

N° d'ordreUAMOB/F.SSA

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
X•@V•EX •K||E □•K:IA :||K•X - X•ΦEO:t -
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de physique



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أوجاج
- البويرة -
كلية العلوم والعلوم التطبيقية
قسم الفيزياء

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

Département de Physique

Option : Physique des Matériaux

Mémoire de fin d'étude

Préparé par : **Ali Mehad Hanane**

Intitulé :

Investigation des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires semi-conducteurs $Al_xGa_{1-x}Sb$: Simulation basée sur la DFT

Devant le jury composé de :

Encadreur	Mm Hamioud. L	Grade	MCB	UAMOB
Examineur	Mr Chibani. M	Grade	MAA	UAMOB
Examineur	Mr Benamara. S	Grade	MCB	UAMOB

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Avant tout nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la force et le courage d'entamer et de terminer ce mémoire.

J'exprime mes vifs remerciements à ma promotrice *Mm Hamioud. L.*, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées - UAMOB, pour m'avoir encadrée et m'avoir dirigée. J'exprime mes sincères gratitude pour les efforts qu'elle a faits pour réaliser ce travail. Merci aussi pour sa présence, sa gentillesse, ses conseils avisés et sa patience.

Je remercie les membres de jury qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier aussi tous ceux et toutes celles pour l'aide et le soutien que m'ont apporté lors de ma formation scientifique.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma mère, mon père, mes frères, mes sœurs et toute ma famille. A mes collègues
et mes amis qui m'ont aidée et soutenu au long de mes études.

A Tous mes amis de l'université de *Bouira* sans mentionner les noms, tous ceux
qui aiment *Hanane*.

A ma grande famille *Ali Mehad*.

Table des matières

	N° de Page
Liste des tableaux.....	i
Liste des figures.....	ii
Résumé.....	iv
Abstract.....	v
Introduction générale	01
Références	03
Chapitre I Présentation des matériaux étudiés	
1. Introduction	07
2. les semi-conducteurs III-V	07
3. Propriétés physiques	08
3. 1. Configuration électronique	08
3. 2. Propriétés structurales l'antimoniure d'aluminium (<i>AlSb</i>) et de l'antimoniure	09
3. 3. Première zone de Brillouin	10
3. 4. Points de haute symétrie	10
3. 5. Lignes de haute symétrie	11
3. 6. Bandes interdite des semi-conducteurs III-V et leurs propriétés optiques	12
Références	14
Chapitre II Outils théoriques	
1. Introduction	15
2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin	15
3. Approximations fondamentales	16
3. 1. L'approximation adiabatique de Born - Oppenheimer	16
3. 2. Les approximations Hartree et Hartree - Fock	17
3. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
3. 3. 1. Théorèmes de Hohenberg - Kohn	19
3. 3. 2. Equations de Kohn et Sham	20
3. 3. 3. La fonctionnelle d'échange - corrélation	22
3. 3. 4. Résolution des équations de Kohn - Sham	25
4. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	28
4. 1. Introduction	28
4. 2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	28
4. 2. 1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
4. 2. 2 Principe de la méthode LAPW	31
4. 3. Le rôle d'énergie de linéarisation E_1	32
4. 5. Concept de la méthode FP-LAPW	33
5. Code de calculs Wien2k	34
Références	36

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Introduction	39
2. Détails du calcul	39
3. Résultats et discussions	40
3. 1. Propriétés structurales	40
3. 2. Propriétés électroniques	45
3. 3. Propriétés optiques	52
3. 3. 1. Introduction	52
3. 3. 2. Rappel théorique	52
3. 3. 3. Présentation des résultats et leurs discussions	53
Références	63
Conclusion générale	66

Liste des tableaux

<i>N° du tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>N° de page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I-1	Présentations des éléments étudiés dans une partie du tableau périodique.	08
Tableau I-2	Configuration électronique des éléments constituant les matériaux <i>III-V</i> .	10
Tableau I-3	Paramètres de maille expérimentaux des composés étudiés.	10
<i>Chapitre III</i>		
Tableau III-1	Paramètre cristallin (a_0) et module de compressibilité (B_0) de l'alliage cubique $Al_xGa_{1-x}Sb$ et de leurs composés binaires $AlSb$ et $GaSb$ calculées par l'approximation <i>WC-GGA</i> comparés à d'autres travaux théoriques.	43
Tableau III-2	L'énergie des gaps directs et indirects de l'alliage cubique $Al_xGa_{1-x}Sb$ et de leurs composés binaires $AlSb$ et $GaSb$	47
Tableau III-3	L'indice de réfraction des alliages $Al_xGa_{1-x}Sb$ pour différentes concentrations. (n_1 , n_2 , n_3 et n_4 sont désignés, l'indice de réfraction obtenu par la méthode <i>FP-LAPW</i> et par les modèles <i>Moss</i> , <i>Ravindra</i> , <i>Hervé</i> et <i>Vandamme</i> respectivement).	61

Liste des figures

<i>N° de la figure</i>	<i>Titre</i>	<i>N° de page</i>
Chapitre I		
Figure I-1	(a) Structure cristalline <i>Zinc-blende</i> et (b) position atomiques dans la maille cubique <i>Zinc-blende</i> en projection sur une face	09
Figure I-2	Première zone de Brillouin de la structure zinc blende	11
Figure I-3	Structure de bande d'énergie : du gap indirect (A) et du gap indirect (B)	12
Figure I-4	Les transitions optiques directes et indirectes	13
Chapitre II		
Figure II-1	L'organigramme du self-consistant dans les calculs de la <i>DFT</i>	27
Figure II-2	Représentation des différentes régions du cristal	29
Figure II-3	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2k</i>	35
Chapitre III		
Figure III-1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires <i>AlSb</i> et <i>GaSb</i>	41
Figure III-2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage cubique $Al_xGa_{1-x}Sb$	43
Figure III-3	Variation de paramètre du réseau en fonction de concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$	44
Figure III-4	Variation de module de compressibilité en fonction de concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$	45
Figure III-5	Structures de bandes de composés binaires <i>GaSb</i> en utilisant les deux approximations <i>WC-GGA</i> (a) et <i>mBJ</i> (b)	48
Figure III-6	Structures de bandes de composés binaires <i>AlSb</i> en utilisant les deux approximations <i>WC-GGA</i> (a) et <i>mBJ</i> (b)	48
Figure III-7	Structures de bandes de l'alliage cubique $Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb$ en utilisant les deux approximations <i>WC-GGA</i> (a) et <i>mBJ</i> (b)	49
Figure III-8	Structures de bandes de l'alliage cubique $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$ en	49

	utilisant les deux approximations <i>WC-GGA (a)</i> et <i>mBJ (b)</i>	
Figure III-9	Structures de bandes de l'alliage cubique $Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb$ en utilisant les deux approximations <i>WC-GGA (a)</i> et <i>mBJ (b)</i>	50
Figure III-10	Variation des gaps énergétiques indirects en fonction de la concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$	51
Figure III-11	Variation des gaps énergétiques directs en fonction de la concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$	51
Figure III-12	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les matériaux $GaSb$, $AlSb$ et $Al_xGa_{1-x}Sb$	54
Figure III-13	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les matériaux $GaSb$, $AlSb$ et $Al_xGa_{1-x}Sb$	55
Figure III-14	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les matériaux $GaSb$, $AlSb$ et $Al_xGa_{1-x}Sb$	56
Figure III-15	Variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les matériaux $GaSb$, $AlSb$ et $Al_xGa_{1-x}Sb$	56
Figure III-16	La partie réelle et imaginaires de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon de composé $GaSb$ comparés par les résultats expérimentaux effectués dans la Ref [33]	58
Figure III-17	La partie réelle et imaginaires de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon de composé $AlSb$ comparés par les résultats expérimentaux effectués dans la Ref [34]	59
Figure III-18	Variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition pour les alliages $Al_xGa_{1-x}Sb$	61

Résumé

L'objectif de notre travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}Sb$ dans la structure zinc blende. Des calculs du premier principe ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

Pour les propriétés structurales, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé développé par *Wu-Cohen* (*WC-GGA*) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (*XC*). Les résultats trouvés sont en accord avec ceux de l'expérimental et de la théorie. Cependant pour les propriétés électroniques, le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de deux approximations : l'approximation (*WC-GGA*) et l'approximation (*mBJ-GGA*) proposée par *Becke* et *Johnson*.

La variation du paramètre de maille, module de compressibilité, gap énergétique, fonction diélectrique et réfractive index en fonction de la composition de l'aluminium montre une dépendance non linéaire.

L'étude de structures de bandes révèle que l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ est un semi-conducteur à bande interdite directe.

Les résultats des propriétés optiques confirment que le matériau $Al_xGa_{1-x}Sb$ est intéressant pour l'optoélectronique.

Tous les résultats que nous avons obtenus concordent avec les travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Mots clés : *Structure de bande, $Al_xGa_{1-x}Sb$, FP-LAPW, transitions optiques*

Abstract

The objective of our work is to study the structural, electronic and optical properties of $Al_xGa_{1-x}Sb$ ternary alloys in the zinc blende structure. First-principle Calculations were performed using the Augmented Linearized Plane Wave method (*FP-LAPW*) based on the Density Functional Theory (*DFT*) formalism.

For structural properties, we used the Generalized Gradient Approximation developed by *Wu-Cohen* (*WC-GGA*) for the exchange and correlation potential (*XC*) term. The results found are in agreement with those of the experimental and the theory. However, for electronic properties, the exchange and correlation potential is treated within the framework of two approximations: the approximation (*WC-GGA*) and the approximation (*mBJ-GGA*) proposed by *Becke* and *Johnson*.

The variation of the lattice parameter, compressibility modulus, energy gap, dielectric function and refractive index as a function of the composition of the aluminum shows a non-linear dependence.

The study of band structures reveals that the $Al_xGa_{1-x}Sb$ alloy is a direct band gap semiconductor.

The results of the optical properties confirm that the $Al_xGa_{1-x}Sb$ material is interesting for optoelectronics.

All the results we obtained agree with the theoretical and experimental work available in the literature.

Key-words: *Band structure, $Al_xGa_{1-x}Sb$, FP-LAPW, optical transitions*

Introduction générale

Actuellement, dans le domaine de sciences des matériaux, plusieurs axes de recherches à l'échelle internationale, sont intéressés à la recherche des composants électroniques et de nouveaux matériaux de haute performance et en particulier les matériaux semi-conducteurs qui appartiennent au groupe *III-V* dans la classification de Mendeleïev. La plupart de ces matériaux *III-V* ont une forte mobilité électronique et souvent, une bande interdite directe permettant l'émission de la lumière et par conséquent, l'obtention des dispositifs de hyperfréquence en optoélectronique, tels que les transistors *RF* de nos téléphones portables, les diodes électroluminescentes pour les afficheurs, les diodes lasers de nos lecteurs de *DVD* ...etc [1, 2].

La plupart des matériaux *III-V* utilisés en l'industrie optoélectronique, sont des alliages, ce qui implique, chacun de ces derniers contient plusieurs phases de compositions et de structures différentes. La combinaison de ces phases produit différentes microstructures et par conséquent, elle influence considérablement sur les propriétés et les caractéristiques technologiques des matériaux. Plusieurs travaux théoriques ont été effectués afin d'interpréter certains résultats expérimentaux et de prédire de nouvelles propriétés physiques et donc des nouveaux matériaux qui peuvent être les mieux adaptés à certaines applications.

Parmi ces matériaux que la recherche scientifique prête beaucoup d'attention : l'antimoniure d'aluminium (*AlSb*) et l'antimoniure de gallium (*GaSb*). Ces deux matériaux sont adaptés aux différentes applications de dispositifs optoélectroniques, telles que les cellules solaires, les transistors, les lasers et les détecteurs infrarouges. *GaSb* et *AlSb* sont également utilisés pour la construction de structures multicouches appliquées dans les cellules solaires, les phototransistors et les photodiodes [3–7].

Le matériau *GaSb* est un semi-conducteur à bande interdite directe de $0,725\text{ eV}$ et sa constante de réseau est égale à $6,096\text{ \AA}$. Il a des propriétés physiques très intéressantes comme la haute mobilité des électrons et la vitesse de saturation élevée. Il est important pour la fabrication des différents dispositifs électroniques comme les diodes laser et les cellules photovoltaïques. Il est également utilisé pour l'émission infrarouge moyenne et pour longue longueur d'onde (MIR) [8–21].

Cependant, l'antimoniure d'aluminium (*AlSb*) a une bande interdite indirecte de $1,62\text{ eV}$, une mobilité élevée des électrons et une faible propriété thermoélectrique importante pour les matériaux thermo puissants et pour l'application dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques [22–24]. De plus, ce matériau est introduit pour construire les hétéro-

Introduction générale

structures utilisées dans les applications laser, photodiode infrarouge et cellules solaires dans la région de l'infrarouge moyen [25–27]. Plusieurs d'autres études théoriques importantes ont été rapporté pour étudier les propriétés optoélectroniques des composés $GaSb$ et $AlSb$ [28–32]. Expérimentalement, l'étude de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ a révélé beaucoup d'attention pour la réalisation des cellules solaires à hétérojonction et plusieurs dispositifs électroniques, où ils ont remarqué que l'effet de la composition x de l'aluminium (Al) dans ce matériau modifie fortement les propriétés électriques des dispositifs [33–39].

Afin de réaliser des alliages qui peuvent avoir des propriétés physiques améliorées, nous avons fait une étude prédictive et comparative en traitant les propriétés structurales électroniques et optiques de l'alliage ternaires $Al_xGa_{1-x}Sb$, en effectuant un calcul de premier principe par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées ($FP-LAPW$) [40] implémentée dans le code $WIEN2k$ [41]. En effet, on a combiné les deux composés binaires $III-V$; l'antimoniure d'aluminium ($AlSb$) et antimoniure de gallium ($GaSb$) ayant des propriétés structurales et électroniques différentes pour obtenir des nouveaux alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}Sb$ ayant des propriétés intermédiaires bien désirées.

Ce manuscrit est composé de deux parties :

La première est une revue bibliographique consacrée à la présentation des matériaux étudiés et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi un aperçu sur la méthode $FP-LAPW$.

La seconde partie présente les différents résultats obtenus et leurs interprétations.

Introduction générale

References

- [1] N. A. Abdulkareem, B. H. Elias International Journal of Scientific & Engineering Research Volume 4, Issue 1, (2013).
- [2] C. H. Ming, Electronic Properties of Compound Semiconductor, City University of Hong Kong, Department of Physics Materials Science (2008).
- [3] C. Othmani, F. Takali, A. Njeh, M.H.B. Ghazlen, Study of the influence of semiconductor material parameters on acoustic wave propagation modes in GaSb/AlSb layered structures by Legendre polynomial method, Physica B 496 (2016) 82.
- [4] E.B. Elkenany, Theoretical investigations of electronic, optical and mechanical properties for GaSb and AlSb semiconductors under the influence of temperature, Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 150 (2015) 15.
- [5] I. Shafir, D.C. Elias, N. Snapi, O. Klin, E. Weiss, N. Sicron, M. Katz, Improved performances InAs/AlSb Type-II superlattice photodiodes for eSWIR with L_{diff} of 2.4 μm and QE of 38% at 300 K, Infrared Phys. Technol. 105 (2020) 1.
- [6] D. Benyahia, Ł. Kubiszyn, K. Michalczewski, A. Kębłowski, K. Grodecki, P. Martyniuk, Molecular beam epitaxy growth of InAs/AlSb superlattices on GaAs substrates, J. Cryst. Growth 522 (2019) 125.
- [7] X. C. Cheng, X. Cartoixa, M.A. Barton, C.J. Hill, T.C. McGill, Tunnel switch diode based on AlSb/GaSb heterojunctions, J. Appl. Phys. 88 (2000) 6948.
- [8] S. Parola, A. Vauthelin, J. Tournet, J. Kret, J. El Hussein, F. Martinez, Y. Rouillard, E. Tournié, Y. Cuminal, Improved efficiency of GaSb solar cells using an $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$ window layer, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 200 (2019) 1–5.
- [9] A. Mansoori, S.J. Addamane, E.J. Renteria, D.M. Shima, M. Behzadirad, E. Vadiee, C. Honsberg, G. Balakrishnan, Reducing threading dislocation density in GaSb photovoltaic devices on GaAs by using AlSb dislocation filtering layers, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 185 (2018) 21–27.
- [10] M.R. Calvo, J.B. Rodriguez, L. Cerutti, M. Ramonda, G. Patriarche, E. Tournié, Molecular-beam epitaxy of GaSb on 6° offcut (0 0 1) Si using a GaAs nucleation layer, J. Cryst. Growth 529 (2020) 1–8.
- [11] B.W. Jia, K.H. Tan, W.K. Loke, S. Wicaksono, S.F. Yoon, Growth and characterization of an InSb infrared photoconductor on Si via an AlSb/GaSb buffer, J. Cryst. Growth 15 (2018) 97–103.
- [12] S.H. Vajargah, S.G. Tavakoli, J.S. Preston, R.N. Kleiman, G.A. Botton, Growth mechanisms of GaSb heteroepitaxial films on Si with an AlSb buffer layer, J. Appl. Phys 114 (213) 1.
- [13] W.H. Lin, K.W. Wang, Y.A. Liao, C.W. Pao, S.Y. Lin, The formation mechanisms and optical characteristics of GaSb quantum rings, J. Appl. Phys. 114 (2013) 1.
- [14] H. Toyota, S. Fujie, M. Haneta, A. Mikami, T. Endoh, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Growth and characterization of GaSb/AlSb multiple quantum well structures on Si (111) and Si substrates (001), Phys. Procedia 3 (2010) 1345.

