

N° d'ordre :

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Spécialité : Micro-onde et optoélectronique

Filière : Télécommunications

Par :

KHALFALLAH Bouhafs

Thème :

***Etudes des paramètres et simulation des propriétés des
semi-conducteurs II-VI pour l'optoélectronique***



Thèse soutenue le de soutenance devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DJELLOULI Bauazza	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Président
02	DRISS KHODJA Fatima Zohra	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	SOUDINI Belabbes	Prof.	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès	Examineur
04	ABID Hamza	Prof.	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès	Examineur
05	EL KEURTI Mohamed	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Examineur
06	ARBOUCHE Omar	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Examineur

Remerciements

*Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'Etudes Physico-chimiques de l'Université Taher Moulay de Saïda, sous la direction de Madame Fatima-Zohra **DRISS KHODJA**, Professeur à l'Université de Saïda. Je tiens à la remercier vivement, je lui rends un grand hommage pour les encouragements, les conseils et l'aide qu'elle m'a apporté tout au long de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie particulièrement Monsieur Mohammed **DRISS KHODJA**, Professeur et Directeur du Laboratoire d'Etudes Physico-chimiques de l'Université Taher Moulay de Saïda qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, pour les moyens informatiques importants dont il m'a permis de bénéficier et pour l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur Bouazza **DJELLOULI**, Professeur à l'Université Taher Moulay de Saïda qui me fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Je suis profondément reconnaissant à Monsieur Belabbes **SOUIDINI**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je suis profondément reconnaissant à Monsieur Hamza **ABID**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Omar **ARBOUCHE**, Professeur à l'Université Taher Moulay de Saïda pour sa participation à mon jury de thèse.*

*Je tiens également à remercier Monsieur Mohamed **EL KEURTI**, Professeur à l'Université Taher Moulay de Saïda pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je suis profondément reconnaissant à Messieurs Mohamed **BERBER**, Maître de conférences au Centre Universitaire d'El Bayadh, Allel **MOKADDEM**, Professeur au Centre Universitaire d'El Bayadh, Kadda **AMARA**, Maître de conférences à l'Université Taher Moulay de Saïda et Bendouma **DOUMI**, Professeur à l'Université Taher Moulay de Saïda, pour le soutien particulièrement efficace dans tous les moments.*

*Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire pour leur soutien, particulièrement Abdelkader **BENTAYEB**, Norredine **MARBOUH**, Saïd **CHIBANI**, Asmaa **KAFI** et Fatiha **SAADAOU**.*

Dédicaces

Je dédie ce travail.

À ma chère mère

Ma raison d'être, ma raison de vivre, la lanterne qui éclaire mon chemin.

À mon cher père

En signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour tous les soutiens et les sacrifices dont il a fait preuve à mon égard.

À mes chers frères et chères sœurs

Aucun mot, ni aucun signe ne pourront décrire votre implication dans mon épanouissement.

À tous mes amis

En témoignage de l'amitié sincère et du soutien inébranlable que vous m'avez apporté.

Résumé

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) nous avons étudiés les propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques et optiques) des semiconducteurs de la famille II-VI (BaSe, BaTe, MgO et MgSe) ainsi que leurs alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$, en fonction de la variation de la concentration molaire x de Tellure (Te) et de Sélénium (Se). L'approximation de la densité locale LDA, l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et l'approximation du gradient généralisée améliorée GGA-PBEsol de Perdew et al ont été utilisés pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Pour les propriétés électroniques et optiques, nous avons fait appel à l'approche TB-mBJ de Peter Blaha et Tran. Les résultats obtenus telles que le paramètre de maille, module de compressibilité et le gap énergétique des composés binaires sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent être de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux.

Abstract

Using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT), we have studied the physical properties (structural, elastic, electronic and optic) of the II-VI family of semiconductors (BaSe, BaTe, MgO and MgSe) as well as their ternary alloys $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$, as a function of the variation of the molar concentration x of Tellurium (Te) and of Selenium (Se). For structural properties, we calculate the exchange–correlation energy by using the local density approximation LDA, the generalized gradient approximation GGA-PBE, and the GGA-PBEsol of Perdew et al. For the electronic and optical properties, we used the TB-mBJ approach of Peter Blaha and Tran. The results obtained such as the lattice parameter, bulk modulus and band gap energy of the binary compounds are in good agreement with the experimental and theoretical results available. For ternary alloys, our results are predictive and may be good references for future experimental work.

Publications Internationales

1) **B. Khalfallah**, F.-Z. Driss-Khodja, B. Doumi, M. Berber, A. Mokaddem, and A. Bentayeb

- *Theoretical study of structural, electronic and optical properties of novel ternary alloys $MgO_{1-x}Se_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75)*

Journal of Computational Electronics (2018): 899–908

<https://doi.org/10.1007/s10825-018-1188-7>

2) **B. Khalfallah**, F. Driss Khodja, F. Saadaoui, M. Driss Khodja, A. Boudali, H. Bendaoud, B. Bouhafs

- *A first-principles study of the structural, elastic, electronic, vibrational, and optical properties of $BaSe_{1-x}Te_x$.*

Journal of Computational Electronics(2018) : 1478–1491

<https://doi.org/10.1007/s10825-018-1249-y>

3) A. Bentayeb, F.Driss-Khodja, S. Chibani, N. Marbough, B. Bekki, **B.Khalfallah**, M. Elkeurti

- *Structural, electronic, and optical properties of AlN_xSb_{1-x} alloys through TB–mBJ–PBEsol: DFT study*

<https://doi.org/10.1007/s10825-019-01338-y>

Journal of Computational Electronics(2018) : 1–11

Résumé

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) nous avons étudiés les propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques et optiques) des semiconducteurs de la famille II-VI (BaSe, BaTe, MgO et MgSe) ainsi que leurs alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$, en fonction de la variation de la concentration molaire x de Tellure (Te) et de Sélénium (Se). L'approximation de la densité locale LDA, l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et l'approximation du gradient généralisée améliorée GGA-PBESol de Perdew et al ont été utilisés pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Pour les propriétés électroniques et optiques, nous avons fait appel à l'approche TB-mBJ de Peter Blaha et Tran. Les résultats obtenus telles que le paramètre de maille, module de compressibilité et le gap énergétique des composés binaires sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent être de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux.

Abstract

Using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT), we have studied the physical properties (structural, elastic, electronic and optic) of the II-VI family of semiconductors (BaSe, BaTe, MgO and MgSe) as well as their ternary alloys $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$, as a function of the variation of the molar concentration x of Tellurium (Te) and of Selenium (Se). For structural properties, we calculate the exchange–correlation energy by using the local density approximation LDA, the generalized gradient approximation GGA-PBE, and the GGA-PBESol of Perdew et al. For the electronic and optical properties, we used the TB-mBJ approach of Peter Blaha and Tran. The results obtained such as the lattice parameter, bulk modulus and band gap energy of the binary compounds are in good agreement with the experimental and theoretical results available. For ternary alloys, our results are predictive and may be good references for future experimental work.

Liste des figures

Chapitre I : Propriétés des matériaux II-VI

Figure I.1	Tableau périodique.	8
Figure I.2	Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées.	10
Figure I.3	Structure de bande du composé MgSe dans la phase B1 [54].	13
Figure I.4	Transitions inter bandes a) directe b) indirecte.	15
Figure I.5	Spectre électromagnétique	17
Figure I.6	Spectre du visible entre 380 nm et 780 nm.	17
Figure I.7	Spectre de la lumière du jour	18
Figure I.8	Exemple complexe d'un éclairage artificiel	18
Figure I.9	La réflectance	19
Figure I.10	La transmission	20
Figure I.11	Schéma d'une réflexion parfaite (a), schéma d'une réflexion imparfaite (b).	21
Figure I.12	Schéma d'une diffusion à l'échelle macroscopique (a), schéma d'une diffusion à l'échelle microscopique (b).	21
Figure I.13	Processus d'absorption	23
Figure I.14	Processus d'émission spontanée	24
Figure I.15	Processus d'émission stimulée.	24
Figure I.16	Structure cristalline de l'alliage $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ de type NaCl Rock-salt B1	26

Chapitre II : Méthodes de calcul

Figure II.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	48
Figure II.2	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	55

Chapitre III : Etude des composés $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Figure III.1	Structure cristalline du composé $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$.	61
---------------------	---	----

Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	63
Figure III.3	Variation du (a) paramètre du réseau a_0 (b) module de compressibilité B_0 en fonction de la concentration x .	66
Figure III.4	Structure de bande des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ	70
Figure III.5	Variation de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x des composés $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	71
Figure III.6	Densité d'états totale et partielle des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.	73
Figure III.7	Variation de (a) la partie réelle (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$.	75
Figure III.8	L'indice de réfraction des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	76
Figure III.9	Réflectivité $R(\omega)$ des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	77
Figure III.10	Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$.	78
Figure III.11	La fonction perte d'énergie $L(\omega)$ des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$.	79

Chapitre IV : Etude des composés $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$

Figure IV.1	Structure cristalline du (a) Structure cristalline du MgO (b) MgSe (c) $\text{MgO}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	84
Figure IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume en ($\text{\AA}^3$) des composés $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	85
Figure IV.3	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$	87
Figure IV.4	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$.	88
Figure IV.5	Structure de bande des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant l'approche TB-mBJ.	90
Figure IV.6	Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la concentration x du Sélénium des alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$.	92
Figure IV.7	La partie réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique des	94

alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Figure IV.8	Variation de la valeur statique de la fonction diélectrique en fonction de la variation de la concentration x du Sélénium Se pour les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$.	95
Figure IV.9	l'indice de réfraction des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ pour différentes concentration x .	96
Figure IV.10	Variation de la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de la variation de la concentration x du Sélénium Se.	96
Figure IV.11	Réflectivité des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ pour différentes concentration x .	97
Figure IV.12	Variation de la valeur statique de la réflectivité $R(0)$ en fonction de la variation de la concentration x du Sélénium Se.	98

Liste des tableaux

Tableau I.1	Extrait de la classification périodique des éléments étudiés	25
Tableau I.2	La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.	25
Tableau I.3	Paramètre de maille des composés étudiés.	26
Tableau III.1	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' des composés binaires BaSe et BaTe et leurs alliages ternaires $BaSe_{1-x}Te_x$	65
Tableau III.2	Paramètres élastiques de $BaSe_{1-x}Te_x$: Constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement ($G = C_{44}$, en GPa), module de cisaillement tétragonal (G' , en GPa), la compressibilité (β , en GPa^{-1}), pression de Cauchy (CP , en GPa), facteur d'anisotropie élastique (A), module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement en pente (G_H , en GPa), Rapport de Pugh (G_H / B), coefficient de Poisson (σ) et dureté de Vickers (H_V , en GPa), à $P=0$ et $T=0$.	68
Tableau III.3	La largeur de la bande interdite des composés binaires BaSe et BaTe et leurs alliages ternaires $BaSe_{1-x}Te_x$	72
Tableau III.4	Valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ des alliages $BaSe_{1-x}Te_x$	76
Tableau III.5	Maxima de réflectivité et spectres d'absorption des alliages $BaSe_{1-x}Te_x$	77
Tableau IV.1	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 des alliages $MgO_{1-x}Se_x$	86
Tableau IV.2	L'énergie de formation des alliages ternaires $MgO_{1-x}Se_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75).	89
Tableau IV.3	La largeur de la bande interdite des alliages $MgO_{1-x}Se_x$ en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et l'approche TB-mBJ	91

Introduction générale

Introduction générale

La physique du solide a connu au cours des dernières décennies un essor important et considérable par la mise au point de nouvelles techniques et méthodes de calcul, plus précises et permettant de prédire, avec une grande rapidité et efficacité, les propriétés physiques des solides.

Le redoutable progrès de l'outil informatique et des procédures de calcul numérique, a conduit à la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et chimiques spécifiques, à l'origine de la percée de nombreuses technologies modernes.

Ces nouvelles techniques de calcul sont basées en général sur des méthodes *ab initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont, parfois, pu remplacer des expériences très coûteuses ou irréalisables en laboratoire.

Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] est une méthode appropriée à la modélisation des solides, par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) est une méthode basée sur la DFT. La méthode FP-LAPW est considérée actuellement comme l'une des plus précises, pour le calcul de la structure électronique des solides. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante comparée aux autres méthodes des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour pouvoir simuler leurs propriétés à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

Les alliages ternaires semi-conducteurs II-VI sont considérés comme une classe importante de matériaux et cela grâce à la possibilité d'ajustement de leurs paramètres de réseau, de leurs propriétés optoélectroniques et de leurs paramètres physiques en contrôlant leur composition. En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, On obtient de nouveaux alliages (ternaires, quaternaires...) permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la largeur de la bande interdite, l'accord de maille, et la constante diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération[2,3], dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo-détecteurs, les transistors et les diodes laser pulsées.

Introduction générale

Les chalcogénures de Barium, BaSe, BaTe, et de magnésium, MgO et MgSe, sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs pour diverses applications technologiques. BaSe et BaTe appartiennent à la famille des chalcogénures II-VI. Ils ont été largement étudiés [4, 24]. Ils suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans les domaines de la catalyse, de la microélectronique et de l'optoélectronique. BaSe et BaTe sont des semi-conducteurs à large bande interdite. Leurs propriétés les rendent intéressants pour les applications optoélectroniques dans les diodes laser et les diodes électroluminescentes. Les spectres optiques de BaSe et BaTe ont été mesurés par Syassen *et al* [19] et par Kaneko et Koda [20], respectivement. Les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, thermodynamiques et vibrationnelles de BaSe et de BaTe ont été effectués à l'aide de divers modèles théoriques [4, 6, 9-12, 14, 21, 22]. La stabilité de la phase structurale et l'effet de la pression sur le comportement de BaSe et BaTe ont été largement étudiés [4, 6, 13, 15, 23, 24]. Dans les conditions ambiantes, BaSe et BaTe se cristallisent dans la structure de type NaCl (rocksalt) (B1, $Fm\bar{3}m$, # 225)[17,18]. Ils possèdent un gap indirect $\Gamma-X$ [7, 19]. BaSe et BaTe subissent une transition de premier ordre vers la structure de type CsCl (B2) à huit coordonnés(?) à 6,0 GPa et à 4,8 GPa, respectivement [17, 18]. Les largeurs des bandes interdites de BaSe et BaTe diminuent à mesure que la pression augmente, jusqu'à ce qu'elles se chevauchent [7, 8]. Une transition de métallisation est observée, après la transition de phase structurelle B1-B2, à 20 GPa pour BaTe [18]. La transition de métallisation devrait se produire à environ 40 GPa pour BaSe [7].

Les chalcogénures de magnésium MgO et MgSe ont une structure de type NaCl (rocksalt B1). Cette structure se transforme sous pression en une structure de type CsCl (chlorure de césium) [25, 26]. En combinant les composés binaires II-VI, on obtient de nouveaux alliages qui peuvent être utilisés pour diversifier les propriétés physiques, telles que la bande interdite, les paramètres de réseau et la constante diélectrique, afin de répondre aux besoins de dispositifs de nouvelle génération. MgSe et MgO ont fait l'objet de plusieurs travaux. En raison de la très large bande interdite de MgO, il est utilisé comme substrat et catalyseur [27, 28]. Il est également utilisé dans les produits supraconducteurs [29], les transducteurs de choc thermique, les couches protectrices pour écrans plasma AC [30], et les dispositifs de spintronique [31]. Meskine *et al* [32] ont utilisé MgO pour doper Mn en utilisant deux approximations différentes (LSDA et LSDA + U). Djelal *et al* [33] ont étudié $Mg_xZn_{1-x}O$ dans des phases différentes telles que les structures rocksalt, wurtzite et zinc blende, en utilisant l'approche TB-mBJ. Gueddin *et al* [31] ont étudié les propriétés élastiques

de composés ternaires $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$. MgSe a été utilisé pour calculer les propriétés physiques de plusieurs alliages ternaires et quaternaires [34,35]), telles que l'étude des propriétés électroniques et optiques du $\text{MgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ par Sajid *et al* [34]. Les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ et des alliages quaternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ ont été calculées et discutées en utilisant l'approximation GGA [35].

A notre connaissance, aucun travail théorique ou expérimental n'a été réalisé sur les propriétés physiques des alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ et sur les propriétés optiques et élastiques des alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$.

Le but de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail que nous présentons comprend quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous décrivons brièvement la théorie des semi-conducteurs ainsi qu'une étude théorique des propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques et optiques) d'un solide ayant une structure cubique.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discuterons nos résultats sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et vibrationnelles des deux composés binaires BaSe et BaTe ainsi que des alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$).

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et la discussion de nos résultats sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures de magnésium binaires MgO et MgSe ainsi que leurs des alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Références

- [1] W. Kohn and L. Sham, "H₀ r (OH) 0.958 0.969 0011 0976 00118 0007 Phys," *Rev*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [2] A. Dissanayake, S. Huang, H. Jiang, and J. Lin, "Charge storage and persistent photoconductivity in a CdS 0.5 Se 0.5 semiconductor alloy," *Physical Review B*, vol. 44, no. 24, p. 13343, 1991.
- [3] H. Jiang, G. Brown, and J. Lin, "Persistent photoconductivity in II-VI and III-V semiconductor alloys and a novel infrared detector," *Journal of applied physics*, vol. 69, no. 9, pp. 6701-6703, 1991.
- [4] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, and A. Reshak, "Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides," *Computational Materials Science*, vol. 38, no. 2, pp. 263-270, 2006.
- [5] G. Kalpana, B. Palanivel, and M. Rajagopalan, "Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe," *Physical Review B*, vol. 50, no. 17, p. 12318, 1994.
- [6] A. Benamrani, K. Kassali, and K. Bouamama, "Pseudopotential study of barium chalcogenides under hydrostatic pressure," *High Pressure Research*, vol. 30, no. 1, pp. 207-218, 2010.
- [7] S.-H. Wei and H. Krakauer, "Local-density-functional calculation of the pressure-induced metallization of BaSe and BaTe," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 11, p. 1200, 1985.
- [8] A. Carlsson and J. W. Wilkins, "Band-overlap metallization of BaS, BaSe, and BaTe," *Physical Review B*, vol. 29, no. 10, p. 5836, 1984.
- [9] M. Dadsetani and A. Pourghazi, "The dielectric constant of barium mono-chalcogenides and their improved band gap results," *Optics communications*, vol. 266, no. 2, pp. 562-564, 2006.
- [10] Z. Feng, H. Hu, Z. Lv, and S. Cui, "First-principles study of electronic and optical properties of BaS, BaSe and BaTe," *Open Physics*, vol. 8, no. 5, pp. 782-788, 2010.
- [11] S. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, N. Boukhris, B. Bouhafs, and G. Nouet, "Electronic and optical properties of BaO, BaS, BaSe, BaTe and BaPo compounds under hydrostatic pressure," *Modern Physics Letters B*, vol. 23, no. 26, pp. 3065-3079, 2009.
- [12] F. E. H. Hassan and H. Akbarzadeh, "First-principles elastic and bonding properties of barium chalcogenides," *Computational materials science*, vol. 38, no. 2, pp. 362-368, 2006.
- [13] P. Bhardwaj, S. Singh, and N. Gaur, "Structural and elastic properties of barium chalcogenides (BaX, X= O, Se, Te) under high pressure," *Open Physics*, vol. 6, no. 2, pp. 223-229, 2008.
- [14] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deligoz, and Y. Ciftci, "A first-principles study on the structural, elastic, vibrational, and thermodynamical properties of BaX (X= S, Se, and Te)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, no. 2, pp. 371-378, 2009.

- [15] B. S. Arya, M. Aynyas, and S. P. Sanyal, "High pressure study of structural and elastic properties of barium chalcogenides," 2008.
- [16] B. Srinivasa Rao and S. Sanyal, "High pressure structural phase transition in BaSe and BaTe," *Physica status solidi. B. Basic research*, vol. 165, no. 2, pp. 369-375, 1991.
- [17] T. Grzybowski and A. Ruoff, "High-pressure phase transition in BaSe," *Physical Review B*, vol. 27, no. 10, p. 6502, 1983.
- [18] T. A. Grzybowski and A. L. Ruoff, "Band-overlap metallization of BaTe," *Physical review letters*, vol. 53, no. 5, p. 489, 1984.
- [19] K. Syassen, N. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, and J. Evers, "Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure," *Physical Review B*, vol. 35, no. 8, p. 4052, 1987.
- [20] Y. Kaneko and T. Koda, "New developments in IIa–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors," *Journal of Crystal Growth*, vol. 86, no. 1-4, pp. 72-78, 1988.
- [21] A. Pourghazi and M. Dadsetani, "Electronic and optical properties of BaTe, BaSe and BaS from first principles," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 370, no. 1-4, pp. 35-45, 2005.
- [22] G. Gökoğlu, "First principles study of barium chalcogenides," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 11, pp. 2924-2927, 2008.
- [23] G. K. Straub and W. A. Harrison, "Self-consistent tight-binding theory of elasticity in ionic solids," *Physical Review B*, vol. 39, no. 14, p. 10325, 1989.
- [24] G. Kalpana, B. Palanivel, and M. Rajagopalan, "Structural phase stability in BaSe," *physica status solidi (b)*, vol. 184, no. 1, pp. 153-157, 1994.
- [25] E. Broch, "Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten der Verbindungen MgO, MgSy MgSe, MnO und MnSe," *Zeitschrift fuer physikalische chemie*, vol. 127, no. 1, pp. 446-454, 1927.
- [26] T. Li, H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo Jr, "High pressure phase of MgTe: Stable structure at STP?," *Physical review letters*, vol. 74, no. 26, p. 5232, 1995.
- [27] W. Wang *et al.*, "Nonlinear optical properties of thin iron films grown on MgO (100) by pulsed laser deposition," *Thin solid films*, vol. 471, no. 1-2, pp. 86-90, 2005.
- [28] V. Avdeev and G. Zhidomirov, "Electronic structure and optical properties of the surface F-centers in MgO: a theoretical analysis by DFT approach," *Journal of Structural Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 918-926, 2003.
- [29] F. Gu, C. Z. Li, and H. B. Jiang, "Combustion synthesis and photoluminescence of MgO: Eu³⁺ nanocrystals with Li⁺ addition," *Journal of crystal growth*, vol. 289, no. 1, pp. 400-404, 2006.

- [30] I.-C. Ho, Y. Xu, and J. D. Mackenzie, "Electrical and optical properties of MgO thin film prepared by sol-gel technique," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 295-301, 1997.
- [31] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, and N. Fakroun, "Study of the elastic properties and wave velocities of rocksalt $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$: ab initio calculations," *Chinese Journal of Physics*, vol. 55, no. 4, pp. 1423-1431, 2017.
- [32] S. Meskine, A. Boukortt, R. Hayn, and A. Zaoui, "Transition between high-spin and low-spin states in Mn-doped MgO," *physica status solidi (b)*, vol. 251, no. 4, pp. 845-849, 2014.
- [33] A. Djelal, K. Chaibi, N. Tari, K. Zitouni, and A. Kadri, "Ab-initio DFT-FP-LAPW/TB-mBJ/LDA-GGA investigation of structural and electronic properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys in Würtzite, Rocksalt and Zinc-Blende phases," *Superlattices and Microstructures*, vol. 109, pp. 81-98, 2017.
- [34] A. Sajid, S. Alay-E-Abbas, A. Afaq, and A. Shaukat, "STRUCTURAL, ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{MgS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{MgS}_x\text{Te}_{1-x}$ AND $\text{MgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) ALLOYS FROM FIRST PRINCIPLES," *International Journal of Modern Physics B*, vol. 26, no. 17, p. 1250098, 2012.
- [35] F. E. H. Hassan, A. Bleybel, A. Hijazi, A. Alaeddine, B. Beydoun, and M. Zoeter, "Structural and electronic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ alloys," *Materials Letters*, vol. 61, no. 4-5, pp. 1178-1182, 2007.

Chapitre I

Propriétés des matériaux semiconducteurs II-VI

I.1 Introduction

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe VI aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les composés d'éléments des colonnes sont des semi-conducteurs permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1 eV. Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photodétecteurs dans UV, le visible ou dans l'infrarouge.

I.2 Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Les matériaux semi-conducteurs II-VI sont des corps composés formés à partir d'un élément de la colonne II et d'un élément de la VI colonne de la classification périodique (figure I.1). Ils servent de base pour les dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Tableau périodique des éléments

Numéro atomique: **6** C Symbole de l'élément
Principaux nombres d'oxydation: (Le plus fréquent est en gras)
Nom: Carbone
Masse atomique: 12,011
Electronegativité: 2,55
(2c): deux électrons célibataires
(3p): trois paires d'électrons

Éléments radioactifs

Métaux de transition
 Non métaux
 Gaz rares et inertes

Figure I.1 : Tableau périodique.

I.2.1 Classification des semi-conducteurs

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

- **Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$:**
 - $A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF ...
 - $A^{II} B^{VI}$: BaSe, BaTe, MgO, MgSe, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe...
 - $A^{III} B^V$: les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrides des éléments : Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,.....).
 - $A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe... - Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$: $A^{IV} B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe....
- **Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$:**
 - $A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O ...

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

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

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

I.2.2 Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais [2]. Cette zone représente la maille la plus compacte, où les états propres sont caractérisés par un vecteur d'onde $\vec{k}$ dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique. La première zone de Brillouin pour la structure blende de zinc est montrée sur la figure I.2. Cette structure montre les points de hautes symétries G, X, L et W.

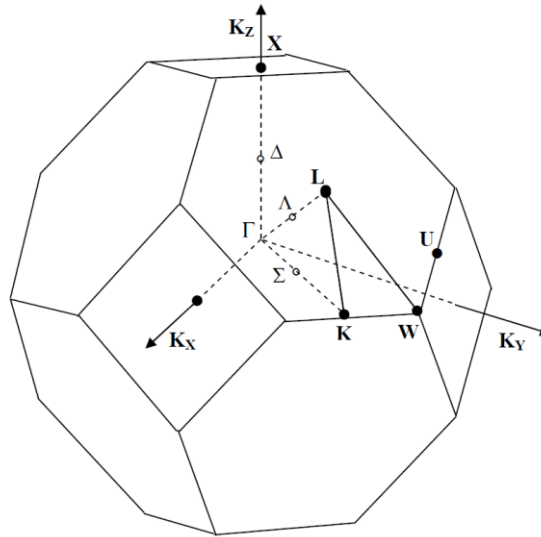


Figure I.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées.

