

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشادلي 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

Étude des propriétés structurales électroniques et optiques des composés binaires YBi et YN par la méthode (FP-LAPW)

Présentée par:

M^{elle} KHELIL Imene

Dirigée par:

Dr. TOUAM Selma

Jury de soutenance:

Dr. FOUGHALI Toufik	Président	MCA	Université - El Tarf
Dr. TOUAM Selma	Rapporteuse	MCA	Université -El Tarf
Dr. LAMROUS Douniazed	Examinatrice	MCB	Université -El Tarf

Année Universitaire: 2020/2021



Remerciement

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

*J'exprime ma profonde gratitude à ma directrice de mémoire Mademoiselle **TOUAM Selma** Maître de conférences «A» à l'université d'El TАРF pour ses précieux conseils et son encadrement afin de mener à bien ce modeste travail.*

*Il m'est tout à fait agréable d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **FOUGHALI Toufik** Maître de conférences «A» à l'université d'El TАРF, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider mon jury de ce travail.*

*J'adresse mes chaleureux remerciements à Madame **LAMROUS Douniazed** Maître de conférences «B» à l'université d'El TАРF, d'avoir acceptée d'examiner ce modeste apporté.*

Je remercie du fond du cœur mes parents, mes sœurs, de m'avoir encouragé, soutenu, cru en mes capacités et d'être de tout temps à mes côtés le long de ces années d'études.

Un grand merci aussi à toute personne ayant contribué dans cet ouvrage, que chacun trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Imene

Dédicaces

A mon cher père

A ma très chère mère

A mes sœurs et frères et leurs conjoints

A mes aimables neveux et nièces

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

Je dédie ce travail...



Imene
Imene

Résumé

Le sujet de ce travail comprend l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires *YN* et *YBi* par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) implémentée dans le code de *Wien2K*.

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. Le calcul des structures de bandes électroniques à été effectué dans l'approximation du gradient généralisé (*WC-GGA*) et *mBJ*.

L'étude de la structure électronique des composés binaires *YN* et *YBi* été effectuée à travers le calcul des spectres de structure de bandes électroniques et les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (*TDOS et PDOS*).

Les résultats trouvés sont concordent bien avec les valeurs théoriques disponible dans la littérature, et aussi sont proche des résultats expérimentaux.

Mots clés: *DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K.*

Abstract

The subject of This work includes the study of structural, electronic and Optical properties of binary compounds *YN* and *YBi* by the augmented and linearized plane wave method (*FP-LAPW*), based on the density functional theory (*DFT*) implemented in the *Wien2K* code.

We have used the generalized gradient approximation (*GGA*) for the term of the potential for exchange and correlation (*XC*) to study the structural properties.

The calculation of the structure of electronic bands was carried out in the approximation generalized gradient (*WC-GGA*) and *mBJ*.

The study of the electronic structure of the binary compounds *YN* and *YBi* has been carried through the calculation of the band structure, total and partial electronic density of states diagrams (*TDOS* and *PDOS*).

The results found are in agreement well with the theoretical values available in the literature, and also are close to the experimental results.

Key words: *DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K.*

ملخص

يتضمن موضوع هذا العمل دراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والبصرية للمركبات الثنائية YBi و YN بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً ($FP-LAPW$) بناء على نظرية ثابطة للكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود $Wien2K$

تم استعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل والارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنوية

تم إجراء حساباً لهياكل النطاق الإلكتروني بالتقريب ($WC-GGA$) والتقريب mBJ وقد أجريت دراسة البنية الإلكترونية للمركبات الثنائية YBi و YN من خلال دراسة أطياف الأشرطة وأنماط الكثافة الكلية والجزئية ($TDOS$ et $PDOS$).

تتفق النتائج التي تم العثور عليها بشكل جيد مع القيم النظرية المتوفرة في الأدبيات، كما أنها قريبة من النتائج التجريبية

الكلمات المفتاحية: DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K

Table des matières

Remerciement	I
Dédicace	II
Résumé	III
Abstract	IV
ملخص	V
Table des matières	VI
Liste des figures et des tableaux	IX
Liste d'abréviations	XI
INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE I: PRESENTATION ET ORIGINALITES DES MATERIAUX ÉTUDIÉ	
I.1. Introduction	5
I.2. Semi-conducteur III-V	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Les différents types des semi-conducteurs	5
I.2.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques	5
I.2.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques	6
I.2.3. Classification des composés semi-conducteurs	7
I.3. Caractéristiques des composés YBi, YN	8
I.3.1. Généralités et Informations de base	8
I.3.2. Structure cristallographique	9
I.3.3. Configuration électronique des composés	10
I.4. Gap direct et gap indirect	12
I.5. Les avantages des semi-conducteurs III-V	13

I.6. Première zone de Brillouin	13
I.6.1. Les points de haute symétrie	13
I.6.2. Les lignes de haute symétrie	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. Approximation Hartree et Hartree Fock	18
II.3.3. Approximation de Thomas-Fermi	19
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. Les équations de Kohn et Sham	20
II.3.4.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	21
a. Approximation de la densité locale (LDA)	21
b. Approximation du gradient généralisé GGA	22
b.1. Approximation WC-GGA	23
II.3.4.5. Résolution des équations de Kohn et Sham	23
II.4. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	24
II.5. Le code Wien2K	26

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	30
III.2. Détails de calcul	30
III.3. Résultats et discussions	31
III.3.1. Propriétés structurales	31
III.3.2. Propriétés électroniques	34
III.3.2.1. La structure de bandes	34
III.3.2.2. La densité d'états	36
III.3.3. Propriétés optiques	38
Références bibliographiques	48
Conclusion générale.	51

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
<i>Figure I.1</i>	Dopage d'un monocristal de silicium par un atome de phosphore.	06
<i>Figure I.2</i>	Dopage d'un monocristal de silicium par un atome de bore.	07
<i>Figure I.3</i>	Description des structures simples de type <i>NaCl</i> , <i>CsCl</i> et <i>ZnS</i> .	10
<i>Figure I.4</i>	structure de bande d'énergie du:(A) gap direct et (B) indirect.	12
<i>Figure I.5</i>	Première Zone de Brillouin (zinc-blende, <i>NaCl</i>) avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.	14
Chapitre II		
<i>Figure II.1</i>	Diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	24
<i>Figure II.2</i>	Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).	25
<i>Figure II.3</i>	Code Wien2K.	28
Chapitre III		
<i>Figure III.1</i>	variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires <i>YN</i> et <i>YBi</i> en utilisant l'approximation (<i>WC-GGA</i>).	32
<i>Figure III.2</i>	Structure de bande des composés <i>YN</i> et <i>YBi</i> en utilisant l'approximation <i>mBJ</i> .	35
<i>Figure III.3</i>	<i>Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés binaires YN et YBi en utilisant l'mBJ.</i>	38
<i>Figure III.4</i>	Variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction d'énergie des composés binaires <i>YN</i> et <i>YBi</i> .	41
<i>Figure III.5</i>	Variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des composés binaires <i>YN</i> et <i>YBi</i> .	42
<i>Figure III.6</i>	Variation de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires <i>YN</i> et <i>YBi</i> .	43
<i>Figure III.7</i>	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires <i>YN</i> et <i>YBi</i> .	44

Figure III.8	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de composés binaires YN et YBi.	45
Figure III.9	Variation de la fonction de la perte d'énergie des composés binaires YN et YBi.	45

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
Tableau I.1	Caractéristique de chaque élément.	08
Tableau I.2	Paramètre de maille cubique.	10
Tableau I.3	Portions choisies du tableau périodique de Mendeleïev.	11
Tableau I.4	Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.	11
Chapitre III		
Tableau III.1	Paramètre du réseau en (Å) et le module de compressibilité (B_0) en (GPa) calculés dans les structures NaCl et CsCl pour les composés binaires YN et YBi comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	33
Tableau III.2	Gaps énergétiques d'YN et YBi calculés par les approximations (WC-GGA) et mBJ comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	36

Listes d'abréviations

<i>Symboles</i>	<i>Abréviations</i>
Y	Yttrium
Bi	Bismuth
N	Azote
YBi	Bismuthum d'yttrium
YN	Nitrogenium d'yttrium
NaCl	Chlorure de sodium
CsCl	Chlorure de césium
ZnS	Zinc blende
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
°C	Degré Celsius
Å	Angstrom
cm³	Centimètre cube
eV	électron-Volt
Gpa	Giga-Pascal
GHZ	Giga- Hertz
GGA	Approximation du Gradient Généralisé
WC-GGA	Approximation du Gradient Généralisé paramétrée par <i>Wu et Cohen</i>
mBJ	l'approximation proposée par <i>Becke et Johnson</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées
Wien2K	Code

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La science des matériaux joue un rôle très important dans les développements technologiques et ce rôle continu de croître dans de nombreux domaines.

Dans le domaine de la physique du solide, les semi-conducteurs sont souvent les plus utilisés dans les technologies de pointe et sont les plus étudiés notamment par simulation grâce aux avancées technologiques des outils informatiques [1] De plus, les alliages semi-conducteurs ont été la partie pertinente dans la réalisation de tous les dispositifs optoélectroniques et microélectroniques.

Nos travaux s'inscrivent dans une étude des semi-conducteurs *III-V* de type *AX* (*A:Y; X:Bi, N*).

Les utilisations les plus importantes de l'yttrium sont dans l'industrie du phosphore Ceux utilisés dans les téléviseurs à tube cathodique ou les lumières *LED*. Ses autres applications comprennent la production d'électrodes [2], d'électrolytes [3], de filtres électroniques, de lasers, de matériaux supraconducteurs [4,5] et de diverses applications médicales.

L'yttrium est instable dans l'air et peut s'enflammer spontanément. Lors d'un chauffage à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous l'influence de l'azote, il se forme du nitrure d'yttrium *YN* [6].

Les Pnictogènes de Yttrium *YBi* et *YN* à larges bandes interdites se cristallise dans la structure *NaCl*.

Le but de ce mémoire est l'étude des propriétés fondamentales de composés binaires Parmi elles: les propriétés structurales, électroniques et optiques, en utilisant le code *wien2K* avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (*DFT*).

Notre manuscrit a été structuré de la manière suivante:

Dans Le premier chapitre nous montrons les classifications des composés semi-conducteurs consacrées à introduire les concepts de base de la physique des semi-conducteurs pour la compréhension de la physique fondamentale appliquée aux matériaux

semi- conducteurs et nous présentons des caractéristiques des Y ; Bi et N et des généralités sur nos composés binaires (YBi et YN), et la Première zone de Brillouin.

Le second chapitre situe le cadre de recherche effectué, à savoir une recherche bibliographique sur les différentes approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger, telles que les approximations de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock, Thomas-Fermi et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations LDA et GGA .

Nous avons abordé dans ce chapitre le principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées ($FP-LAPW$), et nous terminons par une brève étude de la littérature sur le code $Wien2K$.

Le dernier chapitre présente les résultats calculés des propriétés structurelles, électroniques et optiques des matériaux étudiés.

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

Chapitre I

Présentation et originalité des matériaux étudiés

I.1. INTRODUCTION

L'ensemble des matériaux peut être décomposé en quatre classes principales: les céramiques, les métaux, les polymères et les semi-conducteurs. Ces derniers occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique.

Depuis l'origine du développement de ces dispositifs optoélectroniques, de nombreuses études ont été consacrées à leur intégration avec les composants micro-électroniques. Pour comprendre les propriétés physiques des semi-conducteurs il est nécessaire de connaître la façon dont sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide dans lequel se déplacent les électrons. Ainsi, l'étude de la structure énergétique semble être importante dans la compréhension de leur fonctionnement [7].

L'objectif de ce chapitre est de faire une revue bibliographique sur l'originalité et les propriétés physiques des semi-conducteurs et nous nous intéresserons aux bases de semi-conducteurs *III-V* pour les composés binaires *YN* et *YBi*.