Introduction générale

- [15] R. Hao, S. Deng, L. Shen, P. Yang, J. Tu, H. Liao, Y. Xu, Z. Niu, Molecular beam epitaxy of GaSb on GaAs substrates with AlSb/GaSb compound buffer layers, *Thin Solid Films* 519 (2010) 228.
- [16] J.H. Park, T.K. Lee, Y.K. Noh, M.D. Kim, E. Oh, Temperature and excitation power dependence of photoluminescence from high quality GaSb grown on AlSb and GaSb buffer layers, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 1.
- [17] H. Kroemer, The 6.1 Å family (InAs, GaSb, AlSb) and its heterostructures: a selective review, *Physca E* 20 (2004) 196.
- [18] I. Prevot, X. Marcadet, O. Durand, R. Bisaro, F.H. Julien, Optical and structural investigation of InAs/AlAs/GaSb heterostructures, *Opt. Mater.* 17 (2001) 193.
- [19] J. Kujala, N. Segercrantz, F. Tuomisto, J. Slotte, Native point defects in GaSb, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 1.
- [20] B. Rotelli, L. Tarricone, Photoelectric properties of GaSb Schottky diodes, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 1813.
- [21] W. Mason, J.R. Waterman, Electrical properties of extremely low doped GaSb Schottky diodes, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 1426.
- [22] A.K.M. Ashiquzzaman Shawon, I.H. Kim, S.C. Ur, Composite fabrication for improvement of thermoelectric properties in AlSb, *Mater Sci. Semicond Process* 110 (2020) 1.
- [23] R. Xiao, Y. Pei, H. Yan, B. Li, K. Yang, J. Liu, X. Liu, Phase formation process of AlSb thick films prepared by screen printing and sintering method, *Mater. Sci. Semicond Process.* 100. (2019) 56.
- [24] H. Song, P. Gu, X. Zhu, Q. Yan, D. Yang, Preparation of AlSb thin films by magnetron sputtering technology and its deliquescence mechanism, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 89 (2019) 126.
- [25] S.G. Anjum, N. Yadav, H.K. Nirmal, M. Sharma, M.J. Siddiqui, P.A. Alvi, Investigation of optical response in type-II InAs/AlSb nano-scale heterostructure: a novel dual structure, *Mater. Today: SAVE Proc.* 5 (2018) 1691.
- [26] K. Yang, B. Li, J. Zhang, W. Li, L. Wu, G. Zeng, W. Wang, C. Liu, L. Feng, Structural, optical and electrical properties of AlSb thin films deposited by pulsed laser deposition using aluminum-antimony alloying target, *Superlattice. Microst.* 102 (2017) 1.
- [27] P. Tang, B. Li, L. Feng, L. Wu, J. Zhang, W. Li, G. Zeng, W. Wang, C. Liu, Structural, electrical and optical properties of AlSb thin films deposited by pulsed laser deposition, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 22.
- [28] X.L. Lang, J.B. Xia, Electronic structure and optical properties of InAs/GaSb/AlSb/GaSb superlattice, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 1.
- [29] X. Wei, W. Wang, J. Fang, R. He, Mid-infrared optical absorption in InAs/AlSb/ GaSb based quantum well System, *Physica* 117 (2020) 1.
- [30] H. Algarni, O.A. Al-Hagan, N. Bouarissa, M.A. Khan, T.F. Alhuwaymel, Pseudopotential calculations of AlSb under pressure, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 190 (2018) 215.

Introduction générale

- [31] T. A. Nilsen, S.K. Patra, M. Breivik, B.O. Fimland, Thermal dependence of the lattice constant and the Poisson ratio of AlSb above room temperature, *J. Cryst. Growth* 336 (2011) 29.
- [32] H. Aourag, F. Sellal, H. Abid, N. Badi, A. Mahmoudi, B. Khelifa, The high-pressure behavior of AlSb, *Mater. Chem. Phys.* 33 (1993) 255.
- [33] E. Vadiée, Y. Fang, C. Zhang, A.M. Fischer, J.J. Williams, E.J. Renteria, G. Balakrishnan, C.B. Honsberg, Temperature dependence of GaSb and AlGaSb solar cells, *Curr. Appl. Phys.* 18 (2018) 752.
- [34] P.L. Salazar, J.M. Juarez, G.J. Díaz, F.D.A. Salazar, R.P. Sierra, A.G. Borquez, A.D. H. De la Luz, Characterization of Al_{0.047}Ga_{0.953}Sb layers grown on GaSb using reciprocal space maps, *Mater. Lett.* 166 (2016) 239.
- [35] A. Lemtur, D. Sharma, P. Suman, J. Patel, D.S. Yadav, N. Sharma, Performance analysis of gate all around GaAsP/AlGaSb CP-TFET, *Superlattice. Microst.* 117(2018) p364.
- [36] H. R. Eun, Y.J. Yoon, J.H. Seo, M.S. Cho, J.H. Lee, H.I. Kwon, I.M. Kang, Design optimization of vertical nanowire tunneling field-effect transistor based on AlGaSb/InGaAs heterojunction layer, *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016) 681.
- [37] T. Rieger, D. Grützmacher, M.I. Lepsa, InAs nanowires with Al_xGa_{1-x}Sb shells for band alignment engineering, *J. Cryst. Growth* 425 (2015) 80.
- [38] R. Ferrini, M. Patrini, S. Franchi, Optical functions from 0.02 to 6 eV of Al_xGa_{1-x}Sb/GaSb epitaxial layers, *J. Appl. Phys* 84 (1998) 4517–4524.
- [39] R. Ferrini, G. Guizzetti, M. Patrini, S. Franchi, Optical study of intersubband transition in GaSb/AlGaSb systems for QWIPs, *Opt. Mater.* 17 (2001) 351–354.
- [40] O. K. Anderson, *Phys. Rev B* 42 (1975) 3060.
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. K. vasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

1. 1. Introduction

Actuellement, l'industrie de semi-conducteurs a connu une progression considérable avec le développement des semi-conducteurs de type III-V. Cette famille des matériaux est très performante au plan des applications technologiques et particulièrement préférables en électronique rapide et en optoélectronique [1, 2].

Beaucoup d'alliages semi-conducteurs formés d'une combinaison de différents composés III-V ont été étudiés en utilisant la méthode de modulation de dopage ou bien la variation de composition d'alliage. Ces alliages ont actuellement attiré beaucoup d'attention à la recherche, en raison de leurs propriétés remarquables et intéressantes et de leur intérêt technologique.

Dans le but de trouver des alliages ternaires possédants des propriétés physiques améliorées, on a combiné les deux composés binaires III-V; l'antimoniure d'aluminium (*AlSb*) et antimoniure de gallium (*GaSb*) ayant des propriétés structurales et électroniques différentes, pour obtenir des nouveaux alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}Sb$ ayant des propriétés intermédiaires bien désirées [3]. Sachant que x est le coefficient stœchiométrique qui a une influence sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau $Al_xGa_{1-x}Sb$. En effet, cette influence fera l'objet d'étude en chapitre III.

I. 2. Les semi-conducteurs III-V

La définition des semi-conducteurs se base sur leur conductivité électrique, leurs concentrations intrinsèques et leurs énergies de gap E_g . Ce sont des solides cristallins dont leurs propriétés sont comprises entre les matériaux isolants et celles des métaux. Les semi conducteurs sont isolants à basses températures et deviennent conducteurs lorsque la température est élevée.

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des composés formés à partir d'un élément de la III^{ème} colonne et d'un autre élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeliev. Le tableau (I-1) regroupe un extrait de cette classification dont les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse. On peut former de nombreux composés à l'aide des éléments III-V, comme par exemple ceux que nous avons utilisé dans ce travail: l'antimoniure d'aluminium (*AlSb*) et antimoniure de gallium (*GaSb*). La combinaison de deux composés binaires III-V ou plus permet d'améliorer les propriétés d'un matériau optoélectronique, ce qui a fait l'objet et l'intérêt de cette étude.

<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>
$^{10.81}_{5}B$	$^{12.01}_{6}C$	$^{14.01}_{7}N$
$^{26.98}_{13}Al$	$^{28.09}_{13}Si$	$^{30.97}_{15}P$
$^{69.79}_{31}Ga$	$^{72.59}_{32}Ge$	$^{74.92}_{33}As$
$^{114.82}_{49}In$	$^{118.69}_{50}Sn$	$^{121.51}_{51}Sb$

Tableau (I-1) : Présentations des éléments étudiés dans une partie du tableau périodique [4].

I. 3 Propriétés physiques

Au cours de ce présent travail nous avons étudié l'antimoniure d'aluminium (*AlSb*), antimoniure de gallium (*GaSb*) et leurs alliages. Ces composés sont formés de l'aluminium et le gallium qui se trouvent dans la même colonne *III* du tableau périodique et de l'antimoine (*Sb*) de la colonne *V* (voir le tableau **I. 1**). Dans ce qui suit nous allons présenter les principales propriétés des matériaux étudiés à savoir la configuration électronique des éléments constitutifs, leurs propriétés cristallographiques et leurs structures de bandes.

I. 3. 1. Configuration électronique

La configuration électronique des éléments constituant les composés *III-V* que nous avons choisi, est présentée dans le tableau (**I. 2**). Les atomes de la colonne *III* ne possèdent que trois électrons de valence sur leurs dernières orbitales *s* et *p* (ex : *Al* de structure électronique [*Ne*] $3s^2 3p^1$). Par contre dans la colonne *V*, il existe cinq électrons sur les orbitales *s* et *p* (*Sb* : de structure électronique [*Kr*] $4d^{10} 5s^2 5p^3$). Par conséquent, les matériaux *III-V* ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. La liaison *III-V* résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente tétraédrique de type sp^3).

Elément	Colonne	Configuration électronique
L'aluminium (<i>Al</i>)	<i>III</i>	[<i>Ne</i>] $3s^2 3p^1$
Le gallium (<i>Ga</i>)	<i>III</i>	[<i>Ar</i>] $3d^{10} 4s^2 4p^1$
L'antimoine (<i>Sb</i>)	<i>V</i>	[<i>Kr</i>] $4d^{10} 5s^2 5p^3$

Tableau (I-2) : Configuration électronique des éléments constituant les matériaux *III-V*.

Chapitre I Présentation des matériaux étudiés

I. 3. 2. Propriétés structurales l'antimoniure d'aluminium (*AlSb*) et de l'antimoniure de gallium (*GaSb*)

Les semi conducteurs *III-V* peuvent se présenter sous deux phases cristallographiques : wurtzite (*WZ*) et zinc blende (*ZB*). Ces phases dépendent des conditions thermodynamiques. La majorité des matériaux *III-V* se cristallisent dans la structure "*Zinc Blende*" présentée sur la figure (I. 1). Les composés binaires *III-V*, *AlSb* et *GaSb* et leurs alliages ternaires ont été étudié dans cette structure.

La structure zinc blende, qui se ressemble à celle du diamant (*Si* et *Ge*), est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrées, l'un d'éléments de la colonne *III*, et l'autre d'éléments de la colonne *V* [5-9]. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité ($a/4, a/4, a/4$), où a étant le paramètre de maille du matériau c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire. La maille élémentaire comporte quatre atomes répartis selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$ ($B3$). Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposé. La structure cristalline de type zinc blende présente un taux de compacité maximale de l'ordre de (34%) et qui est le taux de remplissage. Le tableau (I. 3) illustre les valeurs du paramètre cristallin (a) des composés binaires étudiés.

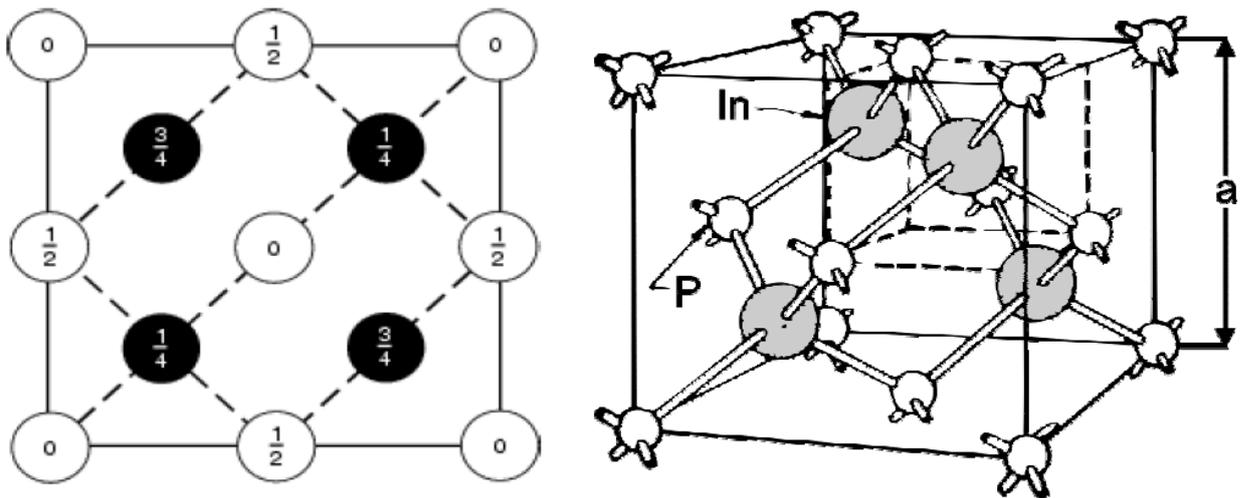


Figure I. 1: (a) Structure cristalline *Zinc-blende* et (b) position atomiques dans la maille cubique *Zinc-blende* en projection sur une face.

Composé	Paramètre de maille $a(\text{Å})$
<i>AlSb</i>	6.1355 ^[10]
<i>GaSb</i>	6.0959 ^[10]

Tableau (I-3) : Paramètres de maille expérimentaux des composés étudiés.

I. 3. 3. Première zone de Brillouin

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont en fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes des semi-conducteurs doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde \vec{k} . Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. La figure (I. 2) présente un centre de symétrie à l'origine (noté : Γ), et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [11].

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive du réseau réciproque, elle a une importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [9, 12]. Le plus petit premier volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelé *première zone de Brillouin* [13].

I. 3. 4. 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 : représente le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

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

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

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

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

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

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

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

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées : $k_z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$.

I. 3. 5. Lignes de haute symétrie

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

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

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

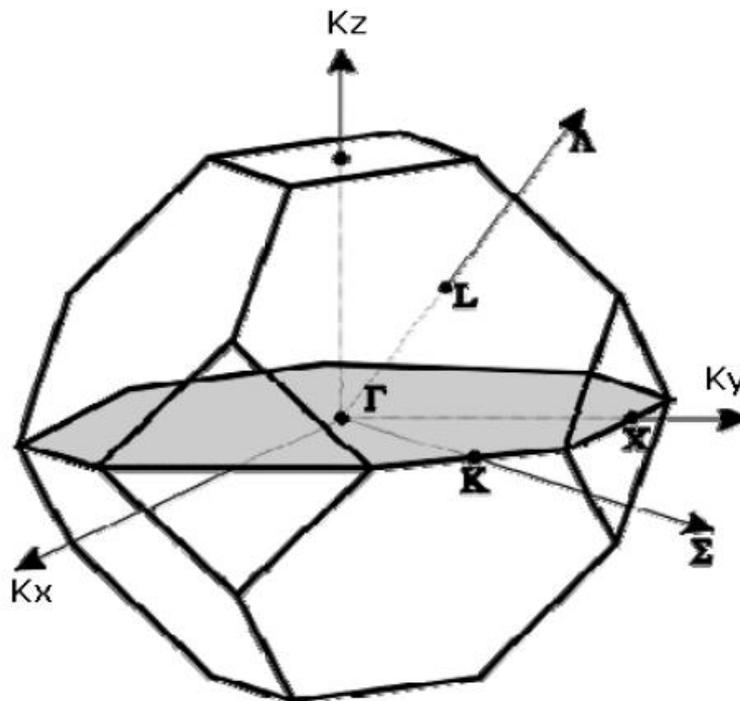


Figure I. 2 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende [6, 7, 8, 9]

I. 3. 6. Bandes interdite des semi-conducteurs III-V et leurs propriétés optiques

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde k dans les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin. Elle est composée d'une bande de valence et d'une bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute. Elles sont séparées par une bande interdite dite gap d'énergie [4]. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. La figure (I. 3) représente la structure de bande dans deux cas fondamentaux : gap directe et indirecte. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à une grande masse effective, donc ayant une faible mobilité [14].

La structure de bandes et l'énergie du gap E_g de semi-conducteur jouent un rôle crucial dans le choix des matériaux à utiliser pour la fabrication des composants optoélectroniques. Ce choix se base sur l'efficacité des transitions optiques Γ - Γ qui ont lieu au centre de la zone de Brillouin et qui sont liées aux énergies correspondant à la bande interdite Γ - Γ . Généralement, l'énergie du gap des semi-conducteurs est comprise entre 0.5 et 4 eV, elle est surtout voisine de 1 eV.

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont liées à leurs structures électroniques, dont elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde.

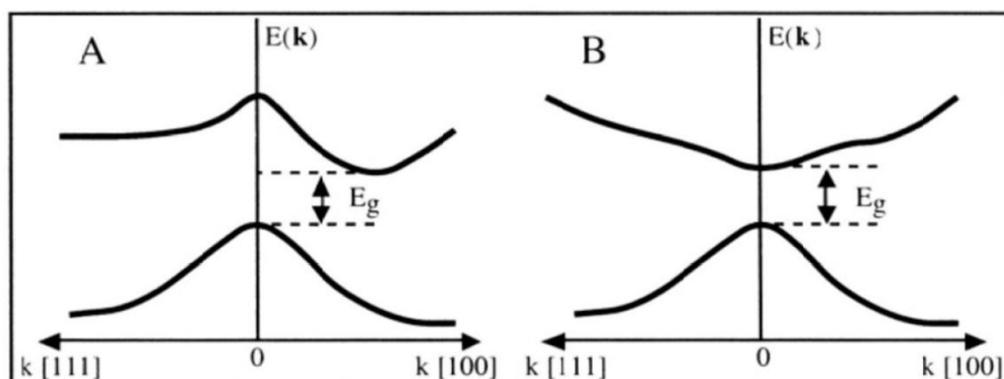


Figure I. 3 : Structure de bande d'énergie : du gap indirect (A) et du gap indirect (B)

Chapitre I Présentation des matériaux étudiés

Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons [15].

Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon. Un semi-conducteur à bande interdite comme par exemple le *GaP*, est un très mauvais émetteur de lumière et c'est pourquoi le Silicium qui a eu tant de succès en microélectronique n'est pas un bon matériau pour l'optoélectronique.

Par contre, un matériau à bande directe comme le *GaAs*, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point $k = 0$ (voir la figure (I. 4)), est un très bon émetteur de lumière.