I.2.2.1 Caractéristiques de la zone de Brillouin

a) Les points de hautes symétries

- G : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_G(0,0,0)$.
- X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

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

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

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

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

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

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

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

- 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 :

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

b) Les lignes de haute symétrie

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 1.0.0 \rangle$, elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point 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 $\langle 1.0.0 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

I.3 Généralités sur les propriétés physiques des alliages ternaires

I.3.1 Propriétés structurales

L'état cristallin se distingue des autres états solides par le fait que, les atomes s'organisent suivant un ordre défini. Cet état est engendré par la répétition périodique d'atome ou de groupement d'atomes (de même nature ou de nature différente) appelé motif du cristal ou maille, suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes.

En générale, les semi-conducteurs se cristallisent dans l'une des structures suivantes : Structure Diamant, structure Zinc Blende (cubique), structure Wurtzite (hexagonale) et la structure Rocksalt (NaCl).

Le cristal ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [3]. La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$F(x) = xF_{AC} + (1 - x)F_{AB} \quad (\text{I.1})$$

Avec

$$F(x) = F(x) + C_x(1 - x) \quad (\text{I.2})$$

Où :

F : étant une propriété physique quelconque.

x : fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

C : est le paramètre de courbure (Bowling).

I.3.1.1 Paramètre de maille des alliages ternaires

Les travaux expérimentaux montrent que la constante du réseau du ternaire obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où des très petites déviations ont été observées[4]. La constante du réseau « a » est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) qui forment l'alliage.

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

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

I.3.1.2 Module de compressibilité B

La compressibilité est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. C'est une valeur très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels.

$$B = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (I.4)$$

Où V est le volume du corps et P la pression exercée sur le corps.

Pour déterminer les propriétés de l'équilibre tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée par rapport à la pression B_0' , l'énergie totale est en fonction du volume, la courbe obtenue est ajustée à l'équation de Birch-Murnaghan [5] qui est donnée par l'expression suivante:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left(\left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right) \quad (I.5)$$

Où E_0 , V_0 , B_0 , B_0' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

I.3.2 Propriétés électroniques

I.3.2.1 Structure de bande

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de la zone de Brillouin [6]. Les semi-conducteurs ont une bande de conduction (BC) et une bande de valence (BV) séparées par une bande interdite (vide) dite gap. La figure ci-dessous montre la structure de bande du composé binaire MgSe dans la phase B1 [7].

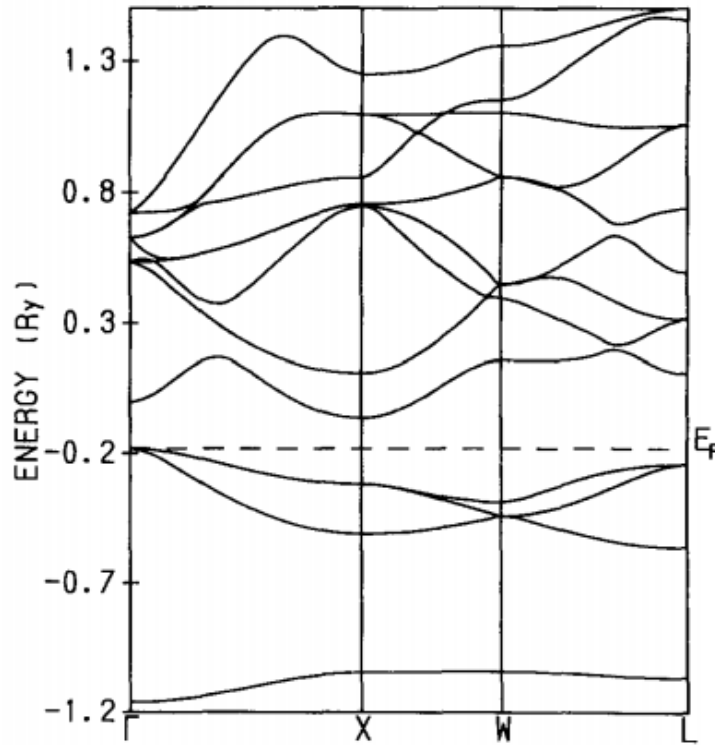


Figure I.3 : Structure de bande du composé MgSe dans la phase B1 [54].

I.3.2.2 Gap énergétique des alliages ternaires

La qualité de la composition de l'alliage dépend des conditions de croissance. En général, le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$ est donné par :

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1 - x)E_{BC} + bx(1 - x) \quad (\text{I.6})$$

Avec : E_{AC} est le gap du composé AC, E_{BC} est le gap du composé BC, b étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est due à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

Un semiconducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k . Un semiconducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . L'appellation gap « indirect » est justifiée par le fait que les électrons libres de la bande de conduction ont toujours tendance à se placer au minimum de la bande de conduction pour minimiser leur énergie [8]. En l'absence d'excitation extérieure (pas de photons incidents) ces électrons descendront dans la bande de valence en son sommet qui lui est toujours au centre de la zone de Brillouin. Pour descendre dans la bande de valence les électrons d'un semiconducteur à gap indirect doivent donc changer fortement leur quantité de mouvement. Ceci ne peut pas être fait qu'à partir de l'échange de quantité de mouvement avec les photons. La seule manière pour les électrons de modifier leur quantité de mouvement est de l'échanger avec les phonons. Ils descendront donc par l'intermédiaire d'un mécanisme additionnel. En ce sens la transition n'est pas directe ce qui justifie la terminologie. Lorsque les photons ont une énergie inférieure au gap direct, ils pourront être absorbés par transition électronique vers le minimum absolu de la bande de conduction pour autant que leur énergie soit supérieure au gap fondamental. Pour que de telles transitions puissent avoir lieu les électrons doivent, non seulement échanger leur énergie avec les photons, mais doivent aussi échanger leur quantité de mouvement avec un phonon qui sont toujours présents dépendant de l'agitation thermique du réseau cristallin, de telles transitions peuvent toujours avoir lieu.

Pour les semiconducteurs à gap direct, les électrons peuvent redescendre directement dans la bande de valence en émettant un photon (juste pour la conservation de l'énergie). Dans un semiconducteur à gap indirect, on a bien entendu aussi un gap direct d'énergie supérieure. Mais, puisque ce sont les transitions obliques (c-à-d avec modification de quantité de mouvement) qui sont favorisées énergétiquement (les électrons se placent au minimum absolu de la bande de conduction) et qui ont donc lieu en pratique, on appelle le gap indirect le gap « fondamental » pour le différencier du gap direct de plus grande énergie ce qui est montré sur la figure ci dessous.

La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semiconducteurs à gap indirect.

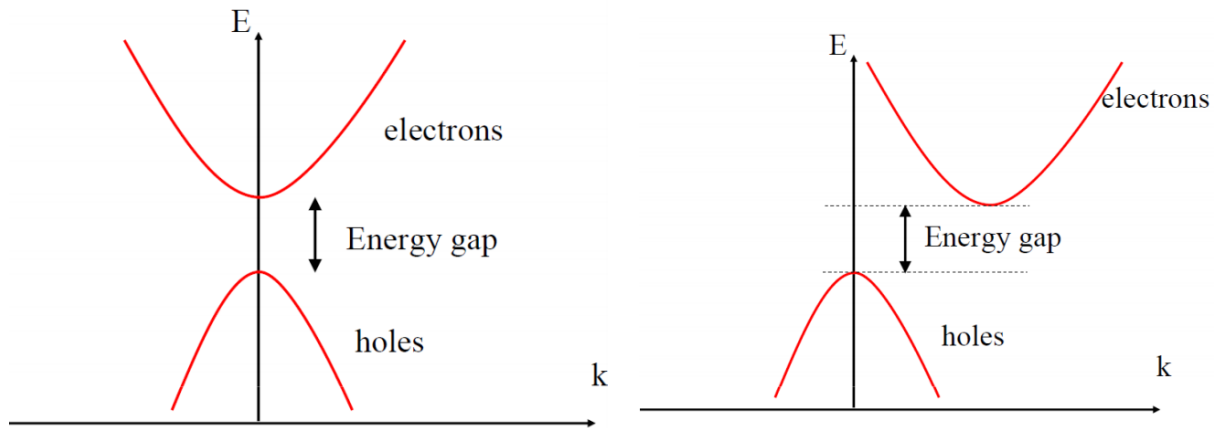


Figure I.4 : Transitions inter bandes a) directe b) indirecte.

I.3.3 Propriétés élastiques

Les matériaux à structure cubique ont trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). Le module de compressibilité (B), la compressibilité (β), le module effectif de cisaillement (G), le module de cisaillement tétragonal (G'), la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie (A) sont dérivés des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) comme suit :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{I.7})$$

$$\beta = \frac{1}{B} = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (\text{I.8})$$

$$G = C_{44} \quad (\text{I.9})$$

$$G' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{I.10})$$

$$CP = C_{12} - C_{44} \quad (\text{I.11})$$

$$A = \frac{G}{G'} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{I.12})$$

On appelle liaison chimique toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance. Cette interaction peut être directionnelle comme la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule, ou non directionnelle comme l'interaction électrostatique qui maintient les ions d'un cristal ionique en contact. Le type de liaison dépend de la différence d'électronégativité et de la distribution des orbitales possibles dans les atomes liés. Plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison a un caractère *ionique*. Si l'électronégativité est faible, la liaison est *covalente*.

La pression de Cauchy est positive si la tension provient principalement des liaisons chimiques alors la liaison métallique est prédominante dans les matériaux. Dans le cas contraire (pression de Cauchy négative) ça signifie qu'en plus du potentiel des liaisons il y a un autre potentiel qui dépend de l'environnement qui est répulsif donc la liaison est principalement directionnelle.

L'approche Voigt – Reuss – Hill permet d'estimer les paramètres élastiques de matériaux poly-cristallins [9]. Pour les coefficients de cisaillement (G_R , G_V et G_H) on trouve :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad (\text{I.13})$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad (\text{I.14})$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2}. \quad (\text{I.15})$$

Le coefficient de poisson est donné comme suit :

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3G_H}{3B + G_H} \right) \quad (\text{I.16})$$

La dureté de Vickers est un bon indicateur de fragilité/ductilité des matériaux, elle se résulte du module de compressibilité B. Plus B est petit plus le crystal est dur. La dureté de Vickers (H_V) est calculée en utilisant la formule donnée par Chen et al[10]:

$$H_V = 2 \left(\frac{G_H^3}{B^2} \right)^{0.585} - 3. \quad (\text{I.17})$$

I.3.4 Propriétés optiques

I.3.4.1 Lumière visible et invisible

La lumière est émise par la matière et se manifeste par son action sur la matière. Elle peut être reçue directement par l'œil ou par un autre récepteur qui l'absorbe, au moins partiellement, en étant le siège d'un échauffement, d'un déplacement d'électrons, d'une réaction chimique ou d'une réémission de lumière.

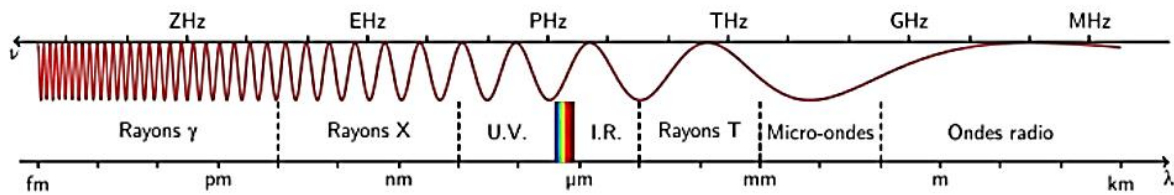


Figure I.5 : Spectre électromagnétique.

Les longueurs d'ondes comprises entre 380 nm (violet foncé) et 780 nm (rouge) sont dites visibles car elles impressionnent notre œil ce qui se traduit par sensation visuelle des couleurs. L'additivité des couleurs du visible, ou radiations colorées, recrée une lumière blanche. En 1872, Maxwell montra que tout rayonnement monochromatique visible ou invisible est un phénomène vibratoire lié à la propagation d'un champ électromagnétique, soit la composition d'un champ électrique et magnétique. Lorsque nous décomposons la lumière, avec un prisme par exemple, nous obtenons un spectre continu, qui met en évidence une suite de longueurs d'ondes du spectre du visible.

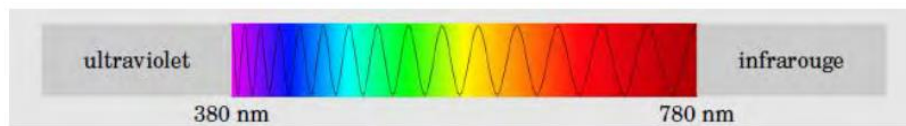


Figure I.6 : Spectre du visible entre 380 nm et 780 nm.

La lumière, comme tout rayonnement électromagnétique, transporte donc de l'énergie E . Cette énergie E d'une particule de lumière, nommée photon, est proportionnelle à sa fréquence ν multipliée par la constante de Planck. Ainsi, des photons avec une petite fréquence ou à grande longueur d'onde, ont une petite énergie et inversement.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ avec } \lambda = \frac{c}{\nu}$$

E : L'énergie transportée par la lumière.

λ : Longueur d'onde en nm.

c : Célérité de la lumière.

h : Constante de Planck $\approx 6,626\,068\,96 \times 10^{-34}$ J.s.

ν : Fréquence

Remarque : Dans le vide la célérité a la même valeur pour toutes les ondes électromagnétiques $c = 2,98 \cdot 10^8$ m/s. La figure I.7 représente le spectre électromagnétique de la lumière du soleil aussi nommée lumière naturelle. Il s'agit d'un spectre continu.

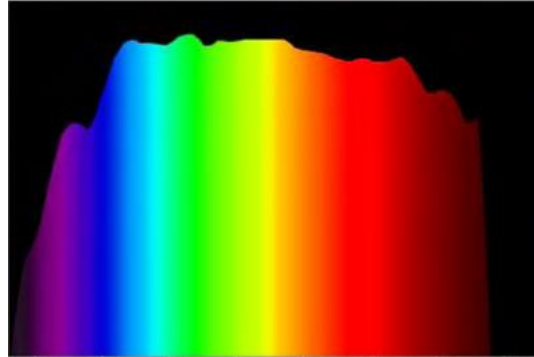


Figure I.7 : Spectre de la lumière du jour

I.3.4.2 Interactions physiques lumière/matière

Selon les propriétés de "la matière éclairée", l'interaction globale (figure I.8) est une succession de phénomènes pouvant être indexés selon leur nature spectrale et géométrique. Pour comprendre ces phénomènes, il convient de les décomposer suivant la géométrie optique (émission, transmission, réflexion) et leurs caractéristiques spectrales (spectre d'émission, spectre d'absorption et spectre de réflexion).

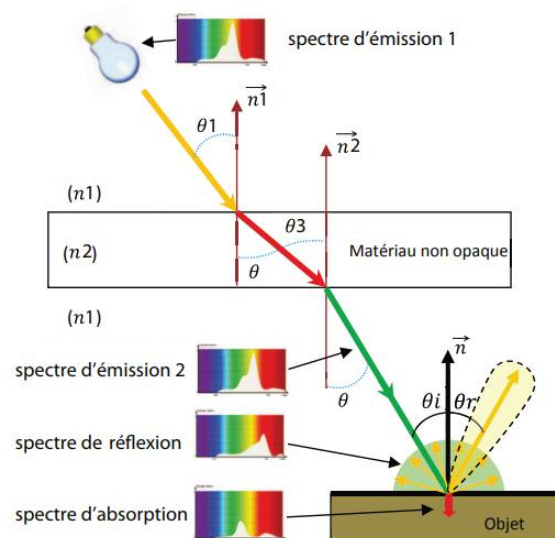


Figure I.8 : Exemple complexe d'un éclairage artificiel

I.3.4.2.1 Absorption

Au niveau des photons, l'absorption représente le phénomène par lequel l'énergie d'un photon est prise par une autre particule, par exemple un atome. Dans ce cas là, si l'énergie du photon $E = h\nu$ est égale à celle d'un état excité de l'atome, la lumière sera absorbée via une transition électronique d'un électron de valence. L'électron passe d'un état énergétique fondamental vers un état excité. Le photon est alors détruit par l'opération.

L'énergie électromagnétique est absorbée et transformée en énergie électronique, laquelle peut être transformée sous les formes suivantes:

- Énergie électromagnétique par l'émission de photon(s) (lumière),
- Transformée en agitation particulaire (augmentation de la vitesse de la particule) ce qui se traduit au niveau macroscopique par une augmentation de la température (l'énergie électromagnétique a été transformée en chaleur),
- En phonon (agitation du réseau cristallin dans un cristal),
- En plasmon (oscillation collective d'électron dans un métal).

I.3.4.2.2 Réfraction

Lorsqu'un rayon lumineux tombe sur la surface de séparation entre deux milieux, une partie de la lumière est réfléchiée selon la loi de réflexion dans le milieu 1 et une partie pénètre dans le milieu 2. Le rayon lumineux change de direction de propagation lors du passage du milieu 1 dans le milieu 2; il est réfracté. Ce processus est appelé "réfraction de la lumière". Le rayon lumineux qui pénètre dans le deuxième milieu est appelé rayon lumineux réfracté.

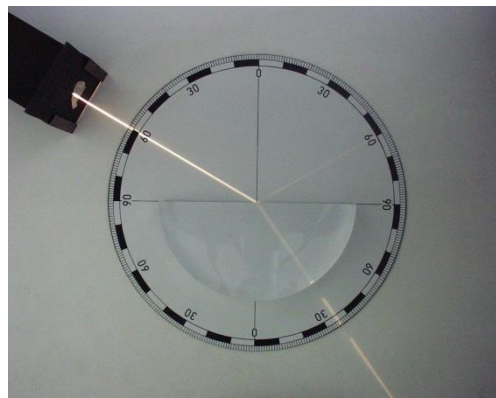


Figure I.9 : La réflectance.

I.3.4.2.3 Transmission

Lorsqu'un matériau est non opaque (verre et certains polymères), il laisse passer un certain nombre de photons et la lumière est transmise au travers. Lors du changement de milieu, passage de l'air au matériau et inversement, un phénomène de réfraction se produit. La loi de Snell-Descartes permet de modéliser ce phénomène (figure I.10) en liant les indices de réfraction n_1 et n_2 de chacun des milieux et les angles : incident θ_1 et réfracté θ_2 .

$$n_1 \times \sin \theta_1 = n_2 \times \sin \theta_2$$

$$n_2 \times \sin \theta_3 = n_1 \times \sin \theta_4$$

$$\theta_2 = \theta_3$$

$$n_1 \times \sin \theta_1 = n_2 \times \sin \theta_2 = n_1 \times \sin \theta_4$$

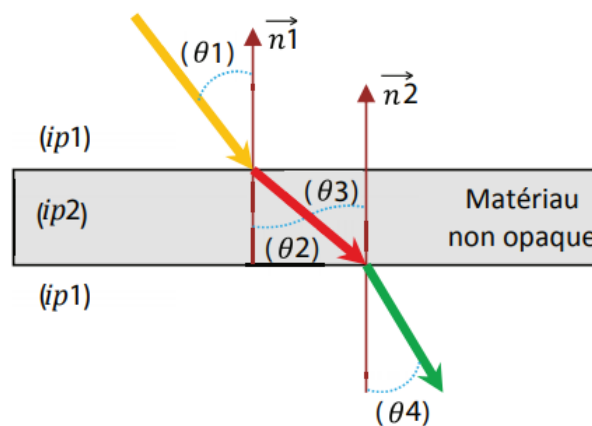


Figure I.10 : La transmission.

I.3.4.2.4 Réflexion

La réflexion parfaite (figure I.11 a) appelée aussi réflexion spéculaire répond au principe optique selon les lois édictées par Snell-Descartes. L'angle d'incidence est de même valeur que l'angle réfléchi ($\theta_i = \theta_r$). Mais certains matériaux ont une surface qui présente de légères irrégularités microscopiques. Ainsi, la réflexion se fait dans une unique direction en respectant le principe optique de réflexion, mais elle n'est pas parfaite. La lumière provenant de la source lumineuse est réfléchie dans la direction d'un vecteur de réflexion, suivant un coefficient de diminution exponentiel n_s et un coefficient d'absorption α . Cela forme un lobe (figure I.11 b) de réflexion spéculaire.

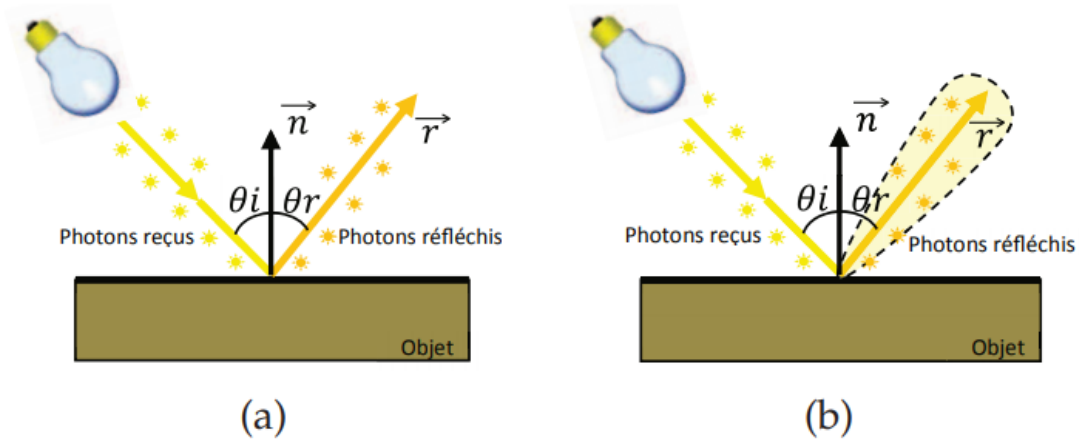


Figure I.11 : Schéma d'une réflexion parfaite (a), schéma d'une réflexion imparfaite (b).

I.3.4.2.5 Diffusion

La diffusion est un cas particulier de réflexion, elle se produit lorsque la surface du matériau qui compose l'objet est de nature très irrégulière. La lumière est réfléchie de manière uniforme (figure I.12 a) dans toutes les directions. Ce principe repose sur le facteur d'échelle d'observation, par exemple un point à l'échelle macroscopique provoque une diffusion si à l'échelle microscopique (figure I.12 b) il présente une forte irrégularité de surface. Dans ce cas, l'intensité du flux énergétique émis par un point de la surface est indépendante de la direction d'observation et est uniquement fonction du flux d'énergie incident à cette surface.

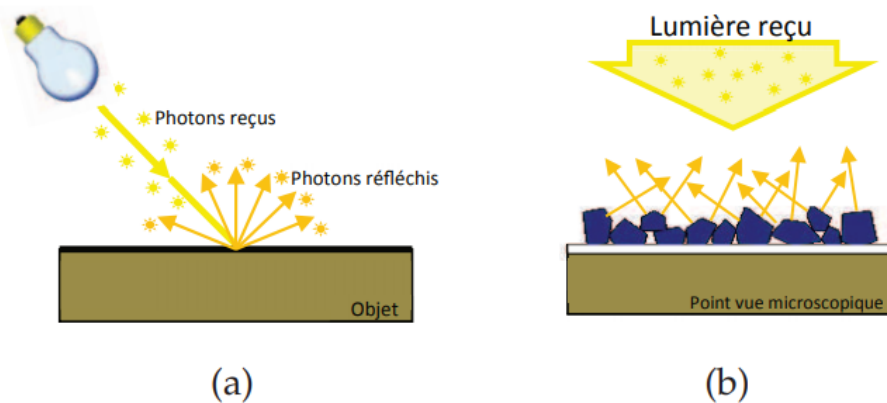


Figure I.12 : Schéma d'une diffusion à l'échelle macroscopique (a), schéma d'une diffusion à l'échelle microscopique (b).

I.3.4.3 Théorie des propriétés optiques

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, elle s'écrit comme suit:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.18})$$

Où ε_1 et ε_2 sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique respectivement. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ (absorptive) dépend de la fréquence, et elle est liée directement à la structure de bande électronique et peut être déterminée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés aux ceux qui sont vides en utilisant l'expression suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\langle \varphi_K^C | u_{xr} | \varphi_K^V \rangle|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega) \quad (\text{I.19})$$

Où ω est la fréquence de la lumière, e est la charge électrique, V est le vecteur définissant la polarisation du champ électrique incident, Ω est le volume de la cellule unitaire, φ_K^C et φ_K^V sont les fonctions d'ondes de la bande de conduction et de valence respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ dérive de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig [11, 12] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.20})$$

Où P représente la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du milieu.

La connaissance des deux parties (imaginaire et réelle) de la fonction diélectrique nous permet de calculer n'importe quelle propriété optique, tels que : l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique $\varepsilon(\omega)$ se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I.21})$$

Les deux grandeurs N et ε sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$

Avec:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont définis par les relations suivantes :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.22})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.23})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$ pour une incidence normal sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{I.24})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation :

$$\alpha(\omega) = 2 \omega \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.25})$$

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est, elle- même, obtenue directement à partir de la relation:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{I.26})$$

I.3.4.4 Émission et absorption d'un photon par un atome

a) Absorption d'un photon incident

En absorbant un photon d'énergie $h\nu$, l'électron peut être amené dans un état plus énergétique. Il passe de la bande de valence vers la bande de conduction (figure I.13).

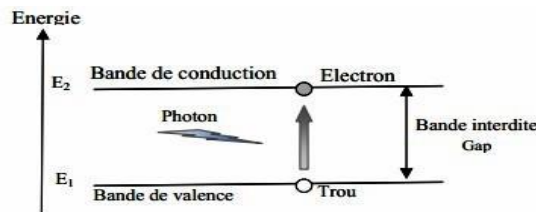


Figure I.13 : Processus d'absorption.

b) Emission spontanée

La recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence permet l'émission d'un photon (figure I.14). C'est une émission isotopique où les photons émis ne sont absolument pas en phase les uns avec les autres.