I.2. SEMI-CONDUCTEUR III-V

I.2.1. Définition

Les matériaux semi-conducteurs *III-V* sont des corps composés formés à partir d'un élément de la *III* colonne et d'un élément de la *V* colonne de la classification périodique de Mendeleïev. On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à **8 électrons**. Ainsi de nombreux composés sont constitués de plusieurs éléments comme les binaires, ternaires et quaternaires. Dans ce travail on s'intéresse aux composants binaires qui peuvent être formés de deux éléments de la colonne *III* et *V* (*YBi*, *YN*) [8].

I.2.2. Les différents types des semi-conducteurs

I.2.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est un cristal idéal pur, c'est-à-dire qui n'est pas pur des impuretés pouvant changer sa concentration des porteurs Libres (*électrons*, *trous*) [9].

I.2.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux de dopage [10]. Cependant, il y a deux types de dopage:

➤ Semi-conducteur de type n «donneur»

Pour un atome dopant de type n donneur:

1. Donne un électron au réseau cristallin;
2. S'ionise positivement;
3. Créer un dopage de type n [9]. (Voir la Figure I.1).

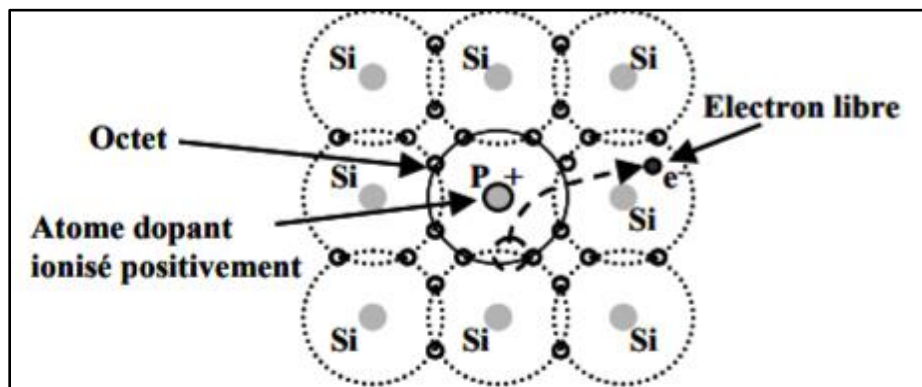


Figure I.1. Dopage d'un monocristal de silicium par un atome de phosphore.

Dans cette *figure*, l'électron excédentaire autour de l'atome de phosphore, vis-à-vis de la situation la plus stable qu'est l'octet quitte l'atome pour rejoindre la bande de conduction et ioniser l'atome positivement. On constitue un dopage *donneur* de type n .

➤ Semi-conducteur de type p «accepteur»

Pour un atome dopant de type p accepteur:

1. Donne un trou au réseau cristallin;
2. S'ionise négativement;
3. Créer un dopage de type p [9]. (Voir la Figure I.2).

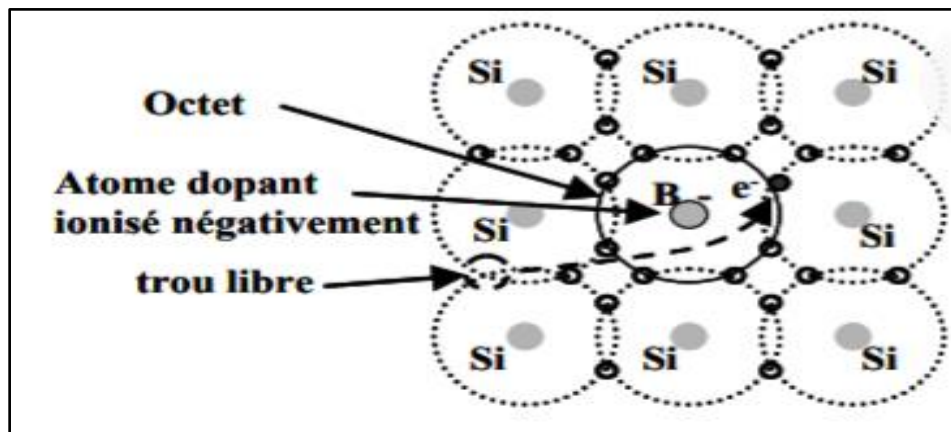


Figure I.2. Dopage d'un monocristal de silicium par un atome de bore.

Dans la *figure ci dessus*, L'électron déficitaire autour de l'atome de bore, vis-à-vis de la situation la plus stable qu'est l'octet sera apportée par le réseau qui créera simultanément un trou. On constitue un dopage *accepteur* de type *p*.

I.2.3. classification des composés semi-conducteurs

Les composés semi-conducteurs sont classés en plusieurs familles suivant le nombre de Constituants [11,12]:

a- Semi-conducteurs élémentaires: il y a deux types:

- **Simple:** Si, Ge, (colonne IV);
- **Complexes:** Se (colonne VI).

b- Semi-conducteurs sont composés:

- **Binaires:** sont composé de deux atomes (A et B) par exemple YN , YBi ;
- **Ternaires:** s'il y a substitution de deux atomes sur l'un des sous réseaux, soit $A_x A'_{(1-x)} B$;
- **Quaternaires 1+3:** s'il y a substitution de trois atomes sur des sous réseaux, Soit $A_x A'_y A''_{(1-x-y)} B$.

I.3. CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS YBi, YN

I.3.1 Généralités et Informations de base

Quelques Informations de base des éléments *Y*; *Bi*; *N* sont résumées dans *le Tableau(I.1)*:

Eléments	Y	Bi	N
Désignation	Yttrium-Yttrium	Bismuth-Bismuthum	Azote-Nitrogenium
Découvreur	1794 en suède D'après Johan Gadolin	1546 en Allemagne D'après Georgius Agricola	1772 en Écosse D'après Daniel Rutherford
Classification	Métaux de transition	Autre-métaux	Non- métallique
Groupe	III B-A	VA	VA
Période	3,5	15,6	15,2
Masse atomique relative	88.90585	208.9804	14.0067
Température de fusion	1522 °C	271.3 °C	-209.86 °C
Température d'ébullition	3338 °C	1560 °C	-195.8 °C
Etat de la matière (20°C; 1013.25 hpa)	Solide	Solide	Gazeuse
Densité (20°C)	4.47g /cm ³	9.8 g/cm ³	1.17 g/l
Rayon atomique	180 pm	154,5 pm	71 pm
Energie d'ionisation	6.2173 eV	7.2855 eV	14.5341 eV
Niveaux d'oxydation	3	3,5	-3, 2, 3, 4, 5

Tableau I.1. Caractéristique de chaque élément.

I.3.2. Structure cristallographique:

Les Pnictogènes de Yttrium YX ($X = Bi$ et N) cristallisent dans phases $NaCl$ ($B1$) et sous l'effet de pression ils se transforment à la phase $CsCl$ ($B2$).

Le *Matériaux III-V* peuvent exister sous des plusieurs formes cristallines différentes (voir Figure I.3) parmi eux:

- Structure chlorure de sodium $NaCl$;
- Structure chlorure de césium $CsCl$;
- Structure zinc blende ZnS .

I.3.2.a. Structure de type chlorure de sodium $NaCl$

Les composés binaires étudiés YBi et YN dans la structure $NaCl$ ($B1$) est représentée par deux sous-réseaux cubiques à faces centrés (cf) l'atome d'yttrium et de pnictogènes (N ou Bi) décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Na sont disposés sur l'un des réseaux (cf) et les atomes de Cl sur l'autre, la maille conventionnelle est cubique.

Les coordonnées des atomes :

$$Na = Y: (0, 0, 0);$$

$$Cl = X: (1/2, 1/2, 1/2).$$

Le réseau est cf avec *4 molécules* de $NaCl$ par maille conventionnelle, autour de chaque atome, on trouve *4 atomes* équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un *tétraèdre* régulier [6].

I.3.2.b. structure de type Chlorure de Césium $CsCl$

Dans cette structure on peut considérer la maille $CsCl$ ($B2$) comme étant un cube avec des ions Cs^+ aux 8 sommets et l'ion Cl^- au centre de ce cube.

Les huit sommets étant équivalents d'où une seule position $(0, 0, 0)$, au centre le Cs^+ a pour coordonnées $(1/2, 1/2, 1/2)$ [6].

I.3.2.c. La structure Zinc-Blende ZnS

La structure cubique Zinc-Blende (ZnS) est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn

sont disposés sur l'un des réseaux *cf*c et les atomes de *S* sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique.

Les coordonnées des atomes de *Zn* sont $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$

Les coordonnées des atomes de *S* sont $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$.

Le réseau est *cf*c avec quatre molécules de *ZnS* par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un tétraèdre [6].

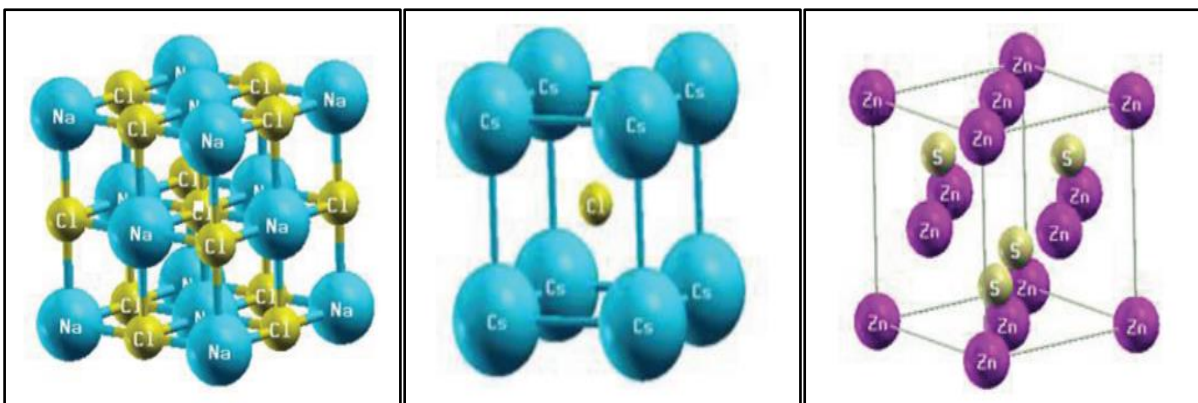


Figure I.3. Description des structures simples de type *NaCl*, *CsCl* et *ZnS*.

Le *Tableau (I.2)* récapitule les valeurs de paramètre de maille a (Å) des composés étudiés dont nous aurons besoin.

Composés	Paramètre de maille a (Å)
<i>YBi</i>	6.564[13]
<i>YN</i>	4.894[14]

Tableau I.2. Paramètre de maille cubique.

I.3.3. Configuration électronique des composés

Dans ce travail, nous avons basé notre étude sur les composés semi-conducteurs du type III-V dans la structure du chlorure de sodium (*NaCl*) qui est la structure *la plus stable* pour les binaires *YN*, *YBi*. Ces composés sont formés des éléments des colonnes *III B* (*Y*) et

VA (*N*, *Bi*) du tableau périodique de Mendeleïev, comme il est présenté dans ce tableau suivant (voir *Tableau I.3*):

I A-B	II A-B	III B-A	IVA	VA	VIA	VIIA
Li ³	Be ⁴	Sc ²¹	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Y ³⁹	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Ca ²⁰	B ⁵	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn ³⁰	Al ¹³	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd ⁴⁸	Ga ³¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg ⁸⁰	In ⁴⁹				

Tableau I.3: Portions choisies du tableau périodique de Mendeleïev.

La configuration électronique ainsi que le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont rassemblés dans le *tableau (I.4)*:

Élément	Nombre atomique (Z)	Configuration électronique
<i>Y</i>	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²
<i>Bi</i>	83	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
<i>N</i>	7	[He] 2s ² 2p ³

Tableau I.4. Nombre atomique et configuration électronique des éléments étudiés.