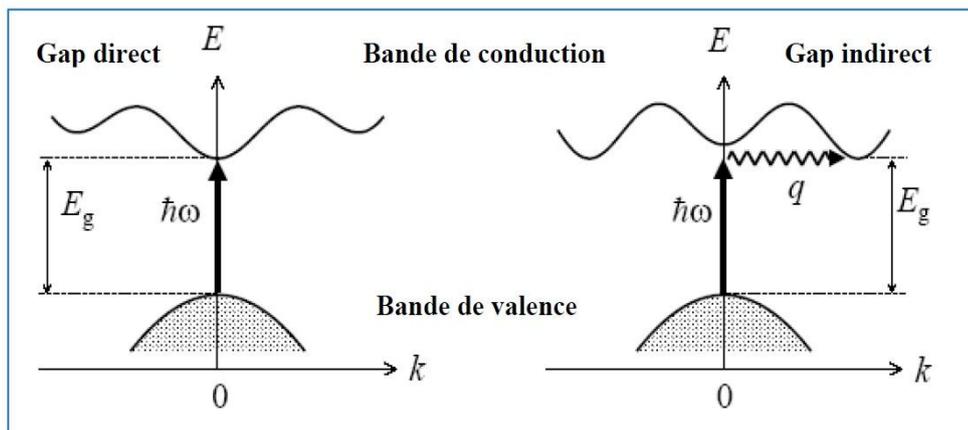


Figure I. 4 : Les transitions optiques directes et indirectes [16]

Chapitre I Présentation des matériaux étudiés

Références

- [1] R. Castagne, J. P. Duchemin, M. Gloannec, Ch. Rumelhard, Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989).
- [2] J. L. Pankove, Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971).
- [3] N. Bouarissa, R. Bachiri, Phy B. 322 (2002) 193
- [4] N. Beghdadli, These Doctorat, 2013.
- [5] S. Laval. Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).
- [6] G. Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Editions de physique, Paris (1988).
- [7] P. YU, M. Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [8] C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [9] J. S. Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. J. Appl. phys. 53(10) (1982).
- [10] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5829–5830
- [11] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [12] F. Levy. Physique et technologie des semi-conducteurs, Traité des matériaux, Vol. 18, Presses polytechniques et universitaires Romandes (1995).
- [13] J. C. Slater, Rev. 35, (1930) 210
- [14] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, Paris. (2001).
- [15] F. Chandezon et P. Reiss, Techniques de l'ingénieur RE 22-14 (2004).
- [16] Jean-Marc Frigerio, Institut des Nano Sciences de Paris. Ecole d'automne 'Modélisation' (2004).

II. 1. Introduction

La compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un système cristallin périodique consiste à étudier un système d'électrons et de noyaux interagissant qui le constitue. Cette étude s'appuie sur le formalisme de la mécanique quantique qui se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger, Malheureusement la résolution de cette équation est extrêmement difficile. Pour simplifier ce problème il y a des approximations s'impose. La première approximation utilisée est celle de **Born** et **Oppenheimer**, ensuite celle de **Hartree-Fock** arrivant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de **Kohn-Sham**. Avec l'apparition de la (DFT), plusieurs méthodes et approximations ont été développées et mises au point pour résoudre l'équation de Schrödinger; elles diffèrent par le potentiel, la densité de charge et la base sur laquelle les fonctions d'onde sont développées.

II. 2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [8].

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de *Schrödinger* décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionné à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{(\vec{r}_i, \sigma_i); i = 1, \dots, N_e\}$

$$H \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II-1})$$

Où : H : est l'Hamiltonien du système

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

E : l'énergie totale du système L'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donnée par la relation suivante :

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

$$\text{Où : } H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II-3})$$

Chapitre II Outils théoriques

i et j : indicent les électrons, A et B : indicent 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.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétiques et potentielles.

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

On remarque que la présence du terme $1/r_{ij}$ implique que les coordonnées des différents électrons et noyaux ne peuvent pas être traité séparément. Ce problème est connu sous le nom «problème à N corps», donc il n'y a pas de solution analytique.

Pour enlever ce problème, nous sommes contraints d'adopter un traitement approché basé sur certaines considérations physiques conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité. Par exemple la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons qui justifient la séparation entre le mouvement des noyaux et celui des électrons qui est traitée par l'approximation de *Born-Oppenheimer* qui permet la résolution de ce problème.

II. 3. Approximations fondamentales

II. 3. 1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de *Born et Oppenheimer* [9] permet de simplifier l'équation de *Schrödinger* en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons et par conséquent on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

Alors l'équation de *Schrödinger* électronique peut s'écrire comme suit:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-5})$$

Ou :

H_e : est l'hamiltonien électronique

ψ_e : La fonction d'onde électronique qui dépend simultanément des positions des électrons r et des positions des noyaux R

E_e : est l'énergie des électrons qui dépendent des coordonnées des noyaux R

L'équation (II-5) est la première démarche vers la résolution de l'équation de *Schrödinger* ; mais la difficulté de déterminer les termes V_{ee} correspondants aux interactions électrostatiques entre les différents électrons persiste.

Pour vaincre ce problème, plusieurs méthodes sont présentées dont les premières sont les méthodes de *Hartree* et *Hartree-Fock* qui se basent sur l'hypothèse de ramener le problème à plusieurs électrons (N corps) à celui d'un électron dans un champ moyen dû aux autres électrons.

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

Dans approximation de *Hartree* [10], la fonction d'onde totale du système électronique ψ_i est écrite sous forme d'un produit direct des fonctions d'ondes de chacun des électrons $\psi_i(r_i)$; c'est-à-dire que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ noyau créé par les autres électrons et noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps au problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltonien décrivant un seul électron et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\psi_i = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-6})$$

$$E_i = \sum_n E_n \quad (\text{II-7})$$

L'hamiltonien globale H_i s'écrit sous forme des sommes d'hamiltoniens mono électroniques :

$$H_i = \sum_n H_n \quad (\text{II-8})$$

Alors l'équation (II-5) se transforme en un système d'équation mono-électronique comme suit :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II-9})$$

Chapitre II Outils théoriques

Donc cette approximation *Hartree* 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_{e-e} 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* [11] 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 orbitale mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-10})$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation (N : le nombre d'électrons)

$$\psi_i(x_i) = \psi_i(r_i)\alpha_i(\sigma_i) \quad (\text{II-11})$$

Ou :

$\psi_i(x_i)$: est la fonction d'onde mono électronique « nommé spin orbital ».

$\psi_i(r_i)$: coordonnées spatiales

$\alpha_i(\sigma_i)$: coordonnées de spin

σ_i : la variable de spin ($\pm 1/2$)

Dans cette notation la i^{eme} colonne du déterminant représente le i^{eme} électron décrit par différentes spin-orbitales et la j^{eme} ligne représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons.

Dans l'approximation de *Hartree-Fock* ; l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Elle tient compte de l'énergie d'échange, mais ignore l'énergie de corrélation existante entre les électrons. On peut également définir ce type d'énergie comme étant la différence entre l'énergie totale exacte et celle donnée par l'approximation de *Hartree-Fock*. L'inclusion de cette énergie inconnue est prouvée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

II. 3. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour la méthode de *Hartree-Fock*, l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde (Ψ). Cette méthode ne permet pas de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques puisque la forme spatiale des fonctions de base n'est pas connue [12]. Ces fonctions d'onde représentent un ingrédient essentiel dans le calcul des interactions d'échange qui joue un rôle important dans la détermination des propriétés optiques des nanostructures à base de semi conducteurs.

Une voie de recherche, adoptée dans ce travail, consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du problème sans toucher au Hamiltonien de départ. C'est la philosophie des techniques dites *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui utilisent comme variable la densité électronique en lieu et place de la fonction d'onde, pour exprimer l'énergie du système étudié.

Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [13] et *Fermi* [14] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [15], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

II. 3. 3. 1. Théorèmes de *Hohenberg-Kohn*

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* [16].

Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E [\rho(r)] \tag{II-12}$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'intérêt de l'approche de *Hohenberg-Kohn* est de prouver que la densité électronique est une variable pertinente dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son

état fondamental, ce dont on peut initialement douter vu la complexité de la fonction d'onde à N -corps.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-13})$$

Où

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-14})$$

Où :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-15})$$

T et V : sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui dépendent pas du potentiel extérieur.

La détermination d'un état d'énergie dépend de la fonctionnelle de *Hohenberg et Kohn* $F_{HK}[\rho]$ qui est valable pour l'atome, la molécule et le solide. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de *Kohn et Sham* établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de *Hohenberg et Kohn*.

II. 3. 3. 2. Equations 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)* [17] en 1965. L'objectif de cette approche est de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes.

L'approche de *Kohn et Sham* remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'Hamiltonien (1.4), 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 (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc}

Kohn et Sham ont décrit l'énergie totale pour un système électronique comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-16})$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie cinétique des électrons sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie de *Hartree*.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange et de corrélation.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: est le potentiel externe du aux noyaux atomique.

L'énergie de *Hartree* (E_H) est associé à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (\text{II-17})$$

L'équation de *Schrödinger* selon *Kohn et Sham* est écrite comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

$i = 1, \dots, N$.

Pour l'état fondamental, la densité de charge totale $\rho(\vec{r})$ est la somme des contributions individuelle de tous les états occupés donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-19})$$

ψ_i : sont les orbitales de la particule, ε_i : sont les valeurs propres correspondantes.

$V_{KS}(\vec{r})$: est le potentiel effectif de *Kohn et Sham*, ou chaque électron subit à l'effet de ce potentiel créé par les autres électrons, il est donné par :

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-20})$$

Où :

V_{ext} : est le potentiel externe du aux noyaux atomique.

V_H : est le potentiel de Hartree

V_{xc} : est le potentiel d'échange et de corrélation, obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité.

Les deux derniers potentiels de l'équation (II-20) sont donnés comme suit :

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II-21})$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-22})$$

La difficulté qui subsiste pour l'équation de *Kohn et Sham* (II-16) est l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}), donc c'est le seul paramètre qui ne peut pas être traité précisément.

En conséquence ; ce type d'énergie (E_{xc}), qui est une fonctionnelle de la densité reste convenable et nécessite à chaque fois d'introduire des améliorations, donc des nouveaux approximations.

II. 3. 3. 3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la *DFT* ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde φ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{r-r'}$ contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

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

L'approche de *Kohn-Sham* impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations qui sont *LDA* et *GGA*.

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

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*) [18] repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange- corrélation s'exprime pour la *LDA* comme suit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-23})$$

Où : $E_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron homogène

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

Pour les systèmes magnétiques, l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas, il s'agit de la densité locale du spin [19] soit :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (\text{II-25})$$

ε_{xc} : est purement locale, peut être séparée en deux composantes, l'une correspondante à l'énergie d'échange ε_x , et l'autre terme c'est l'énergie de corrélation ε_c :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$$

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-26})$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [20]:

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-27})$$

Les calculs de *Monte-Carlo* quantiques variationnels (*Variational Quantum Monté-Carlo VQMC*) effectués par *Ceperley* et *Alder* [21], ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de l'énergie de corrélation $\varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par *Wigner* [22], puis par *Vosko, Wilk* et *Nusair* (**VWN**) [23], et par *Perdew* et *Zunger* [24], pour aboutir à une forme analytique de $\varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$

- La *LDA* permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes « f - d » étroites), l'approximation *LDA* ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de *Mott-Hubbard* ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

- Pour la *LSDA* ; La plus grande source d'erreur en provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

b. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

On a remarqué que, le potentiel d'échange-corrélation de la *LDA* ne dépend que de la densité local au point r (localisation), alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(r)$: cette amélioration de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité a été prise en considération dans l'approximation *GGA* (*Generalized Gradient Approximation*) qui permet d'introduire un ajustage entre les termes locaux et les termes dépendants du gradient.

L'énergie qui relie la fonction de la densité électronique locale $\rho(r)$ et son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ est donnée par cette équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-28})$$

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

En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la *GGA* dont celles de *Perdew et al* (1991) [25] et *Perdew et al* (1996) [26] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [27] et *Perdew* [28]. Dans notre étude, on a utilisé la formulation de *Wu et Kohn* (*WC*) [29] dont la construction est transparente et libre de paramètres pour les propriétés structurales.

b. 1. L'approximation WC-GGA

Cette nouvelle approximation est employée par *Z.Wu* et *R.E.Cohen* (*WC*) [29], la fonctionnelle d'énergie-corrélation est modifiée en combinaison avec l'approximation *PBE* [26]. 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.

b. 2. L'approximation EV-GGA

Il est bien connu que la *LDA* et la *GGA* sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation.

Engel et *Vosko*, en considérant cette insuffisance, on construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la *GGA* qui s'appelle l'*EV-GGA* [30]. Ils ont donné une nouvelle forme du potentiel d'échange et de corrélation.

Les résultats obtenus lors de l'utilisation de cette méthode *EV-GGA* concernant les propriétés électroniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux ; elles améliorent et surestiment les valeurs du gap ainsi que quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Mais le problème de cette méthode est qu'elle améliore le gap d'énergie mais nous ne donne pas des vraies valeurs. Donc, cette nouvelle forme de *GGA* s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure insignifiant si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamental en fonction des paramètres structurales c'est-à-dire que les résultats obtenu pour le volume d'équilibre et le module de compressibilité sont en désaccord avec l'expérience.

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

Les méthodes basées sur la *DFT* sont classifiées suivant les formes de la densité, le potentiel d'échange-corrélation et les orbitales engendrés par *Kohn* et *Sham*. L'adoption de ces formes est faite pour minimiser le coût de calcul en termes de temps, minimiser les efforts et atteindre une précision suffisante.

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste de résoudre l'équation de *Kohn* et *Sham*. Leurs orbitales sont présentées comme suit :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-30})$$

Ou :

C_{ij} : représente les coefficients du développement en série de $\psi_i(\vec{r})$.

$\phi_j(\vec{r})$: sont les fonctions de base

La solution de l'équation (II-30) consiste à déterminer les coefficients du développement C_{ij} pour les orbitales qui minimisent l'énergie totale. En pratique, le calcul de ces coefficients C_{ij} revient à résoudre l'équation séculaire d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. L'équation séculaire est résolu à chaque point k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin dont :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-31})$$

H : représente la matrice hamiltonienne (hamiltonien de *Kohn-Sham*)

S : c'est la matrice de recouvrement.

Après le calcul des coefficients, on utilise les valeurs propres à une particule pour éliminer le terme fonctionnel inconnue qui correspond à l'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$

Donc la formule finale de l'énergie donnée par *Kohn* et *Sham* est écrite comme suit :

$$E[\rho] = E_{in}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \sum_{occupé} \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) \left[V_{xc}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_H(\vec{r}) \right] d^3r \quad (\text{II-32})$$

La résolution des équations de *Kohn-Sham* est illustrée dans la Figure (II-1), les équations sont résolues pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon dans le but de simplifier les calculs.

Le cycle self-consistant est commencé par l'introduction d'une densité de départ (ρ_{in}) qui permet de calculer le potentiel de *Kohn-Sham* (V_{KS}). Le calcul de ce dernier facilite la résolution de l'hamiltonien, qui nous donne l'énergie, les valeurs et les vecteurs propres correspondants.

Les valeurs propres qui correspondent aux énergies permettent de recalculer une nouvelle densité de sortie ρ_{out} qui réalise les conditions de convergence, dans ce cas le calcul s'achève. Si cette densité ρ_{out} ne réalise pas les conditions de convergence, on mélange les deux densités (entrée ρ_{in} et sortie ρ_{out}) suivant cette relation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-33})$$

Où :

α : est le paramètre de mixage

i : représente le nombre de l'itération.

Le cycle se répète jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Ces étapes sont présentées dans l'organigramme ci-dessous.

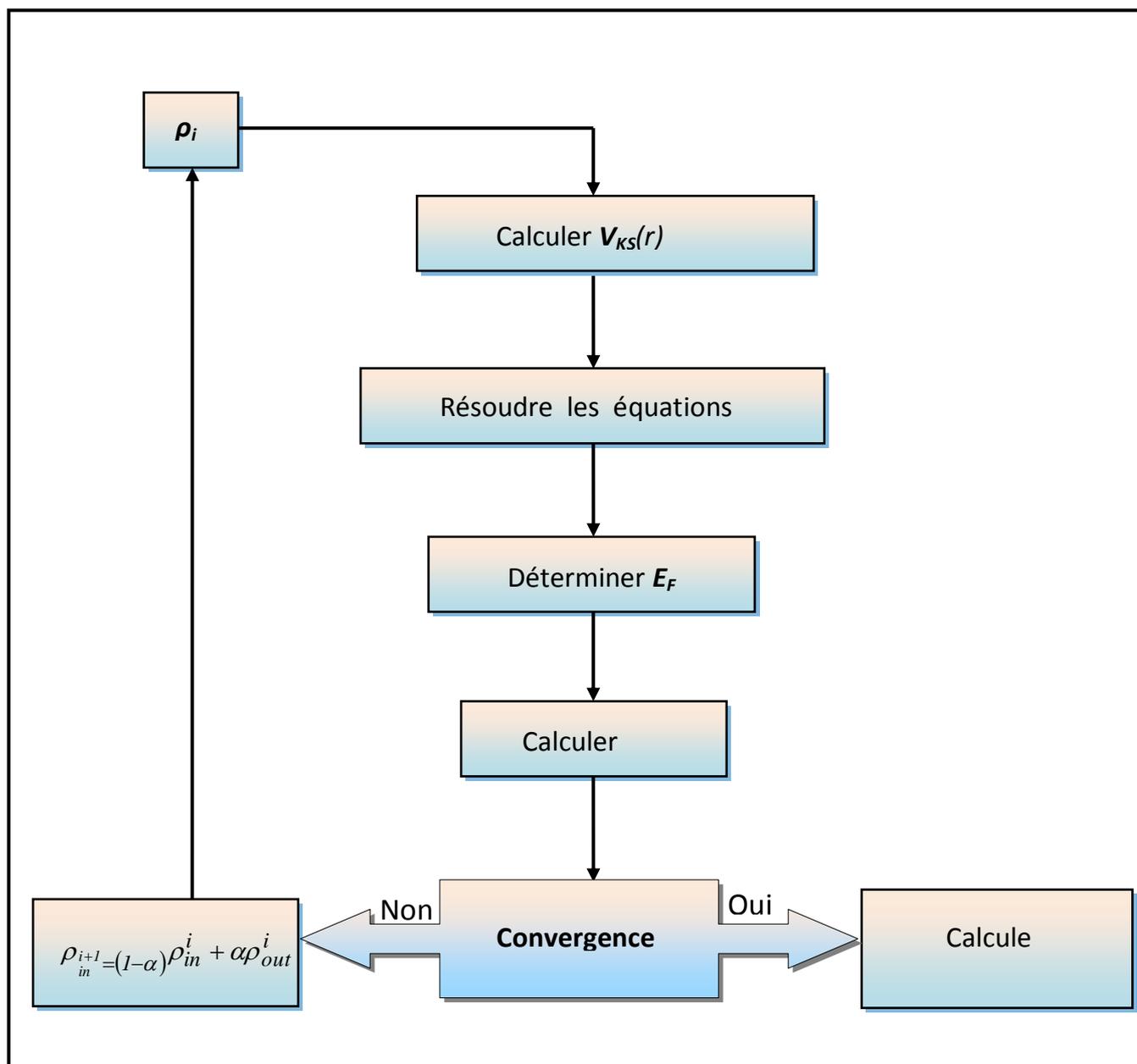


Figure II-1 : L'organigramme du self-consistant dans les calculs de la *DFT*

II. 4. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*)

II. 4. 1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de *Khon-Sham*. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [35, 36], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) et leurs dérivées [36, 37] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [38]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [39] : Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II. 4. 2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) [40, 41] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) de *Slater* (1937-1964) [42, 43]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (*APW*) et ces motivations dans la méthode (*LAPW*).