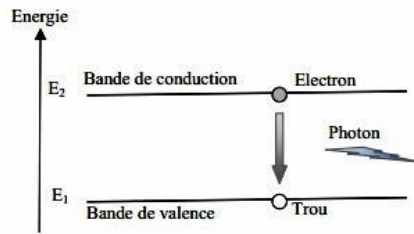


Figure I.14 : Processus d'émission spontanée.

c) Emission stimulée

Frappé par un photon, l'électron peut retomber dans l'état le moins énergétique en émettant un photon stimulé dont le rayonnement correspond à la même longueur d'onde, la même phase, le même état de polarisation et la même directivité spatiale que le photon incident (voir figure I.15).

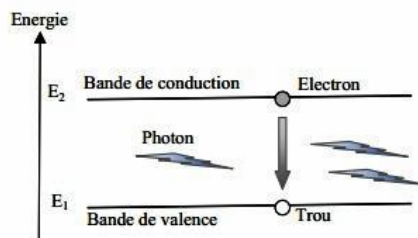


Figure I.15: Processus d'émission stimulée.

I.4 Historique des composés étudiés**I.4.1 Configuration électronique des composés**

On rencontrera dans ce travail des composés semi-conducteurs du type II-VI à structure rock salt. Ils sont formés des éléments des colonnes II^{A} (Ba, Mg) et VI^{B} (O, Se, Te) du tableau périodique de Mendeleïev, comme il est montré dans le tableau suivant :

II ^A	VI ^B
Be ⁴	O ⁸
Mg ¹²	S ¹⁶
Ca ²⁰	Se ³⁴
Sr ³⁸	Te ⁵²
Ba ⁵⁶	
Ra ⁸⁸	

Tableau I.1 : Extrait de la classification périodique des éléments étudiés.

La configuration électronique atomique et le numéro atomique des atomes constituant les composés ternaires étudiés sont illustrés dans le tableau I.2.

Élément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Magnésium (Mg)	12	[Ne] 3s ²
Barium (Ba)	56	[Xe] 6s ²
Sélénium (Se)	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Tellure (Te)	52	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Oxygène (O)	8	[He] 2s ² 2p ⁴

Tableau I.2 : Configuration électronique et atomique des éléments étudiés.

Les semi-conducteurs sont définis comme étant des matériaux qui possèdent une résistivité électrique qui s'étale de 10^{-3} à $10^9 \Omega\text{cm}$. Autrement dit, ils représentent des matériaux qui ont une énergie de gap comprise entre 0 et ~ 3 eV. Les matériaux qui ont une énergie de gap nulle sont appelés les métaux ou les semi-métaux, tandis que ceux qui ont une énergie de gap supérieure à 3 eV sont souvent appelés des isolants. Il y a des exceptions à ces définitions. Par exemple, le diamant semiconducteur (dont l'énergie de gap est de l'ordre de 6 eV) et le semi-isolant GaAs (avec une énergie de gap égale à 1.5 eV) sont fréquemment utilisés. Le GaN, qui reçoit beaucoup d'attention comme matériau optoélectronique dans la région bleue, possède une énergie de gap de 3.5 eV.

Les semi-conducteurs sont primordiaux en électronique parce qu'ils offrent la possibilité de contrôler, par divers moyens, à la fois la quantité de courant électrique susceptible de les traverser et la direction que peut prendre ce courant. Il y a plusieurs familles des semi-conducteurs, à savoir les semi-conducteurs IV-IV, III-V, ou II-VI. Seuls les II-VI

font l'objet de cette recherche. Les composés II-VI englobent, dans le sens large, les éléments du groupe II et les éléments du groupe VI du tableau périodique.

I.4.2 Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI et particulièrement les composés BaSe, BaTe, MgSe et MgO ont une structure cristallographique de type Rock-salt (NaCl-B1) représentée sur la figure I.16. La structure NaCl correspond à deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), l'un d'éléments II, l'autre d'éléments VI, décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire (décalés de $a/2$). En effet pour cette structure, la coordination des atomes de Baryum (Ba^{56}) ainsi que de Magnésium (Mg^{12}) et d'éléments chalcogènes (O^8 , Se^{34} , Te^{52}) est de 6. L'arête du cube, notée a , est le paramètre de maille du matériau. Le tableau I.3 récapitule les valeurs de (a) dont nous aurons besoin.

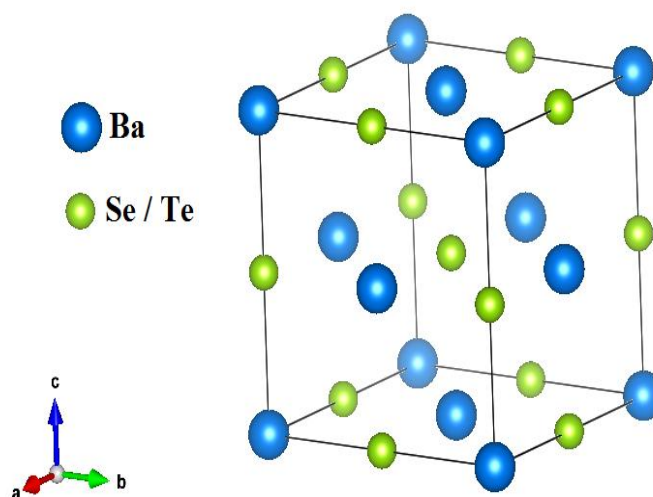


Figure I.16: Structure cristalline de l'alliage $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ de type NaCl Rock-salt B1.

Composé	Paramètre de maille $a(\text{\AA})$
BaSe	6.593 [14], 6.600 [15]
BaTe	7.001[16], 7.005[17]
MgO	4.213[18], 4.212[19]
MgSe	5.463[20]

Tableau I.3: Paramètre de maille des composés étudiés.

I.4.3 Historiques des composés Binaires BaSe, BaTe, MgO et MgSe

Les Chalcogénures de baryum (BaX : BaTe, BaSe, BaS, BaO...) et du Magnésium (MgX : MgTe, MgSe, MgS, MgO....) sont des semi-conducteurs de type II – VI (Les Chalcogénures II – VI). Ces matériaux jouent un rôle important dans la réalisation de dispositifs électroniques et optoélectroniques, principalement pour la réalisation de diodes laser et de diodes électroluminescentes (LD et LED) [21], et en particulier les émetteurs de lumière bleue/verte. [22]. En raison du transfert de charge électronique du groupe II au groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lors du passage de semi-conducteurs du groupe VI à des semi-conducteurs des groupes II – VI.

a) Les composés BaSe et BaTe

Les chalcogénures de Baryum BaSe et BaTe appartiennent à la famille des chalcogénures II – VI et ont été largement étudiés [13, 15, 16,23-40]. Les spectres optiques de BaSe et BaTe ont été mesurés par Syassen et al [15] et par Kaneko et Koda [36], respectivement. Le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, thermodynamiques et vibrationnelles de BaSe et de BaTe ont été effectués à l'aide de divers modèles théoriques [23, 25, 28-31, 33, 37, 38]. La stabilité de la phase structurale et l'effet de la pression sur le comportement de BaSe et BaTe ont été largement étudiés [23, 25, 32, 34, 38, 39]. Dans les conditions ambiantes, BaSe et BaTe se cristallisent en une structure de type NaCl (Rok-salte) (B1, $Fm\bar{3}m$, # 225) [13, 16]. Ils possèdent un gap indirect sous la direction Γ - X [15, 26]. BaSe et BaTe subissent une transition de premier ordre vers la structure de type CsCl (B2) à huit coordonnés à 6,0 GPa et à 4,8 GPa, respectivement [13, 16]. Les largeurs des bandes interdites de BaSe et BaTe diminuent à mesure que la pression augmente, jusqu'à ce qu'elles se chevauchent [26, 27]. Une transition de métallisation est observée donc, après la transition de phase structurale B1-B2, à 20 GPa pour BaTe [16]. La transition de métallisation devrait se produire à environ 40 GPa pour BaSe [26].

b) Les composés MgO et MgSe

Les Chalcogénures de magnésium MgO et MgSe ont une structure de type NaCl (Rok-salte B1), cette structure se transforme sous pression en une structure de type CsCl (chlorure de césium) [41,42]. En combinant les composés binaires II – VI, nous obtenons de nouveaux alliages qui peuvent être utilisés pour diversifier les propriétés physiques, telles que la bande interdite, les paramètres de réseau et la constante diélectrique, afin de répondre aux besoins

d'appareils de nouvelle génération. MgSe et MgO ont fait l'objet de plusieurs travaux. En raison de la très large bande interdite de MgO, il est utilisé comme substrat et catalyseur [43,44], et il est également utilisé dans les produits supraconducteurs [45], les transducteurs de choc thermique, couches protectrices pour écrans plasma AC [46], et les dispositifs de spintronique [47]. Meskine et al [48] ont utilisé Mn pour doper le MgO en utilisant deux approximations différentes (LSDA et LSDA + U). Djelal et al [49] ont étudié le $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ dans des phases différentes telles que la structure Rock-salt, Wurtzite, et Zinc-blend, en utilisant l'approche TB-mBJ. Gueddin et al [47] ont étudié les propriétés élastiques de composés ternaires $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$. Tandis que MgSe a été utilisé pour calculer les propriétés physiques de plusieurs alliages ternaires et quaternaires, telles que l'étude des propriétés électroniques et optiques du $\text{MgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ de Sajid et al [50]. En utilisant l'approximation GGA, les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ et les alliages quaternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ ont été calculées et discutées [51].

I.4.4 Les alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$

À notre connaissance, les alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ n'ont pas encore été synthétisés. Nous nous connaissons que deux calculs rendant compte des propriétés des ternaire $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [52, 53]. En 2005, Lin et al [52] ont étudié les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires $\text{BaSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ et $\text{BaSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$. Récemment, Drablia et al [53] ont étudié les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$. En outre, il n'y a aucune étude théorique préalable sur les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$. Nos résultats peuvent servir en tant que prédiction des propriétés élastiques, optiques et vibrationnels des alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$, et des propriétés structurales, électroniques et optique des alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$. Dans l'espoir que nos résultats (détailés dans les deux derniers chapitre III et IV) pourront servir de référence pour de futures études.

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions relatives aux alliages semi-conducteurs II-VI, ainsi que la théorie des propriétés physiques (structurales, électronique, élastique et optique) des solides. Nous avons vu aussi, l'historique des composés binaire étudiés (BaSe, BaTe, MgO et MgSe) ainsi que leurs alliages ternaires ($\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$).

Référence

- [1] P. Kiréev, "La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir," ed: Moscou, 1975.
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*. EDP sciences, 2012.
- [3] J. E. Bernard and A. Zunger, "Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys," *Physical Review B*, vol. 36, no. 6, p. 3199, 1987.
- [4] L. Vegard, "Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 5, no. 1, pp. 17-26, 1921.
- [5] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, no. 9, p. 244, 1944.
- [6] A. Povarenikh, "Crystal chemical classification of materials," éd. New York-London, 1972.
- [7] G. Kalpana, B. Palanivel, R. M. Thomas, and M. Rajagopalan, "Electronic and structural properties of MgS and MgSe," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 222, no. 1-3, pp. 223-228, 1996.
- [8] A. C. Jones and P. O'Brien, "CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis," *Development and Applications (VCH, Weinheim, 1997)*, 1997.
- [9] G. J. Lapeyre and E. B. Hensley, "Melting point and growth of barium telluride single crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 6, pp. 2054-2056, 1965.
- [10] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, "Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses," *Intermetallics*, vol. 19, no. 9, pp. 1275-1281, 2011.
- [11] K. Bougherara *et al.*, "Structural, elastic, electronic and optical properties of Cu₃TMS₄ (TM= V, Nb and Ta) sulvanite compounds via first-principles calculations," *Science of Advanced Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 97-106, 2013.
- [12] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃," *Physical Review B*, vol. 62, no. 13, p. 8828, 2000.
- [13] T. Grzybowski and A. Ruoff, "High-pressure phase transition in BaSe," *Physical Review B*, vol. 27, no. 10, p. 6502, 1983.
- [14] Y. Kaneko, K. Morimoto, and T. Koda, "Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. I. Single crystal growth and infrared reflection spectra due to optical phonons," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 51, no. 7, pp. 2247-2254, 1982.
- [15] K. Syassen, N. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, and J. Evers, "Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure," *Physical Review B*, vol. 35, no. 8, p. 4052, 1987.
- [16] T. A. Grzybowski and A. L. Ruoff, "Band-overlap metallization of BaTe," *Physical review letters*, vol. 53, no. 5, p. 489, 1984.
- [17] Y. Fei, "Effects of temperature and composition on the bulk modulus of (Mg, Fe) O," *American Mineralogist*, vol. 84, no. 3, pp. 272-276, 1999.

- [18] S. Speziale, C. S. Zha, T. S. Duffy, R. J. Hemley, and H. k. Mao, "Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: Implications for the pressure-volume-temperature equation of state," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 106, no. B1, pp. 515-528, 2001.
- [19] J. D. H. Donnay, *Crystal Data: Inorganic compounds*. National Bureau of Standards, 1973.
- [20] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, "Quaternary alloy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$," *Physical Review B*, vol. 57, no. 4, p. 2257, 1998.
- [21] M. Haase, J. Qiu, J. DePuydt, and H. Cheng, "Blue-green laser diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 11, pp. 1272-1274, 1991.
- [22] R. K. Willardson, E. R. Weber, A. V. Nurmikko, and R. L. Gunshor, *Ii-Vi Semiconductor Blue/Green Light Emitters*. Academic Press, 1997.
- [23] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, and A. Reshak, "Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides," *Computational Materials Science*, vol. 38, no. 2, pp. 263-270, 2006.
- [24] G. Kalpana, B. Palanivel, and M. Rajagopalan, "Structural phase stability in BaSe," *physica status solidi (b)*, vol. 184, no. 1, pp. 153-157, 1994.
- [25] A. Benamrani, K. Kassali, and K. Bouamama, "Pseudopotential study of barium chalcogenides under hydrostatic pressure," *High Pressure Research*, vol. 30, no. 1, pp. 207-218, 2010.
- [26] S.-H. Wei and H. Krakauer, "Local-density-functional calculation of the pressure-induced metallization of BaSe and BaTe," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 11, p. 1200, 1985.
- [27] A. Carlsson and J. W. Wilkins, "Band-overlap metallization of BaS, BaSe, and BaTe," *Physical Review B*, vol. 29, no. 10, p. 5836, 1984.
- [28] M. Dadsetani and A. Pourghazi, "The dielectric constant of barium mono-chalcogenides and their improved band gap results," *Optics communications*, vol. 266, no. 2, pp. 562-564, 2006.
- [29] Z. Feng, H. Hu, Z. Lv, and S. Cui, "First-principles study of electronic and optical properties of BaS, BaSe and BaTe," *Open Physics*, vol. 8, no. 5, pp. 782-788, 2010.
- [30] S. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, N. Boukhris, B. Bouhafs, and G. Nouet, "Electronic and optical properties of BaO, BaS, BaSe, BaTe and BaPo compounds under hydrostatic pressure," *Modern Physics Letters B*, vol. 23, no. 26, pp. 3065-3079, 2009.
- [31] F. E. H. Hassan and H. Akbarzadeh, "First-principles elastic and bonding properties of barium chalcogenides," *Computational materials science*, vol. 38, no. 2, pp. 362-368, 2006.
- [32] P. Bhardwaj, S. Singh, and N. Gaur, "Structural and elastic properties of barium chalcogenides (BaX , $\text{X} = \text{O}, \text{Se}, \text{Te}$) under high pressure," *Open Physics*, vol. 6, no. 2, pp. 223-229, 2008.
- [33] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deligoz, and Y. Ciftci, "A first-principles study on the structural, elastic, vibrational, and thermodynamical properties of BaX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, no. 2, pp. 371-378, 2009.

- [34] B. S. Arya, M. Aynyas, and S. P. Sanyal, "High pressure study of structural and elastic properties of barium chalcogenides," 2008.
- [35] B. Srinivasa Rao and S. Sanyal, "High pressure structural phase transition in BaSe and BaTe," *Physica status solidi. B. Basic research*, vol. 165, no. 2, pp. 369-375, 1991.
- [36] Y. Kaneko and T. Koda, "New developments in IIa–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors," *Journal of Crystal Growth*, vol. 86, no. 1-4, pp. 72-78, 1988.
- [37] A. Pourghazi and M. Dadsetani, "Electronic and optical properties of BaTe, BaSe and BaS from first principles," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 370, no. 1-4, pp. 35-45, 2005.
- [38] G. Gökoğlu, "First principles study of barium chalcogenides," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 11, pp. 2924-2927, 2008.
- [39] G. K. Straub and W. A. Harrison, "Self-consistent tight-binding theory of elasticity in ionic solids," *Physical Review B*, vol. 39, no. 14, p. 10325, 1989.
- [40] G. Kalpana, B. Palanivel, and M. Rajagopalan, "Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe," *Physical Review B*, vol. 50, no. 17, p. 12318, 1994.
- [41] E. Broch, "Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten der Verbindungen MgO, MgSi, MgSe, MnO und MnSe," *Zeitschrift fuer physikalische chemie*, vol. 127, no. 1, pp. 446-454, 1927.
- [42] T. Li, H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo Jr, "High pressure phase of MgTe: Stable structure at STP?," *Physical review letters*, vol. 74, no. 26, p. 5232, 1995.
- [43] W. Wang *et al.*, "Nonlinear optical properties of thin iron films grown on MgO (100) by pulsed laser deposition," *Thin solid films*, vol. 471, no. 1-2, pp. 86-90, 2005.
- [44] V. Avdeev and G. Zhidomirov, "Electronic structure and optical properties of the surface F-centers in MgO: a theoretical analysis by DFT approach," *Journal of Structural Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 918-926, 2003.
- [45] F. Gu, C. Z. Li, and H. B. Jiang, "Combustion synthesis and photoluminescence of MgO: Eu³⁺ nanocrystals with Li⁺ addition," *Journal of crystal growth*, vol. 289, no. 1, pp. 400-404, 2006.
- [46] I.-C. Ho, Y. Xu, and J. D. Mackenzie, "Electrical and optical properties of MgO thin film prepared by sol-gel technique," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 295-301, 1997.
- [47] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, and N. Fakroun, "Study of the elastic properties and wave velocities of rocksalt Mg_{1-x}Fe_xO: ab initio calculations," *Chinese Journal of Physics*, vol. 55, no. 4, pp. 1423-1431, 2017.
- [48] S. Meskine, A. Boukortt, R. Hayn, and A. Zaoui, "Transition between high-spin and low-spin states in Mn-doped MgO," *physica status solidi (b)*, vol. 251, no. 4, pp. 845-849, 2014.

- [49] A. Djelal, K. Chaibi, N. Tari, K. Zitouni, and A. Kadri, "Ab-initio DFT-FP-LAPW/TB-mBJ/LDA-GGA investigation of structural and electronic properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys in Würtzite, Rocksalt and Zinc-Blende phases," *Superlattices and Microstructures*, vol. 109, pp. 81-98, 2017.
- [50] A. Sajid, S. Alay-E-Abbas, A. Afaq, and A. Shaukat, "STRUCTURAL, ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{MgS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{MgS}_x\text{Te}_{1-x}$ AND $\text{MgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) ALLOYS FROM FIRST PRINCIPLES," *International Journal of Modern Physics B*, vol. 26, no. 17, p. 1250098, 2012.
- [51] F. E. H. Hassan, A. Bleybel, A. Hijazi, A. Alaeddine, B. Beydoun, and M. Zoaeter, "Structural and electronic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ alloys," *Materials Letters*, vol. 61, no. 4-5, pp. 1178-1182, 2007.
- [52] G. Lin, H. Gong, and P. Wu, "Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculations: Tailoring wide-band-gap II-VI semiconductors," *Physical Review B*, vol. 71, no. 8, p. 085203, 2005.
- [53] S. Drablia *et al.*, "Ab initio calculations of the structural, electronic, thermodynamic and thermal properties of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys," *Physica Scripta*, vol. 92, no. 10, p. 105701, 2017.

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920[1, 2]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3]. Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme, par exemple, l'énergie. La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

II.1.1 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [4], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

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

Où Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale et H est L'hamiltonien total correspondant du système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant est exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Tel que:

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.3})$$

$$\hat{T}_n = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M} \quad : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m} \quad : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Notons que par la suite, nous exprimerons les équations en unités atomiques (Hartree) pour plus de clarté : $m_e = 1, \frac{\hbar^2}{M} = 1$ (II.4)

$\hat{H}$ Peut s'exprimer d'une façon simple:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_\alpha \Delta_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II.5})$$

r_i et R_α désignant respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons i du système et de chacun de ses noyaux α , centrés sur ses

sites atomiques. Les indices ($i = 1 \dots N$) et ($\alpha = 1 \dots Z$) sont ainsi adoptées de manière à distinguer les grandeurs électroniques des grandeurs nucléaires.

L'équation de Schrödinger pourra donc être sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.6})$$

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N+3Z$) et d'interactions mises en jeu dans ce type problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. En premier lieu, on trouve l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

II.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [5], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [6]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit:

$$\psi(R \cdot r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (\text{II.7})$$

Où :

ψ_n est la fonction d'onde nucléaire et ψ_e est la fonction d'onde électronique.

L'hamiltonien de l'équation (II.2) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.8})$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [7].

II.1.3 Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de *Hartree* consiste à remplacer la fonction poly électronique par un produit de fonctions mono électroniques. Ces dernières satisfont chacune une équation de *Schrödinger* mono électronique avec un potentiel provenant du champ moyen des autres électrons. Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes : la première est que la répulsion coulombienne totale V_{e1-e1} du système électronique est surestimée, la seconde conséquence est que la description de *Hartree* ne tient pas compte du principe d'exclusion de *Pauli*, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte. La résolution de l'équation est impossible du fait d'un grand nombre de particule mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système $\Psi(r_i)$ comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\Psi(r_i)$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen crée par les autres électrons et par les noyaux.

II.1.4 La méthode Hartree-Fock

La méthode de Hartree consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'Hamiltoniens décrivant un seul électron comme : $H = \sum H_i$

Cette approximation est aussi très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. Une solution exacte de l'équation (II.2) n'est

possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes poly électroniques.

L'antisymétrie de la fonction d'onde électronique n'a pas été considérée dans l'approximation de Hartree. Fock a amélioré ce problème dans la théorie de Hartree en incluant l'échange de particules. Selon le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde à plusieurs corps est antisymétrique par rapport à l'échange de deux coordonnées d'électrons comme suit:

$$\Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) = - \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.9})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree.

Pour corriger ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

Cette modification ajoute un terme supplémentaire à l'Hamiltonien connu sous le nom d'échange. En combinant des fonctions d'onde de type Hartree pour former une fonction d'onde correctement antisymétrisée pour le système, nous obtenons le déterminant (d'abord introduit par Slater [8]):

$$\begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II.10})$$

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

L'équation Hartree-Fock (HF) à particule unique s'écrit alors:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{nuc}} + V_{\text{ele}}(r) \right\} \Psi_i(r) - \sum_j \int dr' \frac{\Psi_j^*(r') \Psi_i^*(r') \Psi_j(r)}{|r-r'|} = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

Cette équation a un terme supplémentaire par rapport à l'équation de Hartree, le dernier terme du membre de gauche, qui s'appelle le terme d'échange. Les calculs de Hartree-Fock ont été effectués pour l'énergie de l'état fondamental des atomes, mais pour les solides, ces calculs

sont très compliqués. De plus, les états électroniques et l'énergie totale de l'état fondamental des isolants et des semi-conducteurs donnent des valeurs insatisfaisantes car ce schéma néglige le criblage de l'interaction d'échange, généralement connu sous le nom d'effet de corrélation [9].

II.1.5 La méthode du pseudopotentiel

L'utilisation du pseudopotentiel [10] dans le formalisme de la fonctionnelle de densité [3,11] a prouvé son efficacité dans les dernières années par les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides [12-14]. Ce succès est surtout attribué à l'introduction des potentiels à norme conservée qui ont des propriétés souhaitées comme la transférabilité. Une autre partie de ce succès est due au fait qu'il est possible d'obtenir des résultats qui s'accordent avec l'expérience en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation.

Le concept de base de la méthode du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration atomique. Quoique le théorème de Bloch suppose que les fonctions d'onde peuvent être développées en utilisant des ondes planes, la base d'ondes planes est habituellement peu adaptée au développement des fonctions d'onde électroniques. Un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour développer les limites étroites des orbitales du cœur et pour suivre les oscillations rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région du cœur.

L'approximation du pseudopotentiel [15] permet de développer les fonctions d'onde électroniques en utilisant un petit nombre d'ondes planes dans la base. Cependant, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent plus des électrons de valence que des électrons du cœur. L'approximation du pseudopotentiel exploite ceci en éliminant les électrons du cœur ; le fort potentiel ionique est remplacé par un pseudopotentiel faible qui agit sur des pseudo-fonctions d'onde plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. Ainsi la sophistication et l'efficacité du pseudopotentiel ont évolué considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman [15]. Cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- ✓ Le pseudopotentiel doit être aussi lisse que possible, c'est-à-dire qu'il doit permettre le développement des pseudo-fonctions d'onde de valence en utilisant un nombre d'ondes planes faible autant que possible ;
- ✓ Le pseudopotentiel doit être transférable autant que possible pour assurer la fiabilité des résultats dans les applications de l'état solide où le potentiel cristallin est nécessairement différent du potentiel atomique ;
- ✓ La pseudo-densité de charge construite en utilisant les pseudo-fonctions d'onde doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.
- ✓

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [7,16]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [1] et Fermi [2] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11] sont les deux théorèmes sur lesquelles se base le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E(\rho) \tag{II.12}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

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

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \quad (\text{II.13})$$

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

$$E[\rho] = \int d^3r \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \psi^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \psi^2 + E_{\text{xc}}[\rho] \right] \quad (\text{II.14})$$

Où $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ représente le potentiel créé par les noyaux. Et $E[\rho]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$E[\rho] = \int d^3r \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \psi^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \psi^2 + E_{\text{xc}}[\rho] \right] \quad (\text{II.15})$$

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

II.2.2 Les équations de Kohn et Sham

Un développement supplémentaire a été introduit par Kohn et Sham [17]. Ce développement consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(r)]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS}(\rho) + E_H(\rho) + E_{jj}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int \rho(r) E_{XC}(\rho)(r) d^3r \quad (\text{II.16})$$

Où:

$T_{KS}(\rho)$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

$T_H(\rho)$: désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

$E_{XC}(\rho)$: est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation.