D'après le *tableau (I.4)*, on observe l'existence d'un niveau *f* et *d* remplis pour l'atome de groupe *V* (*Bi*); avec la présence d'un électron de valence sur l'orbitale *d* pour l'atome de groupe *III* (*Y*). Ainsi de chaque élément le niveau *s* rempli; par contre on remarque l'existence d'un trois électrons de valence sur l'orbitale *p* pour les atomes de groupe *V* (*N*, *Bi*).

D'autre part, L'atome du groupe *III* (*Y*) possède 3 électron de valence sur les orbitales *d* et *s* alors que ceux du groupe *V* (*N*, *Bi*) en possèdent 5 sur les orbitales *s* et *p*. Ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément

Le **Y** de la couche externe $4d^1 5s^2$ passe à un état excité $4d^2 5s^1$ et le **Bi** de couche externe $4f^{14}5d^{10} 6s^2 6p^3$ et le **N** de couche externe $2s^2 2p^3$.

D'après la configuration de la couche externe chaque élément possède 3 électrons célibataire ce qui donne la possibilité de formation d'une triple liaison entre ces 2 éléments

$Y \equiv N$; $Y \equiv Bi$.

La nature de la liaison entre le groupe **V** et le groupe **III** est une *liaison ionique*.

I.4. GAP DIRECT ET GAP INDIRECT:

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la *figure (1.4)* font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur [15]:

I.4.1. Les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et minimum de la bande de conduction sont au même point.

I.4.2. Les semi-conducteurs à gap indirect, le minimum de la bande de conduction est différent au maximum de la bande de valence.

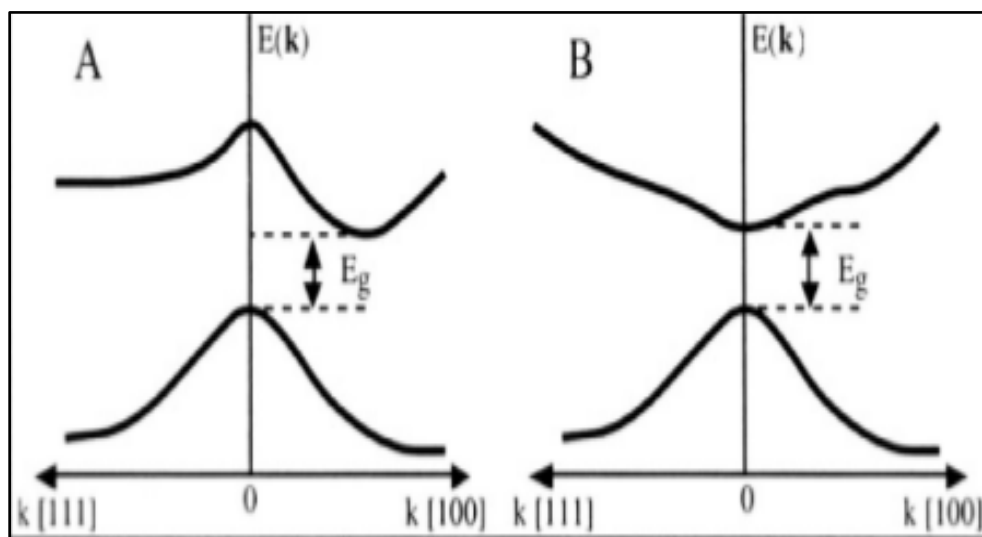


Figure 1.4. Structure de bande d'énergie du : (A) gap direct et (B) indirect [16].

I.5. LES AVANTAGES DES SEMI-CONDUCTEURS III-V

La filière des composés **III-V** est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [17].

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

- Performances vitesse et consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Ils résistent aux radiations.
- La propriété semi-isolante permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Très grand domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de **1 GHz** à plus de **100Ghz**.
- Ils ont une capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium, ce qui est important pour les applications militaires [18].

I.6. PREMIÈRE ZONE DE BRILLOUIN

La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive (la maille de *Wigner Seitz*) [19] de réseau réciproque. Cette zone joue un rôle un important pour l'étude des propriétés physiques des cristaux [20], en particulier dans les semi-conducteurs. Possède la forme d'un octaèdre tronqué cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie.

I.6.1. Les points de haute symétrie

Les points de haute symétrie sont les suivant:

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées

\mathbf{k}_r (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 , 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.6.2. Les lignes de haute symétrie:

Λ : Cette ligne est la direction **(1.0.0)**. Elle relie le centre de la zone (**Γ**) ou 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 $k_x = k_z$ ou $k_y = k_z$.

Δ : Cette ligne représente la direction **(1.0.0)**, elle relie le centre Γ au point X.

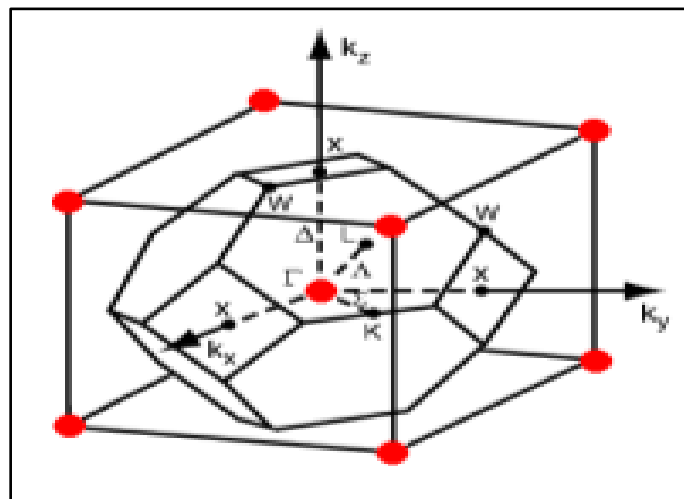


Figure. I.5. Première Zone de Brillouin (zinc-blende, NaCl) avec la représentation des points et lignes de hautes symétries [21].

Chapitre II

Notions théoriques et méthodes de calcul

II-1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de présenter la méthode *FP-LAPW* la plus utilisée pour déterminer la structure d'un matériau avec précision, basée sur la théorie de la fonction de densité *DFT*. Cette théorie a été mise en œuvre par le code *Wien2K* pour le calcul des propriétés structurales des solides [22].

Ainsi, on expose d'une manière générale les différentes théories et méthodes d'approximations utilisées pour les calculs des propriétés de l'état fondamental.

Cette méthode fait partie des méthodes *ab initio* et est un puissant outil de prédiction Propriétés physiques et chimiques des matériaux. Cela dépend principalement de résoudre les équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation Schrödinger. Cette dernière équation est encore très difficile à résoudre, ce qui conduit à Il a fourni plusieurs estimations approximatives pour résoudre cette équation maîtresse est plus facile.

Toutes ces méthodes de calcul sont aujourd'hui bien connues et utilisées par la communauté scientifique.

II-2. EQUATION DE SCHRÖDINGER

L'équation de Schrödinger, conçue par *le physicien Erwin Schrödinger* en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Les matériaux sont constitués par une association de particules : les ions et les électrons. L'étude des propriétés physiques de cette particule nécessite l'utilisation de la mécanique quantique qui se base sur la résolution de l'équation de *Schrödinger* [23] dite dépendante du temps qui s'écrit sous la forme:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (II.1)$$

Où:

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

E : L'énergie totale du système (énergie propre).

H : est l'Hamiltonien du système. Donne sous la forme suivante:

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

T_n : est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des N noyaux;

T_e : L'opérateur de l'énergie cinétique des électrons;

V_{nn} , V_{ne} et V_{ee} : Sont les potentiels coulombiens entre les noyaux; entre les électrons et noyaux et entre les électrons respectivement.

Où:

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

I et j : indiquent les électrons, A et B : indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau. Les opérateurs laplaciens Δ_i^2 et Δ_A^2 impliquent une dérivation par rapport aux coordonnées de l' i -ème électron et de l' A -ème noyau.

Ces formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (*u.a.*). L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

La solution de l'équation de Schrödinger (II-1) d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas, il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème [24].

II-3. APPROXIMATIONS FONDAMENTALES

II-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de *Born et Oppenheimer* [25] permet de simplifier l'équation de Schrödinger. Cette approximation est appelée aussi approximation adiabatique, dans laquelle on prend en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, où le noyau est plus lourd que l'électron, donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui du noyau pour cela on peut considérer le noyau comme fixe ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique, et potentiel devient constant.

Après cette approximation, l'hamiltonien ne comporte que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique: T_e et le potentiel des électrons: V_{ee} et le troisième terme qui représente l'énergie potentiel des électrons dans le potentiel des noyaux fixes: V_{ext} [26,27]:

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

Cette équation est écrite en unités atomiques pour simplifier le calcul, c'est-à-dire que $\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$ Malgré que l'hamiltonien devient plus simple, la résolution de cette équation est très difficile et elle nécessite d'autres approximations.

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

L'approximation de **Hartree** [28] en 1928 a considéré que le système des électrons est non interagissant.

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (II-5)$$

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, **Fock** [29] a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

$$\Psi^{HF}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2(r_n) & \dots & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (II-6)$$

Ou: $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

II.3.3. Approximation de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi [30] élaborent un modèle à plusieurs corps dont la fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger dépendante seulement de la variable densité électronique. Dans cette approximation, le mouvement des électrons est décorrélé et l'énergie cinétique est décrite par la théorie des électrons libres [31].

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 a pour objectif de trouver pour aider la seule information connue qui est la densité électronique, les caractéristiques de l'état de base du système composé d'un nombre spécifique des électrons dans le cas d'une interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, de nombreux livres intéressés à expliquer cette théorie, cette théorie dépend de deux théories que nous avons trouvées en 1964 la partie de *Hohenberg et Kohn [32]*.

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

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) est basé sur les deux théorèmes principaux qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg et Kohn* (1964) [33,34].

Théorème 1

Hohenberg et Kohn ont montré que dans un état fondamental, L'énergie total (E) de système est également une fonction universelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ c'est-à-dire:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (II-7)$$

Théorème 2

Ce théorème montre que la plus faible valeur (minimal) de cette fonction est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui produit cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-8})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental du système.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-9})$$

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

$\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$: L'interaction noyaux électrons.

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

En utilisant le principe variationnel;

$F[\rho(\mathbf{r})]$: La fonctionnelle universelle de *Hohenberg et Kohn* indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

II-3-4-3. Les équations de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par *Kohn et Sham (KS)* [34] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de *Kohn et Sham* [35] remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'*hamiltonien (I.2)*, par un système moins complexe facilement résolu.

Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant.

Les équations de Kohn et Sham. Sont données par:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-11})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-12})$$

où: φ_i : sont les états à une particule.

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II-13})$$

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

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II-14})$$

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-15})$$

La résolution doit être auto cohérente puisque le potentiel effectif V_{KS} dépend de ρ et donc des fonctions d'onde. L'énergie totale peut ensuite se déduire directement de la solution des équations de **Kohn-Sham** à l'aide de l'expression algébrique suivante:

$$E(\rho) = \sum_{i \in occup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{II-15})$$

Toute la difficulté dans cette approche réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

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

La **DFT** ne fournissant aucune information sur la forme de la corrélation d'échange fonctionnelle, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes, c'est-à-dire l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**).

a. Approximation de la densité locale (**LDA**)

L'approximation de densité locale **LDA** est une approximation locale du système électronique hétérogène en tant que localité homogène de sorte que l'énergie de liaison d'échange-corrélation est donnée [36, 37]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II-16)$$

Où: $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ 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):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow] d^3r \quad (II-17)$$

L'énergie d'échange et de corrélation locale $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ de l'équation (II-16) peut ensuite être décomposée en deux termes correspondant respectivement à l'énergie d'échange locale et l'énergie de corrélation locale

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II-18)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum \Psi^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (II-19)$$

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation de l'approximation de densité locale **LDA**, dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité mais aussi du gradient de cette densité, afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [38]. Donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (II-20)$$

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.