II. 4. 2. 1. Méthode des ondes planes augmentées (*APW*)

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) [38] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «*Muffin-Tin*» (*MT*) de rayon R_0 , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de *Schrödinger*».
- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure II-2).

La fonction d'onde est présentée de la forme suivante:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{MT} \text{ (région2)} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{MT} \text{ (région1)} \end{cases} \quad (\text{II-34})$$

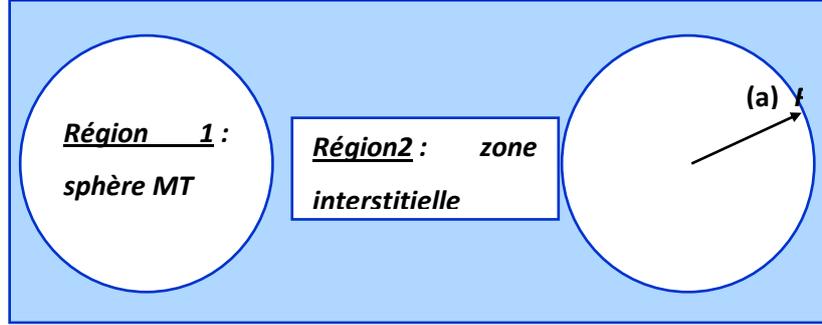


Figure II-2 : représentation des différentes régions du cristal

Où :

R_{MT} : est le rayon de la sphère MT

Ω : représente le volume de la maille unitaire

$C_{\mathbf{G}}, A_{lm}$: sont les coefficients du développement

Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques

$U_l(r)$: sont les fonctions radiales déterminées par la solution régulière de l'équation de **Schrödinger** qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-35})$$

Où :

E_l : est l'énergie de linéarisation

$V(r)$: est le potentiel *Muffin-Tin*.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-35) sont orthogonales à chaque état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [44]. Comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-36})$$

Où :

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour les différentes énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Chapitre II Outils théoriques

Le recouvrement est construit en utilisant la relation **(II-36)** et en intégrant par parties.

La forme de la fonction d'onde donnée par l'expression **(III-34)** qui a montré que la fonction $\varphi(r)$ peut subir une discontinuité aux limites des sphères MT .

Pour éliminer ce problème, les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes excitant dans la région interstitielle. Ainsi après quelques calculs algébriques nous trouvons cette expression:

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad \text{(II-37)}$$

Où:

R_{MT} : est le rayon de la sphère MT dont l'origine est prise au centre.

K : le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin

G : le vecteur de réseau réciproque

J_l : est la fonction sphérique de Bessel donnée comme suit :

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad \text{(II-38)}$$

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions d'ondes individuelle qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, et sont appelées les ondes planes augmentées (*APW's*).

Parmi les difficultés que rencontre la méthode *APW*, on trouve :

1- lorsque E_l est pris comme un paramètre fixe au lieu d'un paramètre variationnel, les *APW's* sont utilisées seulement comme des bases, ce qui implique la résolution de l'équation séculaire **(II-30)**. Mais les *APW's* ne sont pas orthogonales, par conséquent, ceci entraîne un chevauchement non-commun (S), en plus, ce manque de liberté variationnel dû à la fixation de l'énergie E_l qui conduit à un sérieux problème, où les bandes d'énergies ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

2- l'autre difficulté est celle de l'asymptote, qui est liée à la fonction $U_l(R_{MT})$, il apparait dans l'expression **(III-36)**. Cependant, il existe des valeurs pour les paramètres d'énergie E_l , pour lesquelles la valeur de $U_l(R_{MT})$ s'annule sur les limites de la sphère MT . Donc il provoque une discontinuité entre les ondes planes et les fonctions radiales près d'asymptote. D'autre part,

quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des calculs numériques très compliqués.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*. La plus significative est celles proposées par *Andersen* et *Koelling* [45, 46].

Koelling [47] a proposé une alternative dans laquelle les deux fonctions radiales qui sont utilisées ont une valeur nulle sur la limite de la sphère *MT*. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions radiales et leurs dérivées premières.

Andersen [45] proposa une méthode dans laquelle les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivés \dot{U}_l sont continuées en les égalisant pour E_l fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode *APW* en donnant ainsi naissance de la méthode *LAPW*.

II. 4. 2. 2 Principe de la méthode *LAPW*

Dans un deuxième temps, on présente la méthode *LAPW*, qui a été proposé par *Andersen* [45]. Dans cette méthode, les fonctions de bases à l'intérieur de la sphère *MT* non chevauchées (le potentiel a une symétrie sphérique) sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l^*(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode *APW* avec E_l fixe (Equation. III-2) et la fonction de dérivé $U_l^*(r)$ doit satisfaire cette équation:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-39})$$

L'introduction de dérivée de fonctions radiales \dot{U}_l assure la continuité à la surface des sphères *MT*, ainsi que la continuité des ondes planes dans la région interstitielle.

Par conséquent, les fonctions d'onde s'écrivent comme suit:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-41})$$

Chapitre II Outils théoriques

Où : A_{lm} : sont des coefficients correspondants à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions de la méthode *LAPW* sont des ondes planes dans la région interstitielle, la même nature que dans la méthode *APW*. Par contre à l'intérieur des sphères, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (*LAPW's*) qui sont mieux adaptés que les fonctions *APW's*. En effet, si E_l diffèrent légèrement de l'énergie de bande ε , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APW's*. Subséquemment, les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-42})$$

$O((\varepsilon - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$ sur l'énergie de bande.

Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par une seule valeur d' E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

Les points qu'on peut retirer à partir de cette méthode sont :

- Cette méthode permet de déterminer les fonctions radiales et leurs dérivées
- Le calcul des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisferont les conditions aux limites ; en imposant la continuité de la fonction d'onde et sa dérivée à la limite de la sphère *MT*.
- La continuité de la fonction d'onde à la surface des sphères *MT* élimine le problème d'asymptote qui a persisté dans la méthode *APW*.
- les énergies de bandes aux points *k* sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode *APW*, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande
- La fonction de base de la méthode *LAPW* possède une grande flexibilité par rapport à l'*APW* dans les sphères *MT*, parce qu'on a deux fonctions au lieu d'une seule. Dans ce cas le paramètre E_l est pris fixe au lieu d'être variationnel.

II. 4. 3. Le rôle d'énergie de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (calcul de la densité de charge) sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et pour l'énergie de bande, cette erreur est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la

Chapitre II Outils théoriques

bande pour assurer de précis résultats. et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent dans plusieurs d'autres.

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

Comme il est indiqué que les fonctions augmentées U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à chaque état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderont pas le même nombre azimutale « l ».

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

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans les sphères, et ont un caractère l de l'état de cœur.

La meilleure solution pour éliminer les bandes fantômes du spectre, est d'utiliser un développement en orbitale locale, donc on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II. 4. 5. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [53] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-46})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \notin R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-47})$$

II. 5. Code de calculs Wien2k

Une application réussie de la méthode (*FP-LAPW*) est le programme *Wien2k*, un code développé par *Blaha, Schwartz et Luiz* [54]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [55, 56], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [57], les oxydes non ferromagnétiques [58] et même les molécules [59].

Le code *Wien2k* est constitué de en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II-3).

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

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

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

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

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

Chapitre II Outils théoriques

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

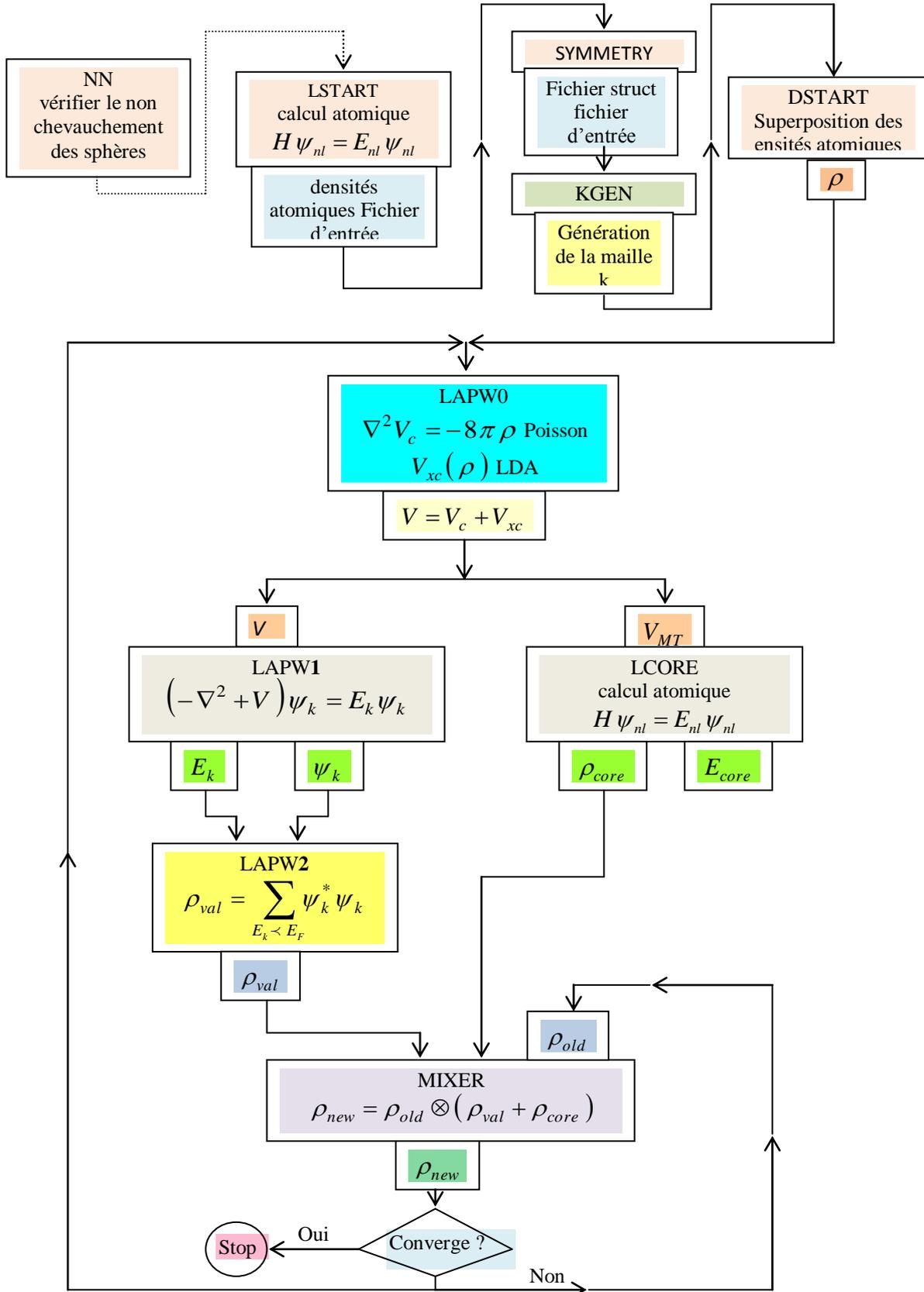


Figure II-3 : L'organigramme des programmes du code *Wien2k*.

References

- [1] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Cambridge: Proc. Cambridge Phil. Soc, (1928).
- [2] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures. Cambridge: John Wiley and Sons, (1957).
- [3] G. Bastard, Wave Mechanics Applied to Semiconductors Heterostructures. Paris, (1988).
- [4] J. M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, et F. Bassani, “Empirical tight binding calculation for cubic semi conductors: General method and material parameters, Phys. Rev. B, vol. 57, Mar (1998), 6493.
- [5] M. L. Cohen et J. R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Solids. New York, (1988).
- [6] K. A. Mader et A. Zunger, “Empirical atomic pseudopotentials for AlAs/GaAs super lattices, alloys, and nanostructures,” Phys. Rev. B, vol. 50, (1994) 17393.
- [7] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, et A. Zunger, “Zinc-blende–wurtzite poly typism in semi conductors,” Phys. Rev. B, vol. 46, (1992) 10086.
- [8] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in Electronic States and Optical Transition in Solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger, *Pergamon Press*, (1975).
- [9] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [10] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [12] R. B. Chamekh, Fonctions d’onde locales dans le formalisme des liaisons fortes. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Dec (2012).
- [13] L. H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc, 26, (1930) 376.
- [14] E. Fermi, Z. Phys, 48, (1928) 73.
- [15] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom” Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26: (1930) 376.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
- [17] W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
- [18] R. M. Dreizler and J. Provincia, Density Functional Methods in Physics, Plenum, New York (1985).
- [19] C. Bowen, G. Supiyama and B. J. Alder, Phys. Rev. B 50, (1994) 14838; S. Morononi, D. M. Ceperly and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 45, (1995) 689.

Chapitre II Outils théoriques

- [20] P. M. A. Dirac “Quantum Mechanics of Many Electron Systems”. Proc. Roy. Soc (Londres) 123 (1929) 714.
- [21] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [22] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc, 34, (1938) 678.
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980) 1200.
- [24] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, (1992) 6671.
- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [27] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.
- [28] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [29] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, (2006) 235116.
- [30] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, (1993) 20.
- [31] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing » dans J. Chem. Phys, vol. 104 (1996) 1040.
- [32] S. F. Sousa, P.A. Fernandes et M.J. Ramos, « General Performance of Density Functionals » dans J. Phys. Chem. A, vol. 111 (2007) 10439.
- [33] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, (2009) 226401.
- [34] J. C. Slater, Phys. Rev. 36, (1930) 57.
- [35] F. Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [36] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. (1965) 8.
- [37] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [38] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [39] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [40] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, (1991) 1993.
- [41] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, (1992) 7451.
- [42] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, (1983) 697.
- [43] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, (1974) 1295.
- [44] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, (1970) 811.
- [45] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [46] D. D. Koelling and G. O. Arberman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [47] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [48] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.

Chapitre II Outils théoriques

- [49] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [50] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [51] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [52] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [53] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [54] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [55] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, (1989) 153.
- [56] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, (1995) 3545.
- [57] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, (1990) 2051
- [58] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, (1996) 545.
- [59] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, (1995) 1387.

1. Introduction

Plusieurs études théoriques et expérimentales de la structure de bandes des composés binaires *GaSb* et *AlSb* révèlent que le *GaSb* possède un gap énergétique direct. Par contre, pour le *AlSb* le gap est indirect, et par conséquent le *GaSb* est plus efficace pour les applications optoélectroniques. Ceci est confirmé par des études qui ont démontré que les éléments les plus légers donnent des composés qui ont un gap énergétique large et indirect, et qu'ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [1], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [2].

2. Détails du calcul

Pour calculer des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*) [3] implémentée dans le code *WIEN2k* [4]. Pour l'énergie d'échange-corrélation nous avons utilisé deux approximations :

L'approximation du Gradient Généralisé (*WC-GGA*) paramétrée par *Wu et Cohen* [5]

L'approximation (*mBJ*) proposée par *Becke et Johnson* [6, 7] cette dernière a été utilisée pour calculer les structures de bandes.

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de *Kohn-Sham*, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques sur une base de fonctions d'ondes. Dans le cadre de la méthode *FP-LAPW*, les fonctions d'onde sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin tin pour une valeur maximale du moment angulaire $l_{max}=10$ et en termes d'ondes planes dans la région interstitielle où l'énergie de coupure est choisie de telle sorte que nous atteignons la convergence pour une valeur $R_{MT}K_{max}=8$ (R_{MT} est le plus petit rayon *Muffin-Tin* dans la cellule unitaire). Les valeurs des rayons *Muffin-tin* R_{MT} adoptés sont égales à 2.31, 2.44 et 2.5 (*ua*) pour les atomes *Al*, *Ga*, et *Sb* respectivement. Le nombre de points « *k* » choisis dans la première zone de Brillouin pour les binaires et les ternaires sont égales à 1000 et 200, qui correspondent à 72 et 63 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin, respectivement.

Les configurations électroniques suivantes des atomes : *Al* : $3s^2 3p^1$, *Ga* : $4s^2 3d^{10} 4p^1$ et *Sb* : $5s^2 4d^{10} 5p^3$ sont traitées comme états de valence.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de $10^{-5}Ryd$.

Notre alliage ternaire a été modélisé à différentes concentrations de l'aluminium et de galium selon des structures ordonnées décrites par des super-cellules régulièrement répétées avec huit atomes par maille (maille primitive) où ces atomes occupent les positions suivantes : (0.25, 0.25, 0.25), (0.75, 0.75, 0.25), (0.75, 0.25, 0.75), (0.25, 0.75, 0.75), (0.0, 0.0, 0.0), (0.5, 0.5, 0.0), (0.5, 0.0, 0.5) et (0.0, 0.5, 0.5). Les compositions x considérées sont $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . La même chose pour les systèmes binaires, la structure de chaque système étudié est modélisée par des super-cellules cubiques de deux atomes par cellule unitaire, répétées périodiquement, où ces atomes occupent les positions : (0, 0, 0) et (0.25, 0.25, 0.25).

III. 3. Résultats et discussions

3. 1. Propriétés structurales

La plupart des propriétés physiques d'un matériau découlent de la dépendance de la fonction d'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive. Nous avons débuté nos calcul par l'optimisation des paramètres structuraux des composés binaires $AlSb$ et $GaSb$ et de leurs alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}Sb$ où le volume d'équilibre V_0 (et ainsi les paramètres de mailles à l'équilibre) est déterminé par la minimisation de la fonction de l'énergie totale $E_{tot}(V)$. L'ajustement des courbes obtenues à l'équation d'état de *Murnaghan* [8], nous a permis de déterminer le volume et le paramètre du réseau à l'équilibre ainsi que le module de compression et sa dérivée.

