfraction

Les spectres de l'indice de réfraction des composés binaires sont illustrés dans la figure (III.6). L'évolution de ces spectres montre que les valeurs de l'indice de réfraction des composés AIP et AlSb atteignent une valeur maximale aux énergies 4.72 eV, 4.49 eV, respectivement. On remarque aussi que ces spectres montrent la présence d'une résonance dans le visible.

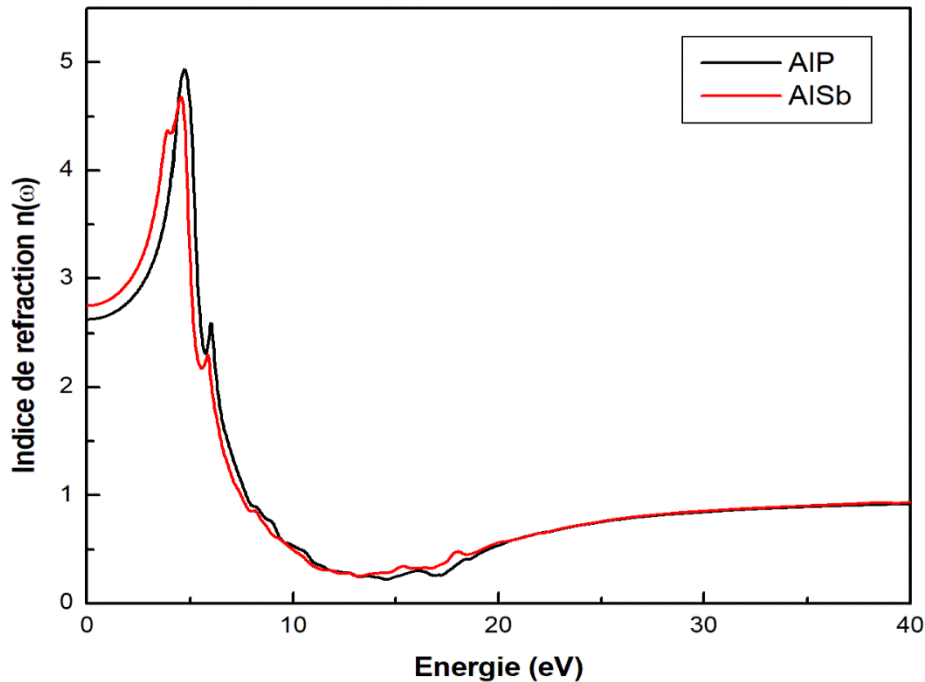


Figure III.6: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés binaires AIP, AISb.

D'après les résultats calculés de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous avons déterminé la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ qui est une quantité plus importante et donnée par la limite inférieure de l'énergie de $\epsilon(\omega)$.

Les valeurs du constant diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction statique $n(0)$ obtenues pour les composés AIP et AISb sont regroupés dans le tableau (III.3). La comparaison avec les données théoriques disponibles dans la littérature a été également faite. On remarque que les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques.

Composé	Nos calculs $\epsilon_1(0)$ WC-GGA	Autres calculs	Nos calculs $n(0)$ WC-GGA	Autres calculs
AIP	6.78	-	2.60	2.65 ^a
AISb	7.55	-	2.74	-

^a Ref [8].

Tableau III.3: La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés binaires AIP, AISb.

d- Le spectre de réflectivité

L'évolution de la réflectivité de l'alliage étudié est représentée sur la figure (III.7). D'après les spectres on remarque que la réflectivité n'est appréciable que dans un très faible domaine de l'ultra-violet. En effet, la valeur de la réflectivité dans l'intervalle d'énergie [0-40] eV est suffisante pour une bonne exploration.

Les courbes indiquent un maximum de 61% à 11.69 eV pour AIP et 60% à 10.99 eV pour AlSb.

Ces résultats montrent que nos composés binaires sont à priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine visible.