Malgré que la *GGA* permet d'améliorer la précision de calcul par apport au calcul de la *LDA*, mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de la densité [39].

b.1. Approximation WC-GGA

Cette nouvelle approximation est employée par *Z. Wu* et *R.E. Cohen (WC)* [40], la fonctionnelle d'énergie-corrélation est modifiée en combinaison avec l'approximation *PBE* [41]. Cette approximation améliore les résultats des propriétés structurales par rapport aux autres approximations.

L'approximation (*WC*) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation de type *GGA*. La *WC-GGA* est facile à mettre en œuvre, leur calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

II.3.4.4. Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de *KS* [38] se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la *figure (II-1)*. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-21})$$

Où: *H* et *S* représentent la matrice hamiltonien et la matrice de recouvrement respectivement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.22})$$

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

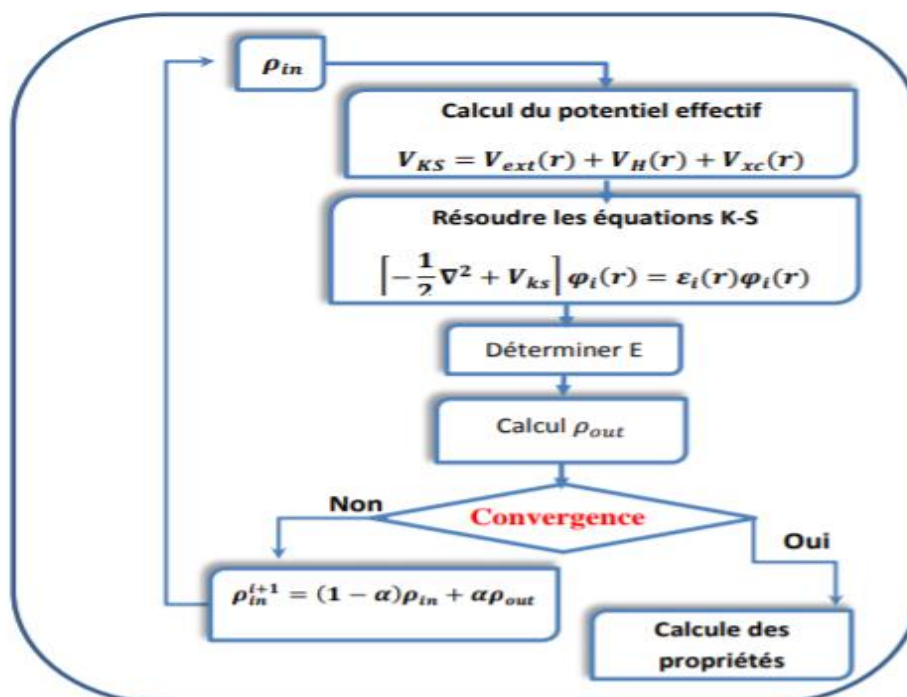


Figure II-1: Diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II-4. MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES ET LINÉARISÉES

(FPLAPW)

La méthode *FP-LAPW* [42] est une amélioration de la méthode *LPW*, elle représente une technique de résolution de l'équation de Poisson qui sert à déterminer le potentiel de corrélation.

Comme son nom indique (Full potentiel) cette méthode elle assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin *Tin* défini (*MT*) par la dérivation de $\dot{U}_l(r), Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie [43]:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-23})$$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(\vec{r}) - E_l \right\} rU_l^*(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (\text{II-24})$$

Dans le cas relatif, les fonctions U_L et \dot{U}_L continuité garantie à la surface d'une sphère (M, T) (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 intrusives. 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: $U_l(E, (E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2)r) = U_l$ (II-25)

Où: $0((E - E_l)^2)$: représente l'erreur d'énergie du quadrant.

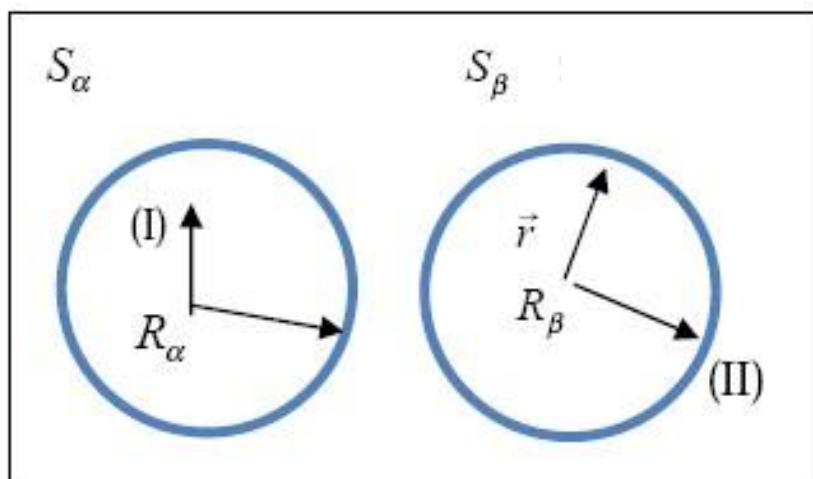


Figure II. 2: Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une Région interstitielle (région (II)) [44].

II.5. Le code Wien2k

Une application réussie de la méthode *FP-LAPW* est le programme *Wien*, un code développé par **Blaha, Schwartz et Luitz (1990)** [45]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [46, 47], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [48], les oxydes non ferromagnétiques [49] et même les molécules [50].

Wien2k [51] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT (Un script Shell programme informatique permet d'automatiser une série d'opérations).

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent se fait en trois étapes:

1-Initialisation:[52]

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin, etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

NN: Un sous-programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon et des sphères atomiques.

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

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

KGEM: Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2-Calcul auto-cohérent

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

LAPW0: génère le potentiel pour le calcul de la densité.

LAPW1: Il permet de calculer les énergies de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Il calcule les états et les densités du cœur.

MIXER : Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

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 d'émission des rayons X.

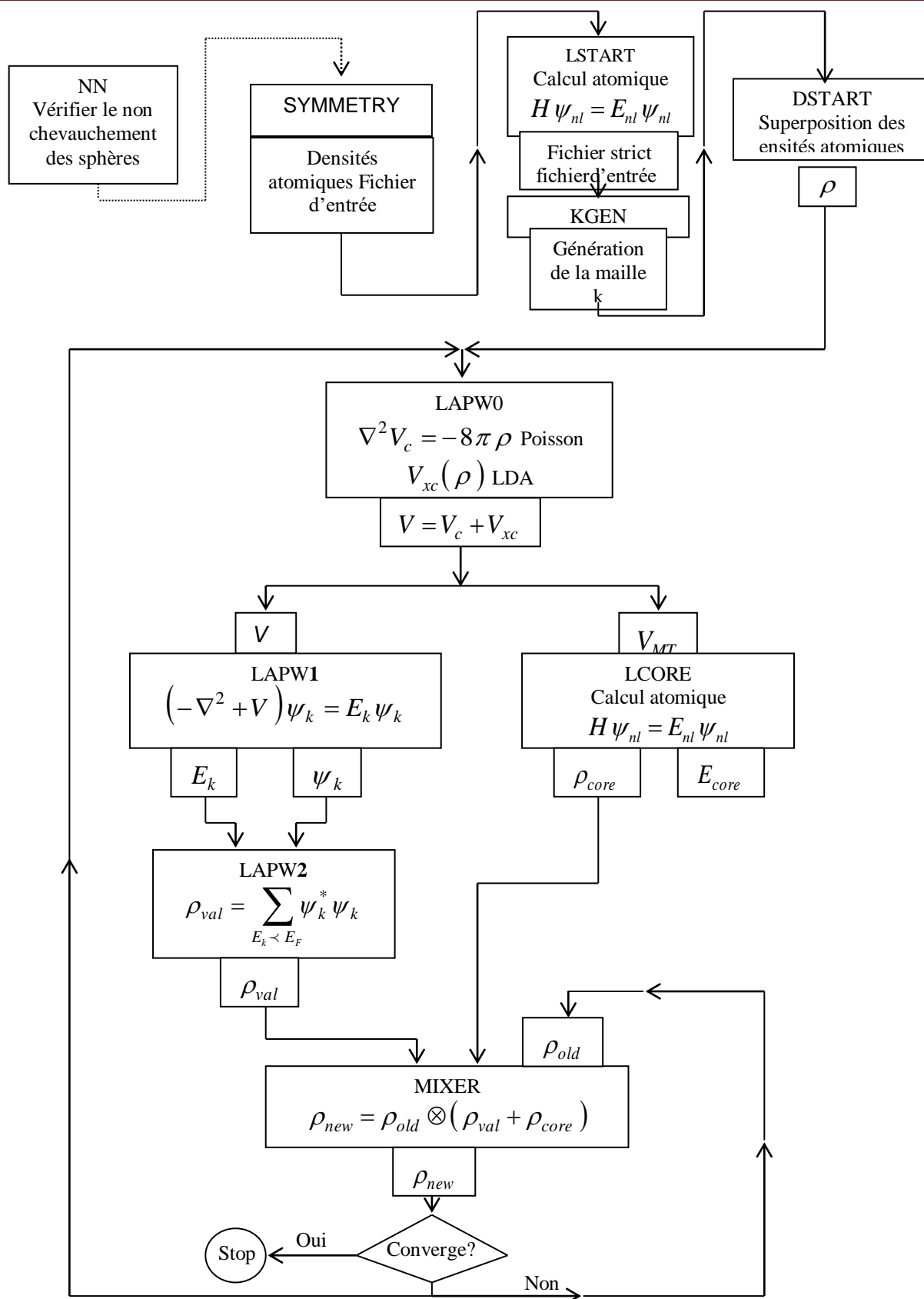


Figure II.3: code Wien2k [36].

Étude des propriétés structurales électroniques et optiques des composés binaires ΥBi et ΥN par la méthode (FP-LAPW)

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION:

Les semi-conducteurs **III-V** et particulièrement les pnictogènes de yttrium **YN** et **YBi** ont une structure cristallographique de type **NaCl**, cette dernière est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes de yttrium (Y^{39}) et d'éléments pnictogènes (N^7 , Bi^{83}) décalés de $a/2$.

L'objectif majeur de notre travail est étudié quelques propriétés physiques des composés binaires **YN** et **YBi** dans la phase cristalline la plus stable.

Premièrement, nous analysons et interprétons les résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité de **YX** ($X: N, Bi$) dans différentes phases, nous allons étudier les propriétés électroniques à savoir structures de bandes et densité d'états totales et partielles et dernièrement et nous intéressons aux propriétés optiques.

L'ensemble de ces études est basé sur la (**WC-GGA**) et (**mBJ**) associées à la méthode de la fonctionnelle de la densité (**DFT**).

III.2. DETAILS DE CALCUL:

Le présent travail à été réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarités **FP-LAPW** [53] implémentée dans le code **Wien2k** [54], c'est une méthode ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** [35, 34]. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé développée par **Wu-Cohen** (WC-GGA) [55] à été utilisée pour l'optimisation des paramètres structuraux.

Pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation **WC-GGA**, la récente approximation proposée par **Becke et Johnson** (**mBJ**): **modified Becke-Johnson**) [41] à été également utilisée. Cette approche à été développée dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques qui sont souvent sous-estimées par les approximations déjà connues et par conséquent le problème de la défaillance de la **DFT** pour les états excités peut être résolu. 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 Y , N et Bi ont été choisies égales à 2.11 , 1.87 et 3.14 (u.a.) respectivement.

Les configurations électroniques des éléments sont:

$$\begin{array}{ll}
 Y [Kr]4d^1 5s^2 & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2 \\
 N[He]2s^2 2p^3 & 1s^2 2s^2 2p^3 \\
 Bi[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3 & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3
 \end{array}$$

III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.3.1. Propriétés structurales

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales des Composés binaires YN et YBi par l'approximation ($WC-GGA$).