$T_{jj}(\rho)$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \right) \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.17})$$

Avec $V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc}$

Et le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1} f_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.19})$$

Où f_i est l'occupation de l'état i .

Les équations correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (II.17) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II.2.3 La fonctionnelle d'échange et de 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 :

a) *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 ψ .

b) *La corrélation de coulomb*

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

c) *La correction de self-interaction*

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 [17] 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.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : L(S)DA, GGA et LDA+U...etc.

II.3 Approximations utilisées en DFT

II.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation connue sous le nom de LDA (Local Density Approximation) consiste à écrire que la densité d'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme, égale à la densité locale (r), il est alors possible d'écrire:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(r)\rho(r) d^3r \quad (\text{II.20})$$

Avec

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{hom}\rho(r) \quad (\text{II.21})$$

Où $\epsilon_{xc}^{hom}\rho(r)$ est la densité homogène d'un gaz d'électrons. Elle peut être constante, mais dans la plupart des cas, elle est déterminée par des procédures de paramétrisations comme celle de Wigner (1938), de Kohn-Sham, de Hedin et al (1971), de Vosko et al (1980) ou de Perdew et al (1981).

$\epsilon_{xc}(r)$ Peut être divisée en deux contributions:

$$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II.22})$$

La partie corrélation $\epsilon_c[\rho(r)]$ quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [18] Vosko-Wilk-Nussair [19], Perdew-Zunger [20] à l'aide de calculs

Montécarlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monté-Carlo VQMC) effectué par Ceperley et Alder [21].

II.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (II.23)$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on ne tenant pas compte de spin, l'équation (II.23) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3 \epsilon_{xc} [\rho, \nabla \rho] \quad (II.24)$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [22], et Perdew et al. (1996) [23]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [24] et Perdew [25].

II.3.3 L'approximation GGA-PBEsol

Une formulation simple d'une approximation de gradient généralisée pour l'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). La fonctionnelle est basée sur une coupure radiale diffuse pour le trou d'échange dans l'espace réel, et sur l'expansion analytique du gradient de l'énergie d'échange pour les petits gradients. Il n'y a pas de paramètres réglables, les conditions contraignantes de PBE sont maintenues, et la fonctionnalité est facilement implémentée dans les codes existants.

II.3.4 Approximation de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ)

Beaucoup de chercheurs ont montrés que l'introduction du potentiel d'échange et de corrélation de semi-locale de Becke-Johnson (mBJ) et sa nouvelle forme modifié pour Tran et Blaha (TB-mBJ) donne des bons résultats pour les valeurs du gap énergétiques des semi-

conducteurs et les isolants. Tran et Blaha [26] présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle. Cette fonctionnelle notée (TB-mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Elle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides), donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la GW par exemple)[27]. Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [28], sous la forme :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.25})$$

où $\rho_\sigma(r)$ est la densité électronique

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II.26})$$

Et $t_\sigma(r)$ est la densité d'énergie cinétique

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{II.27})$$

$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r)$ Est le potentiel de Becke -Roussel donnée par l'expression suivante :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (\text{II.28})$$

x_σ dans l'équation (II.28) est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes $\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma, t_\sigma, b_\sigma$ calculées à partir de

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi \rho_\sigma)]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.29})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater [29] utilisé dans Beck et Johnson car pour les atomes ils sont quasiment identique [28].

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

II.4.1 Introduction

Les ondes planes augmentées combinent les ondes planes simples avec les solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour un potentiel sphérique. Cette combinaison donne un très bon ensemble de fonctions de base pour décrire la structure électronique partout dans un potentiel cristallin. Il existe plusieurs façons pour calculer les propriétés des solides et leurs

points communs est la détermination de l'équation de Kohn et Sham de manière auto-cohérente. Cette dernière est la base de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

Dans ce chapitre, les développements de l'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total sont présentés.

II.4.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été introduite par Slater en 1937[28]. L'idée qui est l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, comme il est montré dans la Figure II.5, séparer l'espace en deux régions :

Un ensemble de sphères non chevauchantes S_{MT}^α de rayon R_{MT}^α autour de chaque atome α . Ils sont appelés les "sphères de muffin tin " et définissent la première région (appelons S_α). La deuxième région correspond à l'espace restant à l'extérieur des sphères. Il est appelé la "région interstitielle" (appelons I) (voir figure II.1). Nous pouvons maintenant définir une fonction de base APW comme suit:

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \Psi_I(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \Psi_s(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Où Ω est le volume de la cellule, $\Psi(\vec{r})$ est La fonction d'onde, $u_l^\alpha(r, E_l)$ est La fonction radiale, $y_{lm}(r)$ est L'harmonique sphérique, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, $\vec{k}$ est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et $\vec{G}$ vecteur de l'espace réciproque.

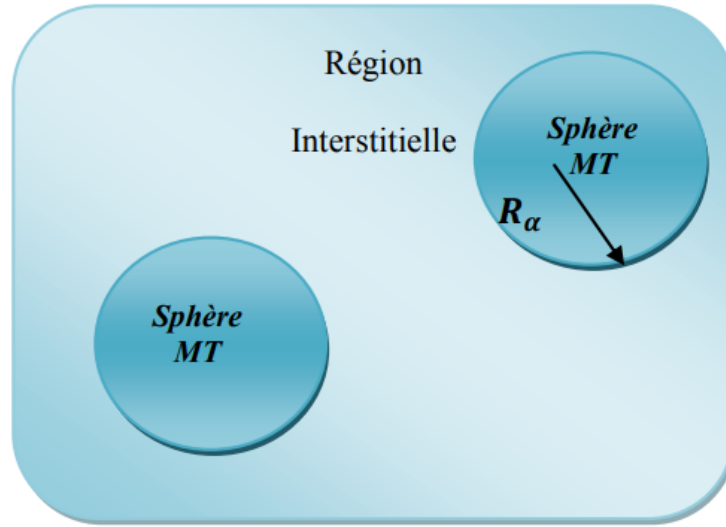


Figure II.1 Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

La fonction $u_l^\alpha(r)$ est une solution de l'équation de Schrödinger radiale avec un potentiel cristallin sphérique moyenné $v(r)$ centré sur l'atome, à une énergie donnée E :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.31})$$

$v(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [30] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II.32})$$

Avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.31) et en intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_l , ces deux derniers

étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) y_{lm}^*(k + g) \quad (\text{II.33})$$

Où J_l sont les fonctions sphériques de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin [31].

A partir de cette équation (II.33), les A_{lm} coefficients sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (II.34) contiennent le terme $u_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $u_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [32] et par Andersen [33]. Ces modifications donnant naissance à la méthode LAPW.

II.4.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW est l'une des méthodes les plus précises pour effectuer des calculs de structure électronique pour les solides cristallins, La première méthode APW linéarisée LAPW, a été développée par O. K. Andersen [33] au début des années 1970 pour éviter les problèmes liés à la méthode APW résultant de la dépendance énergétique de l'hamiltonien. Elle consiste à rendre l'énergie de l'APW indépendante dans une certaine région d'énergie.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (I.61) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II.34})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [42]. Les fonctions de base LAPW sont sur la même forme que les fonctions de base APW dans l'équation (II.30), mais avec une augmentation différente dans la région muffin tin, avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R \\ \Psi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [34] où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_0) \dot{U}_l(r - E_0) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.36})$$

Où

$$\dot{U}_l(r, E_0) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad (\text{II.37})$$

$O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique

Dans ce traitement linéarisé, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde est de second ordre $(E - E_l)^2$. En tenant compte du principe variationnel, cela conduit à une erreur de quatrième ordre $(E - E_l)^4$, dans l'énergie de la bande. En d'autres termes, l'ensemble de base LAPW forme une bonne base sur une région d'énergie relativement large, peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, ou la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre). En effet, la méthode a rapidement démontré sa puissance et sa précision. Il est même devenu la référence pour les calculs de structure électronique dans le cadre du système Kohn-Sham depuis des décennies.

II.4.4 Développement en orbitales locales

Les orbitales locales ont été introduites dans la méthode LAPW afin de traiter Etats semi-core. Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [35- 36] et les métaux de transition [37]. Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.4.1 Méthode LAPW+lo

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [35] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

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

II.4.4.2 Méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [38] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

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

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

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

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ 0 & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [39].

II.4.5 Le principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [40- 41].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des 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 qui se développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K(r) e^{iKr} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les

propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

II.5 Code de calculs Wien2k

Une implémentation réussie de la méthode (*FP-LAPW*) est le programme *Wien2k*, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luiz* [42]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [43, 44], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [45], les oxydes non ferromagnétiques [46] et même les molécules [47].

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.2).

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 valeurs et les vecteurs propres.

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

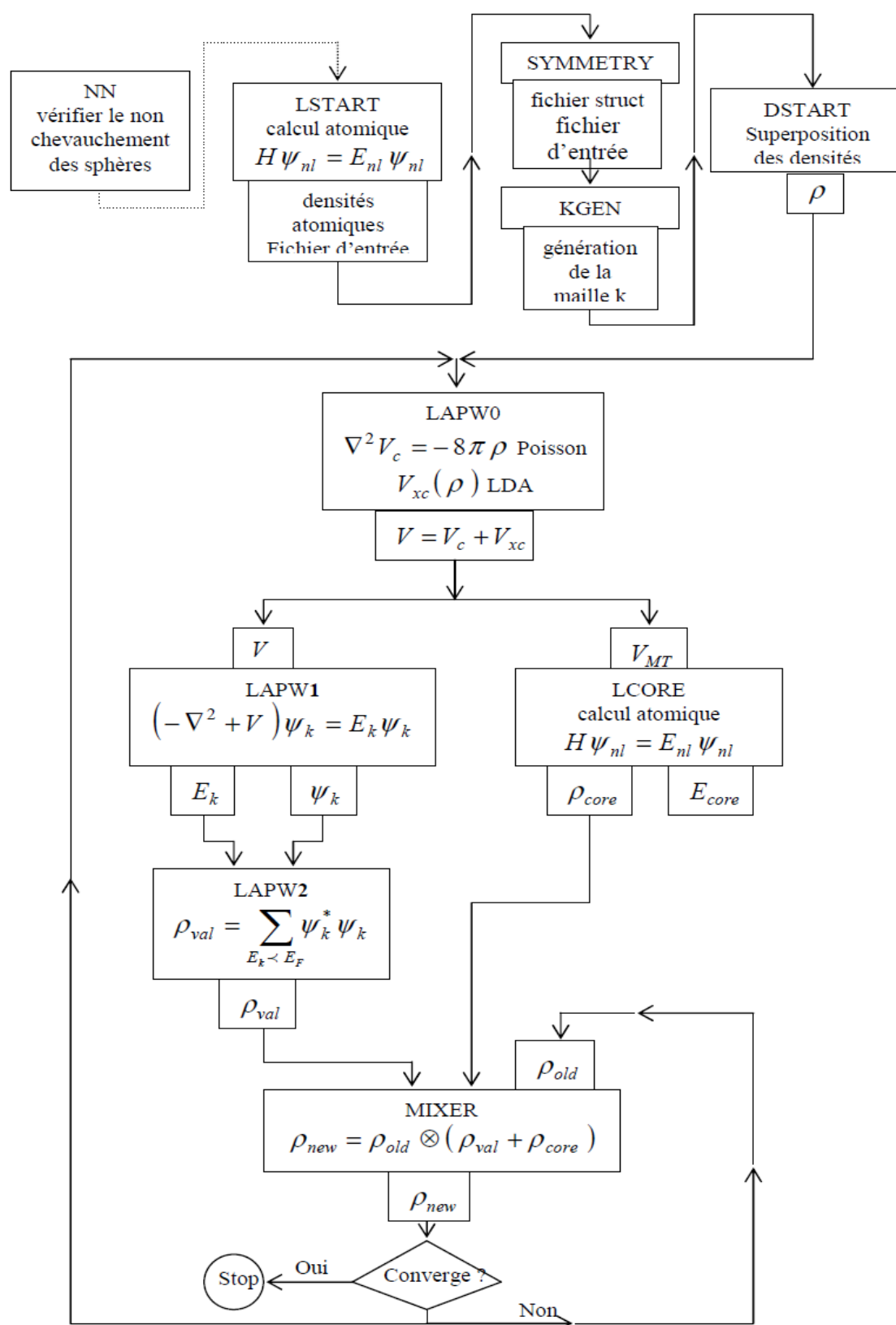


Figure II.2 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, vol. 23, no. 5: Cambridge University Press, pp. 542-548.
- [2] E. Fermi, "Statistical method to determine some properties of atoms," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. 602-607, p. 5, 1927.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [4] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Physical review*, vol. 28, no. 6, p. 1049, 1926.
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457-484, 1927.
- [6] Y. Garcia, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [7] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, vol. 24, no. 1: Cambridge University Press, pp. 89-110.
- [8] J. C. Slater, "The theory of complex spectra," *Physical Review*, vol. 34, no. 10, p. 1293, 1929.
- [9] G. Srivastava and D. Weaire, "The theory of the cohesive energies of solids," *Advances in Physics*, vol. 36, no. 4, pp. 463-517, 1987.
- [10] D. Singh, "Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW," ed: Method, Kluwer Academic, 1994.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [12] M. Yin and M. L. Cohen, "Ground-state properties of diamond," *Physical Review B*, vol. 24, no. 10, p. 6121, 1981.
- [13] M. Yin and M. L. Cohen, "Theory of lattice-dynamical properties of solids: Application to Si and Ge," *Physical Review B*, vol. 26, no. 6, p. 3259, 1982.
- [14] O. Nielsen and R. M. Martin, "First-principles calculation of stress," *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 9, p. 697, 1983.
- [15] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. 112, no. 3, p. 685, 1958.

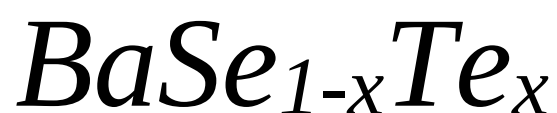
-
- [16] V. Fock, "„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, no. 11-12, pp. 795-805, 1930.
- [17] W. Kohn and L. Sham, "doi: 10.1103/PhysRev. 140. A1133," *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 113, 1965.
- [18] E. Wigner, "Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 34, pp. 678-685, 1938.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200-1211, 1980.
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects Phys," *Rev. B*, vol. 23, pp. 5048-79, 1981.
- [21] D. M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [22] J. P. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [24] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical review B*, vol. 33, no. 12, p. 8800, 1986.
- [25] J. P. Perdew, P. Ziesche, and H. Eschrig, "Electronic structure of solids' 91," ed: Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [26] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [27] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections," *Physical review letters*, vol. 99, no. 24, p. 246403, 2007.
- [28] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: AIP, 2006.
- [29] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical review*, vol. 81, no. 3, p. 385, 1951.
- [30] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. Clarendon Press, 1993.
-

-
- [31] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, no. 0, p. 41, 2002.
- [32] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.
- [33] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.
- [34] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, no. 4, p. 661, 1979.
- [35] D. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, no. 14, p. 7451, 1991.
- [36] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, no. 14, p. 8858, 1990.
- [37] D. Singh, W. Pickett, and H. Krakauer, "Gradient-corrected density functionals: Full-potential calculations for iron," *Physical Review B*, vol. 43, no. 14, p. 11628, 1991.
- [38] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid state communications*, vol. 114, no. 1, pp. 15-20, 2000.
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [40] S. Blügel and G. Bihlmayer, "Full-potential linearized augmented planewave method," 2006.
- [41] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, "WIEN97 User's Guide," *Technical University Vienna, Vienna*, 1997.
- [43] P. Blaha and K. Schwarz, "Electric field gradient in Cu₂O from band structure calculations," *Hyperfine Interactions*, vol. 52, no. 2, pp. 153-159, 1989.
- [44] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe," *Physical review letters*, vol. 75, no. 19, p. 3545, 1995.
- [45] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}," *Physical Review B*, vol. 42, no. 4, p. 2051, 1990.
-

- [46] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite," *American Mineralogist*, vol. 81, no. 5-6, pp. 545-549, 1996.
- [47] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)," *Physical review letters*, vol. 74, no. 8, p. 1387, 1995.

Chapitre III

Etude des composés



III.1 Introduction

Les Chalcogénures de Baryum BaSe et BaTe se cristallisent dans la structure cristalline de type NaCl (Rock-salt). Alors que la structure NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes de Baryum (Ba⁵⁶) et d'éléments Chalcogènes (Te⁵²/ Se³⁴) décalés de $a/2$.

III.2 Détails de calcul

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [1]. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. L'approximation de la densité locale LDA [2], l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [3] et l'approximation du gradient généralisé améliorée GGA-PBESol de Perdew et al [4] ont été utilisés pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Pour les propriétés électroniques et optiques, nous avons fait appel à l'approche TB-mBJ de Peter Blaha et Tran [5]. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions, une région composée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , et une région interstitielle (la région qui reste). La valeur du rayon Muffin-tin R_{MT} a été fixée à 2.5 pour Ba, Se et Te.

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères Muffin-tin jusqu'à $l=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{MT}K_{max}=8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La maille élémentaire des phases pures ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) est cubique voir la figure III.1.

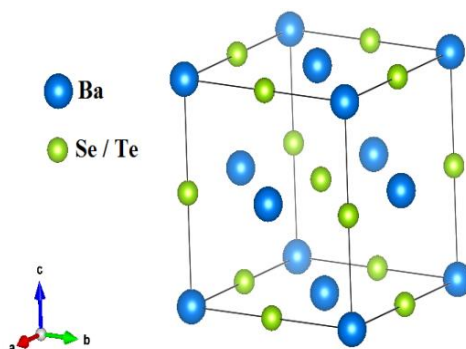


Figure III.1: Structure cristalline du composé BaSe_{1-x}Te_x.

Pour les composés binaires BaSe et BaTe, les atomes de Tellure Te (où du Sélénium Se) occupent les milieux des arrêts (0, 0, 0.5), (0.5, 0, 0) et (0, 0.5, 0), et les centres des cubes (0.5, 0.5, 0.5). Tandis que les atomes de Baryum Ba occupent les sommets (0, 0, 0) et les centres des faces (0.5, 0, 0.5), (0.5, 0.5, 0) et (0, 0.5, 0.5).

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Propriétés structurales

Pour étudier les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires BaSe_{1-x}Te_x, il est commode d'étudier en premier celles des éléments parents BaSe et BaTe.

Dans un but de déterminer les propriétés de l'équilibre tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée par rapport à la pression B'_0 , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ajustée à l'équation de Birch-Murnaghan [6] (voir chapitre I).

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale en fonction du volume. La figure III.2 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBEsol pour les composées BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Le tableau III.1 donne les valeurs calculées des paramètres du réseau d'équilibre a_0 , les modules de compressibilité B_0 et leurs dérivées B'_0 pour les alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) ainsi que d'autres résultats expérimentaux et théoriques [7-15]. Aucun résultat expérimental n'est disponible dans la littérature pour les composés ternaires BaSe_{1-x}Te_x. Nos résultats calculés par GGA-PBEsol sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux dans le cas des composés binaire BaSe et BaTe. Il faut noter aussi que nos résultats trouvés en utilisant LDA et GGA-PBE s'accordent bien avec d'autres résultats théoriques trouvés, en utilisant les mêmes approximations [7, 11, 12, 14]. En comparant nos résultats des paramètres de maille calculés en utilisant l'approximation GGA-PBEsol avec les valeurs expérimentales, on constate une sous-estimation du paramètre de réseau de l'ordre de 0.69 % pour BaSe et 0.91 % pour BaTe.

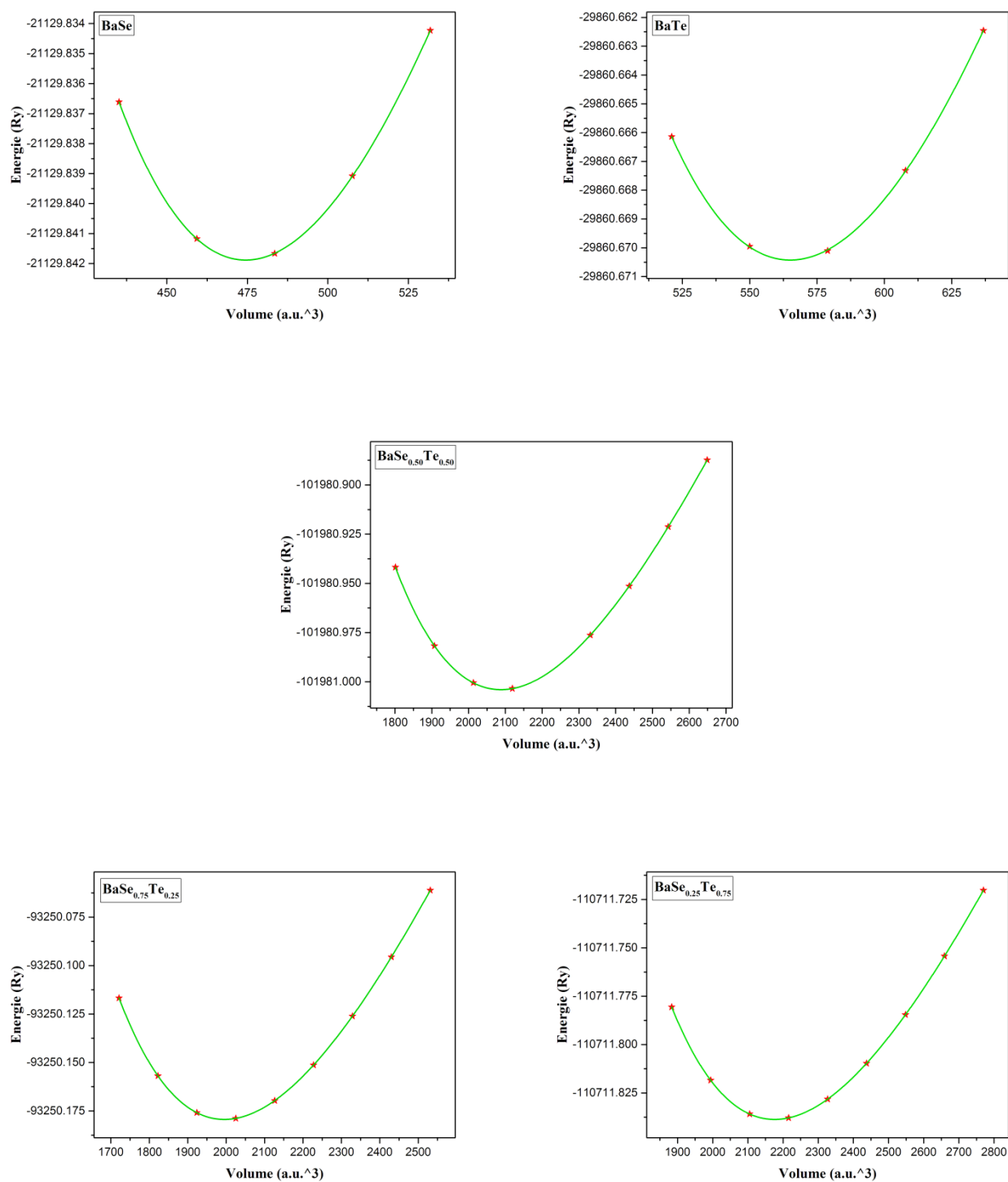


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés BaSe_{1-x}Te_x (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1).

La figure III.3 (a) représente la variation du paramètre du réseau a_0 en fonction de la concentration x . Le paramètre du réseau a_0 augmente non linéairement avec x , présentant une faible déviation de la dépendance linéaire de la loi de Végard. Cette déviation est faible parce que les atomes Se et Te ont presque la même taille ($R(\text{Se})/R(\text{Te}) = 0.92$), où $R(\text{Se})$ et $R(\text{Te})$ sont les rayons atomiques des deux atomes Se et Te. La variation du paramètre du réseau calculé (en utilisant les trois approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol) en fonction de la concentration x est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre 2 comme suit :

$$a_0^{(\text{LDA})}(\text{\AA}) = 6.479 + 0.443 x - 0.059 x^2 \quad (\text{III.1})$$

$$a_0^{(\text{GGA-PBE})}(\text{\AA}) = 6.657 + 0.473 x - 0.065 x^2 \quad (\text{III.2})$$

$$a_0^{(\text{GGA-PBEsol})}(\text{\AA}) = 6.548 + 0.449 x - 0.053 x^2 \quad (\text{III.3})$$

Une petite déviation par rapport à la LCD (loi de dépendance linéaire de la concentration) est observée avec un paramètre du désordre « Bowing » négatif égale à $-0.59 \text{\AA}$, $-0.65 \text{\AA}$ et $-0.053 \text{\AA}$ pour LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol respectivement. Ce qui montre une très bonne concordance avec la loi LCD.

La figure III.3 (b) montre que la variation du module de compressibilité est inversement proportionnelle avec la concentration du Tellure (Te). La variation du module de compressibilité calculée en fonction de la concentration x est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre 2 comme suit:

$$B_0^{(\text{LDA})}(\text{GPa}) = 44.904 - 14.246x + 4.834x^2 \quad (\text{III.4})$$

$$B_0^{(\text{GGA-PBE})}(\text{GPa}) = 34.996 - 7.656x + 0.960x^2 \quad (\text{III.5})$$

$$B_0^{(\text{GGA-PBEsol})}(\text{GPa}) = 40.480 - 12.362x + 3.634x^2 \quad (\text{III.6})$$

Une déviation par rapport à la LCD est aussi observée avec un paramètre du désordre « Bowing » positif égale à $+4.834 \text{ GPa}$, $+0.960 \text{ GPa}$ et $+3.634 \text{ GPa}$ pour LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol respectivement.