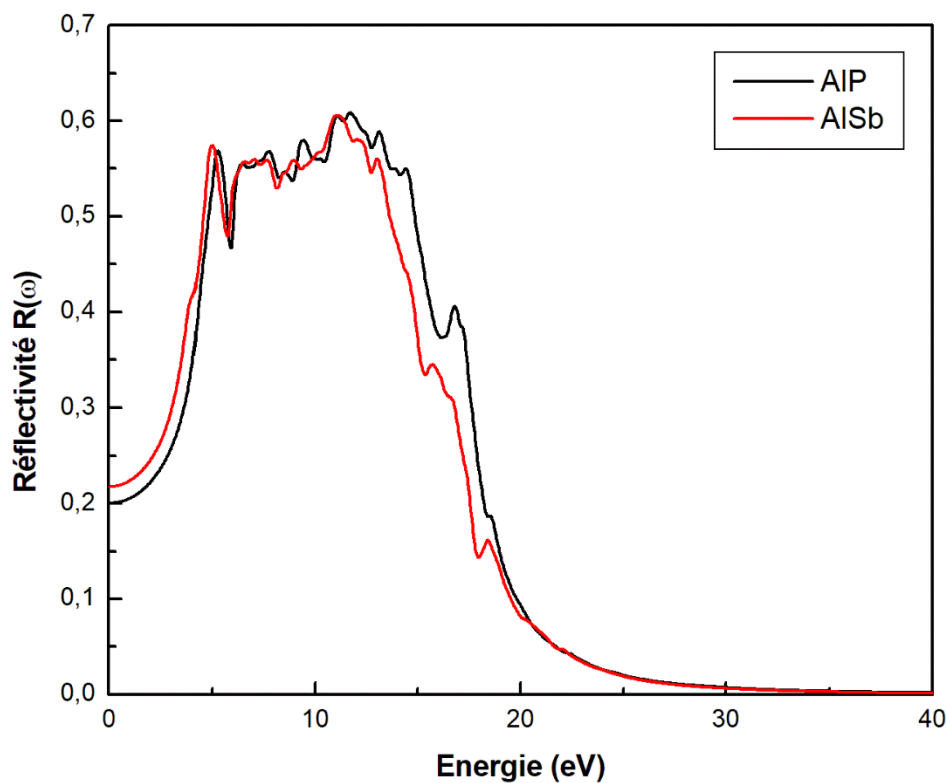


Figure III.7: La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires AIP, AlSb.

e- Absorption

Dans la figure (III.8) nous présentons les courbes de la variation du coefficient d'absorption pour les composés binaires AIP et AlSb en fonction de l'énergie.

Nous pouvons noter que les seuils d'absorption fondamentaux commencent à environ 3.50 eV et 2.84 eV pour AIP et AlSb respectivement.

Les courbes présentent un maximum aux énergies 6.32 eV pour AIP, 5.01 eV pour AlSb.

On remarque aussi dans ces spectres, la présence de pics secondaires autour du pic principal.

Et ces pics sont associés aux d'autres transitions électroniques.

Par exemple, parmi les pics secondaires dans le cas du composé AIP, un pic positionné autour de la valeur 5.29 eV, et pour le cas du composés AlSb, il ya deux pics autour des valeurs 6.48 eV et 18.19 eV.

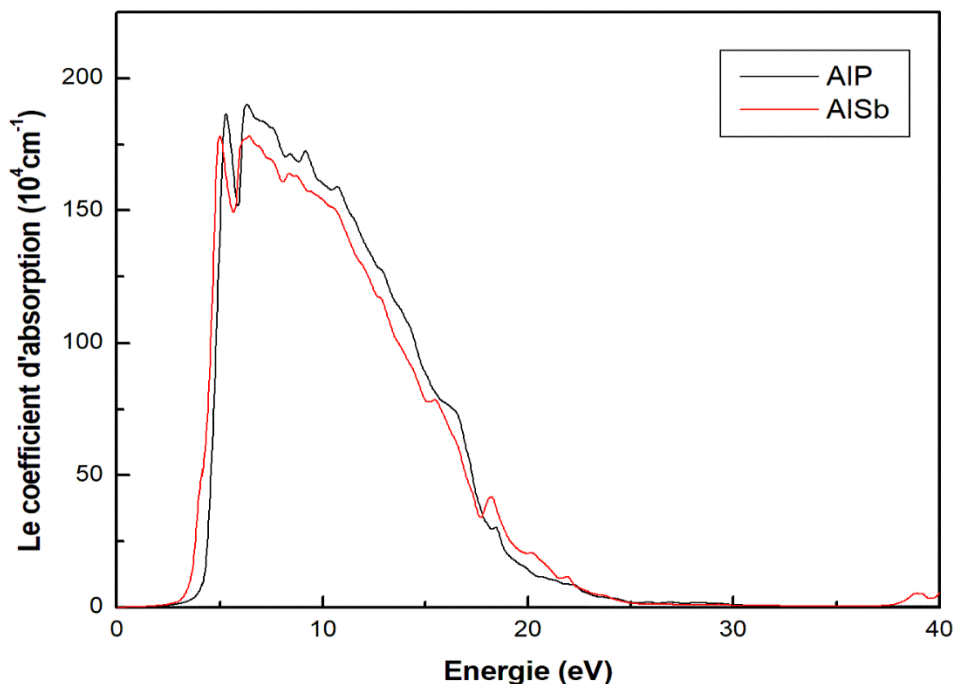


Figure III.8: La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires AIP, AlSb.

f- Spectre de la perte d'énergie des électrons

La figure (III.9) présente le spectre de la perte d'énergie des électrons des composés binaires AIP et AISb en fonction de l'énergie dans l'intervalle d'énergie [0-40] eV.

Les courbes indiquent un maximum de 17.48 eV et 17 eV pour AIP et AISb respectivement. En effet, ces pics se produisent autour des énergies pour lesquelles la partie imaginaire de la fonction diélectrique atteint son minimum et la partie réelle s'annule.