Dans cette étude nous avons effectué un calcul self-consistent («Self Consistent Field», SCF) de l'énergie totale pour les différentes valeurs du paramètre du réseau a prise au voisinage de la valeur expérimentale.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume donnée par l'équation de *Murnaghan* [56]:

$$E(V) = \frac{VB_0}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} - 1 \right] + cste \quad (III.1)$$

Où: B_0 et V_0 étant le module de compressibilité et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire, La constante du réseau a correspondante à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe d'énergie totale.

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par l'équation:

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

Étude des propriétés structurales électroniques et optiques des composés binaires YBi et YN par la méthode (FP-LAPW)

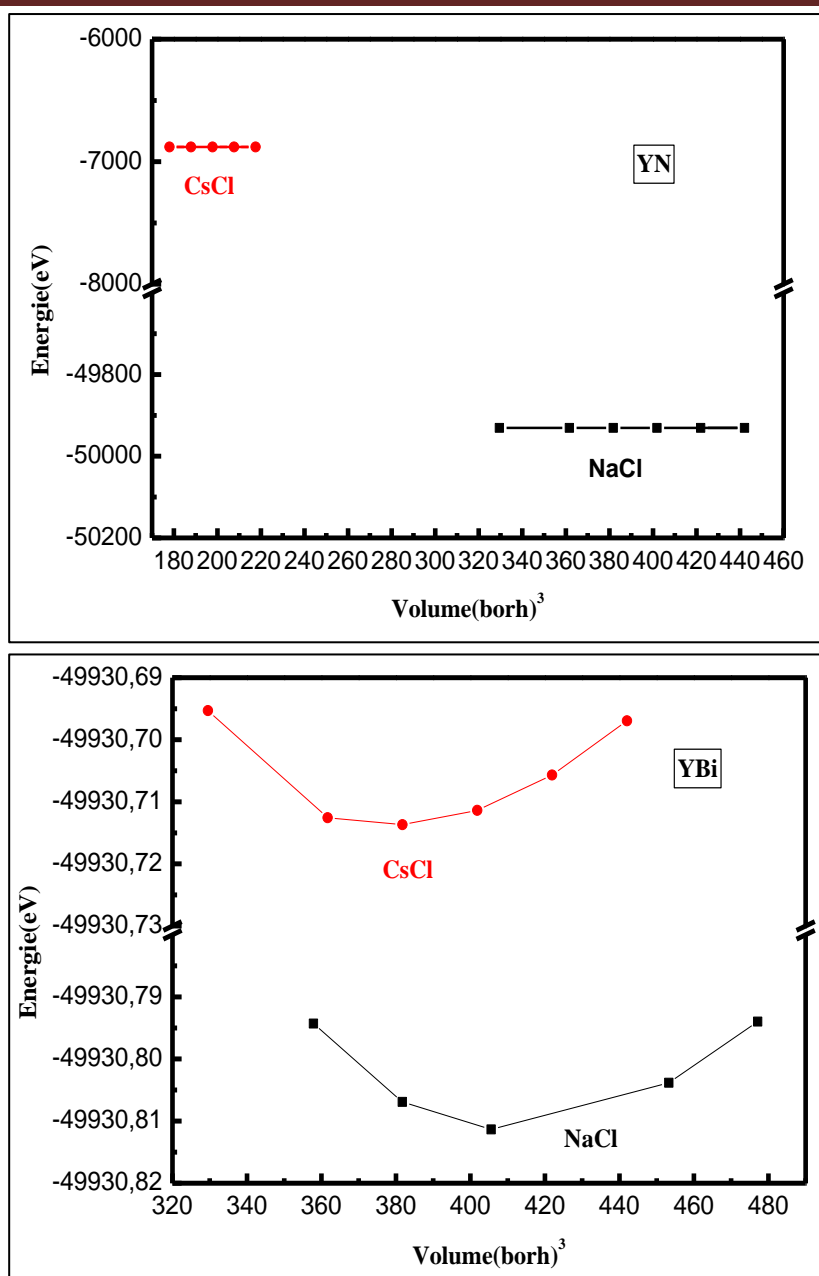


Figure III.1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires YN et YBi en utilisant l'approximation (WC-GGA).

Cette étape nous permet de prédire la phase la plus stable du matériau. Pour cela, nous avons présenté dans la **figure (III.1)** la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés YN et YBi Calculée par (WC-GGA) dans les deux structures NaCl et CsCl On note que la phase stable pour chaque composé est celle ayant l'énergie totale la plus faible. D'après la **figure (III.1)** on remarque que la structure NaCl ayant la plus faible énergie à la pression zéro est la plus stable phase pour les deux composés YN et YBi.

Les résultats numériques obtenus, pour les grandeurs structurales, telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont illustrés dans le **tableau (III-1)** et comparés à d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Composé		Paramètre du réseau $a(\text{Å})$			Module de compressibilité B (GPa)		
		Nos calculs (WC-GGA)	Exp	Autres calculs (WC-GGA)	Nos calculs (WC-GGA)	Exp	Autres calculs (WC-GGA)
YN	NaCl	4.867	4.894 ^a	4.920 ^c -4.877 ^d	173.247	/	157.00 ^e -159.60 ^h
	CsCl	2.965	/	3.010 ^e -2.898 ^f	157.881	/	136.00 ^e -151.00 ^f
YBi	NaCl	6.244	6.564 ^b	6.353 ^a	60.098	55.0 ^g	50.475 ^a
	CsCl	3.828	/	3.905 ^a	64.266	/	50.683 ^a

^aRéf [14], ^bRéf [13], ^cRéf [57], ^dRéf [58], ^eRéf [59], ^fRéf [60], ^gRéf [61], ^hRéf [62]

Tableau III.1: Paramètre du réseau a en (Å) et le module de compressibilité B_0 en (GPa) calculés dans les structures NaCl et CsCl pour les composés binaires YN et YBi comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

Pour les paramètres de réseaux calculés dans la phase la plus stable (NaCl) nous avons remarqué une sous-estimation de l'ordre de **0.55%** et **4.87%** pour les composés binaires YN et YBi respectivement.

Par contre nous avons constaté que le module de compressibilité de composé binaire YBi est surestimé de **9.26%** par rapport à les valeurs expérimentales.

Pour le binaire YN, jusqu'à maintenant nous n'arrivons pas à trouver des valeurs expérimentales, on va juste comparer nos résultats avec les valeurs théoriques disponibles. On observe qu'il y a une grande différence entre les résultats, de ce fait une surestimation de l'ordre de **10.34%** et **8.55%** pour les calculs de Réf [59] et [62] respectivement.

A partir de ce tableau nous observons que nos résultats de l'étude des paramètres de réseau a et le module de compressibilité B réalisé par l'approximation (WC-GGA) à donné des améliorations remarquables sur les propriétés de ces composées binaires, concordent bien avec les valeurs théoriques disponible dans la littérature, et aussi sont proche des résultats expérimentaux.

III.3.2. Propriétés électroniques

III.3.2.a. Structure de bande

Cette partie centrée sur l'étude des propriétés électroniques de nos composés binaires est organisée en deux étapes. Dans un premier temps nous calculons la structure de bande. Puis, nous étudions la densité d'état électronique *DOS*, en utilisant la méthode (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité, au sein du (WC-GGA) et *l'mBJ*.

Cette étude d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau.

Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin correspondant aux mailles cubiques dans la structure la plus stable *NaCl* [1] pour les deux composés binaires *YN* et *YBi*.

Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau d'équilibres optimisés dans notre précédente section.

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.

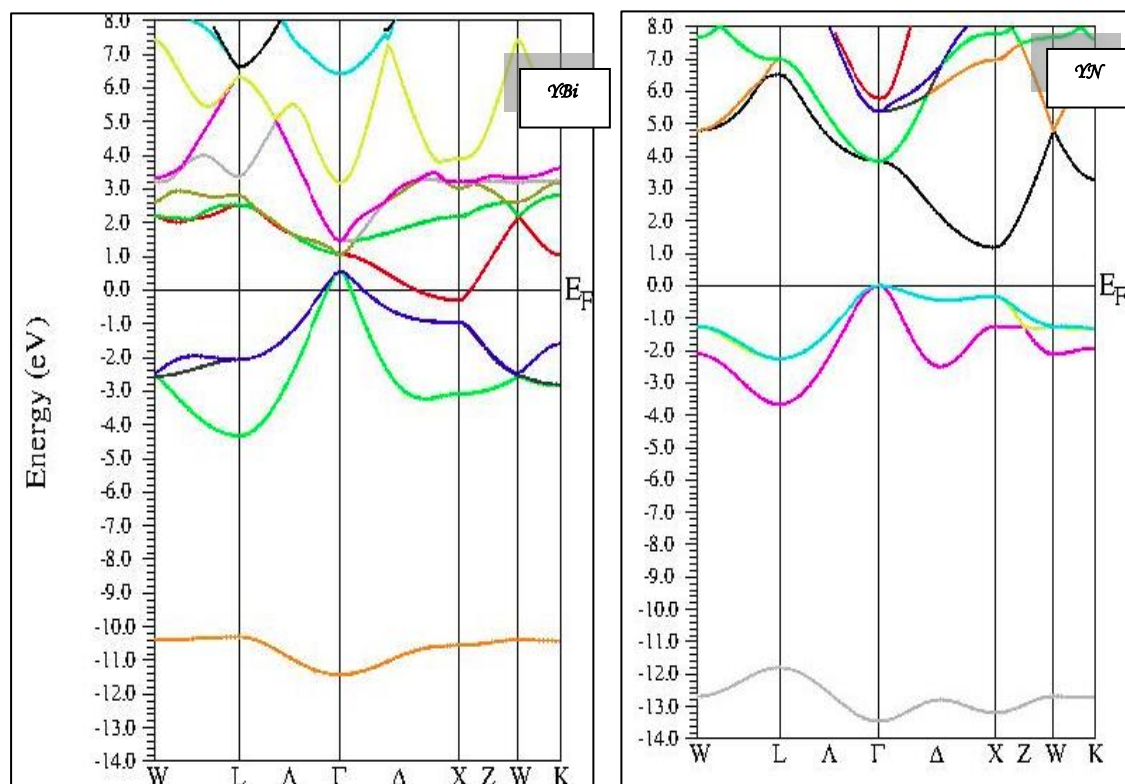


Figure III.2. Structure de bande des composés *YN* et *YBi* en utilisant l'approximation *mBJ*.

D'après la structure de bande de composé binaire YN , nous pouvons observer que 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 . Donc le composé binaire YN est un semi-conducteur à gap indirect suivant la direction ($\Gamma \rightarrow X$). Par contre le composé binaire YBi est un métal.

Les valeurs obtenus sont regroupées dans le *tableau (III-2)*. Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, ce tableau contient également d'autres résultats obtenus par les mêmes méthodes théoriques. Il est à noter que les résultats expérimentaux indisponibles dans la littérature.

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal et conducteur.

Composé	Eg (eV)				
	Nos calculs		Expérience	Autres calculs	
	(WC-GGA)	mBJ		(WC-GGA)	Mbj
YN	0.102	1.181	/	0.279 ^a	1.227 ^a
YBi	-1.325	-0.861	/	-1.256 ^a	-1.252 ^a

^aRéf [2]

Tableau III.2. Gaps énergétiques de YN et YBi calculés par les approximations WC-GGA et mBJ comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

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

Les résultats obtenus de gaps énergétiques de nos composés binaires calculées par les deux approximations ($WC-GGA$) et mBJ concordent bien avec les autres calculs.

Par l'approximation de la ($WC-GGA$), nous avons trouvé un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$) de $0.102 eV$ pour le YN , ce gap a été amélioré à $1.181 eV$ avec l'approximation mBJ ce qui donne à ce matériau un aspect semi conducteur. Nous constatons que valeurs sont légèrement différentes de celles déterminées d'autre calcul.