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} - 1 \right] + cste \quad \text{(III-1)}$$

Où :

$E(V)$: l'énergie de l'état fondamental.

B_0 : Module de compressibilité d'équilibre.

V_0 : Volume d'équilibre.

B'_0 : Dérivée du module de compressibilité à l'équilibre.

Le paramètre de la maille à l'équilibre est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par :

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

Les deux figures (III-1) et (III-2) montrent l'énergie totale en fonction du volume dans la structure zinc-blende des composés binaires *AlSb*, *GaSb* et leurs alliages $Al_xGa_{1-x}Sb$ respectivement dans le cadre de l'approximation *WC-GGA*.

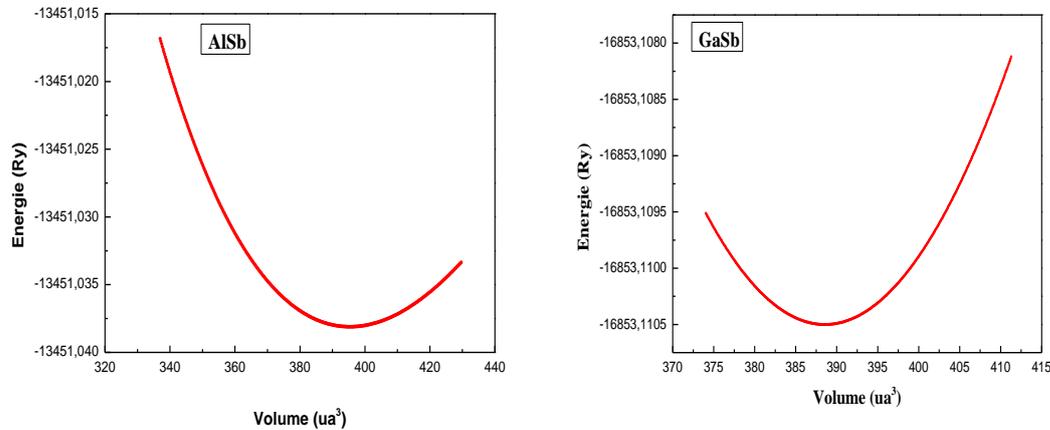


Figure (III-1) Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires *AlSb* et *GaSb* (en utilisant l'approximation *WC-GGA*)

Les valeurs obtenues pour le paramètre de maille et le module de compressibilité de chaque système à l'état fondamental sont illustrés dans le tableau (III-1). Nous avons également représenté dans le même tableau les résultats expérimentaux ainsi que les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques afin de les confronter à nos résultats.

Une analyse globale de ces résultats montre que comparativement à l'expérience [9], les valeurs correspondant au paramètre de maille, calculés par l'approximation (*WC-GGA*) pour les deux binaires *GaSb* et *AlSb* sont surestimés avec une légère différence de l'ordre 0.49% et 0.48% respectivement. Par contre le module de compressibilité est en très bon accord par rapport à l'expérience [10], avec un ordre de 0.026% pour le composé *GaSb* et de 0.065% pour *AlSb*.

D'autres parts, les valeurs de paramètre cristallin de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ et de leurs composés binaires *AlSb* et *GaSb* calculées par l'approximation *WC-GGA* concordent bien avec les résultats théoriques disponibles [11, 12]. Par contre nos résultats de module de compressibilité sont légèrement supérieurs à celles trouvées dans les mêmes Réfs [11, 12] sauf pour l'alliage $Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb$, sa valeur obtenue est en bon accord avec celles trouvées par R. Moussa et al [11]. De plus, comparativement aux travaux théoriques, nos résultats de module de compressibilité obtenus par l'approximation (*WC-GGA*) pour les deux binaires sont les plus proches de l'expérimentale. Pour nos alliages ternaires ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), nous remarquons

que les données expérimentales des paramètres structuraux (a_0 et B_0) sont indisponibles dans la littérature, nous les avons juste confronté à des valeurs théoriques disponibles [11]. Donc nos résultats peuvent servir comme référence pour les futurs travaux.

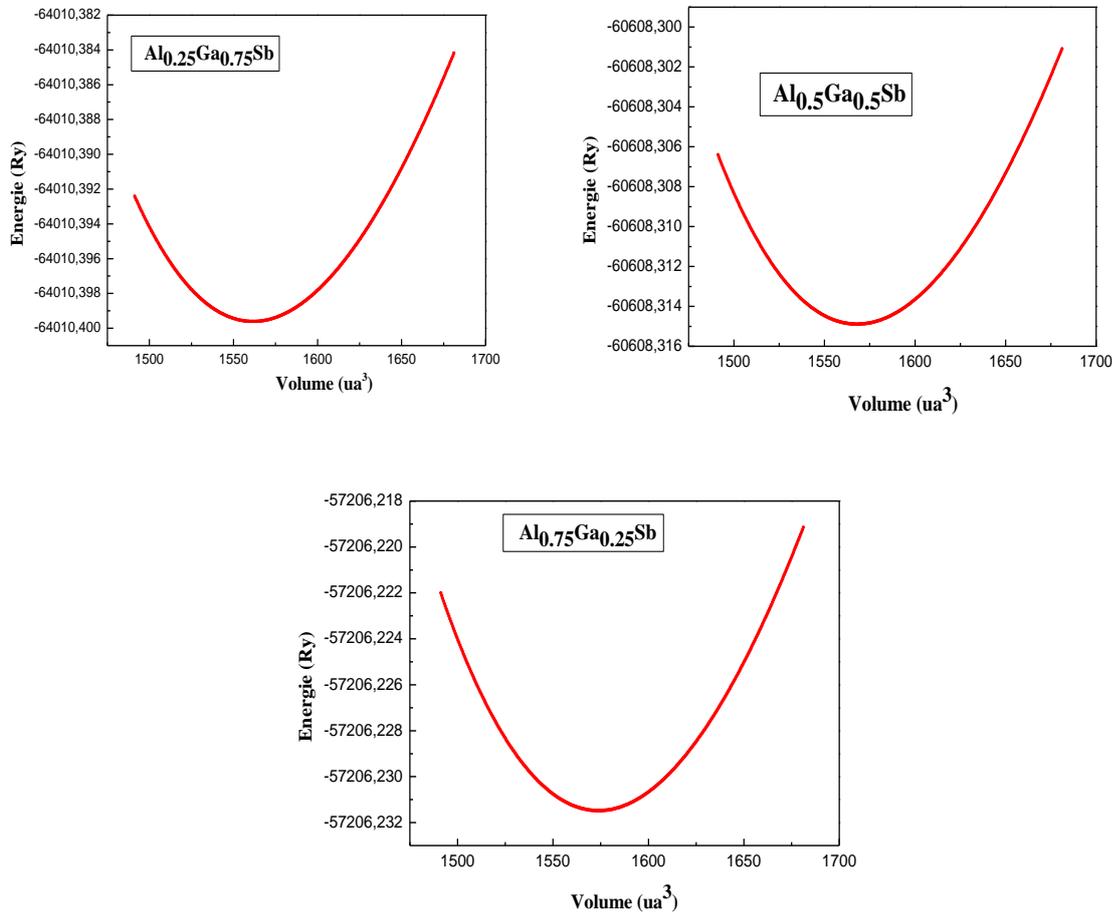


Figure (III-2) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage cubique $Al_xGa_{1-x}Sb$ (en utilisant l'approximation WC-GGA)

Dans une deuxième étape de l'étude des propriétés structurales de nos alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}Sb$, nous avons analysé l'effet de la concentration (x) sur le paramètre de la maille et le module de compressibilité. Les variations du paramètre de maille et du module de compressibilité en fonction de la concentration (x) sont données dans les figures (III-3 et III-4). La figure (III-3) montre que le paramètre de maille augmente d'une façon non linéaire avec l'augmentation de la concentration. Ce comportement démontre un désaccord entre les calculs *DFT* et la loi de *Végard* [14], qui suppose que la constante de la maille varie linéairement avec la composition de l'alliage.

Chapitre III Résultats et Discussions

La constante de réseau de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ dans sa structure zinc blende est peut être expliquée comme fonction de la composition x et de paramètres de leurs composés binaires $GaSb$ et $AlSb$ selon la formule suivante :

$$a_{Al_xGa_{1-x}Sb} = x a_{AlSb} + (1 - x)a_{GaSb} \quad (\text{III-3})$$

	<u>Paramètre de maille a_0 (Å)</u>			<u>Module de compressibilité B_0(GPa)</u>		
	<u>Nos calcul</u>	<u>Exp</u>	<u>Autres calculs</u>	<u>Nos calculs</u>	<u>Exp</u>	<u>Autres calcul</u>
<i>GaSb</i>	6.126	6.0959 ^a	6.11 ^c ,	54.79		52.64 ^c , 49.136 ^e
<i>Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb</i>	6.139	6.13 ^c	56.71	52.09 ^c
<i>Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb</i>	6.148	6.14 ^c	56.04	52.39 ^c
<i>Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb</i>	6.157	6.15 ^c	53.15	53.22 ^c
<i>AlSb</i>	6.165	6.1355 ^a	6.15 ^c	54.37	58.2 ^b	53.38 ^c , 51.84 ^e

^a[9], ^b[10], ^c[11], ^d[12], ^e[13]

Tableau (III-1) : Paramètre cristallin (a_0) et module de compressibilité (B_0) de l'alliage cubique $Al_xGa_{1-x}Sb$ et de leurs composés binaires $AlSb$ et $GaSb$ calculées par l'approximation WC-GGA comparés à d'autres travaux théoriques.

Cette expression est bien connue par la loi de **Vegard** où, x est la concentration, a_{AlSb} , a_{GaSb} et $a_{Al_xGa_{1-x}Sb}$ sont respectivement, les paramètres de maille d'équilibre des composés $AlSb$, $GaSb$ et de l'alliage ternaire.

Une déviation à la linéarité de la variation de la constante du réseau de l'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}Sb$ en fonction de x est bien apparait (figure **III-3**). Donc il est préférable de l'ajuster à un polynôme quadratique comme suit:

$$b = [a_{Al_xGa_{1-x}Sb} - x a_{AlSb} - (1 - x)a_{GaSb}]/x(1 - x) \quad (\text{III-4})$$

Où, b est le facteur de désordre (nommé le *bowing*) du paramètre de réseau. Le *bowing* b est obtenu par l'ajustement de la variation de paramètres de maille en fonction de x à une fonction polynomiale de deuxième degré.

La valeur de *bowing* calculée est égale à -0.013 (-0.017 Ref [11]). Ce *bowing* est due principalement au petit écart existant entre les paramètres du réseau des composés parents.

La figure (**III-4**) représente la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x . Cette variation est comparée à la loi de la dépendance linéaire de la

concentration (*LCD*) (*Linear Concentration Dependence*). D'une part, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la concentration x dans l'intervalle $x = [0.25, 0.75]$, ce comportement suggère que lorsque on augmente la concentration de l'aluminium *Al* (x augmente de $x = 0.25$ à $x = 0.75$) ces matériaux deviennent plus durs et donc moins compressibles. Dans les intervalles : $x = [0, 0.25]$ et $x = [0.75, 1]$, un comportement opposé est constaté. D'autre part, une importante déviation par rapport à *LCD* a été observée dans l'intervalle $x = [0.25, 0.75]$. La valeurs de *bowing* calculée est égale à -7.12 GPa . Cet écart par rapport à la *LCD* est attribué à la différence des modules de compressibilité des composés binaires. Plus la différence est grande, plus la déviation est importante.

D'une façon générale, l'analyse de comportement des paramètres structuraux de nos alliages ternaires révèle que l'augmentation de la concentration de l'aluminium (x augmente de $x = 0.25$ à $x = 0.75$) cause une augmentation de paramètre du réseau de l'alliage et qu'elle est accompagnée d'une diminution de module de compressibilité. C'est-à-dire la substitution d'un atome de *Ga* (rayon atomique 1.81 \AA) à un atome de *Al* (rayon atomique 1.43 \AA), cause une augmentation de la constante du réseau et ainsi de volume de la cellule et donc la compressibilité diminue et par conséquent le module de compressibilité diminue. Cela est en accord avec la relation bien connue entre le module de compressibilité et la constante du réseau, donnée par $B_0 \propto V_0^{-1}$ [15] où V_0 est le volume de la maille primitive. Un comportement opposé est constaté concernant le module de compressibilité avec l'évolution de paramètre du réseau dans le reste de l'intervalle de composition x .

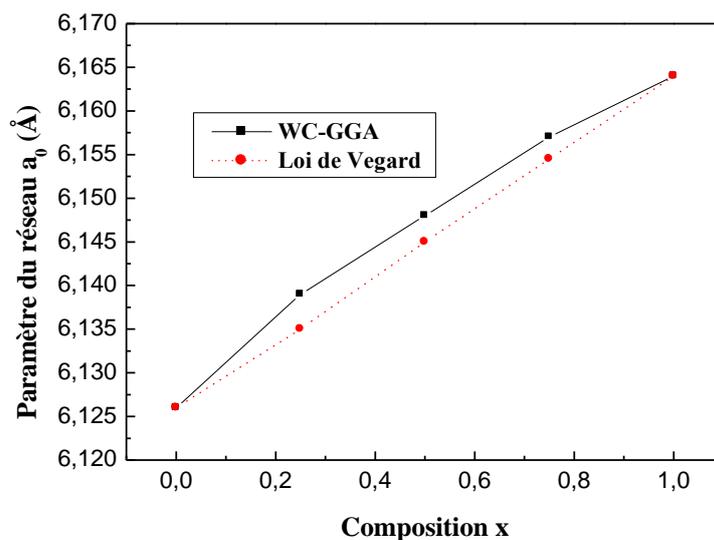


Figure (III-3) : Variation de paramètre du réseau en fonction de concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$

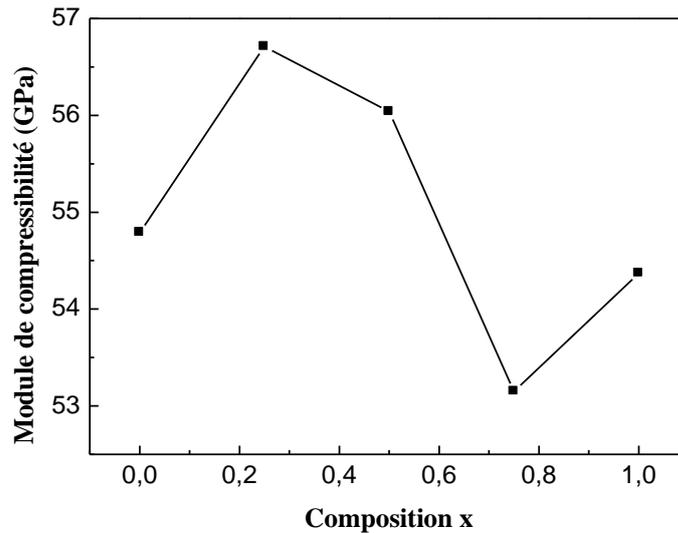


Figure (III-4): Variation de module de compressibilité en fonction de concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$

3. 2. Propriétés électroniques

Comme il a été mentionné précédemment, les composés semi-conducteurs contenant des éléments légers (comme l'aluminium), sont des semi-conducteurs à gap indirect et donc sont des mauvais émetteurs de lumière, par contre un matériau à gap direct pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point $k=0$, est un très bon émetteur de lumière, et donc est bien adapté pour l'optoélectronique. Notre alliage est une combinaison de deux composés $GaSb$ avec $AlSb$ possédants des propriétés structurales et électroniques différentes, c'est pour cette raisons qu'on a été encouragé à étudier encore les différentes propriétés physiques de l'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}Sb$ de type III-V afin d'ajuster certaines propriétés particulièrement le type et la largeur du gap énergétique.

Notre travail dans cette section a été consacré à l'étude des propriétés électroniques en utilisant deux approximations la $mBJ-GGA$ et la $WC-GGA$. Les structures de bandes ont été calculées dans la phase zinc blende suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Nous avons effectué les calculs en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans les calculs précédents. Nous avons obtenu la structure de bande de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ pour chaque concentration x .

Les résultats des structures de bandes de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ et de leur composés binaires $GaSb$ et $AlSb$ sont montrés dans les figures (III-5, III-6, III-7, III-8 et III-9) pour les deux méthodes $WC-GGA$ et mBJ .

D'après la figure **(III-5 (b))**, Il est clair que *GaSb* est un semi-conducteur à gap énergétique directe selon la direction $\Gamma\Gamma$ et sa valeur E_g est égal à 0.94 eV , cette valeur est supérieur aux valeurs $0.812, 0.72$ et 0.78 eV obtenues par I. Vurgaftman et al [9], S. Adachi [10] et par R. Moussa et al [11], respectivement.

La figure **(III-6 (b))** montre que *AlSb* a un gap indirect de type ΓX égal à 1.83 eV . Cette valeur est en bonne accord avec la valeur trouvée dans la Réf [11] (1.79 eV) et elle est relativement proche de la valeur 1.69 eV obtenue par I. Vurgaftman et al [9].

Les valeurs obtenues des gaps directs et indirects pour tous les systèmes étudiés sont illustrés dans le tableau **(III-2)**.

La figure **(III-7)** montre que le minimum de la bande de conduction (CB) et le maximum de la bande de valence (VB) sont situés au point Γ pour l'alliage $Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb$ ce qui indique la nature directe ($E_g = E_{\Gamma\Gamma}$) du gap énergétique de l'alliage. Par contre pour les alliages $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$ et $Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb$ (figures **III-8** et **III-9**), le gap est de type indirect selon la direction ΓR ($E_g = E_{\Gamma R}$) avec une légère différence entre le gap $E_{\Gamma R}$ et le gap $E_{\Gamma\Gamma}$. Donc, il est important de noter que la bande de conduction trouvée pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ présente globalement une courbure très accentuée au voisinage de son minimum Γ . La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi, dans la plupart des semi-conducteurs III-V à bande interdite directe la masse effective des électrons en Γ est très faible [16], et par conséquent, la mobilité électronique dans l'alliage élevée.

D'après le tableau **(III-2)**, nous avons noté que les valeurs des bande interdites des matériaux étudiés obtenus par l'approximation *mBJ-GGA* sont nettement supérieures à celles calculées par la méthode *WC-GGA* et sont ainsi plus proche de l'expérimentale. Ceci est prévisible du fait que l'approximation *mBJ* est conçue pour améliorer les gaps énergétiques qui sont sous-estimés par les méthodes *DFT*.