	$a_0(\text{\AA})$				B_0 (GPa)				B_0'		
	LDA	GGA-PBE	GGA-PBEsol	Exp	LDA	GGA-PBE	GGA-PBEsol	Exp	LDA	GGA-PBE	GGA-PBEsol
BaSe											
Ce travail	6.479	6.657	6.547		44.95	34.9	40.54		4.69	4.85	4.69
Autres résultats	6.511 [7]	6.696 [7] 6.668 [12]		6.593 [8] 6.600 [13]	45.95 [7]	36.36 [7] 34.00 [12]		39.6 [15]	4.42 [7]	4.72 [7] 5.06 [12]	
BaSe_{0.75}Te_{0.25}											
Ce travail	6.587	6.772	6.658		41.55	33.36	37.51		4.55	4.47	4.58
Autres résultats	6.585[11]	6.745 [11] 6.775 [12]				32.59 [12]				4.33 [12]	
BaSe_{0.50}Te_{0.50}											
Ce travail	6.686	6.877	6.760		39.00	31.33	35.17		4.54	4.48	4.54
Autres résultats		6.877 [12]				31.18 [12]				4.82 [12]	
BaSe_{0.25}Te_{0.75}											
Ce travail	6.778	6.976	6.855		37.02	29.68	33.41		4.55	4.28	4.41
Autres résultats	6.777[11]	6.909 [11] 6.981 [12]				29.30 [12]				4.10 [12]	
BaTe											
Ce travail	6.864	7.066	6.941		35.45	28.37	31.68		4.64	4.37	4.52
Autres résultats	6.869[14]	7.067 [14] 7.075 [12]		7.001 [10] 7.005 [9]	35.30 [14]	28.54 [14] 27.04 [12]		34.1 [15]	4.42 [14]	4.05 [14] 4.63 [12]	

Tableau III.1 : Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' des composés binaires BaSe et BaTe et leurs alliages ternaires BaSe_{1-x}Te_x.

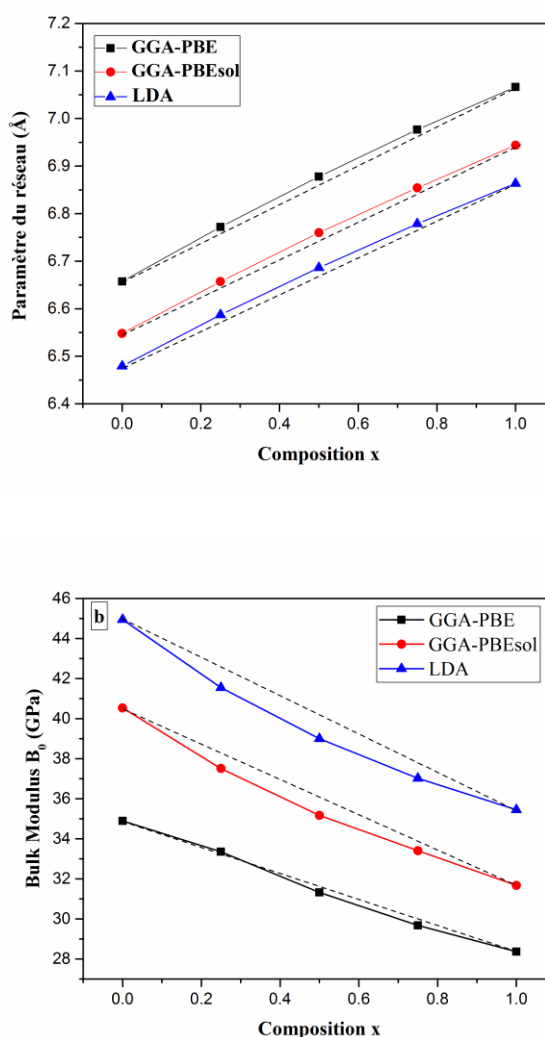


Figure III.3 : Variation du (a) paramètre du réseau a_0 (b) module de compressibilité B_0 en fonction de la concentration x .

III.3.2 Propriétés mécaniques (Modules d'élasticité)

Les matériaux à structure cubique ont trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). Le module de compressibilité (B), la compressibilité (β), le module effectif de cisaillement (G), le module de cisaillement tétragonal (G'), la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie (A) sont dérivés des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}).

Le tableau III.2 rassemble toutes les constantes élastiques calculées dans ce travail. On observe que les constantes C_{ij} pour les composés BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques $C_{11} > 0$, $C_{11}-C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$. De plus, le module de compressibilité satisfait

l'inégalité $C_{12} < B < C_{11}$. Notons également que $G' > B > G$. Par conséquent, les alliages BaSe_{1-x}Te_x devraient être mécaniquement stables et le module de cisaillement G devrait être le paramètre limitant de la stabilité mécanique.

L'approche Voigt – Reuss – Hill permet d'estimer les paramètres élastiques des matériaux poly-cristallins [16]. Nous avons calculé aussi la dureté de Vickers (HV) en utilisant la formule donnée par Chen et al [17] (voir chapitre I). Le module de cisaillement G et le module de cisaillement tétragonal (G') diminuent lorsqu'on augmente la concentration x . La pression de Cauchy CP est négative pour toutes les composés étudiées BaSe_{1-x}Te_x. Ceci peut prédire la prédominance de la liaison directionnelle dans les alliages BaSe_{1-x}Te_x.

Pour étudier la ductilité et la fragilité des alliages BaSe_{1-x}Te_x, nous nous référons à la pression de Cauchy et au rapport de Pugh (G/B) ainsi que le coefficient de poisson. En général, une pression de Cauchy positive ou une valeur G/B inférieure à 0.57 révèle la tolérance aux dommages et la ductilité d'un cristal, tandis qu'une pression de Cauchy négative ou une valeur G/B supérieure à 0.57 montre une fragilité [18]. Alors d'après nos résultats (mentionnés dans le tableau III.2), les alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) devraient être fragiles et non pas ductiles. La dureté de Vickers se résulte du module de compressibilité B . Plus B est petit plus le cristal est dur. Par conséquent, la dureté des composés BaSe_{1-x}Te_x diminue en allant de BaSe à BaTe. Les valeurs du module de compressibilité B trouvées dans ce travail pour BaSe (40.81 GPa) et BaTe (31.77 GPa) sont en accord avec les valeurs expérimentales (39.6 GPa et 34.1 GPa, respectivement) [15]. La dureté de Vickers H_V des alliages BaSe_{1-x}Te_x est comprise entre 2.13 (BaTe) et 3.98 GPa (BaSe). Donc les alliages BaSe_{1-x}Te_x devraient être relativement fragiles et non pas durs, et loin du seuil des matériaux extra-durs ($H_V \geq 40$ GPa). Ceci confirme la fragilité des alliages BaSe_{1-x}Te_x.

Le facteur d'anisotropie a commencé à diminuer (de 0.407 à 0.306) en augmentant la concentration x (en allant de BaSe à BaTe). Ce coefficient est égal à 1 dans le cas d'un cristal isotrope (tungstène). Puisque A s'écarte fortement de l'unité, les alliages BaSe_{1-x}Te_x devraient avoir une anisotropie élastique élevée. Donc des microfissures peuvent se développer pendant la croissance de la concentration x . Le module de cisaillement de Hill G_H est un indicateur de rigidité: plus le G_H est grand, plus la rigidité du cristal est élevée. Du coup, la rigidité diminue lorsqu'on passe de BaSe à BaTe. Les coefficients de Poisson des alliages BaSe_{1-x}Te_x calculés sont entre 0.252 (pour BaSe) et 0.271 (pour BaTe). Les matériaux ayant des forces interatomiques centrales prédominantes leur coefficient de Poisson est proche de 0.25 [19].

	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄ (G)	B	G'	β	CP	A	G _R	G _V	G _H	G _H /B	σ	H _V
BaSe														
Ce travail GGA-PBEsol	95.48	13.48	16.7	40.81	41.00	0.024	-3.22	0.407	21.89	26.42	24.16	0.59	0.252	3.98
Autres résultats														
LDA	104 [7]	14 [7]	15 [7]											
	99.34 [18]	8.29 [18]	8.38 [18]											
GGA-PBE	94.74 [18]	8.20 [18]	8.51 [18]											
	82.67 [20]	14.48 [20]	15.62 [20]											
Exp				39.6 [15]									0.258 [7]	
BaSe_{0.75}Te_{0.25}														
Ce travail GGA-PBEsol	88.96	11.87	14.67	37.57	38.54	0.026	-2.80	0.381	19.5	24.22	21.86	0.58	0.256	3.45
BaSe_{0.50}Te_{0.50}														
Ce travail GGA-PBEsol	84.08	11.16	12.48	35.47	36.46	0.028	-1.32	0.342	16.94	22.07	19.51	0.55	0.268	2.65
BaSe_{0.25}Te_{0.75}														
Ce travail GGA-PBEsol	81.79	9.66	12.36	33.7	36.07	0.030	-2.70	0.343	16.77	21.84	19.3	0.57	0.259	2.89
BaTe														
Ce travail GGA-PBEsol	77.19	9.06	10.42	31.77	34.07	0.032	-1.36	0.306	14.43	19.88	17.15	0.54	0.271	2.13
Autres résultats														
LDA	87 [7]	9 [7]	12 [7]											
	87.54 [18]	5.76 [18]	5.34 [18]											
GGA-PBE	78.54 [18]	4.75 [18]	4.42 [18]											
Exp				34.1 [15]										

Tableau III.2 : Paramètres élastiques de BaSe_{1-x}Te_x: Constantes élastiques (C₁₁, C₁₂ et C₄₄, en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G = C₄₄, en GPa), module de cisaillement tétragonal (G', en GPa), la compressibilité (β , en GPa⁻¹), pression de Cauchy (CP, en GPa), facteur d'anisotropie élastique (A), module de cisaillement de Reuss (G_R, en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V, en GPa), module de cisaillement en pente (G_H, en GPa), Rapport de Pugh (G_H / B), coefficient de Poisson (σ) et dureté de Vickers (H_V, en GPa), à P=0 et T=0.

III.3.3 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et les densités d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments de ces matériaux.

III.3.3.1 Structure de bande

La structure de bande $E(k)$ est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k . Le calcul de la structure de bande des composés BaSe et BaTe et leurs alliages ternaires BaSe_{1-x}Te_x (0.25, 0.50 et 0.75) a été effectué par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation GGA-PBE accompagnée de la TB-mBJ dans un but d'améliorer la valeur du gap et d'avoir des gaps plus proches de l'expérience.

La figure III.4 montre la structure de bande des composés BaSe_{1-x}Te_x (0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1). Le haut de la bande de valence se situe au point de symétrie Γ pour tous les composés étudiés BaSe_{1-x}Te_x, et le bas de la bande de conduction se situe au point de symétrie X pour les deux composés binaires BaSe et BaTe (Donnant à ces deux binaires la nature du Gap indirect suivant Γ - X) et au point de symétrie Γ pour les alliages ternaires BaSe_{1-x}Te_x ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) (Donnant à ces trois alliages ternaires la nature du Gap direct suivant Γ - Γ). Les alliages ternaires formés BaSe_{1-x}Te_x ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) trouvent leurs places d'applications dans l'optoélectronique grâce à leurs natures directe du gap. Ce qui peut être expliqué par le fait que les électrons peuvent redescendre *directement* dans la bande de valence en émettant un photon (juste pour la conservation de l'énergie) sans avoir besoin de changer leurs quantités de mouvement (comme expliqué précédemment dans le chapitre I).

Les résultats des gaps d'énergies sont rassemblés dans le tableau III.3 et comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement [12, 21-24]. La valeur expérimentale du Gap du composé binaire BaTe correspond probablement à des pics d'excitation [23-24].

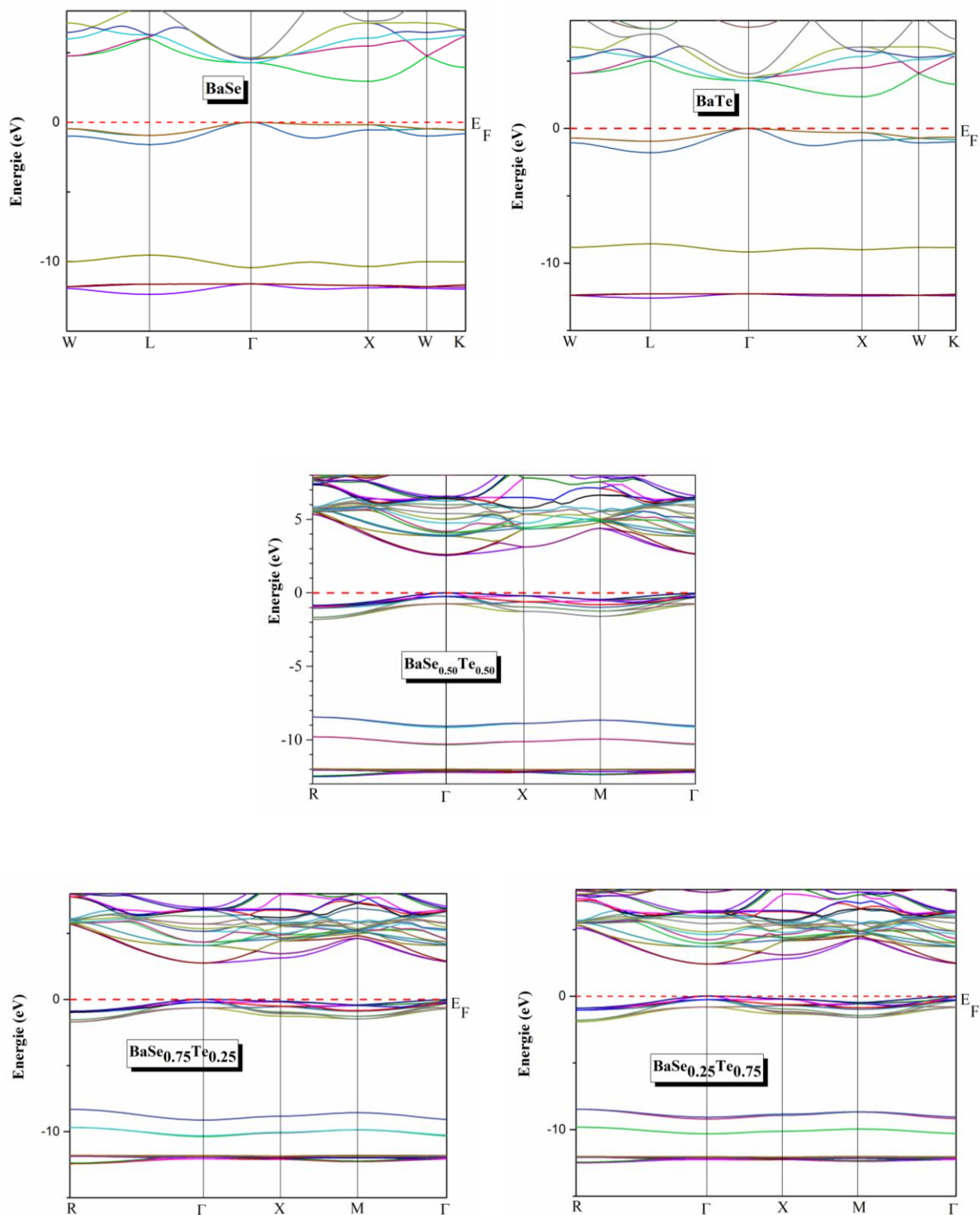


Figure III.4 : Structure de bande des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ (0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.

Nos résultats obtenus sont en très bon accord avec ceux qui sont trouvés par Drablia et al[12] en utilisant la GGA+ TB-mBJ. Pour les alliages ternaires BaSe_{1-x}Te_x ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) aucune valeur expérimentale du gap n'est disponible dans la littérature. Nos résultats calculés par GGA+TB-mBJ sont plus proches aux valeurs expérimentales. Il faut noter que la modification apportée par l'approche TB-mBJ apparait surtout dans les bandes de conduction. Les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes.

La variation de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x en utilisant les deux approximations GGA et GGA+TB-mBJ est représentée sur la figure III.5. Elle est aussi ajustée par une fonction polynomiale d'ordre 2 comme suit :

$$E_g^{\text{GGA}} = 2.039 - 0.563x + 0.173x^2 \quad (\text{III.7})$$

$$E_g^{\text{GGA+TB-mBJ}} = 2.960 - 0.951x + 0.339x^2 \quad (\text{III.8})$$

La valeur du paramètre du désordre « Bowing » trouvée (GGA+TB-mBJ) est égale à 0.339 eV, est en très bon accord avec celle qui est trouvée par Drablia et al en utilisant la GGA+TB-mBJ (0.389 eV) et la GGA-EV (0.328 eV) [12].

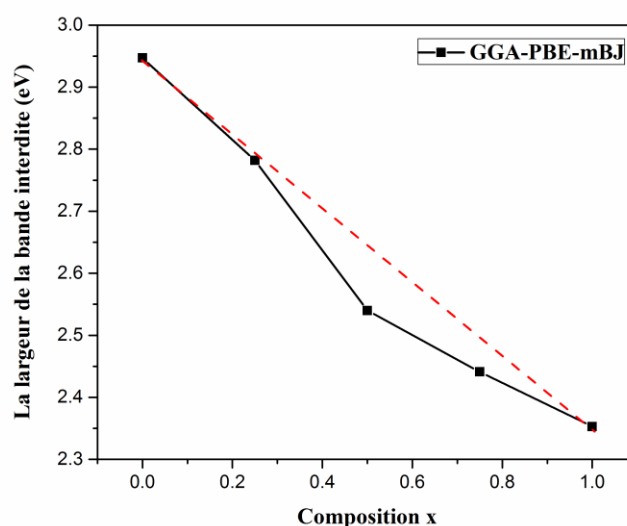


Figure III.5 : Variation de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x des composés BaSe_{1-x}Te_x (0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1).

La largeur de la bande interdite E_g					
	GGA-PBE (+TB-mBJ)	GGA-EV	D'après le spectre $\epsilon_2(\omega)$	D'après le spectre $\alpha(\omega)$	Exp
BaSe					
Ce travail	2.025 (2.947)		2.95	3.00	
Autres résultats	2.956 [12] 2.99 [21]	2.753 [12] 2.72 [21]			3.421 [22]
BaSe_{0.75}Te_{0.25}					
Ce travail	1.949 (2.782)		2.77	2.81	
Autres résultats	2.746 [12]	2.409 [12]			
BaSe_{0.50}Te_{0.50}					
Ce travail	1.774 (2.540)		2.51	2.66	
Autres résultats	2.546 [12]	2.455			
BaSe_{0.25}Te_{0.75}					
Ce travail	1.713 (2.441)		2.46	2.54	
Autres résultats	2.463 [12]	2.604 [12]			
BaTe					
Ce travail	1.656 (2.353)		2.35	2.51	
Autres résultats	2.365 [12] 2.40 [21]	2.352[12] 2.40 [21]			3.08 [23] 3.10 [24]

Tableau III.3 : La largeur de la bande interdite des composés binaires BaSe et BaTe et leurs alliages ternaires BaSe_{1-x}Te_x

III.3.3.2 Densité d'états DOS

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent, le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) sont illustrées dans la figure III.6. La partie supérieure de la bande de valence proche du niveau de Fermi (1,9 eV) est due aux états Se p et / ou Te p. Les parties les plus profondes de la bande de valence situées dans les gammes d'énergies centrées à environ -8,8 eV, -9,9 eV et -12,0 eV sont dus principalement aux états Te s, Se s et aux états Ba p, respectivement. Au-dessus de niveau de Fermi, il existe une bande, comprise entre environ 2,5 eV et 7 eV, résultant essentiellement d'états Ba d (dominance

des états Ba d). Les TDOS des composés BaSe_{1-x}Te_x sont assez similaires, à l'exception de la variation avec x de l'amplitude relative des pics des états Se et Te.

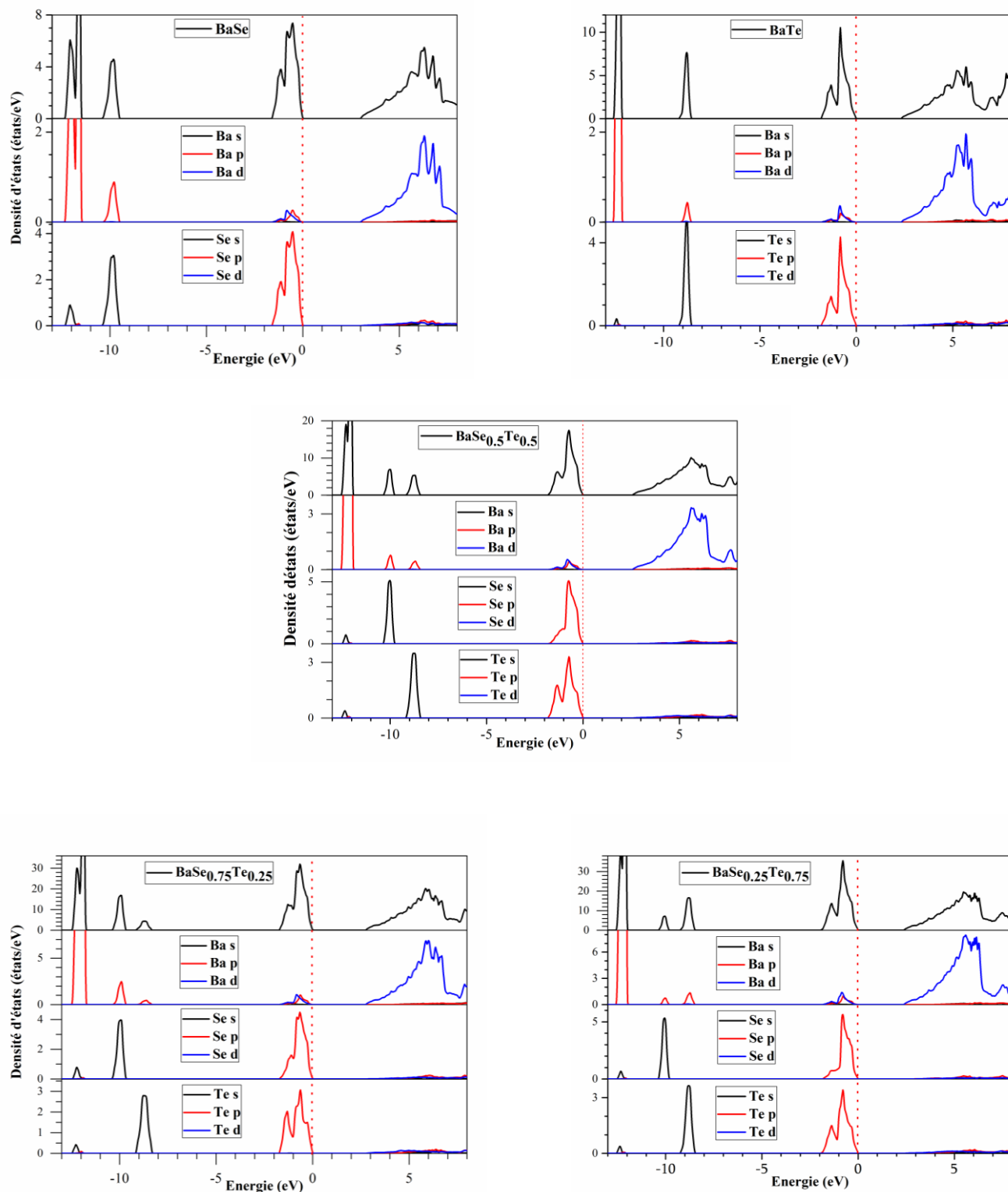


Figure III.6 : Densité d'états totale et partielle des alliages BaSe_{1-x}Te_x (0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.

III.3.4 Propriétés optiques

Dans cette partie, nous avons calculé la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ de l'énergie des photons, entre 0 et 35 eV. Pour chacune de ces fonctions optiques, les courbes de variation sont assez similaires pour toutes les compositions x et décalent vers les basses énergies quant on augmente la concentration x .

III.3.4.1 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques, en particulier, renseignent sur l'utilisation potentielle d'un matériau dans les dispositifs optoélectroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, qui représente la réponse à un champ électromagnétique externe. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ s'exprime comme suit:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.9})$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ fournit des informations sur les transitions électroniques des états occupés aux états inoccupés. Les courbes de la figure III.7 (b) montrent que les transitions optiques commencent à 2,95 eV, 2,77 eV, 2,51 eV, 2,46 eV et 2,35 eV pour les alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1), respectivement. Ces valeurs sont en très bon accord avec les largeurs des bandes interdites (gaps) dérivées de la structure de bande (tableau III.3).

Cette partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ (qui reflète l'absorption du matériau) atteint une valeur maximale à 5,94 eV, 5,72 eV, 5,51 eV, 5,37 eV et 5,02 eV pour les alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1), respectivement. Ce pic correspond essentiellement aux transitions des états Se p et / ou Te p situés dans la partie supérieure de la bande de valence aux états Ba d situés dans la partie inférieure de la bande de conduction. Un pic moins intense que le précédent est observé à environ 18 eV. La forme générale de nos courbes est en accord avec le spectre expérimental obtenu par Kaneko et al [25] pour BaSe à 77 K.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ atteint une valeur maximale de 7,50 à 4,74 eV, 7,69 à 4,42 eV, 7,77 à 4,20 eV, 7,79 à 4,04 eV et 7,94 à 3,90 eV pour les alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1), respectivement (figure III.7 (a)) Ensuite, $\varepsilon_1(\omega)$ devient négatif et atteint une valeur minimale

à 7,69 eV, 7,55 eV, 7,33 eV, 7,31 eV et 7,01 eV pour $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1, respectivement. $\varepsilon_1(\omega)$ a un autre minimum négatif à environ 18,5 eV. Les plages d'énergie où $\varepsilon_1(\omega)$ est négatif correspondent au comportement métallique des matériaux BaSe_{1-x}Te_x.