Par contre le composé binaire YBi présente un gap négatif estimé à $-1.325 eV$ et $-0.861 eV$ avec le ($WC-GGA$) et mBJ respectivement ce qui confirme l'aspect métallique de ce matériau.

A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant ce binaire n'est disponible dans la littérature.

III.3.2.b. Densité d'états

La densité d'état électronique *DOS* (*Density Of State*) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. La projection de cette densité sur les harmoniques sphériques *s*, *p*, *d* et *f* donne une densité électronique partielle et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. la densité partielle illustre les niveau des transitions électroniques possibles et montre la nature des liaisons qui existe entre les éléments constituant le matériaux [13-6-63].

La figure (III.3) illustre les densités d'états des matériaux *YN* et *YBi*, dans la structure *NaCl*; ces courbes montrent bien que les courbes sont similaires et la bande de valence est distribués en deux régions.

✚ Pour le semi-conducteur *YN*:

1- La zone énergétique -13.37 eV à -11.78 eV , est due principalement aux orbitales *s* de l'azote *s-N* et *p* d'yttrium *p-Y* avec une légère contribution de *d-Y*.

2- Dans la gamme d'énergie -3.72 eV au niveau de Fermi.

On note que le pic principal d'état *p-N* est situé autour de -1.55 eV , La contribution est essentiellement due aux orbitales hybridées de *p-Y* et *d-Y*.

3- Au dessus du niveau de Fermi (BC), qui comprise entre 1.13 eV à 12.46 eV .

La densité électronique est dominée par l'orbitale *d-Y* avec une légère contribution de *p-N* et *s-N*.

✚ Pour le composé *YBi*

La première région de la bande de valence comprise entre -11.69 eV à 11.24 eV , dominée principalement des états *s-Bi*.

La seconde région située entre -4.41 eV à 0 eV est principalement dues à la forte hybridation entre *p-Bi* et *d-Y*.

La bande de conduction du composé *YBi* comprise entre 0 eV à 13.94 eV proviennent principalement de *d-Y* avec une légère contribution de *p-Bi*.

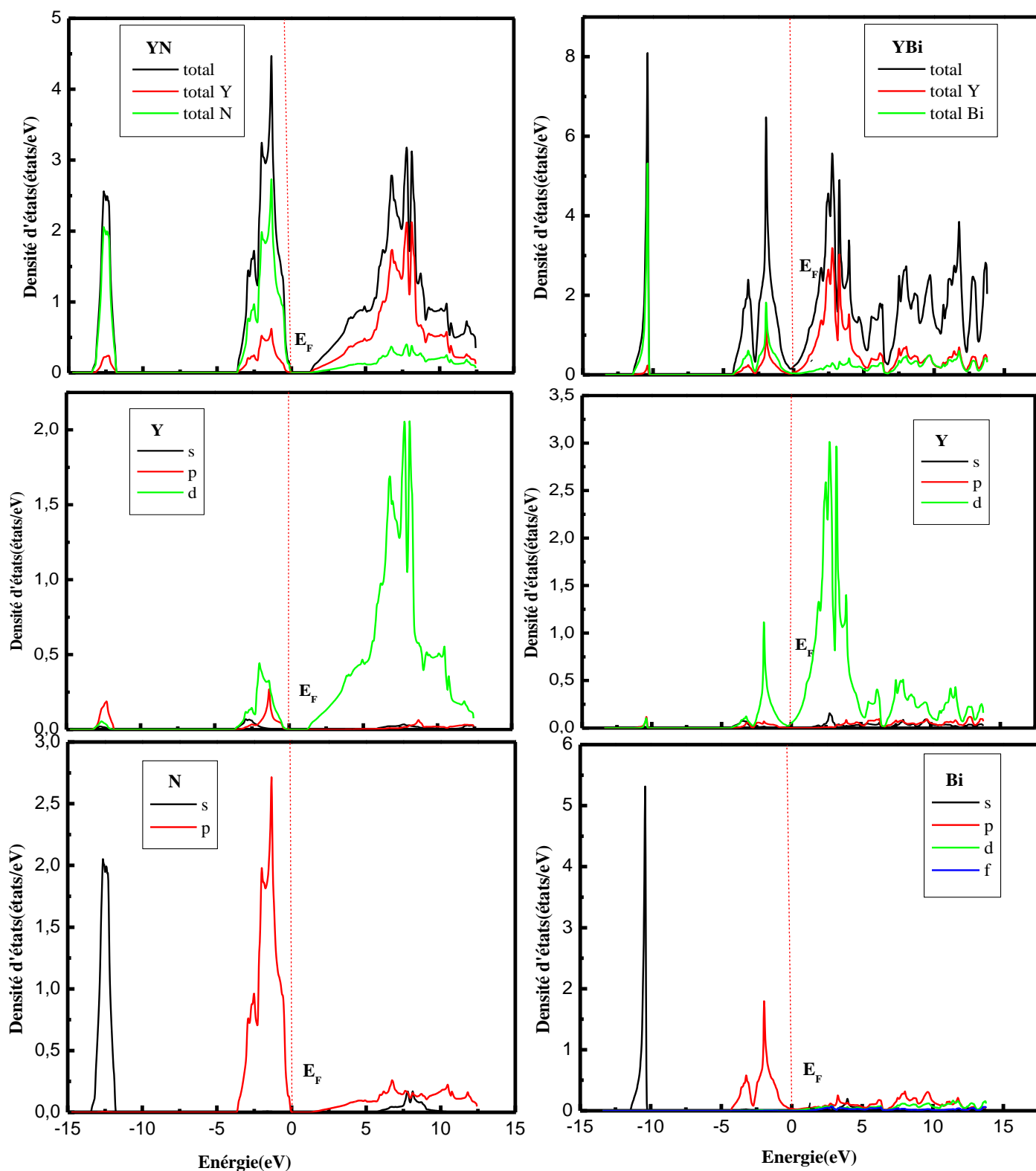


Figure III.3. Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés binaires YN et YBi en utilisant l'*mBJ*.

III-3-3. Propriétés optiques

Dans les semi-conducteurs, Les propriétés optiques 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 $\epsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques [24].

La détermination de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ permet d'obtenir d'autres grandeurs optiques telles que: l'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'énergie perdue...

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés optiques des composés binaires YN et YBi 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 $\epsilon(\omega)$ [64] est la somme de deux composantes: $\epsilon_1(\omega)$ composante ou partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ composante ou partie imaginaire telle que:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III-3})$$

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation, et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ 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** [65,66]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-4})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-5})$$

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 $\epsilon = N^2$

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

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III-6})$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III-7})$$

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 [67, 68]:

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

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

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 [24,69]:

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

$\alpha(\omega)$ 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 [24,69]:

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

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

$$n(0) = \varepsilon_1^{\frac{1}{2}}(0) \quad (\text{III-14})$$

Dans les calculs des propriétés optiques des composés binaires YN et YBi par l'mBJ, 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:

La variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est illustrée dans la *figure (III-4)* pour nos composés binaires à une radiation allant jusqu'à **45 eV**.

Nous pouvons tout d'abord noter que les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspondent aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ **0.28 eV** et **0.92 eV** pour *YN* et *YBi* respectivement.

La valeur de point critique pour le binaire *YN* correspond à la transition (gap optique indirect) (Γ_V-X_C).

Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé à **9.03 eV** et **3.28 eV** pour les composés *YN* et *YBi* respectivement.

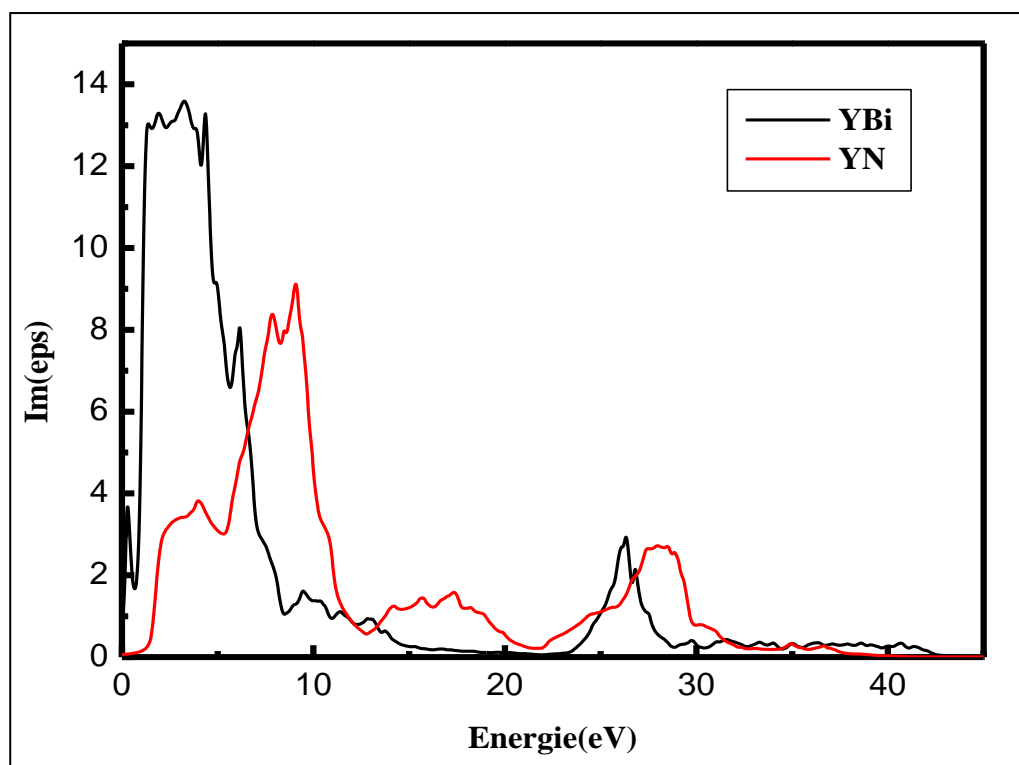


Figure III.4. Variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction d'énergie des composés binaires *YN* et *YBi*.

b. Partie réelle de la fonction diélectrique

La partie réelle de la fonction diélectrique est également obtenue et présentée sur la **figure (III.5)** Pour les deux binaires *YN* et *YBi*.

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: -9.03eV pour *YN* et 4.32eV pour *YBi*.

Il faut noter qu'à ces valeurs énergétiques la dispersion est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

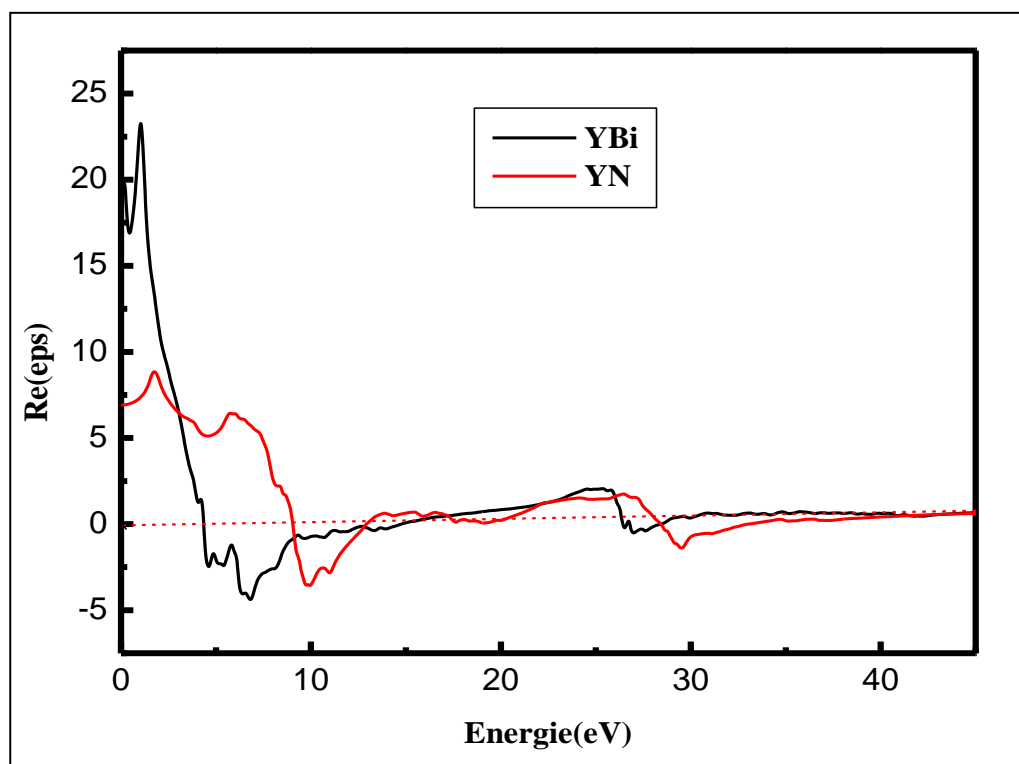


Figure III.5. Variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des composés binaires *YN* et *YBi*.

c. Indice de réfraction

Nous représentons dans la **figure (III.6)** la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie en (eV) pour les composés binaires **YN** et **YBi**.