Notre alliage ternaire, est de type semi-conducteur en appliquant les deux approximations, *WC-GGA* et *mBJ* pour toutes les concentrations considérées. Une exception est faite où il a été constaté qu'il présente un comportement métallique pour le composé binaire *GaSb* (concentrations $x = 0$) en utilisant l'approximation *WC-GGA*. Ceci n'a pas été observé dans le cas de l'utilisation de la *mBJ*, où l'alliage présente un comportement semi-conducteur dans

	E_g	<i>Nos calculs</i>		<i>Autres calculs</i>	<i>Exp</i>
		<i>WC-GGA</i>	<i>mBJ</i>		
<i>GaSb</i>	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0	0.940	0.78 ^c (mBJ), 0.81 ^e	0.72 ^b ,
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	0.892	1.403	0.89 ^c (WC), 1.1 ^c (mBJ),	1.141 ^a
	$E_{\Gamma \rightarrow L}$	0.343	1.041	1.02 ^c (mBJ), 0.832 ^d	0.767 ^f
$Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.235	1.117	0.24 ^c (WC), 1.06 ^c (mBJ)
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.208	1.754	1.2 ^c (WC), 1.73 ^c (mBJ)
	$E_{\Gamma \rightarrow R}$	0.373	0.266	0.36 ^c (WC), 1.02 ^c (mBJ)
$Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.468	1.227	0.47 ^c (WC), 1.19 ^c (mBJ)
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.208	1.790	1.41 ^c (WC), 1.92 ^c (mBJ)
	$E_{\Gamma \rightarrow R}$	0.373	1.202	0.37 ^c (WC), 1.03 ^c (mBJ)
$Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.677	1.280	0.63 ^c (WC), 1.23 ^c (mBJ)
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.416	2.003	1.43 ^c (WC), 1.97 ^c (mBJ)
	$E_{\Gamma \rightarrow R}$	0.430	1.280	0.40 ^c (WC), 1.05 ^c (mBJ)
<i>AlSb</i>	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.444	2.380	1.45 ^c (WC), 2.25 ^c (mBJ)	2.30 ^f , 2.38 ^a
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.150	1.833	1.14 ^c (WC), 1.79 ^c (mBJ)	1.615 ^f ,
	$E_{\Gamma \rightarrow L}$	1.270	1.955	1.27 ^c (WC), 1.88 ^c (mBJ)	2.211 ^f

^a[9], ^b[10], ^c[11], ^d[17], ^e[18], ^f[19]

Tableau (III-2): L'énergie des gaps directs et indirects de l'alliage cubique $Al_xGa_{1-x}Sb$ et de leurs composés binaires *AlSb* et *GaSb*

toute la gamme des concentrations. Cette différence de résultat est due à la modification apportée sur l'énergie d'échange dans l'approximation *mBJ* et qui améliore considérablement la valeur du gap. Nous nous sommes intéressés à la variation du gap énergétique de alliage étudié en fonction de la concentration de l'aluminium en allant de ($x = 0$) jusqu'à ($x = 1$).

Le gap d'un alliage AB_xC_{1-x} est généralement décrit en termes de gaps des composés binaires E_{AB} et E_{AC} par la formule [20]:

$$E_g = xE_{AB} + (1 - x)E_{AC} - x(1 - x)b \quad \text{(III-5)}$$

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

La variation des gaps direct et indirect en fonction de composition d'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}Sb$, sont illustrées dans les figures (III-10) et (III-11) respectivement pour les deux approximations utilisées.

D'après la figure (III-10) qui représente l'évolution du gap indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ en fonction de x , nous remarquons que les courbes des gaps ont presque la même allure pour les deux approximations utilisées. Ces courbes augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'aluminium jusqu'à la valeur 0,75 après cela, ils diminution dans le reste de l'intervalle de la composition. Par conséquent, le gap indirect montre une variation non linéaire en fonction de

composition x avec des paramètres de *bowings* : $-1,1$ et $-0,81$ eV pour les calculs *mBJ* et *WC-GGA* respectivement. Ces résultats concordent avec celles obtenus par R. Moussa et al. Les *bowings* du gap qui indiquent le désordre dans l'alliage ont été calculé en ajustant les courbes de la variation du gap en fonction de la concentration x à l'aide d'une fonction quadratique de la forme : $E = E_0 + ax + bx^2$ où b est le paramètre de désordre.

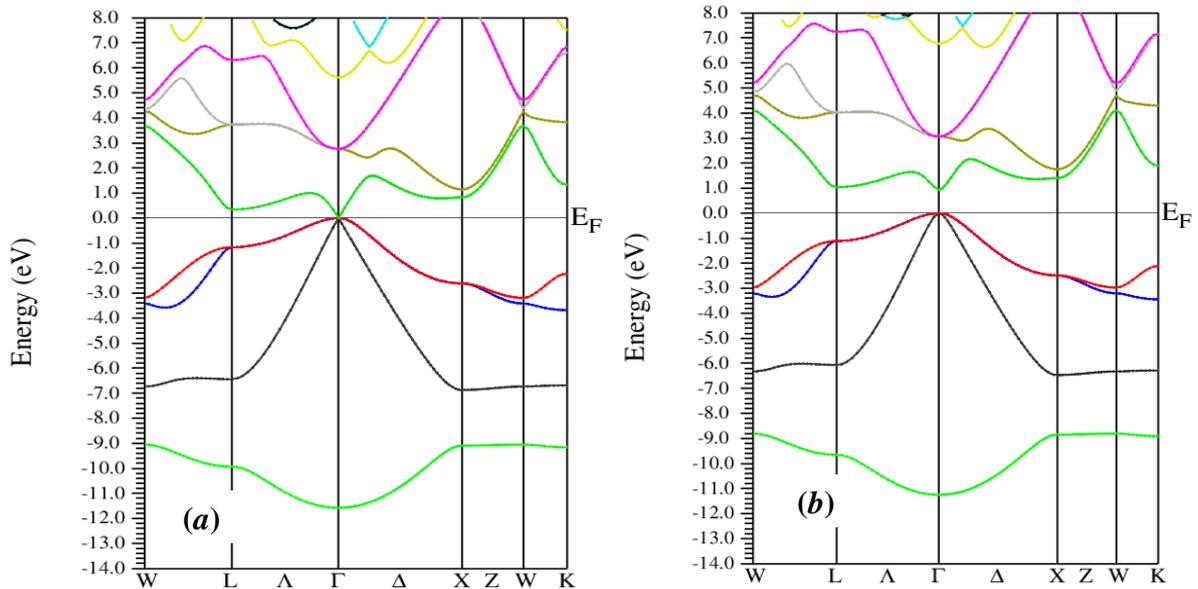


Figure. III-5 (a, b) : Structures de bandes de composés binaires *GaSb* en utilisant les deux approximations *WC-GGA* (a) et *mBJ* (b)

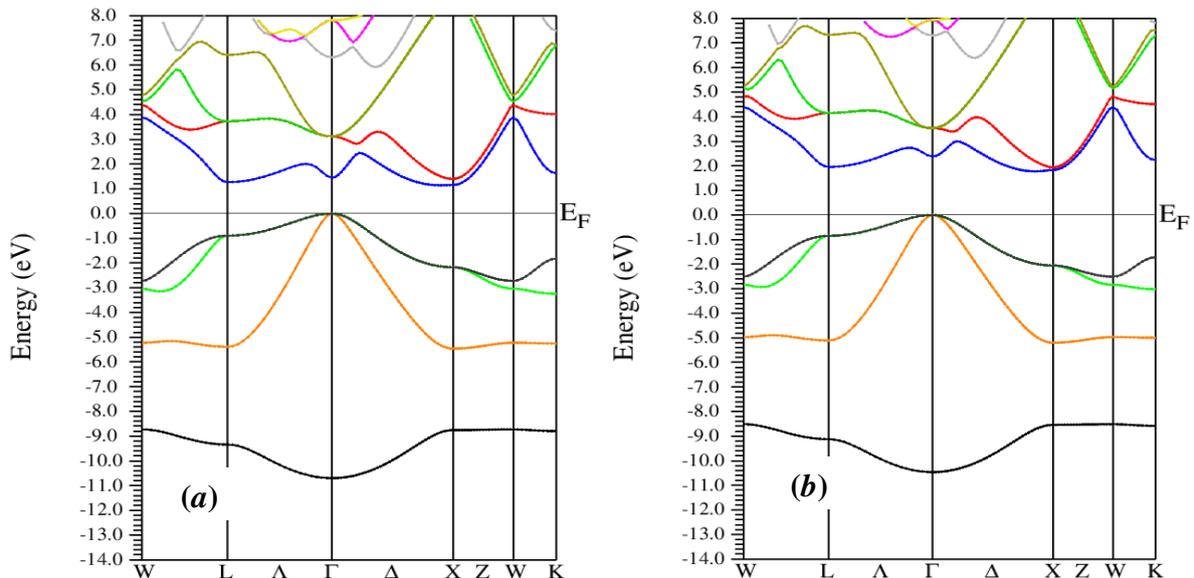


Figure. III-6 (a, b) : Structures de bandes de composés binaires *AlSb* en utilisant les deux approximations *WC-GGA* (a) et *mBJ* (b)

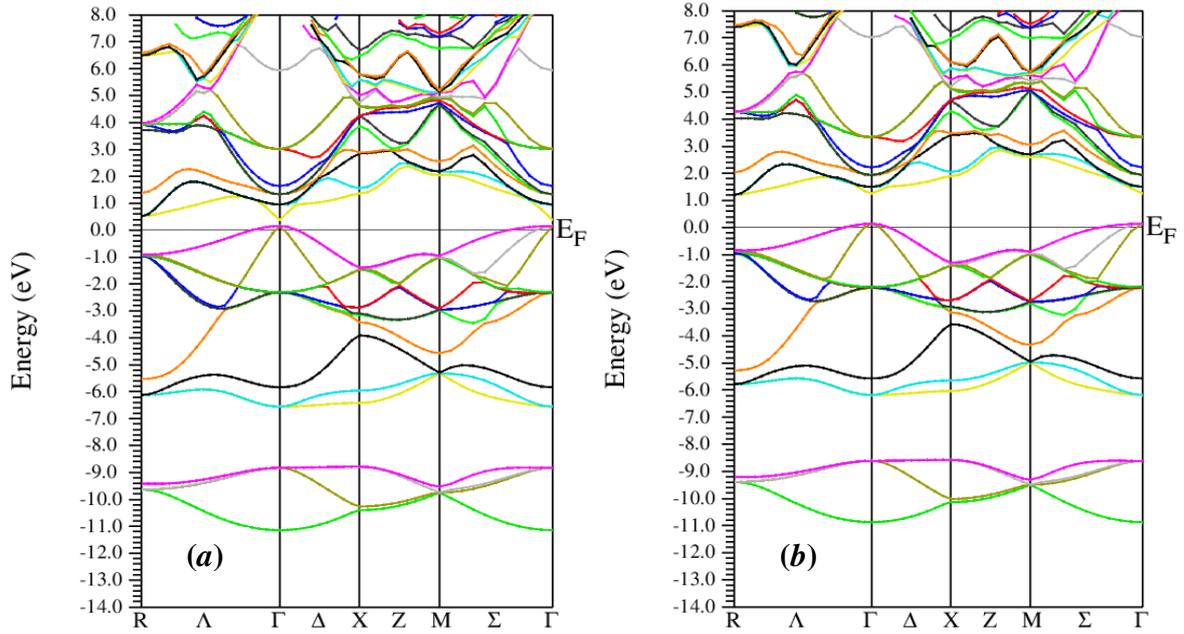


Figure. III-7 (a, b) : Structures de bandes de l'alliage cubique $Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb$ en utilisant les deux approximations *WC-GGA* (a) et *mBJ* (b)

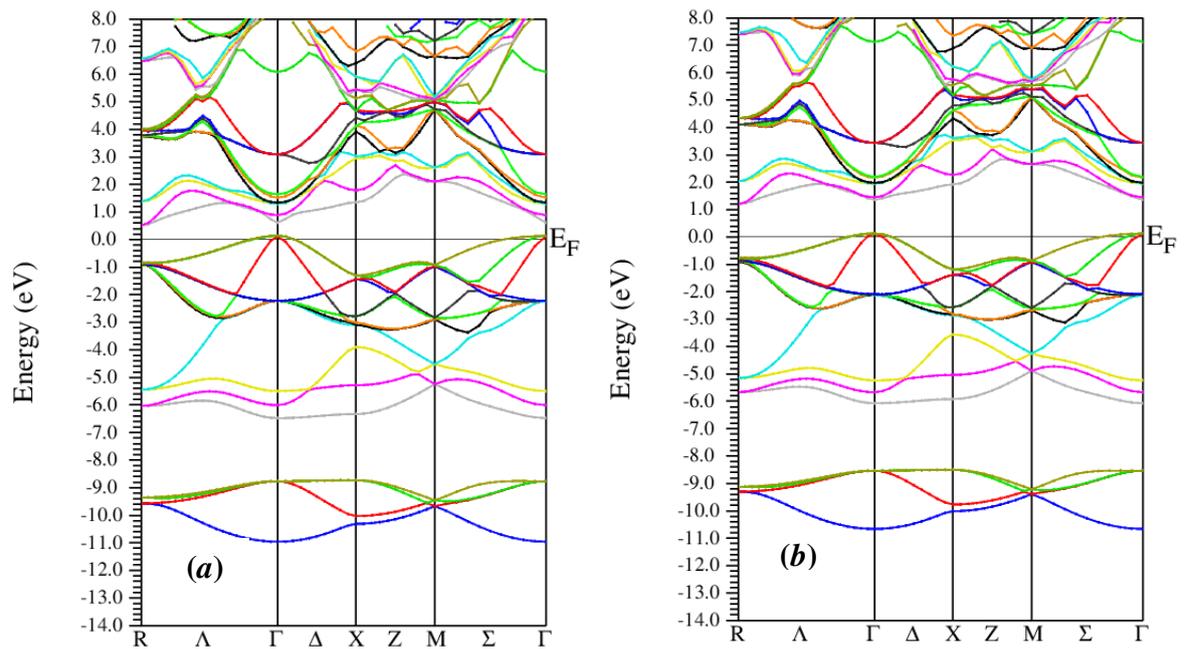


Figure. III-8 (a, b) : Structures de bandes de l'alliage cubique $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$ en utilisant les deux approximations *WC-GGA* (a) et *mBJ* (b)

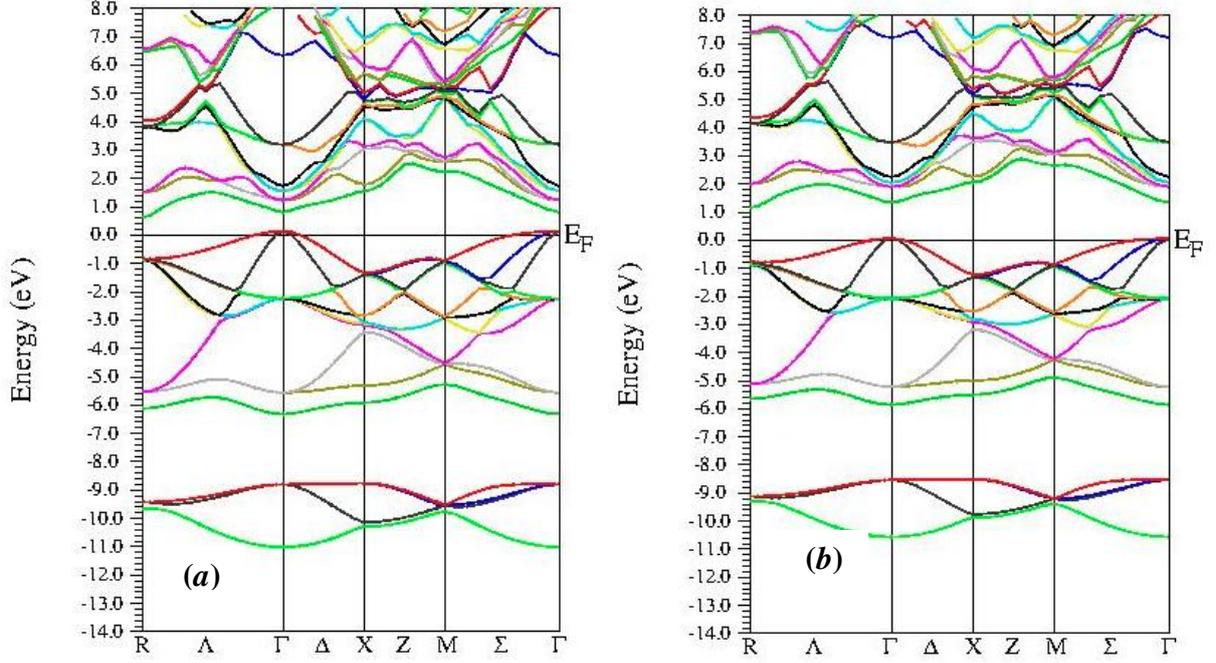


Figure. III- 9 (a, b) : Structures de bandes de l'alliage cubique $Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb$ en utilisant les deux approximations *WC-GGA* (a) et *mBJ* (b)

Le comportement non linéaire du gap est probablement dû à l'effet de la différence dans les électronégativités des éléments constitutifs.

D'après les travaux qui sont faits pour la bande interdite directe en fonction de la composition x de l'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}Sb$, le gap $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ est donné comme une formule quadratique simple [9, 21, 19] :

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = a + b x + c x(1 - x) \quad \text{(III-6)}$$

Avec, le paramètre de *bowing* $c < 0$ et il n'est pas constant mais c'est une fonction de la composition x . Cependant, le gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ dans l'équation (III-6) est bien décrit par un polynôme cubique. Ainsi le paramètre c doit être écrit comme suit: $c = c_0 + c_1 x$. À $T = 300K$, les paramètres a, b, c_0 et c_1 ont été ajustés (en eV) par les valeurs 0,725, 1,547, 0,044 et $-1,22$, respectivement [21].

La figure (III-11) qui montre la variation du gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ en fonction de concentration d'aluminium, révèle une augmentation de ce gap avec l'augmentation de x dans toute la gamme de la composition. Un comportement non linéaire de gap est également remarquable avec un paramètre de *bowing* $c = 0,92 - 5,94x$ pour le calcul *mBJ*. Par contre l'ajustement de la fonction du gap direct avec une fonction polynomiale quadratique nous a donné les *bowing* 1,18 et 2,04 eV pour l'approximation *WC-GGA* et *mBJ* respectivement.