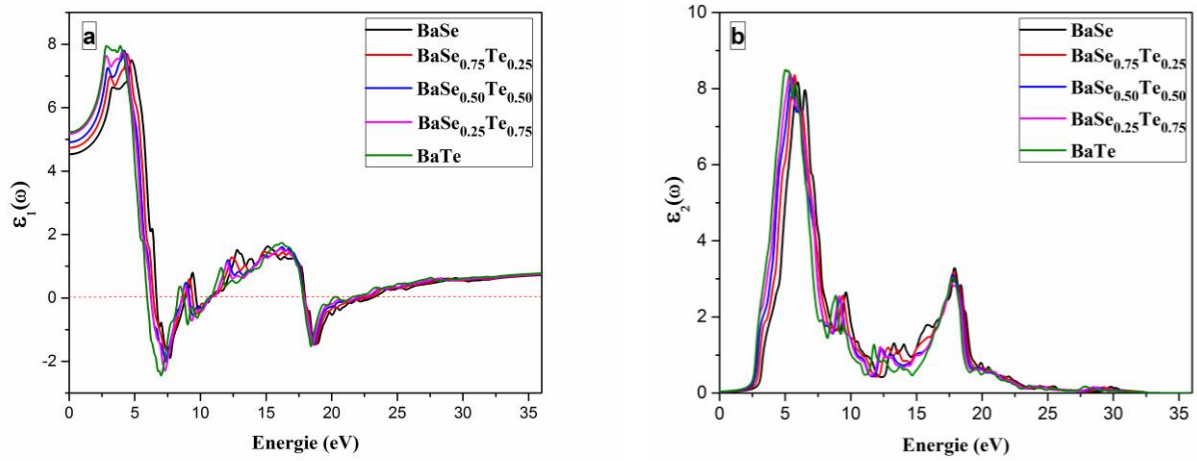


Figure III.7 : Variation de (a) la partie réelle (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BaSe_{1-x}Te_x.

Les valeurs des constants diélectriques statiques sont rapportées dans le tableau III.2.5. Notons que $\varepsilon_1(0)$ augmente lorsque E_g diminue. Ce constat peut être expliqué par le modèle de Penn [26] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right) \quad (\text{III.10})$$

III.3.4.2 Indice de réfraction

L'interaction du rayonnement avec un matériau est décrite par son indice de réfraction $n(\omega)$. La figure III.8 présente la variation de $n(\omega)$ (elle est similaire à celle de $\varepsilon_1(\omega)$ (figure III.7 (a))). L'indice de réfraction $n(\omega)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) atteint une valeur maximale de 2,83 à 4,88 eV, de 2,87 à 4,48 eV, de 2,89 à 4,29 eV, de 2,90 à 4,26 eV et de 2,93 à 3,96 eV respectivement. La variation de la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de la concentration x est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre deux comme suit :

$$n(0) = 2.117 + 0.2371x - 0.060x^2 \quad (\text{III.11})$$

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) sont illustrées dans tableau III.4. Avec un Bowing égal à $-0,060$, nous remarquons que les valeurs de n_0 obéissent parfaitement à l'équation (III.12). Ceci confirme la cohérence des résultats obtenus par la méthode FP-LAPW.

$$n_0 = n(0) = \varepsilon_1^{1/2}(0) \quad (\text{III.12})$$

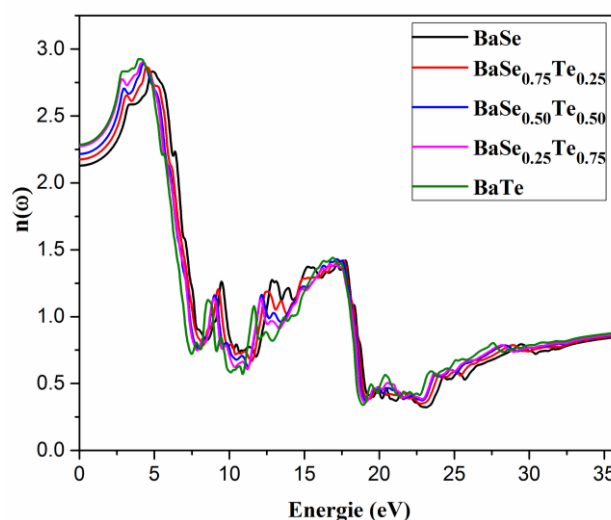


Figure III.8 : L'indice de réfraction des alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1).

	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$
BaSe	4.53	2.12
BaSe_{0.75}Te_{0.25}	4.73	2.17
BaSe_{0.50}Te_{0.50}	4.91	2.21
BaSe_{0.25}Te_{0.75}	5.17	2.27
BaTe	5.22	2.28

Tableau III.4 : Valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x

III.3.4.3 Réflectivité

La réflectivité $R(\omega)$ donne la partie de l'énergie réfléchie à l'interface d'un matériau. La réflectivité $R(\omega)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) commence à partir de 13,0%, 13,7%, 14,3%, 15,1% et 15,3% respectivement (figure III.9). D'après cette figure nous observons deux principaux pics à environ 7–8 eV et 18,5–19,5 eV. Ces pics de $R(\omega)$ coïncident

avec les creux de $\varepsilon_1(\omega)$ où $\varepsilon_1(\omega) < 0$ (figure III.7 (a)). Ils correspondent donc à des gammes d'énergie où les matériaux ont un comportement métallique. Notons que la valeur maximale de $R(\omega)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x est d'environ 50% à environ 19 eV pour toutes les compositions x . La forme générale de nos courbes est en accord avec le spectre expérimental obtenu par Kaneko et al [25] pour BaSe à 77K.

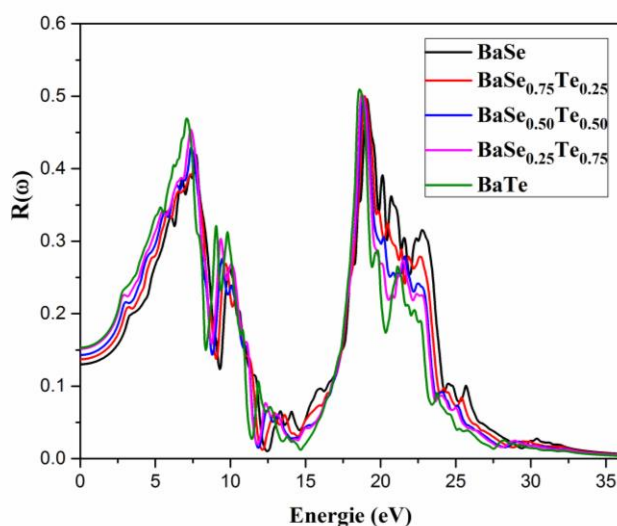


Figure III.9 : Réflectivité $R(\omega)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x (x=0, 0,25, 0,50, 0,75 et 1).

Les énergies (positions) et les valeurs des maximales de la réflectivité $R(\omega)$ sont rapportées dans le tableau III.5.

	Les pics de la réflectivité				Les pics d'absorption	
	$R(\omega)(\%)$	Position (eV)	$R(\omega)(\%)$	Position (eV)	Position (eV)	Position (eV)
BaSe	41.9	7.71	49.6	19.9	7.25	18.84
BaSe_{0.75}Te_{0.25}	40.0	7.61	50.0	18.93	7.22	18.68
BaSe_{0.50}Te_{0.50}	42.9	7.39	50.0	18.82	7.28	18.57
BaSe_{0.25}Te_{0.75}	45.4	7.36	50.2	18.76	7.22	18.49
BaTe	46.9	7.09	49.6	18.60	7.73	18.38

Tableau III.5 : Maxima de réflectivité et spectres d'absorption des alliages BaSe_{1-x}Te_x.

III.3.4.4 Absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ donne le taux d'atténuation de l'intensité de la lumière par unité de distance parcourue dans un milieu. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ présente deux principaux pics, à environ 7 eV et 18,5 eV (figure III.10). Le dernier (qui situe environ 18.5 eV)

est plus important que le premier et correspond à la valeur maximale de $\alpha(\omega)$. Les positions des pics sont rassemblées dans le tableau III.5. L'absorption $\alpha(\omega)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x disparaît à environ 33 eV pour toutes les compositions x . Nous extrapolons les gaps optiques (seuils d'absorption) des alliages BaSe_{1-x}Te_x à partir des courbes $\alpha(\omega)$. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III.3. Elles sont en très bon accord avec les valeurs des gaps dérivées de la structure de bande et de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$. Cela met en évidence la cohérence des résultats obtenus par la méthode FP-LAPW.

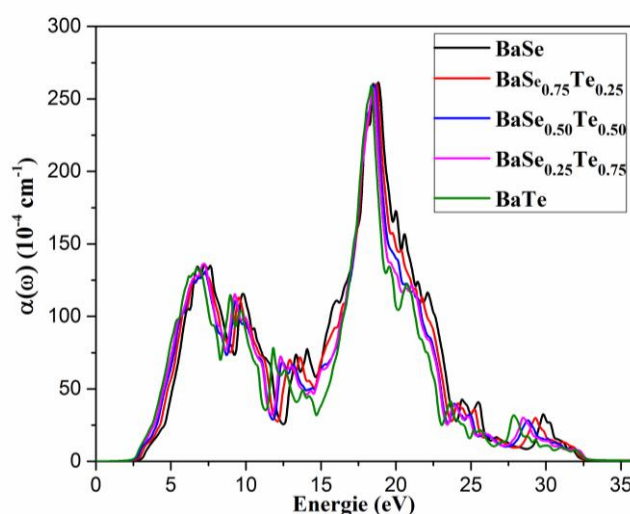


Figure III.10 : Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x.

III.3.4.5 Fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ décrit la perte d'énergie des électrons traversant une matière. La figure III.11 montre qu'il n'y a pas de perte d'énergie au-dessous de $\sim 2,5$ eV pour tous les composés BaSe_{1-x}Te_x et que la fonction $L(\omega)$ des alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) présente un pic à 11,79, 11,52, 11,30, 11,27 et 10,95 eV, respectivement. Ce pic est suivi d'une vallée située dans la plage d'énergie comprise entre 14,5 et 18,5 eV, suivie d'un pic important à 23,38, 23,08, 22,92, 22,87 et 22,68 eV pour les alliages BaSe_{1-x}Te_x ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 respectivement). Ce pic principal est dû à l'excitation des plasmons. L'énergie de ce pic de plasmons correspond à la fréquence dite plasma. Il n'y a pas de perte d'énergie électronique pour les énergies supérieures à 33 eV.

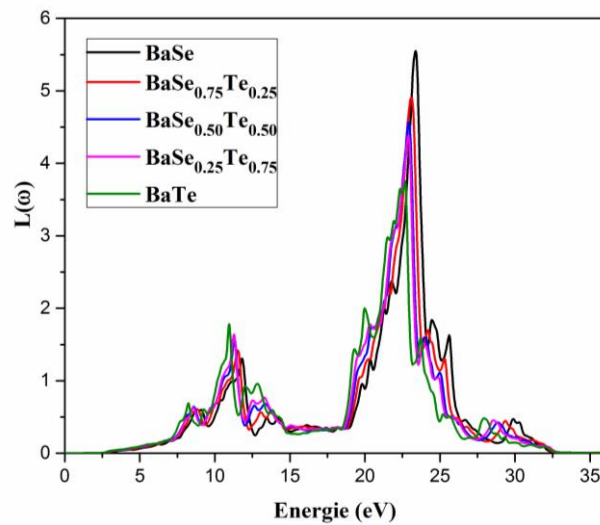


Figure III.11 : La fonction perte d'énergie $L(\omega)$ des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$.

VI.4 Conclusion

En résumé, nous avons étudié les propriétés élastiques et optiques des alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$, ainsi que leurs propriétés structurales et électroniques, en utilisant la méthode FP-LAPW.

Le potentiel d'échange-corrélation est calculé avec l'approche GGA + TB-mBJ afin d'obtenir des résultats précis pour les propriétés électroniques, et optiques. Les prédictions des propriétés élastiques, électroniques, et optiques des alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sont rapportées. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'absorption et la fonction de perte d'énergie sont étudiés et analysés. Nos résultats fournissent des informations utiles pour la modélisation de dispositifs optoélectroniques basés sur $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$.

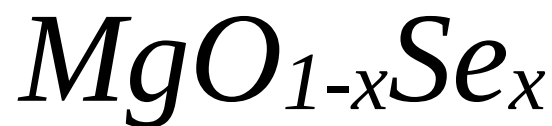
Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [2] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, no. 7, pp. 1396-1396, 1997.
- [4] J. P. Perdew *et al.*, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical review letters*, vol. 100, no. 13, p. 136406, 2008.
- [5] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [6] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, no. 9, p. 244, 1944.
- [7] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, and A. Reshak, "Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides," *Computational Materials Science*, vol. 38, no. 2, pp. 263-270, 2006.
- [8] T. Grzybowski and A. Ruoff, "High-pressure phase transition in BaSe," *Physical Review B*, vol. 27, no. 10, p. 6502, 1983.
- [9] T. A. Grzybowski and A. L. Ruoff, "Band-overlap metallization of BaTe," *Physical review letters*, vol. 53, no. 5, p. 489, 1984.
- [10] K. Syassen, N. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, and J. Evers, "Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure," *Physical Review B*, vol. 35, no. 8, p. 4052, 1987.
- [11] G. Lin, H. Gong, and P. Wu, "Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculations: Tailoring wide-band-gap II-VI semiconductors," *Physical Review B*, vol. 71, no. 8, p. 085203, 2005.
- [12] S. Drablia *et al.*, "Ab initio calculations of the structural, electronic, thermodynamic and thermal properties of BaSe_{1-x}Te_x alloys," *Physica Scripta*, vol. 92, no. 10, p. 105701, 2017.
- [13] Y. Kaneko, K. Morimoto, and T. Koda, "Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. I. Single crystal growth and infrared reflection spectra due to optical phonons," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 51, no. 7, pp. 2247-2254, 1982.
- [14] B. Bahloul *et al.*, "Ab initio calculations of structural, electronic, optical and thermodynamic properties of alkaline earth tellurides Ba_xSr_{1-x}Te," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 3, pp. 307-314, 2014.

- [15] O. L. Anderson and J. E. Nafe, "The bulk modulus-volume relationship for oxide compounds and related geophysical problems," *Journal of Geophysical Research*, vol. 70, no. 16, pp. 3951-3963, 1965.
- [16] G. J. Lapeyre and E. B. Hensley, "Melting point and growth of barium telluride single crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 6, pp. 2054-2056, 1965.
- [17] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, "Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses," *Intermetallics*, vol. 19, no. 9, pp. 1275-1281, 2011.
- [18] F. E. H. Hassan and H. Akbarzadeh, "First-principles elastic and bonding properties of barium chalcogenides," *Computational materials science*, vol. 38, no. 2, pp. 362-368, 2006.
- [19] V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and R. J. Hemley, "Harder than diamond: dreams and reality," *Philosophical Magazine A*, vol. 82, no. 2, pp. 231-253, 2002.
- [20] G. Gökoğlu, "First principles study of barium chalcogenides," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 11, pp. 2924-2927, 2008.
- [21] R. Ali *et al.*, "The structural, electronic and optical response of IIA–VIA compounds through the modified Becke–Johnson potential," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 93-98, 2013.
- [22] Y. Kaneko and T. Koda, "New developments in IIA–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors," *Journal of Crystal Growth*, vol. 86, no. 1-4, pp. 72-78, 1988.
- [23] R. Zollweg, "Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, selenides, and tellurides," *Physical Review*, vol. 111, no. 1, p. 113, 1958.
- [24] G. A. Saum and E. B. Hensley, "Fundamental optical absorption in the II^A-VI^B compounds," *Physical Review*, vol. 113, no. 4, p. 1019, 1959.
- [25] Y. Kaneko, K. Morimoto, and T. Koda, "Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. II. Vacuum ultraviolet reflection spectra in the synchrotron radiation region of 4–40 eV," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 52, no. 12, pp. 4385-4396, 1983.
- [26] D. R. Penn, "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors," *Physical Review*, vol. 128, no. 5, p. 2093, 1962.

Chapitre IV

Etude des composés



IV.1 Introduction

Les Chalcogénures de Magnésium MgO et MgSe se cristallisent dans la structure cristalline de type NaCl (Rock-salt). Alors que la structure NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes de Magnésium (Mg^{12}) et d'éléments Chalcogènes ($\text{Se}^{34}/\text{O}^8$) décalés de $a/2$.

IV.2 Détails de calcul

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [1]. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2]. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé améliorée GGA-PBESol de Perdew et al [3] a été utilisé. Pour le calcul des propriétés électroniques et optiques nous avons fait appel à l'approche TB-mBJ [4].

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions, une région composée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , et une région interstitielle (la région qui reste). La valeur du rayon Muffin-tin R_{MT} a été fixée à 1.92, 2.06 et 2.12 pour Mg, O et Se, respectivement.

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères Muffin-tin jusqu'à $l=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}=8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

La maille élémentaire des phases pure ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) est cubique (voir figure IV.1). Pour les composés binaires MgO et MgSe , l'atome de magnésium Mg occupe les milieux des arrêts $(0, 0, 0.5)$, $(0.5, 0, 0)$ et $(0, 0.5, 0)$, et les centres des cubes $(0.5, 0.5, 0.5)$. Tandis que les atomes d'oxygène O (ou du Sélénium Se) occupent les sommets $(0, 0, 0)$ et les centres des faces $(0.5, 0, 0.5)$, $(0.5, 0.5, 0)$ et $(0, 0.5, 0.5)$. Alors que la figure IV.1 (c) montre la structure cristalline d'un prototype des alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($\text{MgO}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$) où l'atome de magnésium Mg occupe les sommets $(0, 0, 0)$ et les centres des faces $(0.5, 0, 0.5)$, $(0.5, 0.5, 0)$ et $(0, 0.5, 0.5)$, alors que l'atome d'oxygène O occupe, dans ce cas, les milieux

des arrêts $(0, 0, 0.5)$, $(0.5, 0, 0)$ et $(0, 0.5, 0)$ et l'atome de sélénium Se occupe le centre $(0.5, 0.5, 0.5)$.

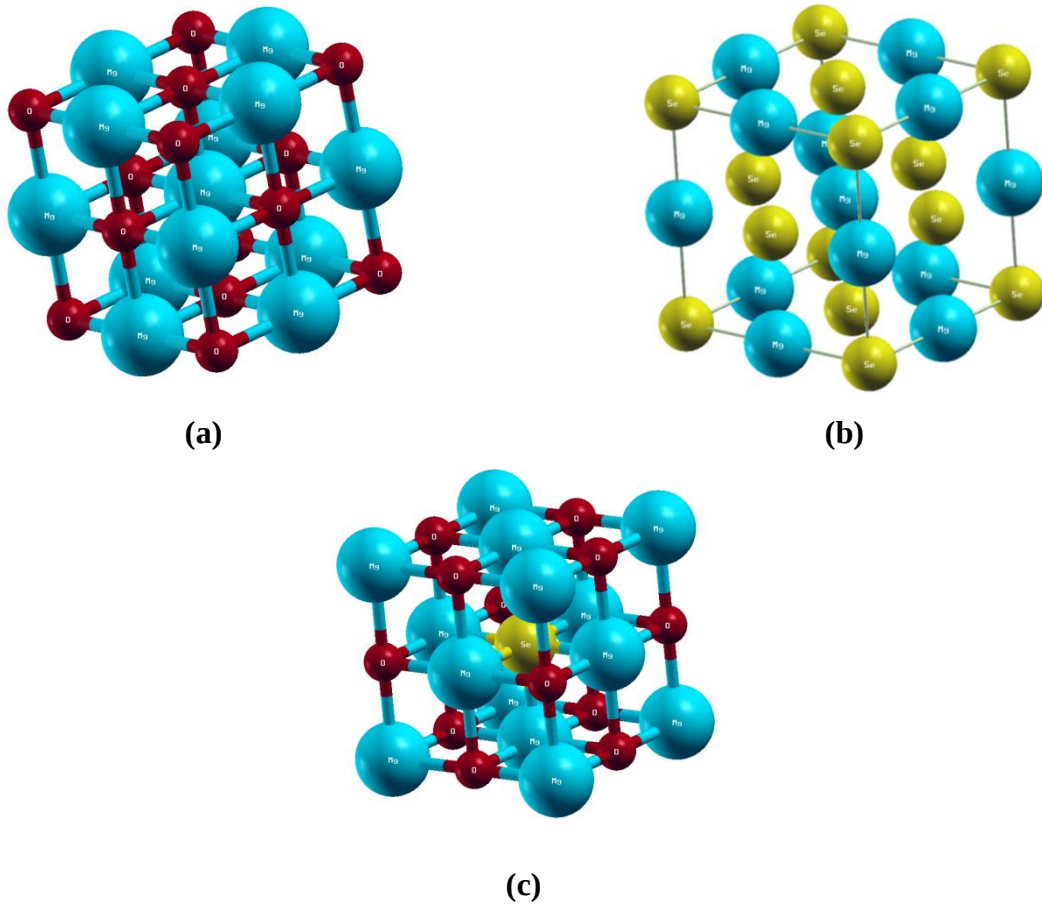


Figure IV.1: Structure cristalline du (a) Structure cristalline du MgO (b) MgSe (c) $\text{MgO}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$.

IV.3 Résultats et discussion

IV.3.1 Propriétés structurales

Dans un but de déterminer les propriétés de l'équilibre, tel que le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée par rapport à la pression B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume. La courbe obtenue a été ajustée à l'équation de Birch-Murnaghan [5].

Les paramètres du réseau d'équilibre a_0 pour $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ (x varie de 0 à 1 avec un pas de 0.25) sont donnés par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. La figure IV.2 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume.

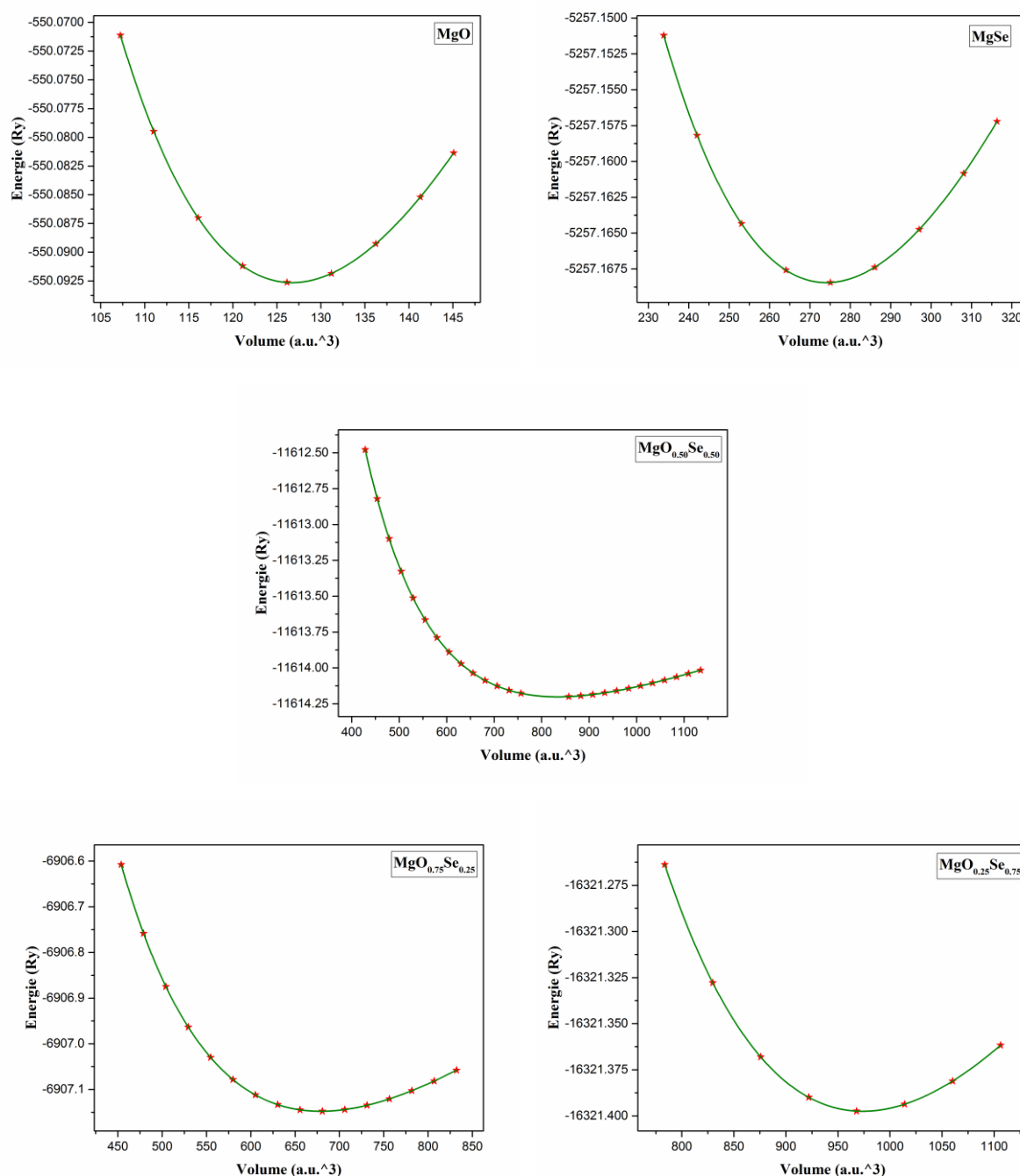


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume en ($\text{\AA}^3$) des composés $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Les résultats obtenus pour les grandeurs de l'équilibre, tel que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ sont présentés dans le tableau IV.1. Nous avons introduit aussi les résultats expérimentaux ainsi que d'autres résultats théoriques.

On comparant nos résultats des paramètres de maille calculés en utilisant l'approximation GGA-PBESol avec les valeurs expérimentales, on constate une surestimation

du paramètre de réseau de l'ordre de 0.16% pour MgO et une sous-estimation de l'ordre de 0.23% pour MgSe.

Vu que les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) ne sont pas encore synthétisés et qu'il n'y a pas d'autres travaux théoriques sur ces alliages, le tableau IV.1 ne contient que nos résultats des alliages ternaires.

	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
	Nos calculs	Autres calculs	Exp	Nos calculs	Autres calculs	Exp
MgO	4.22	4.168 LDA [6] 4.260 GGA [6] 4.259 [7] 4.247 [8] 4.261 [9]	4.213 [14] 4.212 [15]	158.81	173.40 LDA [6] 154.24 GGA [6] 160.00 [7] 169.10 [8] 161.90 [9]	156 [10]
MgO_{0.75}Se_{0.25}	4.65	-	-	108.68	-	-
MgO_{0.50}Se_{0.50}	4.98	-	-	85.84	-	-
MgO_{0.25}Se_{0.75}	5.24	-	-	72.53	-	-
MgSe	5.45	5.406 [11] 5.497 [12] 5.503 [13]	5.463 [16]	65.47	82.70 [11] 68.12 [12]	62.80 [12]

Tableau IV.1 : Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 des alliages

$\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$.