L'évolution de ces spectres montre que les valeurs de l'indice de réfraction des composés **YN** et **YBi** atteignent une valeur maximale aux énergies **1.78 eV** et **1.03 eV**. On remarque aussi que ces spectres montrent la présence d'une résonance dans l'ultra-violet, qui correspond à des transitions inter-bandes.

Les résultats des valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ sont **9.79 (YN)** et **19.79(YBi)** et l'indice de réfraction $n(0)$ est **2.62** et **4.49** pour **YN** et **YBi** respectivement, jusqu'à présent aucun résultat expérimentaux et théoriques concernent ces binaires.

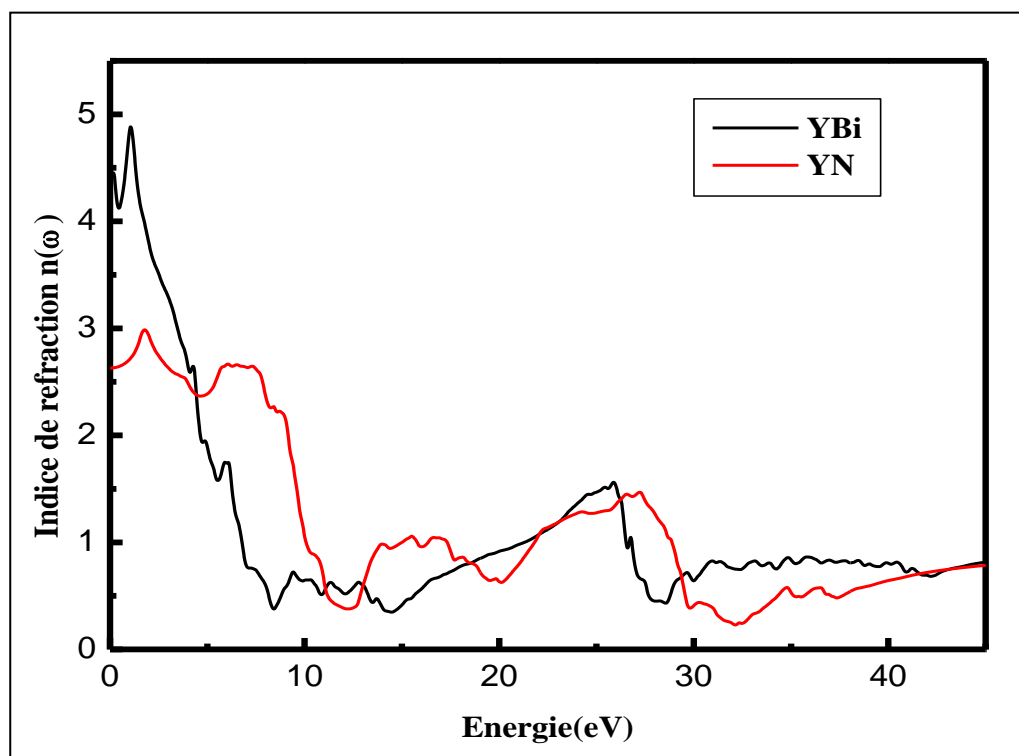


Figure III.6. Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires **YN** et **YBi**.

d. Le spectre de réflectivité

L'évolution de la réflectivité de binaire étudié est illustrée dans la figure (III.7). D'après les spectres on note que la réflectivité n'est appréciable que dans un très faible domaine de l'ultra-violet. En résultat, la valeur de la réflectivité dans la gamme d'énergie [0-45 eV] est suffisante pour une bonne exploration.

Les courbes indiquent un maximum de 59% à 11.10 eV pour YN et 63% à 8.25 eV pour YBi. On voit que les spectres ont presque la même allure, avec de petites différences. Ces résultats montrent que nos composés binaires sont à priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultra-violet.

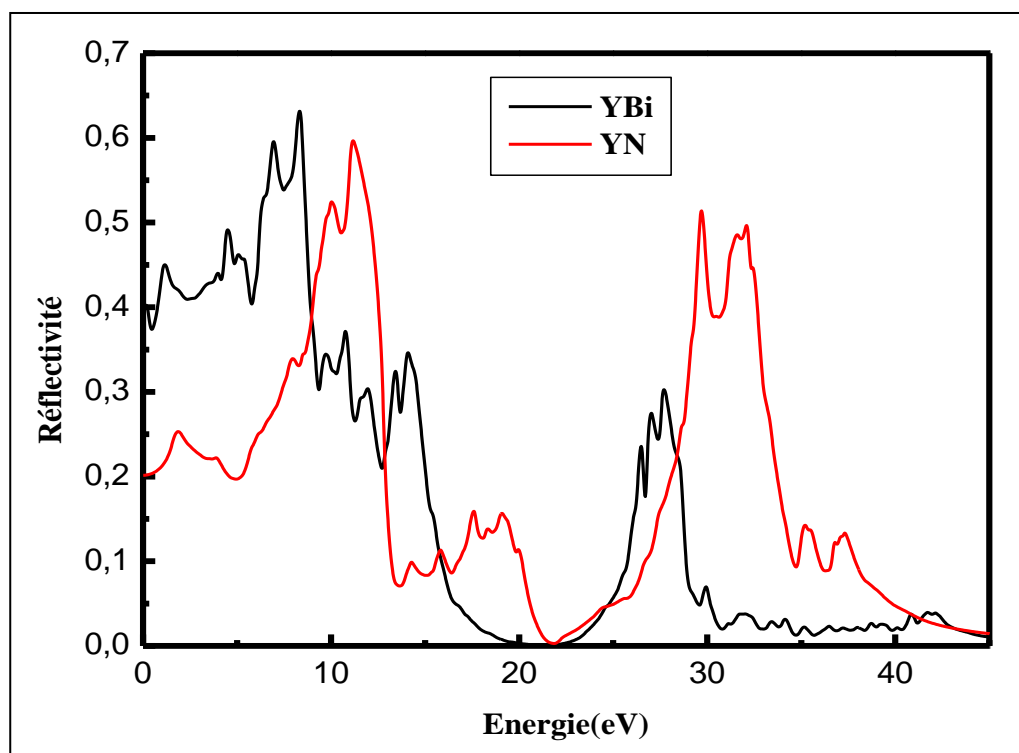


Figure III.7. Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires YN et YBi.

e. Absorption

La **figure (III.8)** représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour nos binaires dans l'intervalle $[0-45]$ eV. On remarque que les seuils d'absorption fondamentaux commencent à environ 0.92 eV et 0.28 eV pour *YN* et *YBi* respectivement.

L'évolution de ces spectres montrée que les valeurs de coefficient d'absorption des

Composés binaires atteignent une valeur maximale aux énergies 29.30 eV pour *YN* et 26.38 eV pour *YBi*.

On remarque aussi dans ces spectres, la présence des pics secondaires à propos du pic principal, ces pics sont associés aux d'autres transitions électroniques.

Par exemple, parmi les pics secondaires dans le cas du composé *YN*, il ya quatre pics positionnés autour des valeurs 9.61 eV, 14.44 eV, 36.66 eV et 34.93 eV et pour le cas du composés *YBi*, il ya deux pics autour des valeurs 29.76 eV et 40.81 eV.

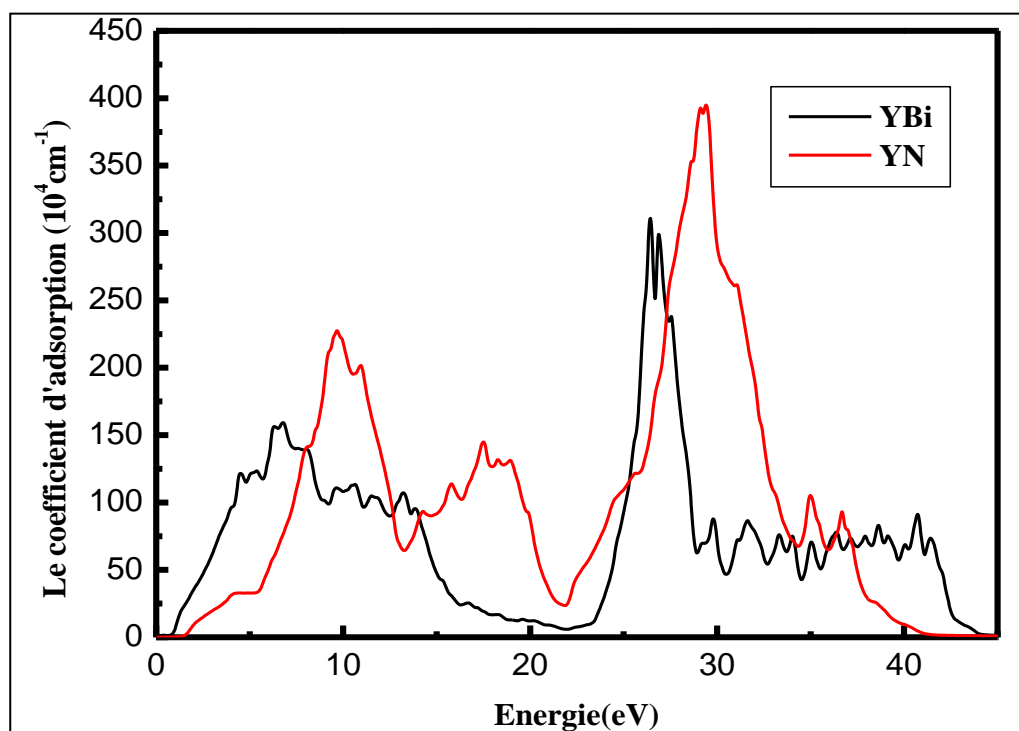


Figure III.8. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des composés binaires *YN* et *YBi*.

f. Spectre de la perte d'énergie des électrons

D'après la *figure (III.9)*, on remarque que le spectre de la perte d'énergie des électrons des composés binaires *YN* et *YBi* en fonction de l'énergie dans l'intervalle d'énergie [0-45eV].

Les courbes indiquent un maximum de 33.32 eV pour *YN* et 14.79 eV pour *YBi*.

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.