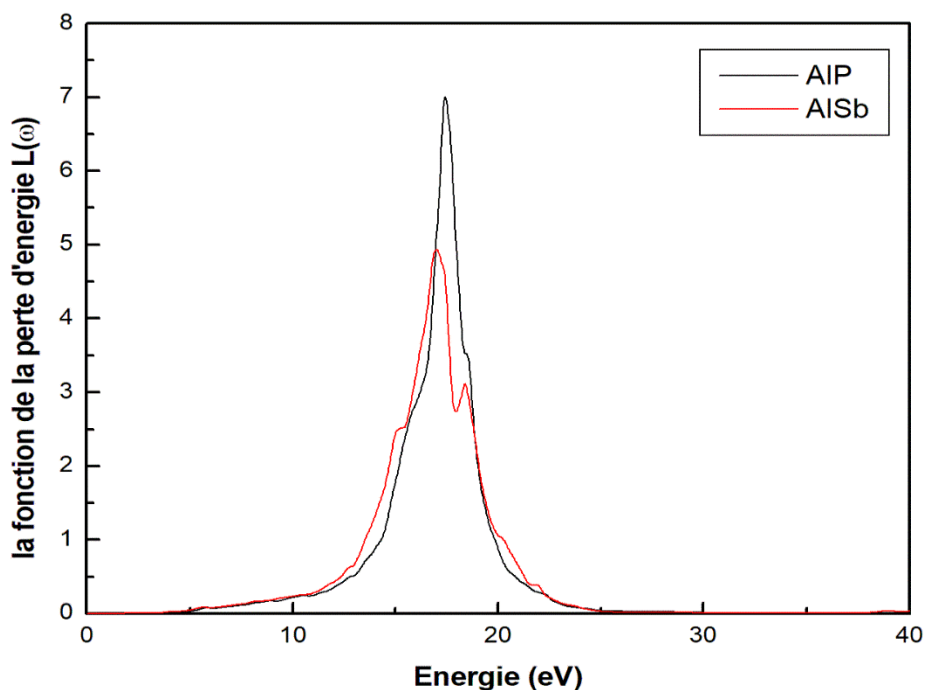


Figure III.9: La variation du coefficient d'énergie perdue en fonction de l'énergie pour les composés binaires AIP, AISb.

Références bibliographiques :

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] P.Hohenberg, W. Kohn:Phys.Rev. B864, 136 (1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G .K. H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luittz.WIEN2K, Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien Austria, (2001).
- [4] G.S. Nunes, P.B. Allen, Phys. Rev. 57; 5098(1997).
- [5] R.C. Hanson, T.A. Fjeldly, H.D. Hochheimer, Phys. Status Solidi a 70 ,567 (1975).
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [7] F. El Haj Hassan, A. Breidia, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Journal Pagès des alliages et composes 499, 80–89 (2010).
- [8] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan. Computational Materials Science 50, 274–278 (2010).
- [9] F. D. Murnaghan,Proc .Natl .Acad.Sci.USA 30,5390 (1944).
- [10] K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Semi-Conductor, Intrinsic Properties of Group IV Elements and III_V, II_VI and I_VII Compounds, Landolt-Bornstein New Series, Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, 1982.
- [11] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [12] K. Strössner, S. Ves, C.K. Kim, M. Cardona, Phys. Rev. B 33 (1986) 4044.
- [13] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlatt. Microstruct. 45 (2009) 80.
- [14] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N. Hilfiker, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3321.
- [15] O. Madelung (Ed.), Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Landolt Bo rnstein, New Series Group III, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- [16] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [17] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, 233 (1999).
- [18] F. Koostra, P.L.deBoeij, J.G Snijders, Phys. Rev. B 62, 7071 (2000).
- [19] W.Y. Ching, F. Gan and M.Z. Huang, Phys. Rev. B 52, 1596 (1995).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, nous avons exploré les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures d'Aluminium AlX (X = P, Sb). Ces matériaux présentent une structure cristalline de type zinc blende (ZB). L'investigation a été menée à l'aide de la méthode ab initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), implémentée dans le code Wien2K. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a servi de cadre théorique pour cette étude.

En premier lieu, notre étude s'est focalisée sur l'analyse des propriétés structurales des composés binaires AlP et AlSb. Cette analyse a consisté à identifier la phase la plus stable de ces composés, à déterminer le paramètre de maille et le module de compressibilité, ce dernier étant un indicateur de la rigidité du matériau. Les résultats obtenus pour nos composés sont en parfaite concordance avec les données théoriques et expérimentales établies antérieurement.

Lors de la deuxième étape, l'analyse des propriétés électroniques a révélé que les deux composés binaires sont des semi-conducteurs à gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$). Les valeurs du gap obtenues par l'approximation WC-GGA se sont avérées sous-estimées par rapport aux données expérimentales. En revanche, les valeurs obtenues par la méthode mBJ concordent parfaitement avec les résultats expérimentaux, ce qui démontre la fiabilité de cette nouvelle approche. De plus, nous avons examiné les densités d'états totales et partielles (DOS) de chaque composé binaire.

Dans un dernier temps, l'analyse des propriétés optiques a révélé que les valeurs des grandeurs optiques calculées concordent parfaitement avec les prédictions théoriques et expérimentales. Ces résultats suggèrent que nos composés binaires présentent un fort potentiel d'application dans le domaine visible.