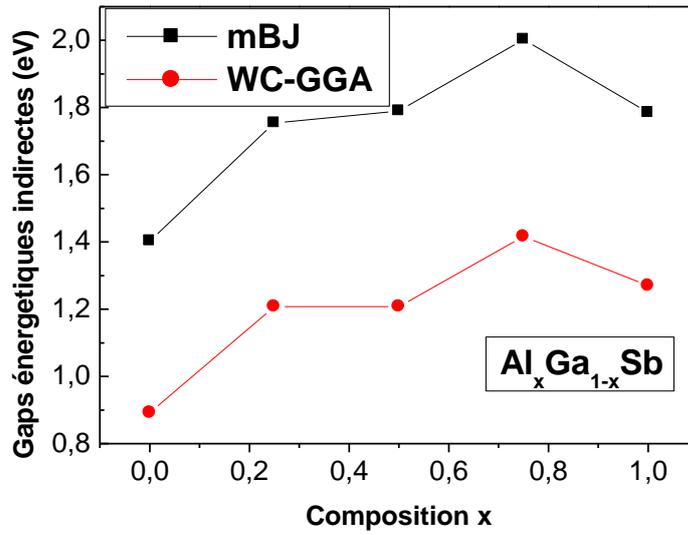


Figure (III-10) : Variation des gaps énergétiques indirectes en fonction de la concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$

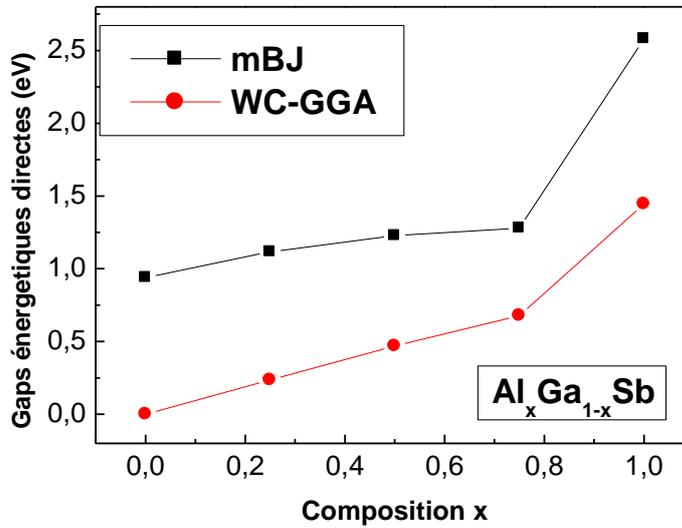


Figure (III-11) : Variation des gaps énergétiques directs en fonction de la concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$

3. 3. Propriétés optiques

3. 3. 1. Introduction

Les propriétés optiques jouent un rôle important pour expliquer les interactions rayonnements électromagnétiques-matière. Ils sont directement liés aux structures de bandes des semi-conducteurs et donc les paramètres optiques sont ceux qui déterminent la performance de tel semi-conducteur. Les propriétés optiques sont décrites par la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité.

3. 3. 2. Rappel théorique

Théoriquement, l'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière-matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\varepsilon(\omega)$, qui contient deux composantes : partie imaginaire reliée à l'absorption optique et partie réelle reliée à la dispersion. La fonction diélectrique est la réponse du cristal aux rayonnements électromagnétiques [22]. Elle relie linéairement le champ électrique $E(\omega)$ à l'induction électrique $D(\omega)$ par l'équation :

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) \quad \text{(III-7)}$$

Dans le cas d'un champ dynamique, $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique [23-26]. Elle se présente sous la forme suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{(III-8)}$$

Où :

$\varepsilon_1(\omega)$: représente la partie réelle qui est liée à la polarisation du milieu.

$\varepsilon_2(\omega)$: représente la partie imaginaire qui traduit l'absorption du matériau, obtenu à partir de la partie réelle. Les deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont liées par les relations de **Kramers-Kronig** [27, 28]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{(III-9)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{(III-10)}$$

Où ω : la fréquence

P : la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

L'indice de réfraction complexe N (décrit le milieu) est donné par:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)]^{1/2} \quad \text{(III-11)}$$

Où les deux coefficients $n(\omega)$ et $k(\omega)$ représentent, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction (dit encore indice d'atténuation) en fonction de la fréquence ω respectivement. À partir de deux équations (III-8) et (III-11), on déduit que :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad \text{(III-12 et III-13)}$$

L'indice de réfraction réel n et le coefficient d'extinction k peuvent être donnés par les deux relations suivantes [29, 30]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2} \quad \text{(III-14)}$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad \text{(III-15)}$$

Pour les faibles fréquences ($\omega = 0$) la relation (III-14) devient:

$$n(0) = \varepsilon_1(0)^{1/2} \quad \text{(III-16)}$$

3. 3. 3. Présentation des résultats et leurs discussions :

Nous allons analyser et discuter les spectres optiques, à travers les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composés binaires $AlSb$ et $GaSb$ et leur alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$. Nous avons tracé toutes les constantes optiques dans une gamme d'énergie allant de 0 à 14 eV. Les propriétés optiques ont été effectuées par l'approximation (WC-GGA), où on a adapté le paramètre de maille d'équilibre calculé précédemment et un nombre de 6000 points k dans la zone de Brillouin, pour montrer toutes les transitions optiques possibles.

La variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ pour toutes les valeurs de concentration x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et $x = 1$) est illustré dans la figure (III-12). Les spectres montrent que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour toutes les valeurs de compositions x . Une vaste absorption dans la gamme d'énergie qui varie de 0 à 10 eV pour chaque concentration x de l'alliage. Dans cette gamme énergétique, le semi-conducteur $Al_xGa_{1-x}Sb$ devient absorbant lorsque des transitions inter-bandes sont excitées et donc les électrons de la bande de valence passent à la bande de conduction. Pour les quatre premières concentrations ($x = 0$ à $x = 0.75$), les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspondent aux seuils d'absorption commencent à environ 0.5 eV. Par contre pour $x = 1$ le seuil d'absorption commence à environ 2 eV.

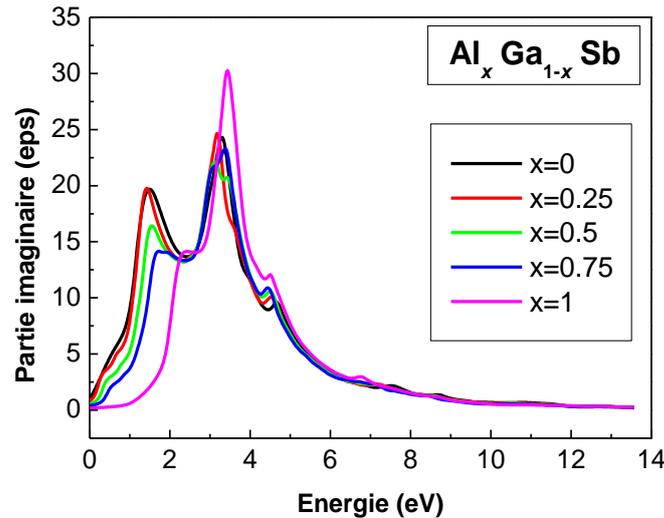


Figure III-12 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les matériaux $GaSb$, $AlSb$ et $Al_xGa_{1-x}Sb$

Ces valeurs correspondent à la transition optique directe ($\Gamma_v-\Gamma_c$), ceci est confirmé par le fait que les seuils d'absorption sont proches aux valeurs des gaps obtenus précédemment (les valeurs du gap direct $\Gamma-\Gamma$). Cela signifie que l'absorption d'un photon possédant une énergie au moins égale à la bande interdite permet de libérer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Nous avons noté l'existence d'un pic important situé à environ $3.2 eV$ pour les spectres de $GaSb$, $Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb$, $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$, et $Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb$. Cependant, pour le spectre de $AlSb$, ce pic est maximal à la valeur $3.4 eV$. Ces deux valeurs énergétiques indiquent le maximum d'absorption, elles sont associées à la transition $X-X$, pour les composés binaires $GaSb$ et $AlSb$ et à la transition $M-M$ pour les trois autres alliages. On remarque aussi dans ces spectres la présence des pics secondaires autour du pic principal, comme par exemple dans les spectres de $GaSb$ et $Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb$, les pics secondaires qui sont situés à la valeur $1.45 eV$ sont dus aux transitions directes $L-L$ pour $GaSb$ et $R-R$ pour $Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb$.

La figure (III-13) représente la variation de la partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon. On voit clairement que les allures des spectres correspondants sont presque similaires, exception faite pour le spectre du composé $AlSb$ où il existe un petit décalage du spectre. La valeur statique $\epsilon_1(\omega = 0)$ diminue légèrement lorsqu'on passe de $x = 0$ à $x = 1$. Le passage à zéro des spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que la fonction $\epsilon_1(\omega)$ s'annule à environ $3.3 eV$ pour tous les matériaux étudiés (pour $x = 0$ à $x = 1$). La dispersion à cette valeur énergétique est nulle et par

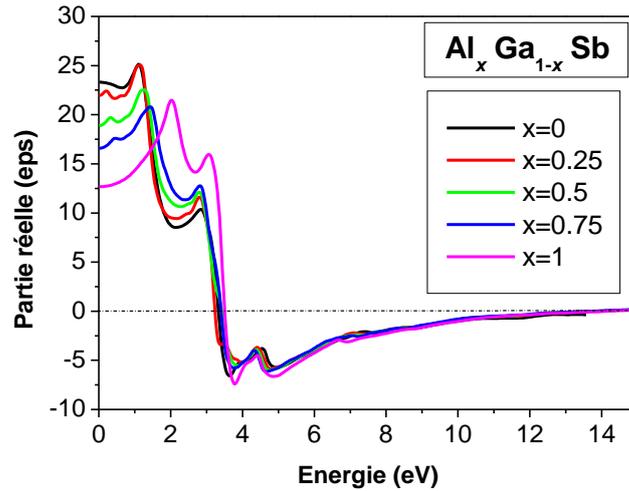


Figure III-13 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les matériaux *GaSb*, *AlSb* et $Al_xGa_{1-x}Sb$

conséquence l'absorption est maximale (la fonction $\varepsilon_2(\omega)$ est maximale). Dans la gamme d'énergie commençant à environ 3.40 eV, ces matériaux sont transparents.

Il faut noter que les constantes diélectriques $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont étroitement liés, au point que chaque changement dans le spectre $\varepsilon_1(\omega)$ sera traduit par un pic dans le spectre $\varepsilon_2(\omega)$.

La grandeur réelle $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à l'énergie du gap E_g suivant le modèle de Penn [31] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left[\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right]^2 \quad \text{(III-17)}$$

Une petite valeur de l'énergie du gap donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$ (et une grande valeur de $n(0)$), donc on peut calculer le gap E_g à partir de cette expression en utilisant les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et l'énergie de plasma $\hbar\omega_p$ [32].

L'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les cinq matériaux est représenté dans la figure (III-14). La courbe de l'indice de réfraction a deux pics principaux avec une succession de petits pics secondaires. L'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'au premier pic principal, après le second pic principal il diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons. L'évolution de ces spectres montre que les profils des spectres sont en générale semblables, seulement un décalage du spectre de *AlSb* à été apparait. L'indice de réfraction de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ est maximal à la valeur d'énergie 1.15 eV pour les compositions $x = 0$ et $x = 0.25$. Pour le reste des compositions x , l'indice de réfraction est maximal aux énergies 1.20, 1.40 et 2 eV pour les

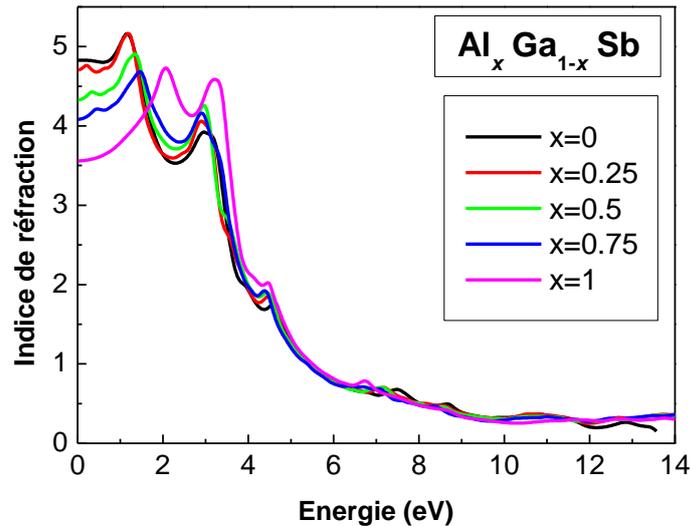


Figure III-14 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les matériaux $GaSb$, $AlSb$ et $Al_xGa_{1-x}Sb$

matériaux $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$, $Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb$ et $GaSb$ respectivement.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons est présenté dans la figure (III. 15). Nous pouvons observer que le coefficient d'absorption augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'à ce que les deuxièmes pics principaux positionnés à 4.95 eV pour $GaSb$, $AlSb$ et $Al_{0.25}Ga_{0.75}Sb$ et à 4.75 eV pour $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$ et $Al_{0.75}Ga_{0.25}Sb$. Après ces valeurs, le coefficient d'absorption diminue lentement à mesure que l'énergie des photons augmente. Les premiers pics principaux attribués par les transitions

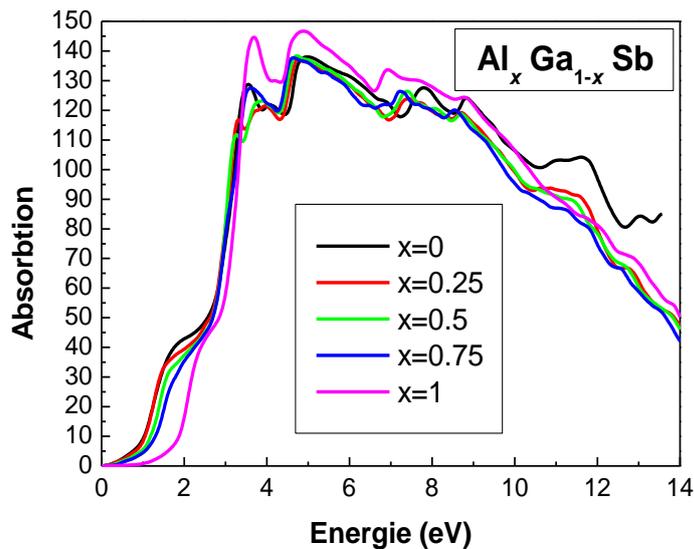


Figure III-15 : Variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les matériaux $GaSb$, $AlSb$ et $Al_xGa_{1-x}Sb$

directes $M-M$ et $X-X$ sont clairement apparus pour toutes les compositions x . La gamme énergétique entre ces deux pics correspond à la région d'absorption fondamentale.

Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus récemment par R. Moussa et *al* [11]. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption des composés binaires $GaSb$ et $AlSb$ sont comparés avec d'autres travaux expérimentaux disponibles. Les figures III. 16 et III. 17. Montrent que nos résultats obtenus concordent globalement avec d'autres travaux expérimentaux [33, 34], une exception faite pour la partie imaginaire où un décalage remarquable (d'environ 1.5 eV) entre les deux résultats. Cette différence est dû peut être à l'approximation de l'énergie d'échange et corrélation utilisée pour le calcul des propriétés optiques.

En fait, l'indice de réfraction joue un rôle essentiel pour les guides d'ondes optiques dans les structures optoélectroniques comme les diodes laser, aux amplificateurs et aux fibres optiques [35]. L'une des approches théoriques qui montre la relation de l'indice de réfraction avec plusieurs autres paramètres physiques, est celle qui considère que l'indice de réfraction est relié au gap E_g de la structure de bande du matériau par la constante diélectrique.

Plusieurs modèles empiriques liés au gap E_g ont été établis [36, 37]. Cependant, dans ces relations, l'indice de réfraction est indépendant de la température et de l'énergie du photon incident. Nous allons voir brièvement les trois modèles qui donnent la relation entre l'indice de réfraction et l'énergie du gap et qui ont été largement utilisés dans ce domaine [16]).

Moss et al [38, 39] présentaient l'équation suivante basée sur le modèle atomique :

$$E_g n^4 = k \quad \text{(III-18)}$$

Où E_g est le gap d'énergie.

k : est une constante $k= 108 \text{ eV}$ établie par *Ravindra* et *Srivastava* [40].