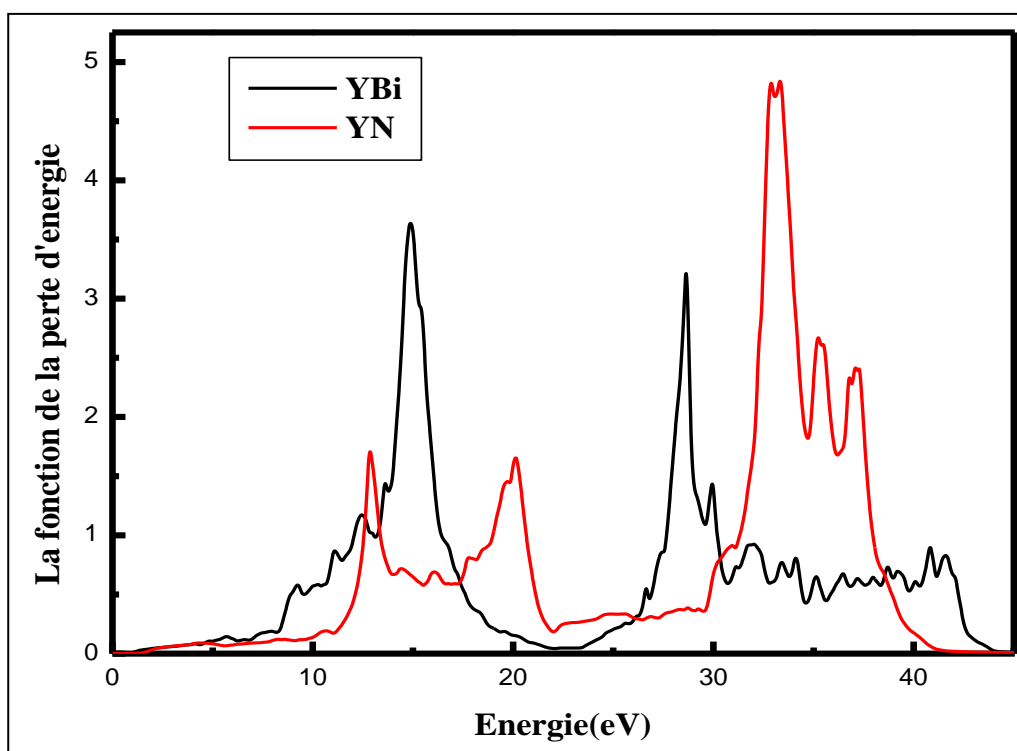


Figure III.9. Variation de la fonction de la perte d'énergie des composés binaires *YN* et *YBi*.

Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] Belgoumri Ghania, Thèse de Doctorat, «Etude théorique des propriétés électroniques et optiques des alliages semi conducteurs binaires et/ou ternaires», Université Hadj Lakhdar-Batna 1, (2019).
- [2] T. Geppert, J. Wagner, K. Kohler, P. Ganser, M. Maier, Applied Physics Letters 80, 2081, (2002)
- [3] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, and H. Liu, Solid State Commun. 149, 996,(2009).
- [4] J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, Sarah R. Kurtz, R.C. Reedy, A.B. Swartz lender, B.M. Keyes, A.G. Norman, Appl. Phys. Lett. 76, 1443, (2000).
- [5] F. Saidi, R. Hamila, H. Maaref, Ph Rodriguez, L. Auvray, Y. Monteil, J. Cryst. Growth 491, 45 (2010).
- [6] Brahmia née Azzi Saliha, Thèse de Doctorat, «Etude de premier principe de la structure électronique des composés Yttrium-V (YN, YP, YAs, YSb et YBi)», Université Mohamed Boudiaf-d'Oran (USTO-MB), (2014).
- [7] Baghdadli Nawel née Kotri, Mémoire de Magister, «Etude des propriétés opto électronique des semi-conducteurs III-V a base de gallium», Université Abou-Baker Belkaid-Tlemcen, (2009/2010).
- [8] Louazani Ahmed, Thèse, «Etudes des propriétés structurales, élastiques et électroniques, des semi-conducteur III-V GaAs, InP», Université Moulay Tahar-Saida, (2015).
- [9] Physique des solides et des semi-conducteurs et dispositifs, prof olivier bonnaud, Université de Rennes 1, (2003).
- [10] Khoualdia Sabah, Mémoire de Master, «Etude des Propriétés Structurales et Électroniques des semi-Conducteurs Binaires CaX (X=S, Se, Te)», Université Larbi Tebessi, (2016).
- [11] P. Kireev, «La Physique des semi-conducteurs», édition Mir-Moscou, (1975).
- [12] M. Beaicha, Mémoire de Magister, «Etude des matériaux semi-conducteurs III-V application à la conversion photovoltaïque», Université de Colonel Hadj Lakhdar-Batna, (2007).
- [13] Belhaj Mohamed El Amine, Thèse de Doctorat, «Effet du dopage du lanthane sur les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques du composés YBi», Université Djillali liabes-Sidi Bel Abbes, (2018).
- [14] G.Soto, M.G, Moreno-Armenta, A.Reyes-Serrato, Compute. Mater. Sci.42. 8(2008).
- [15] Henry Mathieu, physique des semi conducteurs et des composants électroniques, Dunode, ISBN 2 10 005654 9, paris, (2001).
- [16] J. Pierre Colinge, F.Van de Wiele, physique des dispositifs semi-conducteurs, De Boeck wesmael, département De Boeck Université Paris, Bruxelles (1996).
- [17] W.T. Anderson, Semiconductor Device failure Mechanisms, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany, (2003).
- [18] Zimmermann. J, Thèse de Doctorat, «Etude par la méthode monté carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaire et non stationnaire. application à la simulation de composants submicroniques», Université de l'île, (1980).
- [19] Slater, J. C. Rev. 35, 210, (1930).
- [20] V. Fock, Z. phys. 61, 126; 62, 795 (12927), (1930).
- [21] C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, dunode, (1972).
- [22] P. Blaha, k. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k, an Augmented Plane Wave+ Local Orbital's Program for calculating Cristal Properties (Karlheinz Schwarz Tech, Universitat Wien, Astoria), ISBN 3-950131-1-2, (2001).

- [23] Abderrahmane Nass, Mémoire de Magister, «Etude des propriétés physique des heuslers de type Co_2FeX ($X=Al$ et Ga) par la méthode du premier principe», Université Mohamed Boudiaf-Oran, (2014).
- [24] Touma Selma, Thèse de Doctorat, «Etude de 1^{er} principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires », Université Badji Mokhtar-Annaba, (2015).
- [25] S. H. Wei, H. Krakauer, et M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792, (1985).
- [26] Bekhada Kheira, Mémoire de Magister. «Contribution à l'étude des chalcopyrites $CuAlX_2$ ($X= S, Se$) par la méthode FP-LAP», Université Mohamed Boudiaf Oran, (2014).
- [27] Bouchareb Fatima Zohra, Mémoire de Magister, «Etude ab-initio des propriétés électronique de $ZnO/MgO/CdO$: effets de polarisation», Université Mohamed Boudiaf-Oran, (2014).
- [28] D, Michael James steuart. Molecular orbital theory of organic chemistry, (1969).
- [29] P. A. M. Dirac, «Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom», Proc.Cambridge Phil. Roy.Soc. 26, 376-385, (1930).
- [30] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1928).
- [31] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Z. Phys, **48**, 73.-79 (1928).
- [32] Salim Bouras, Thèse de Doctorat, «Etude des propriétés physiques des composites semi-conducteurs A_2H_6 ($A=k, Rb, Cs$), $NaXIrH_6$ ($X= Ca, Sr, Ba$) et $Be_xMg_{1-x}S_yTe_zSe_{1-y-z}$ Pt par ab initio», Université Ferhat Abbas-Setif 1, (2015).
- [33] Nathalie. Vulliermet, Thèse de Doctorat, «Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité», Université de Genève, (2000).
- [34] P. Hohenberg et W. Kohn. Phys. Rev., Vol 136, No 3B, (1964).
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effect Phys», Rev.140, A1133, (1965).
- [36] Samira. Chelli, 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, (2015).
- [37] Essaadi Bouazza, Thèse de Doctorat, «sous-algèbres lie standard d'algèbres de kac-moody affines», Université de Setif, (2003).
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 18, (1996).
- [39] R. G. Parr et W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University press, (1989).
- [40] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, (2004).
- [41] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116, (2006)
- [42] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev.140.1133-1138, (1964).
- [43] D. Singh, Planes Waves, Pseudo potential sand the LAPW, Method, Kluwer Academic, (1994).
- [44] S. Benotmane, Mémoire de Master, «Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de $SrTiO_3$ », Université Tahar Moulay-Saida, (2013).

- [45] P. Blaha, K. Schwarz, et J. Luitz, WIEN97. Université technique, Vienna, (1997).
- [46] P. Dufek, P. Blaha et K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545, (1995).
- [47] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, et P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051, (1990).
- [48] B. Winkler, P. Blaha et K. Schwarz, Minéralogiste 81, 545, (1996).
- [49] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, et M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387, (1995).
- [50] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, et M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038, (1998).
- [51] P. Blaha et K. Schwarz, Hyperf. Interagir. 52, 153, (1989).
- [52] Heddard Hamida, Thèse de Doctorat, «Etude des propriétés structurales, électronique et magnétiques des super-réseaux à base des Soutenue par composés XN et YN (X=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe) et (Y= Al, Ga, In)», Université Mohamed Boudiaf-Oran, (2014).
- [53] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [54] Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2K: Programme à ondes planes en plus des orbitales locales pour le calcul des propriétés des cristaux, Université de technologie de Vienne, Austria, (2008).
- [55] F. Tran et P. Blaha, PhysRev.Lett 102, 226401, (2009).
- [56] P.T. Jochym, K. Parlinski, Phys. Rev. B 65, 24106, (2001).
- [57] B. Amrani, F. El Haj Hassan Computational Materials Science, (2006).
- [58] P. Villars, L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).
- [59] L. Moncera, J.A. Rodriguez, N. Takeuchi, Phys. Condens. Mat. B15, 2625, (2003).
- [60] A. Bouhemadou, Computational Materials Science 43, 1112-1116, (2008).
- [61] A. Hasegawa, J. Phys. Soc. Japan 54, 677, (1985).
- [62] Aimin Hao, Xiaocui Yang, Xiaoyu Wang, Ruomeng Yu, Xin Liu, Wei Xin, Riping Liu Computational Materials Science 48, 59-64, (2010).
- [63] Abbassa Hamza, Thèse de Doctorat, «Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler», Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, (2015).
- [64] 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).
- [65] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [66] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semi-conducteurs, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, 233, (1999).
- [67] F. Koostra, P.L. de Boeij, J.G. Snijders, Phys. Rev. B 62, 7071, (2000).
- [68] W.Y. Ching, F. Gan et M.Z. Huang, Phys. Rev. B 52, 1596, (1995).
- [69] Tayeb Lantri, Mémoire de Magister «Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type pérovskite $AMnO_3$ (A=Ca, Sr et Ba); étude de premier principe», Université Abed Alhamid Iben Badis-Mostaganem, (2014).

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires *YN* et *YBi*, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (*FP-LAPW*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), implémenté dans le code *Wien2K*; Nos résultats sont présentés comme suit:

L'étude des propriétés structurales permet de prédire la phase la plus stable des matériaux. Nous avons présenté la variation de l'énergie total en fonction du volume pour les composés *YN* et *YBi* calculé par l'approximation (*WC-GGA*) dans les deux structures *CsCl* et *NaCl*. Nous avons trouvé que la structure la plus stable pour nos composés et la structure *NaCl*.

Dans l'étape qui suit, nous avons calculé les grandeurs à l'équilibre pour nos composés binaires, à savoir le paramètre du réseau *a* et le module de compressibilité *B* dans les deux phases étudiées. Ces grandeurs concordent bien avec les valeurs théoriques disponible dans la littérature, et aussi sont proche des résultats expérimentaux.

Ensuite, nous étudions les propriétés électroniques dans la phase la plus stable et notons que: Les résultats obtenues de gaps énergétiques de nos composés binaires calculées par les deux approximations (*WC-GGA*) et *mBJ* concordent bien avec les autres calculs. Le composé binaire *YN* est un semi-conducteurs à gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$), par contre le binaire *YBi* présente un gap négatif ce qui confirme l'aspect métallique de ce matériau. Nous étudions les densités d'états totales et partielles (*DOS*) de chaque composé binaire.

Enfin, Les propriétés optiques telles la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ ainsi que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la réflectivité et l'énergie perdue ont été également calculées. Cette étude montre que les composés binaires *YN* et *YBi* sont à priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultra-violet.