La figure IV.3 montre la variation du paramètre du réseau à l'équilibre des cinq alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$, en allant de MgO ($x=0$) vers MgSe ($x=1$). Ces courbes ont été comparées avec celles obtenues par la loi de Végard et qui montre une variation non linéaire du paramètre de maille avec la concentration x . D'après la figure IV.3, on constate que le paramètre du réseau a augmente avec l'augmentation de la concentration x du Sélénium (Se), cette augmentation du paramètre de maille est due à la différence de taille des atomes de sélénium (Se) et d'oxygène (O).

Une petite déviation par rapport à la LCD (loi de dépendance linéaire de la concentration) est observée avec un paramètre de désordre « Bowing » négatif égale à $-0.59\text{\AA}$ ce qui montre une très bonne concordance avec la loi LCD, et que nos alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ obéissent à la loi LCD. La variation du paramètre du réseau calculé en fonction de la concentration x est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre 2 comme suit :

$$a(x) = 4.22 + 1.81x - 0.59x^2 \quad (\text{IV.1})$$

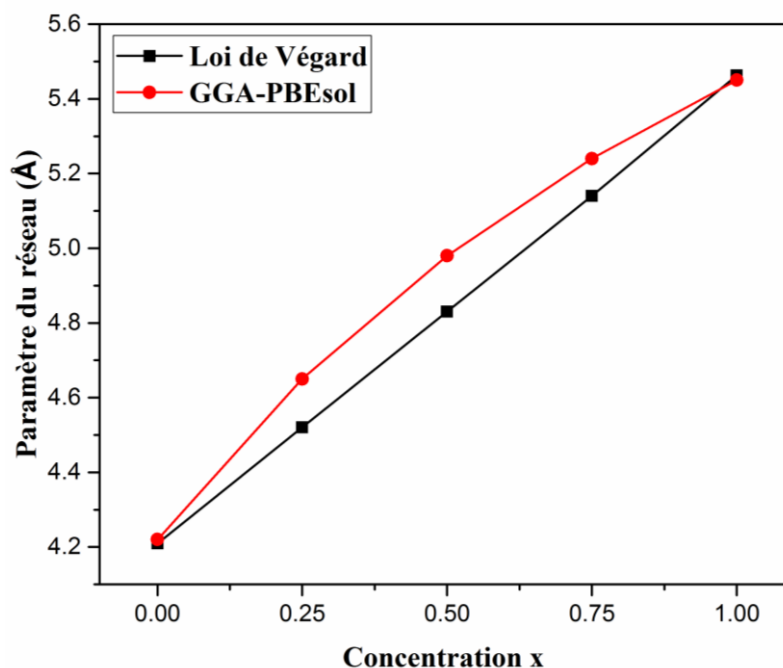


Figure IV.3 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$.

Contrairement au paramètre du réseau, le module de compressibilité est surestimés de l'ordre de 1.76 % (pour MgO) et 4.07% (pour MgSe). On constate que les valeurs des paramètres structuraux obtenus par l'approximation (GGA-PBEsol) sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et d'autres travaux théoriques.

La figure IV.4 montre que le module de compressibilité est inversement proportionnel avec la concentration du Sélénium (Se). C-à-dire, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la concentration x . Par conséquent, l'augmentation de la concentration du Sélénium rends le matériau plus en plus compressible. Une déviation par rapport à la LCD est aussi observée avec un « Bowing » positif égale à $+109 \text{ GPa}$. La variation du module de

compressibilité calculé en fonction de la concentration x est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre deux comme suit :

$$B(x) = 156.50 - 198.47x + 109.33 x^2 \quad (\text{IV.2})$$

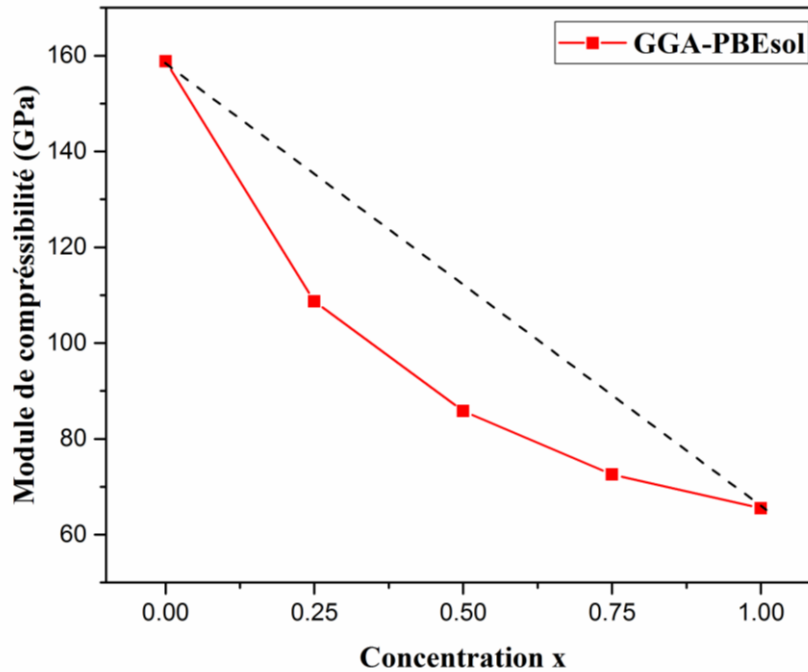


Figure IV.4 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$.

IV.3.2 Energie de formation des composés ternaires

L'énergie de formation indique la stabilité des alliages en ce qui concerne la décomposition de ses constituants de masse. L'énergie de formation est calculée en utilisant la formule:

$$\Delta E_f = E_{\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x}^{\text{total}} - [E_{\text{Mg}}^{\text{Bulk}} + (1-x)E_{\text{O}}^{\text{Bulk}} + x E_{\text{Se}}^{\text{Bulk}}] \quad (\text{IV.3})$$

Où $E_{\text{Mg}}^{\text{Bulk}}$, $E_{\text{O}}^{\text{Bulk}}$ and $E_{\text{Se}}^{\text{Bulk}}$ sont les énergies totales par atome de Mg, O, et Se respectivement. L'énergie de formation calculée de chaque alliage ternaire est représentée dans le tableau IV.2. Les valeurs négatives des énergies de formations des alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75), montre que ces alliages ternaires sont stables thermodynamiquement et peuvent être synthétisés.

Matériaux	Concentration	L'énergie de formation (eV)
$\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$	0.25	-1.83
	0.50	-1.42
	0.75	-1.29

Tableau IV.2 : L'énergie de formation des alliages ternaires

 $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75).

IV.3.3 Propriétés électroniques

La structure de bande est essentielle pour le calcul des propriétés électroniques des solides. La largeur de la bande interdite (la valeur d'énergie séparant le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, dite Gap) est l'une des informations importantes fournies par la structure de bande. Une condition importante pour les applications optoélectroniques des alliages, est la possibilité d'avoir différents gaps énergétiques, afin de réaliser les propriétés optiques souhaitées. Cela est réalisable par le changement de la concentration x pour un alliage de type $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$.

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergies des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et l'approche TB-mBJ. Les structures de bande des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ obtenus en utilisant l'approche TB-mBJ, sont illustrées dans la figure IV.5. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations x , ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux [6, 11, 14-21] sont rassemblés dans le tableau IV.3. A partir de ces courbes, on peut facilement remarquer, que le haut de la bande de valence se situe au point de symétrie Γ pour les deux composés MgO et MgSe. Le bas de la bande de conduction du composé MgO se localise au point de symétrie Γ , contrairement à celui du composé MgSe qui se trouve au point X. Par conséquent, le composé binaire MgO possède un gap direct suivant (Γ - Γ) et le composé binaire MgSe dispose d'un gap indirect suivant (Γ -X).

L'approche TB-mBJ a été introduite pour avoir de bons résultats des gaps énergétiques pour ces alliages. La figure IV.5 nous indique que le maximum de la bande de valence et le bas de la bande de conduction des alliages ternaires ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) se trouvent au point de symétrie Γ , donnant à ces trois alliages la nature directe du gap suivant (Γ - Γ). L'augmentation de la concentration x de 0 à 0.75 nous a aidé à obtenir des gaps qui se varient en gardant toujours la même nature du gap (la nature directe du gap). La présence des atomes

d'oxygènes O assure cette nature directe du gap. Cette nature du gap énergétique nous a motivé à calculer et étudier les propriétés optiques.

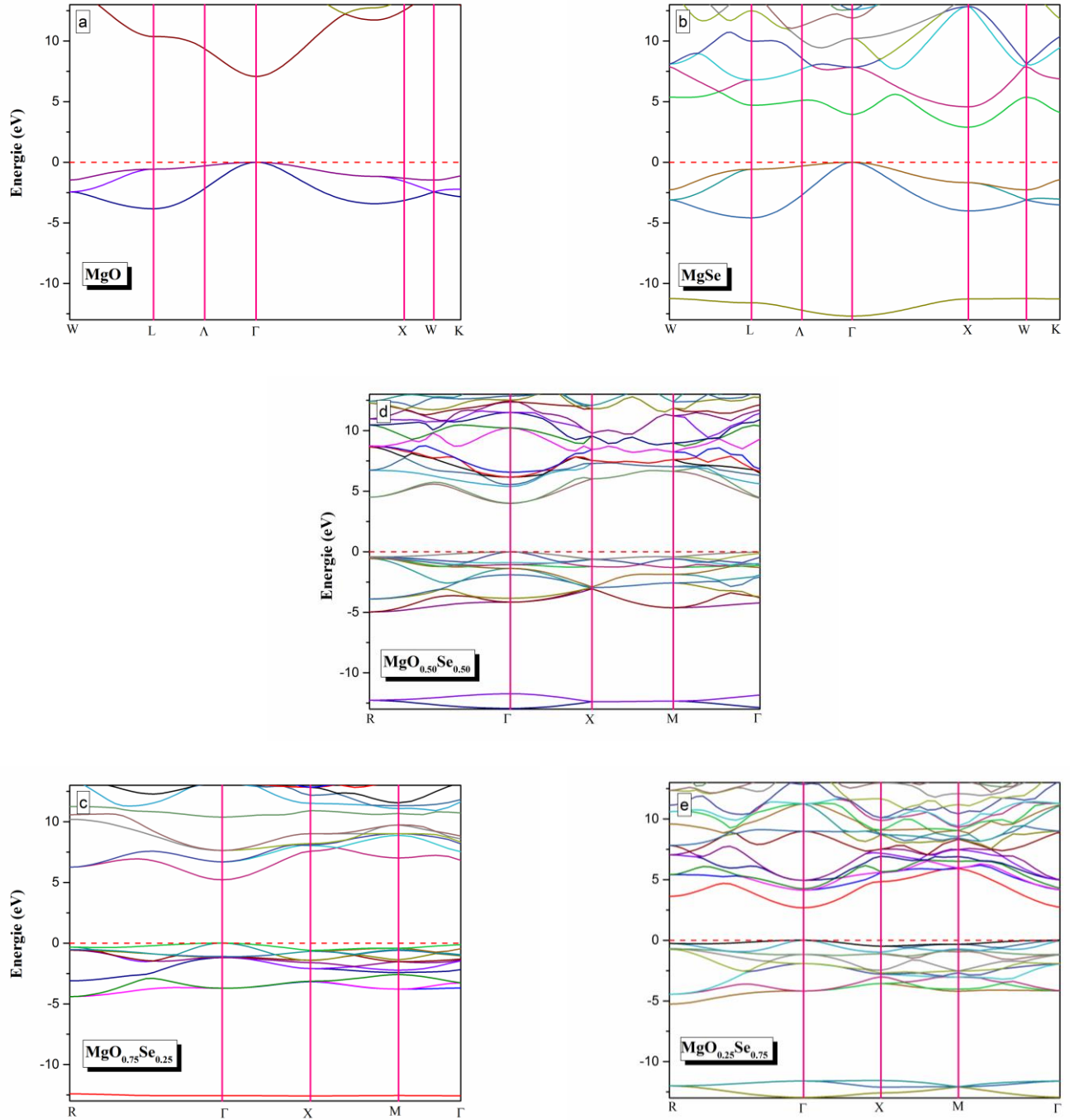


Figure IV.5 : Structure de bande des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant l'approche TB-mBJ.

Les gaps énergétiques obtenus par l'approximation GGA-PBEsol sont 4.587, 3.272, 2.290, 1.604 et 1.858 eV pour les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) respectivement ; On introduisant l'approche TB-mBJ les gaps énergétiques deviennent 7.081,

5.333, 3.984, 2.775 et 2.972 eV. L'approximation TB-mBJ a été utilisée grâce à son application, qui a trouvé rapidement une grande efficacité à donner des valeurs du gap plus proche de l'expérience [22].

	La largeur de la bande interdite E_g en (eV)			
	Nos calculs		Autres calculs	Exp
	GGA-PBEsol	TB-mBJ		
MgO	4.587	7.081	4.50 [14] 4.96 ^{LDA} [6] 4.43 ^{GGA} [6] 5.41 ^{GGA-EV} [6] 4.98[15] 5.05[16]	7.80 [19]
MgO_{0.75}Se_{0.25}	3.272	5.333		
MgO_{0.50}Se_{0.50}	2.290	3.984		
MgO_{0.25}Se_{0.75}	1.604	2.775		
MgSe	1.858	2.972	2.80 [11] 3.30 [17] 2.49 ^{GGA} [18] 3.52 ^{GGA-EV} [18]	3.58 [20] 4.05 [21]

Tableau IV.3 : La largeur de la bande interdite des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et l'approche TB-mBJ.

Nos résultats de la largeur de la bande interdite sont en bon accord avec les résultats obtenus par l'expérience. Les valeurs des gaps obtenus affirment que MgO est un isolant contrairement au MgSe qui est un semi-conducteur. Il est bien connu que les matériaux ayant des largeurs de bandes interdites plus grandes que 3,1 eV sont très bons candidats pour les applications dans la région ultraviolet (UV) du spectre [23,24]. Par conséquent, ces matériaux à large bande interdite pourront convenir aux applications d'appareils UV à haute fréquence[25].

La figure IV.6 monte la variation du gap en fonction de la concentration x du Sélénium en allant de ($x=0$) à ($x=1$) en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et TB-mBJ. Cette variation est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre deux comme suit :

$$E_g^{\text{GGA-PBEsol}} = 7.163 - 8.998x + 4.688x^2 \quad (\text{IV.4})$$

$$E_g^{\text{mBJ}} = 4.637 - 6.774x + 3.924x^2 \quad (\text{IV.5})$$

Avec l'introduction des atomes de Sélénium (Se) dans la super cellule de huit atomes d'oxyde de magnésium MgO, les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ se forment. MgO a un gap énergétique

de 7.8 eV, ce qui lui donne la propriété d'être isolant, il possède aussi la nature directe du gap. Par conséquent, les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.50$ et 0.75), deviennent de plus en plus semi-conducteurs. L'augmentation de la concentration du Sélénium, diminue le gap énergétique.

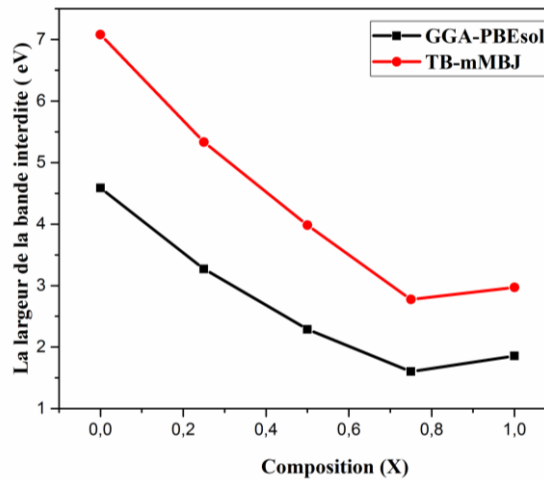


Figure IV.6: Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la concentration x du Sélénium des alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$.

IV.3.4 Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques, est l'étude de l'interaction de la lumière avec le matériau à l'état solide. Dans cette partie, nous avons étudié la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, ainsi que la réflectivité des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Il est à noter, que pour pouvoir connaître n'importe quelle propriété optique, il s'est avéré nécessaire de calculer tous d'abord la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique. Par la suite la partie réelle ϵ_1 est calculé en utilisant la partie imaginaire ϵ_2 . La connaissance des deux parties (la partie imaginaire et la partie réelle) de la fonction diélectrique, nous permettra de calculé les propriétés optiques voulus.

IV.3.4.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique ϵ se compose de deux parties, une partie réelle ϵ_1 et une partie imaginaire ϵ_2 . La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (absorptive) dépend de la fréquence, elle est liée directement à la structure de bande électronique et peut être déterminée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés aux ceux qui sont vides en utilisant l'expression suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\langle \varphi_K^C | u_{\text{xr}} | \varphi_K^V \rangle|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega) \quad (\text{IV.6})$$

Où ω est la fréquence de la lumière, e est la charge électrique, V est le vecteur définissant la polarisation du champ électrique incident, Ω est le volume de la cellule unitaire, φ_K^C et φ_K^V sont les fonctions d'ondes de la bande de conduction et de valence respectivement.

Le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est indispensable dans le calcul des propriétés optiques. Sa variation en fonction de l'énergie pour les composés $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) est représentée dans la figure IV.7 (b).

A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, Nous observons deux structures principales (deux pics) qui représentent une forte absorption, situés dans l'intervalle d'énergie [5.34–8.88 eV], [6.08–10.38 eV], et [6.73–11.33 eV] pour les composées MgSe , $\text{MgO}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ and $\text{MgO}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$, respectivement. Alors que pour MgO et $\text{MgO}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ nous distinguons trois pics essentiels situés dans l'intervalle d'énergie [7.17–15.79 eV] et [12.91–20.83 eV] respectivement.

D'autre part, on remarque que l'absorption est significative dans la plage d'énergie [7–22 eV] (15 eV) pour MgO , alors on constate que MgO peut être utilisé comme un filtre pour différentes énergies dans le spectre ultra-violet UV. Cette plage d'énergie commence à diminué et être moins étroite en augmentant la concentration du Se arrivant à 8 eV ([4–12 eV] pour MgSe).

Ces résultats montrent que les différentes concentrations signifient des différentes plages d'absorption optique. Par conséquent les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) peuvent être utilisés comme filtre pour différentes énergies. On remarque aussi que l'absorption du matériau augmente en augmentant la concentration x du Se (de 0 à 1). Un décalage des spectres vers les énergies les plus basses (Red-shift) est aussi observé en augmentant la concentration x .

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ dérive de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig [26, 27] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.7})$$

Où P représente la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique ε_1 en fonction de l'énergie est illustrée sur la figure IV.7 (a). On note que ces spectres optiques sont similaires avec une petite différence (la position et la hauteur des pics). Les valeurs statiques (à fréquence nulle) de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ sont 2.26, 3.21, 4.08, 4.84 et 5.47 pour les composées $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) respectivement. On constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$, ce constat peut être expliqué par le modèle de Penn [28] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right) \quad (\text{IV.8})$$

La partie réelle de la fonction diélectrique des composées $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ atteint sa valeur maximale de 3.68 à 10.84 eV pour MgO, 6.73 à 7.00 eV pour $\text{MgO}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$, 7.62 à 5.80 eV pour $\text{MgO}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$, 10.72 à 6.13 eV pour $\text{MgO}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ et 13.97 à 5.40 eV pour MgSe. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 18.84, 11.76, 9.10, 8.25 et 6.38 eV pour les composées $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) respectivement.

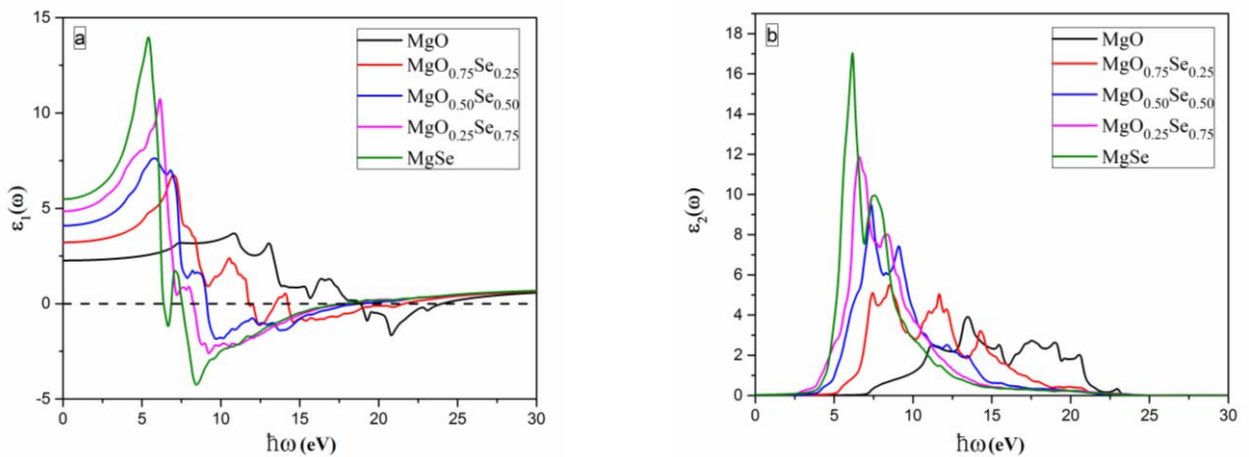


Figure IV.7 (a) : La partie réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

La figure IV.8 représente la variation de la valeur statique de la fonction diélectrique en fonction de la variation de la concentration x du Sélénium Se. Cette variation est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre deux comme suit :

$$\varepsilon_1(0) = 2,2548 + 4,0771x - 0,857x^2 \quad (\text{IV.9})$$

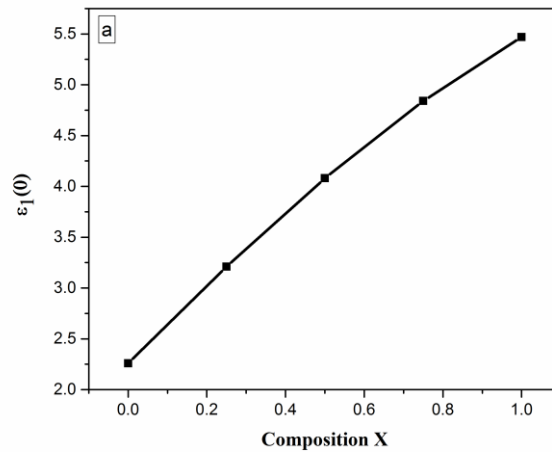


Figure IV.8 : Variation de la valeur statique de la fonction diélectrique en fonction de la variation de la concentration x du Sélénium Se pour les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$.

IV.3.4.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est une constante optique fondamentale de l'interaction atomique microscopique [29]. L'indice de réfraction $n(\omega)$ est défini par la relation suivante:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.10})$$

La figure IV.9 montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie. Les valeurs statiques de l'indice de réfraction sont: 1.504, 1.792, 2.022, 2.201 et 2.340 pour les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) respectivement. Les valeurs maximales de l'indice de réfraction sont : 1.97 située à 11.03 eV pour MgO et 3.89 localisée à 5.45 eV pour MgSe. Ces résultats des composés binaires MgO et MgSe sont en très bonne accord avec ceux qui sont trouvés par Roshan et al [30]. Pour les composés ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) les valeurs maximales obtenues sont : 2.66 localisée à 7.14 eV, 2.86 située à 6.89 eV, et 3.47 positionnée à 6.19 eV respectivement. L'indice de réfraction inférieur à l'unité ($v_g = c / n$) montre que la vitesse de groupe du rayonnement incident est supérieure à la vitesse de la lumière (c) [31,32]. En d'autres termes, le caractère du composé change de linéaire à non linéaire au-dessus de la haute énergie, et le matériau devient super-lumineux pour les photons à haute énergie [31].

La figure IV.10 représente la variation de la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de la concentration x du Sélénium Se. Cette variation est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre deux comme suit :

$$n(0) = 1.505 + 1.231x - 0.398x^2 \quad (\text{IV.11})$$

Nos résultats (les valeurs statiques) de l'indice de réfraction et la partie réelle de la fonction diélectrique montrent que pour des fréquences faibles ($\omega=0$) on obtient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (\text{IV.12})$$

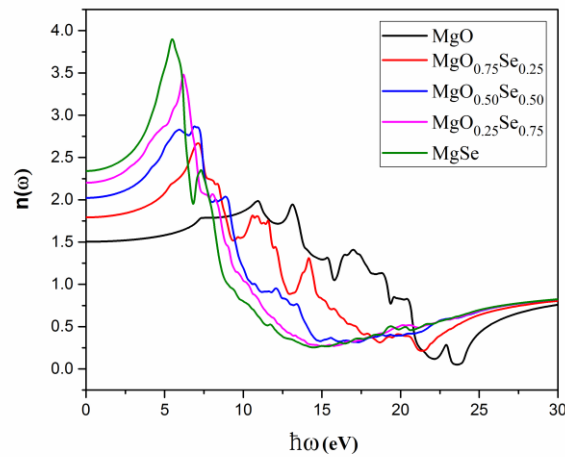


Figure IV.9 : l'indice de réfraction des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ pour différentes concentration x .

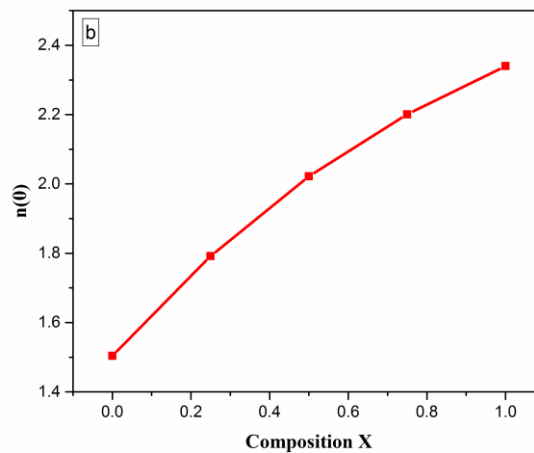


Figure IV.10 : Variation de la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de la variation de la concentration x du Sélénium Se.

IV.3.4.3 Réflectivité

Le spectre de la réflectivité pour les composés binaires MgO et MgSe est représenté dans la figure IV.11. MgO est réfléchissant dans l'intervalle d'énergie [17 eV-24 eV] et MgSe est réfléchissant dans la gamme d'énergie [3-18 eV]. Le spectre de réflectivité lui-même a aussi une valeur statique $R(0)$ (à fréquence nulle) de 4.05% et 16.10% pour MgO et MgSe respectivement.