Plus tard, *Ravindra et al* [41] donne une forme linéaire :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad \text{(III-19)}$$

Où : $\alpha = 4.084$

$\beta = - 0.62 \text{ eV}^{-1}$

Inspiré par la physique simple de réfraction et dispersion, *Hervé et Vandamme* [42, 43] proposa la relation empirique suivante :

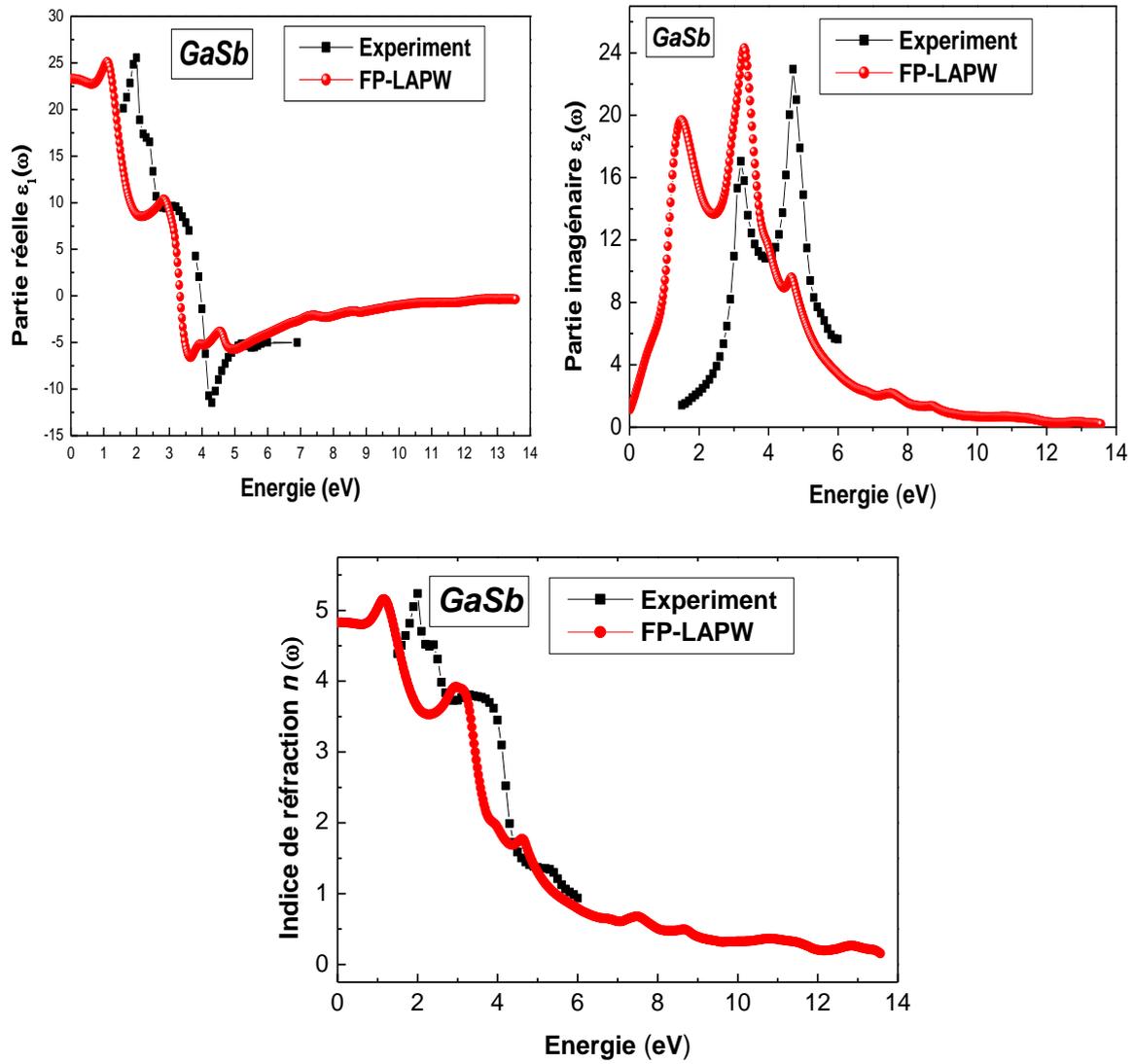


Fig. (III.16) : La partie réelle et imaginaires de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon de composé *GaSb* comparés par les résultats expérimentaux effectués dans la Ref [33]

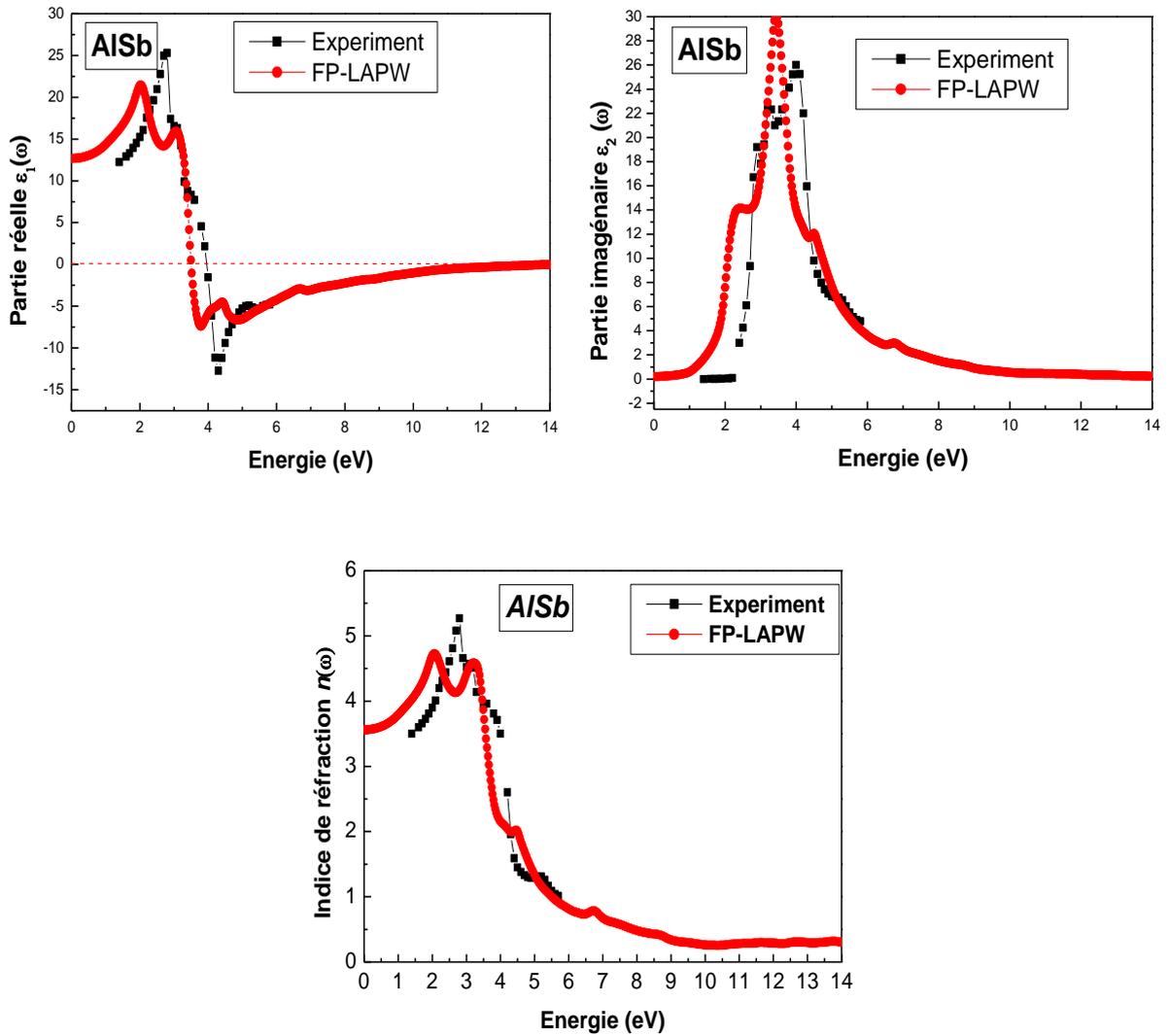


Fig. (III.17) : La partie réelle et imaginaires de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon de composé *AISb* comparés par les résultats expérimentaux effectués dans la Ref [34]

$$n = \sqrt{1 + \left[\frac{A}{E_g + B} \right]^2} \quad \text{(III-20)}$$

Où : $A = 13.6 \text{ eV}$

$B = 3.4 \text{ eV}$

Nous avons constaté précédemment que la concentration de l'aluminium et de gallium agit directement sur le gap d'alliage. Par conséquence, elle a une influence sur l'indice de réfraction car ce dernier est étroitement lié au gap énergétique. Dans ce sens, la variation de l'indice de réfraction des alliages ternaires en fonction de l'énergie du gap a été étudié pour une valeur donnée de la concentration x , en choisissant le même modèle utilisé par S. Adachi donné par l'expression analytique basé sur le modèle simple de transitions inter-bandes [44].

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

Dans ce qui suit nous allons présenter une étude comparative des valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ calculés par *FP-LAPW* avec celles trouvées par les modèles théoriques basés sur la bande interdite énergie mentionnés précédemment. Tous ces résultats sont récapitulés dans le tableau (III-3).

Le tableau (III-3) montre que les modèles de *Moss* et de *Ravindra* donnent des résultats de l'indice de réfraction relativement proches à ceux de *FP-LPW*, contrairement aux valeurs calculées par le modèle de *Hervé* et *Vandamme*. D'après le tableau (III-3), nous constatons que la croissance de l'indice de réfraction est accompagnée d'une décroissance du gap énergétique lorsque la concentration varie de $x=0$ à $x=1$, comme de nombreux autres alliages semi-conducteurs *III-V* [44]. Par conséquence, ces alliages sont des très bons émetteurs de la lumière et donc des bon matériaux pour l'optoélectronique.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition pour chaque alliage *III-V* et pour tous les modèles utilisés est présentée sur la figure (III-18). D'après cette figure, les résultats *FP-LAPW* montrent une variation de l'indice de réfraction non linéaire en fonction de la concentration de l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$.

L'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la composition de l'aluminium (*Al*) et du gallium (*GaSb*) pour les alliages étudiés en allant de $x=0$ à $x=1$. Il est clair que le comportement des quatre courbes : *FP-LAPW* et de trois modèles est semblable sauf une légère différence dans l'allure de la courbe de *Moss*. Un petit 'bowing' observé sur la courbe des résultats *FP-LAPW* par rapport la linéarité comparativement aux autres modèles.

	x	$E_g(\text{WC})$	<i>Ce travail</i>				<i>Autres calculs</i>
			$n_1(x)$	$n_2(x)$	$n_3(x)$	$n_4(x)$	
$Al_xGa_{1-x}Sb$	0	0	4,8283	--	4,084	4,1231	3.5 ^[11] , 3.75 ^[45]
	0,25	0,235	4,7056	4,63009	3,9383	3,8727	3.34 ^[11]
	0,5	0,468	4,3283	3,89757	3,7938	3,6554	3.24 ^[11]
	0,75	0,677	4,0831	3,55393	3,6642	3,4824	3.14 ^[11]
	1	1,444	3,5596	2,94079	3,1887	2,9803	3.06 ^[11] , 3.19 ^[45]

Tableau (III-3) : L'indice de réfraction des alliages $Al_xGa_{1-x}Sb$ pour différentes concentrations. (n_1 , n_2 , n_3 et n_4 sont désignés, l'indice de réfraction obtenu par la méthode *FP-LAPW* et par les modèles *Moss*, *Ravindra*, *Hervé et Vandamme* respectivement).

Afin de prédire la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition des alliages ternaires cubiques $Al_xGa_{1-x}Sb$, les résultats obtenus par la méthode *FP-LAPW* ont été ajustés à l'aide d'une fonction polynomiale quadratique. La variation de l'indice de réfraction obtenue par la méthode *FP-LAPW* et par les trois modèles cités précédemment, régie par les équations suivantes :

$$n(x) = 4.83 - 0.49x - 0.76x^2 \text{ (FP-LAPW)}$$

$$n(x) = 5.25 - 2.76x + 0.47x^2 \text{ (Moss)}$$

$$n(x) = 4.05 - 0.08x - 0.73x^2 \text{ (Ravindra)}$$

$$n(x) = 4.09 - 0.54x - 0.52x^2 \text{ (Hervé et Vandamme)}$$

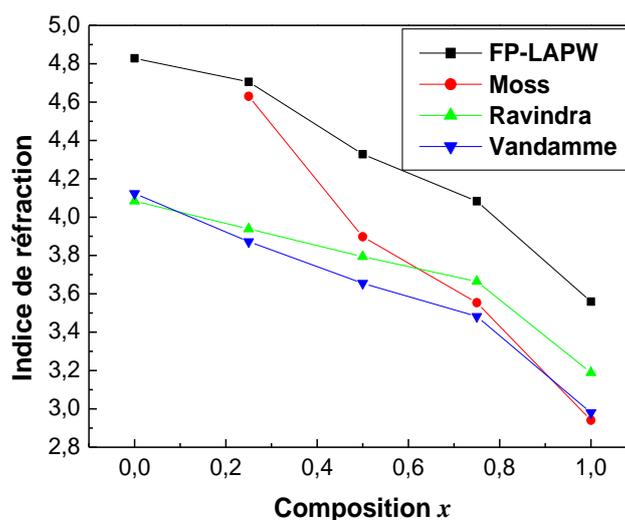


Fig. III.18. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition pour les alliages $Al_xGa_{1-x}Sb$

Chapitre III Résultats et Discussions

A partir de ces équations, nous constatons que les valeurs de l'indice de réfraction comme mentionné auparavant n'adoptent pas un comportement linéaire, d'où l'apparition d'un *bowing* dans les équations précédentes. Ce *bowing* est faible pour les résultats *FP-LAPW* par contre il est important lorsqu'il est calculé par les modèles empiriques. Ces *bowings* trouvés pour l'indice de réfraction sont dûs peut être au désordre constaté lors des calculs des propriétés électroniques et structurales de ces matériaux. Nos résultats concordent assez bien avec les données disponibles dans la littérature [11].

Références

- [1] R. Castagné et al, "Circuits intégrés en Arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception", Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [2] S. Laval, "Physique des semi-conducteurs III-V", Ecole d'été d'optoélectronique, (2002).
- [3] O. K. Anderson, Phys. Rev B 42 (1975) 3060.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. K. vasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [5] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, (2006), 235116.
- [6] F. Tran, P. B. Laha, Physical Review Letters 102 (2009) 226401.
- [7] A. D. Becke, E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944), 5390.
- [9] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5829–5830.
- [10] S. Adachi, Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors, in: P. Capper, S. Kasap, A. Willoughby (Eds.), Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, Wiley, England, 2005.
- [11] R. Moussa, A. Abdiche, R. Khenata, Soyalp, First principles calculation of the structural, electronic, optical and elastic properties of the cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ternary alloy, Optical Materials 113 (2021) 110850.
- [12] O.A. Al-Hagan, H. Algarni, N. Bouarissa, M. Ajmal Khan, T.F. Alhuwaymel, Microhardness, phase transition, acoustic wave velocities and melting temperature of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, Int. J. Mod. Phys. B 32 (2018) 1–13.
- [13] G. Gököçlü, Theoretical investigation of zincblende AlSb and GaSb compounds, J. Alloys Compd. 478 (2009) 655.
- [14] L. Vegard, Z. Phys. 5, (1921) 17.
- [15] M. L. Cohen, Phys. Rev. B 32 (1985) 7988.
- [16] N. Beghdadli, These Université Abou Baker Belkaid- Telemcen Algerie (2013).
- [17] E. B. Elkenany, Theoretical investigations of electronic, optical and mechanical properties for GaSb and AlSb semiconductors under the influence of temperature, Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 150 (2015) 15.
- [18] X. Wei, W. Wang, J. Fang, R. He, Mid-infrared optical absorption in InAs/AlSb/ GaSb based quantum well System, Physica 117 (2020) 1.

- [19] C. Alibert, A. Joullié, A.M. Joullié, C. Ance, Modulation-spectroscopy study of the Ga_{1-x}Al_xSb band structure, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 4948.
- [20] F. El Haj Hassan, A.V. Postnikov, O. Pagès, Structural, electronic, optical and thermal properties of Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} quaternary alloys: first-principles study, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 561.
- [21] V. Bellani, M. Geddo, G. Guizzetti, S. Franchi, R. Magnanini, Thermoreflectance study of the direct optical gap in epitaxial Al_xGa_{1-x}Sb $x < 0.5$, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 12274.
- [22] M. I. Ziane, Z. Bensaad, B. Labdelli, H. Bennacer *Sensors & Transducers*, Vol. 27, Special Issue, May (2014) 374.
- [23] J. S. Tell, *Phys. Rev.* 104, (1956) 1760.
- [24] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [25] H. A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [26] R. De. L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, (1926) 547.
- [27] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [28] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [29] S. M. Hosseini. *Physica*, B 403 (2008) 1907.
- [30] D. Lee, A. M. Johnson, J. E. Zucker, C. A. Burrus, R. D. Feldman, R. F. Austin, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 4 (1992) 949.
- [31] D. R. Penn, *Phys. Rev.* 128, (1962) 2093.
- [32] K. Athmane, Thèse de Magister, (2009).
- [33] D.E. Aspnes, A.A. Studna, Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev.* 27 (1983) 1002.
- [34] S. Zollner, C. Lin, E. Schönherr, A. Böhringer, M. Cardona, The dielectric function of AlSb from 1.4 to 5.8 eV determined by spectroscopic ellipsometry, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 385.
- [35] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. (b)* 100 (1980) 715.
- [36] N. M. Balzaretta and J. A. H. da Jornada, *Solid State Commun.* 99 (1996) 943.
- [37] R. R. Reddy, S. Anjneyulu and C. L. N. Samara, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 635.
- [38] V. P. Gupta and N. M. Ravindra, Comments on the Moss formula, *Phys. Status Solidi (b)* 100 (1980) 715.

- [39] P. J. L. Hervé and L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [40] N. M. Ravindra and V. K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.
- [41] N. M. Ravindra, S. Auluck and V. K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (b)* 93 (1979) 155.
- [42] J. Singh, *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*, Mc Graw-Hill (1993) 84.
- [43] P. J. L. Hervé and L. K. J. Vandamme, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5476.
- [44] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [45] G. Lucovsky, K.Y. Cheng, G.L. Pearson, Study of the long-wavelength optic phonons in Ga_{1-x}Al_xSb, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 4135.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}Sb$, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

La première de cette étude est une revue bibliographique consacrée à la présentation des matériaux étudiés et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) ainsi un aperçu sur la méthode *FP-LAPW*.

La deuxième partie concerne l'étude détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages $Al_xGa_{1-x}Sb$. Elle est focalisée sur l'effet de la concentration sur les différentes grandeurs physiques tel que le paramètre cristallin, module de compressibilité, gap énergétique et paramètres optiques.

D'après les résultats obtenus, nous a permis de conclure que :

La variation de paramètre de maille, module de compressibilité, gap énergétique, fonction diélectrique et réfractive index en fonction de la composition montrent une dépendance non linéaire.

Les paramètres structuraux tels que le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les travaux théoriques et expérimentaux disponible dans la littérature.

Une augmentation lente de paramètre du réseau avec l'augmentation de concentration de l'aluminium a été remarquée dans tous l'intervalle de la composition x . Dans l'intervalle $x = 0.25$ à $x = 0.75$, lorsqu'on augmente la concentration de l'aluminium, l'alliages $Al_xGa_{1-x}Sb$ devient plus dur et donc moins compressible. Un comportement opposé est constaté dans les intervalles $x = [0, 0.25]$ et $x = [0.75, 1]$.

L'étude de structures de bandes révèle que l'alliage $Al_xGa_{1-x}Sb$ est un semi-conducteur à bande interdite directe. Les valeurs du gap obtenues en utilisant la méthode *mBJ* montrent une amélioration considérable par rapport aux autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales. Ce qui montre que cette approximation est plus efficace pour le calcul de gap énergétique et ainsi la *mBJ* résout la sous estimation des gaps obtenus par la *DFT*.

Pour les paramètres optiques, la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient lentement avec la variation de concentration de l'aluminium et de gallium. Dans une gamme énergétique de 0 à 14 eV, le semi-conducteur $Al_xGa_{1-x}Sb$ devient absorbant lorsque des transitions inter-bandes sont excitées et donc les électrons de la bande

Conclusion générale

de valence passent à la bande de conduction. Ce qui confirme l'utilité de ce matériau dans la technologie optoélectronique.