MgO et MgSe ont une réflectivité maximale de 83.36% autour de 23.55 eV et 56.87% autour de 14.19 eV respectivement, donc ces deux composés binaires peuvent servir dans la conception des gaines protectrices contre les radiations des hautes fréquences dans le domaine de l'ultra-violet en raison de leurs hautes réflectivités dans ce domaine.

Les spectres de la réflectivité des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) commencent à partir de 8.05%, 11.44% et 14.08% respectivement. La réflectivité du matériau atteint sa valeur maximale de 46.97%, 53.93% et 56.02% situés aux énergies 21.23 eV, 14.62 eV et 14.10 eV pour les composés $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) respectivement, alors les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) peuvent aussi servir dans la conception des gaines protectrices contre les radiations des hautes fréquences dans le domaine de l'ultra-violet en raison de leurs hautes réflectivités dans ce domaine.

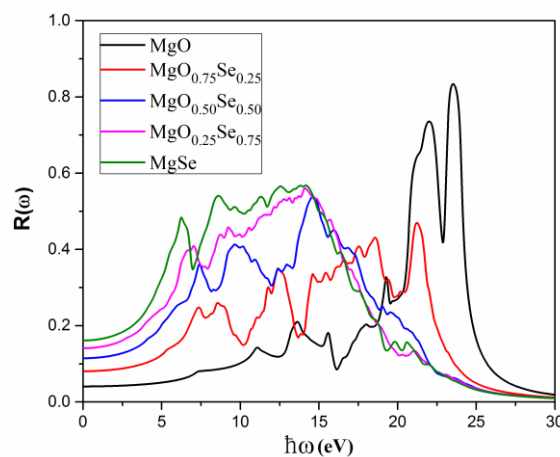


Figure IV.11 : Réflectivité des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ pour différentes concentration x .

La figure IV.12 représente la variation de la valeur statique de la réflectivité $R(0)$ en fonction de la concentration du Sélénium Se. Cette variation est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre deux comme suit :

$$R(0) = 4,048 + 17,422x - 5,373x^2 \quad (\text{IV.13})$$

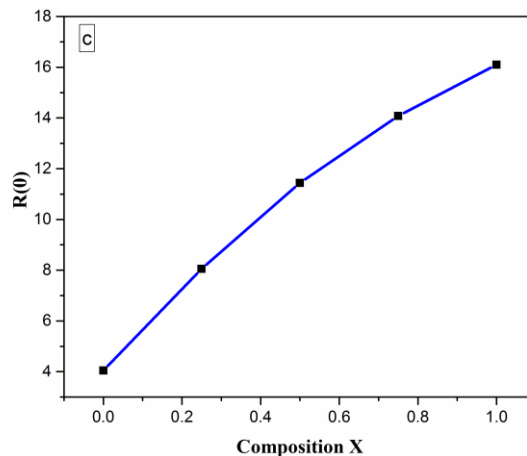


Figure IV.12 : Variation de la valeur statique de la réflectivité $R(0)$ en fonction de la variation de la concentration x du Sélénium Se.

III.4 Conclusion

Dans cette partie du chapitre, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ dans la structure de type (B1) en utilisant la méthode FP-LAPW et les approches GGA-PBEsol et TB-mBJ. Nos principaux résultats sont les suivants:

- Les valeurs négatives d'énergie de formation indiquent que les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés.
- Les largeurs des bandes interdites supérieures à 3,1 eV signifient que les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0,25$ et $0,50$) peuvent être utilisés dans les applications de la région ultraviolet (UV) du spectre.
- Nous avons constaté que les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ avec les concentrations ($x=0, 0.25, 0.50$ et 0.75) sont des semi-conducteurs à gap directe.

- La possibilité d'avoir différents gaps énergétiques, afin de réaliser les propriétés optiques souhaitées. Cela est réalisable par le changement de la concentration x du Sélénium Se
- L'augmentation de la concentration x du Se nous a permis d'avoir différentes largeurs du gap tout en conservant sa nature directe pour toutes les concentrations (sauf $x = 1$). De toute évidence, la présence des atomes d'oxygène O assure cette nature directe. Par ailleurs le spectre optique présente un décalage vers les énergies les plus basses (vers le rouge) lorsqu'on augmente la concentration x du Se, ce qui peut être intéressant pour les applications optoélectroniques.
- D'autre part, différentes concentrations conduisent à différentes gammes d'absorption optique efficace, de sorte que les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) peuvent également être utilisés comme filtre pour différentes énergies.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, no. 7, pp. 1396-1396, 1997.
- [4] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [5] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, no. 9, p. 244, 1944.
- [6] M. Labidi, S. Labidi, S. Ghemid, H. Meradji, and F. E. H. Hassan, "Structural, electronic, thermodynamic and optical properties of alkaline earth oxides MgO, SrO and their alloys," *Physica Scripta*, vol. 82, no. 4, p. 045605, 2010.
- [7] T. Tsuchiya and K. Kawamura, "Systematics of elasticity: Ab initio study in B1-type alkaline earth oxides," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 22, pp. 10086-10093, 2001.
- [8] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, "LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO," *Physical Review B*, vol. 62, no. 3, p. 1660, 2000.
- [9] B. Amrani, R. Ahmed, and F. E. H. Hassan, "Structural, electronic and thermodynamic properties of wide band gap $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy," *Computational materials science*, vol. 40, no. 1, pp. 66-72, 2007.
- [10] H. Mao and P. Bell, "Equations of state of MgO and ϵ Fe under static pressure conditions," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 84, no. B9, pp. 4533-4536, 1979.
- [11] S.-G. Lee and K.-J. Chang, "First-principles study of the structural properties of MgS -, MgSe -, ZnS -, and ZnSe -based superlattices," *Physical Review B*, vol. 52, no. 3, p. 1918, 1995.
- [12] A. L. Ruoff *et al.*, "Sevenfold coordinated MgSe: experimental internal atom position determination to 146 GPa, diffraction studies to 202 GPa, and theoretical studies to 500 GPa," *Physical review letters*, vol. 81, no. 13, p. 2723, 1998.
- [13] P. Van Camp, V. Van Doren, and J. Martins, "High-pressure phases of magnesium selenide and magnesium telluride," *Physical Review B*, vol. 55, no. 2, p. 775, 1997.
- [14] K.-J. Chang and M. L. Cohen, "High-pressure behavior of MgO: Structural and electronic properties," *Physical Review B*, vol. 30, no. 8, p. 4774, 1984.
- [15] V. Stepanyuk, A. Szász, and B. Grigorenko, "Electronic Structure and Optical Properties of MgO," *PHYSICA STATUS SOLIDI*, vol. 155, pp. 179-184, 1989.

- [16] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 344, no. 1-4, pp. 334-342, 2004.
- [17] G. Kalpana, B. Palanivel, R. M. Thomas, and M. Rajagopalan, "Electronic and structural properties of MgS and MgSe," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 222, no. 1-3, pp. 223-228, 1996.
- [18] F. E. H. Hassan and B. Amrani, "Structural, electronic and thermodynamic properties of magnesium chalcogenide ternary alloys," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 38, p. 386234, 2007.
- [19] R. Whited, C. J. Flaten, and W. Walker, "Exciton thermorefectance of MgO and CaO," *Solid State Communications*, vol. 13, no. 11, pp. 1903-1905, 1973.
- [20] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, "Quaternary alloy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$," *Physical Review B*, vol. 57, no. 4, p. 2257, 1998.
- [21] M. T. Litz *et al.*, "Epitaxy of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ on (100) InAs," *Journal of crystal growth*, vol. 159, no. 1-4, pp. 54-57, 1996.
- [22] G. Rehman *et al.*, "Electronic band structures of the highly desirable III-V semiconductors: TB-mBJ DFT studies," *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, no. 7, pp. 3314-3323, 2016.
- [23] M. Maqbool, B. Amin, and I. Ahmad, "Bandgap investigations and the effect of the In and Al concentration on the optical properties of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$," *JOSA B*, vol. 26, no. 11, pp. 2181-2184, 2009.
- [24] M. Maqbool, M. E. Kordesch, and A. Kayani, "Enhanced cathodoluminescence from an amorphous AlN: holmium phosphor by co-doped Gd^{3+} for optical devices applications," *JOSA B*, vol. 26, no. 5, pp. 998-1001, 2009.
- [25] K. E. Babu, N. Murali, K. V. Babu, P. T. Shibeshi, and V. Veeraiah, "Structural, Elastic, Electronic, and Optical Properties of Cubic Perovskite CsCaCl_3 Compound: An ab initio Study," *Acta Physica Polonica A*, vol. 5, no. 125, pp. 1179-1185, 2014.
- [26] K. Bougherara *et al.*, "Structural, elastic, electronic and optical properties of Cu_3TMSe_4 (TM= V, Nb and Ta) sulvanite compounds via first-principles calculations," *Science of Advanced Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 97-106, 2013.
- [27] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 ," *Physical Review B*, vol. 62, no. 13, p. 8828, 2000.
- [28] D. R. Penn, "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors," *Physical Review*, vol. 128, no. 5, p. 2093, 1962.
- [29] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, and A. H. Reshak, "First-principles investigation of the optical properties for rocksalt mixed metal oxide $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 182, pp. 182-189, 2016.

- [30] R. Ali *et al.*, "The structural, electronic and optical response of IIA–VIA compounds through the modified Becke–Johnson potential," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 93-98, 2013.
- [31] G. Murtaza *et al.*, "First principle study of cubic perovskites: AgTF_3 (T= Mg, Zn)," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 24, pp. 4584-4589, 2011.
- [32] B. Mohamed, M. Allel, D. Bendouma, B. Miloud, and M. Baghdad, "Improved Electronic Structure and Optical Performance of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Sex}$ From First-principle Calculations Within TB-mBJ Exchange Potential," *Materials Research*, vol. 21, no. 1, 2018.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, à l'aide de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires MgO et MgSe et alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) ; ces derniers n'ont pas été ni synthétisés ni étudiés auparavant. Nous avons aussi étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés binaires BaSe et BaTe et des alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$).

Le paramètre du réseau et le module de compressibilité des composés binaires concordent bien avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. Les composés binaires (BaSe, BaTe, et MgSe) possèdent un gap d'énergie indirect Γ -X. L'oxyde de magnésium MgO et les ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ possèdent un gap indirect Γ - Γ . L'augmentation de la concentration x du matériau de 0 à 0.75 pour les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ nous a permis d'obtenir des gaps qui varient en gardant toujours la même nature du gap (gap direct). La présence des atomes d'oxygène assure la nature directe du gap. Les états constituant les bandes de valence et de conduction ont été étudiés et analysés en calculant les densités d'états totale et partielles.

Nous avons identifié, à partir de la structure de bandes, les transitions optiques responsables de l'apparition de structures sur la courbe de la partie imaginaire de la constante diélectrique. Nous avons également déterminé d'autres grandeurs optiques telles que l'indice de réfraction et la réflectivité pour les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ et l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption, la fonction de perte d'énergie pour les alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Les résultats obtenus sont prédictifs et peuvent être de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux.

Pour les alliages $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$, le paramètre du réseau a_0 augmente non linéairement avec la concentration x , présentant une faible déviation par rapport à la dépendance linéaire de la loi de Vegard. Cette déviation est faible car les tailles des atomes Se et Te sont presque similaires ($R(\text{Se})/R(\text{Te}) = 0.92$), où $R(\text{Se})$ et $R(\text{Te})$ sont les rayons atomiques des deux atomes Se et Te, respectivement). Cette petite variation a montré que nos alliages obéissent à la loi de Vegard. On peut expliquer ce comportement par le fait que les paramètres cristallins des composés binaires constituant les alliages sont très voisins.

En calculant l'énergie de formation, nous avons trouvé que les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ sont stables thermodynamiquement. L'étude de la stabilité pour les alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ a été faite en se basant sur les propriétés élastiques. Les alliages

Conclusion générale

$\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ devraient avoir une anisotropie élastique élevée puisque le facteur d'anisotropie A s'écarte fortement de l'unité. Des microfissures peuvent donc se développer pendant la croissance des échantillons déposés. L'étude des propriétés élastiques indique que les alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ devraient être stables mécaniquement et se comporter comme des matériaux fragiles.

L'étude optique des alliages est restreinte à la variation des valeurs statiques de l'indice de réfraction et de la fonction diélectrique en fonction de la concentration. Un comportement non linéaire est observé pour la variation de l'indice de réfraction. Cette déviation peut être attribuée au désordre dans les alliages. Les largeurs des bandes interdites, supérieures à 3.1 eV, indiquent que les alliages $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50$) peuvent être utilisés dans les applications de la région ultraviolette (UV) du spectre.

Les alliages ternaires $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils peuvent servir dans les applications optoélectroniques en raison de la nature direct du gap et de la possibilité d'ajuster la largeur du gap en variant la composition. D'autre part, différentes concentrations conduisent à différentes gammes d'absorption optique efficace, de sorte que $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ peuvent également être utilisés comme filtres pour différentes énergies.

Publications

*Theoretical study of structural, electronic
and optical properties of novel ternary
alloys $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75)*

**B. Khalfallah, F. Driss Khodja,
B. Doumi, M. Berber, A. Mokaddem &
A. Bentayeb**

Journal of Computational Electronics

ISSN 1569-8025

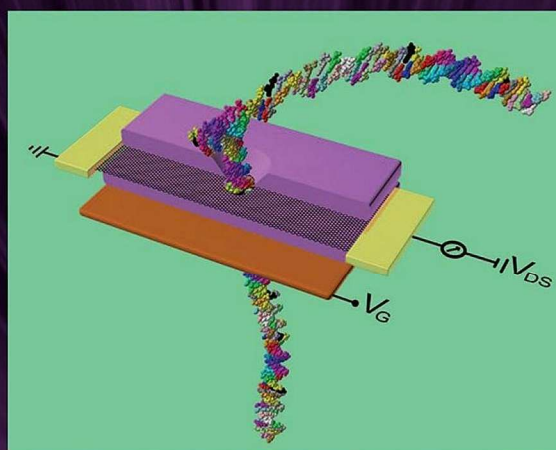
J Comput Electron

DOI 10.1007/s10825-018-1188-7

Volume 13 • Number 1

ONLINE
FIRST

Journal of
Computational Electronics



 Springer

10825 • 13(1) 001–000 (2014)
ISSN: 1569-8025 (print version)
ISSN: 1572-8137 (electronic version)

Editors-in-Chief:

D. Ferry
K. Hess

 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Theoretical study of structural, electronic and optical properties of novel ternary alloys $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75)

B. Khalfallah^{1,2} · F. Driss Khodja² · B. Doumi³ · M. Berber⁴ · A. Mokaddem⁴ · A. Bentayeb^{1,2}

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

We report on the investigation of the structural, electronic, and optical properties of binary compounds (MgO and MgSe) and their ternary $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) alloys within the density functional theory based on the full-potential linearized augmented plane wave method as implemented in the WIEN2k code. We have used the revised Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) to calculate the structural properties and analyze the effect of the Se composition on the lattice constant and the bulk modulus of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$. The calculated electronic properties by employing the GGA-PBEsol and TB-mBJ approaches show that $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys have a direct band gap Γ – Γ for $x = 0, 0.25, 0.5$ and 0.75 , suggesting the possibility of their use in the long wavelength optoelectronic applications. The optical properties such as the real and imaginary parts of the dielectric function, the refractive index, and the reflectivity of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ are computed by using the accurate TB-mBJ potential. The wide band gaps larger than 3.1 eV mean that $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys can be used in the applications of the ultraviolet region of the spectrum. Our data for all studied bowing parameters of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ may serve as references for future experimental studies.

Keywords GGA-PBEsol · FP-LAPW · Electronic · Optical · Ternary alloys · TB-mBJ

1 Introduction

Large band gap characterizes II–VI semiconductors. These materials have an important role in electronic and optoelectronic devices realization, mostly for the realization of both laser and light-emitting diodes (LD and LEDs) [1], and especially blue/green light emitters [2]. Due to the electronic charge transfer from group II to group VI elements, the bonds

become more and more ionic when switching from group VI semiconductors to group II–VI semiconductors. The magnesium chalcogenides MgO and MgSe have the rocksalt structure and transform under pressure to the cesium chloride structure [3,4]. By combining binary compounds II–VI, we obtain new alloys that can be used to diversify physical properties, such as the band gap, lattice parameters, and dielectric constant in order to meet the need for new generation devices. MgSe and MgO were the subjects of several works. Due to the very wide band gap of MgO, it is used as the substrate and catalyst [5,6], and it is also used in superconductor products [7], thermal shock transducers, protecting layers for AC plasma display panels [8] and spintronics devices [9]. Meskine et al. [10] used MgO for doping Mn using two different approximations (LSDA and LSDA+U), and Djelal et al. [11] studied $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ in different phases such as rocksalt, wurtzite, and zinc blend structure, using TB-mBJ approach. Gueddin et al. [9] investigated the elastic properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ternary compounds. Whereas MgSe was used to calculate physical properties of several ternaries and quaternary alloys such as the investigation of electronic and optical properties of $\text{MgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ by Sajid et al. [12], within GGA approximation, structural and electronic prop-

✉ B. Doumi
bdoummi@yahoo.fr

✉ M. Berber
berber.mohamed16@gmail.com

✉ A. Mokaddem
mokaddem.allel@gmail.com

¹ Technology Laboratory of Communication, Dr. Tahar Moulay University of Saida, 20000 Saida, Algeria

² Laboratory of Physico-Chemical Studies, Dr. Tahar Moulay University of Saida, 20000 Saida, Algeria

³ Physics Department, Faculty of Sciences, University Dr. Moulay Tahar, Saida, Algeria

⁴ Institute of Technology, Nour El-Bachir University Center, El-Bayadh, Algeria

erties of ternary alloys $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ and quaternary alloys $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ were calculated and discussed [13]. Motivated by this, in this work, we investigate the ternary magnesium chalcogenides by mutual alloying of the binary (MgSe and MgO) compounds. We concentrate on the structural, electronic and optical properties of the $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys in the rocksalt structure (B1), at different concentration $x = (0, 25, 50, 75, \text{ and } 100\%)$. Let us note that there are no previous theoretical studies about these ternary alloys, and our results can serve as a first prediction result, based on the calculation of formation energy for these ternary compounds. The origin of the band gap bowing parameter deviation is also analyzed using the approach of Zunger et al. [14].

In this study, we have used full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) process, in terms of density functional theory (DFT) [15] as implemented in the WIEN2k code [16]. The revised Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) [17] is used to calculate the structural parameters in the rocksalt structure (B1), and the modified Becke–Johnson (mBJ) approach [18] is also used to calculate the electronic and optical properties.

After the abstract and introduction, the rest of the paper is organized as follows: in Sect. 2, a brief outline of the method of calculation is given. In Sect. 3, details of the collected results and discussion related to structural, electronic and optical properties of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys are presented. The main conclusions of our present work are summarized in Sect. 4.

2 Calculation method

In order to calculate the structural, electronic and optical properties of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys in the rocksalt structure (B1), we have used (FP) full-potential (LAPW) linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in terms of the density functional theory (DFT) [15] by using the WIEN2k code [16]. The revised Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) [17] is used to calculate the structural parameters. The modified Becke–Johnson (TB-mBJ) approach [18] is also used to calculate the electronic and optical properties.

In this paper, we have selected the convergence parameters in such a way that the cutoff $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 8$ (R_{MT} is the mean radius of Muffin-tin spheres) and $G_{\text{max}} = 12$ (a.u.)^{−1} (G_{max} is the largest vector of Fourier expansion). A mesh of $11 \times 11 \times 11$ special k -points is taken in the whole Brillouin zone, for structural and properties calculation, and $18 \times 18 \times 18$ special k -points for optical properties calculation. The radii of the muffin-tin spheres are 1.92 a.u. for Mg and 2.12 a.u. for Se and 2.06 a.u. for O. The maximum l quantum number for the wave function expansion inside atomic spheres is confined to $l_{\text{max}} = 10$.

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

The ternary compounds $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) are obtained by alloying of binary compounds (MgO and MgSe). In $1 \times 1 \times 1$ super-cells, we have replaced once, twice and thrice O atoms by Se atoms, respectively, to obtain the required concentrations. We have performed volume optimization using the experimental lattices parameters for MgX ($X = \text{O}$ and Se) compounds in the rocksalt structure (B1). Using Vegard's law, the lattices parameters for $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) alloys are calculated and used as entered parameters. Table 1 presents the equilibrium lattice parameter and the bulk modulus calculated, compared to experimental data and other theoretical results [20–27].

The experimentally measured lattice parameters for MgO and MgSe are 4.21 and 5.463 Å, respectively. From Table 1, we can easily remark that our calculated lattices parameter for MgO and MgSe has a great agreement with the experimental results given in [28–30], with a negligible difference (around 0.16% for MgO and 0.23% for MgSe). These results are also slightly better than other theoretical results [20, 23–27]. GGA-PBEsol was used because it provides by far the best geometry with percentage errors smaller than 0.5% [19].

The ternary compounds $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) are not synthesized yet, and there are no previous theoretical calculations about these alloys. Our results might be a first prediction result for these ternary alloys. The calculated lattice parameters are given to be 4.65, 4.98, 5.24 Å for $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75), respectively. The variation of lattice constant a_0 as a function of the concentration x for $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ is shown in Fig. 1a. It can be seen that the fundamental lattice parameter a_0 increases nonlinearly with the concentration increasing ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1). A deviation from the Vegard's law is observed and is characterized by the bowing parameter equal to (−0.59) Å found. This bowing is due to the fact that Se atoms and O atoms have not the same size. The variation of the calculated lattice parameter versus x concentration is fitted to a polynomial of second order:

$$a(x) = 4.22 + 1.81x - 0.59x^2 \quad (1)$$

The bulk modulus of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ for different x concentrations is described in Table 1. The variation of the bulk modulus versus Se composition (x) is given in Fig. 1b. The bowing parameter of the bulk modulus is determined by fitting the nonlinear variation, and Relation (2) exhibits the result:

$$B(x) = 156.50 - 198.47x + 109.33x^2 \quad (2)$$

Table 1 Calculated lattice parameter a , bulk modulus B and the formation energy of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys at equilibrium volume compared to experiment and other theoretical calculations

	Lattice constant a (Å)			Bulk modulus B (GPa)			Formation energy ΔE_f (eV)	
	This work	Other calculations		Exp	Other calculations			Exp
MgO	4.22	4.168 LDA [20] 4.260 GGA [20] 4.259 [21] 4.247 [22] 4.261 [23]	4.213 [28] 4.212 [29]	158.81	173.40 LDA [20] 154.24 GGA [20] 160.00 [21] 169.10 [22] 161.90 [23]	156 [24]	—	
MgO _{0.75} Se _{0.25}	4.65			108.68			— 1.83	
MgO _{0.50} Se _{0.50}	4.98			85.84			— 1.42	
MgO _{0.25} Se _{0.75}	5.24			72.53			— 1.29	
MgSe	5.45	5.406 [25] 5.497 [26] 5.503 [27]	5.463 [30]	65.47	82.70 [25] 68.12 [26]	62.80 [26]	—	

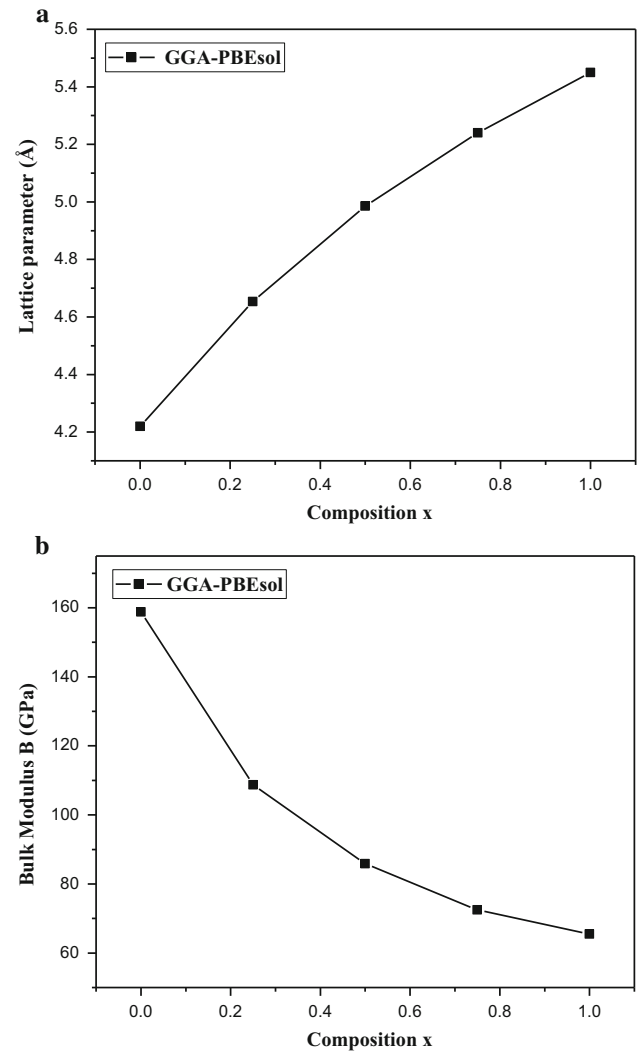


Fig. 1 Calculated lattice constant a of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ (a) and the bulk modulus B (b) as a function of Se concentration (x)

The formation energy indicates the stability of the alloys in regard to decomposition into its bulk constituents. The formation energy is calculated using the formula:

$$\Delta E_f = E_{\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x}^{\text{total}} - \left[E_{\text{Mg}}^{\text{Bulk}} + (1-x) E_{\text{O}}^{\text{Bulk}} + x E_{\text{Se}}^{\text{Bulk}} \right] \quad (3)$$

where $E_{\text{Mg}}^{\text{Bulk}}$, $E_{\text{O}}^{\text{Bulk}}$ and $E_{\text{Se}}^{\text{Bulk}}$ are the total energy energies per atom for Mg, O, and Se bulks, respectively. Our calculated values of formation energy for the ternary alloys are represented in Table 1. The negative values of formation energies indicate that the ternary alloys $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) are thermodynamically stable and can be synthesized.

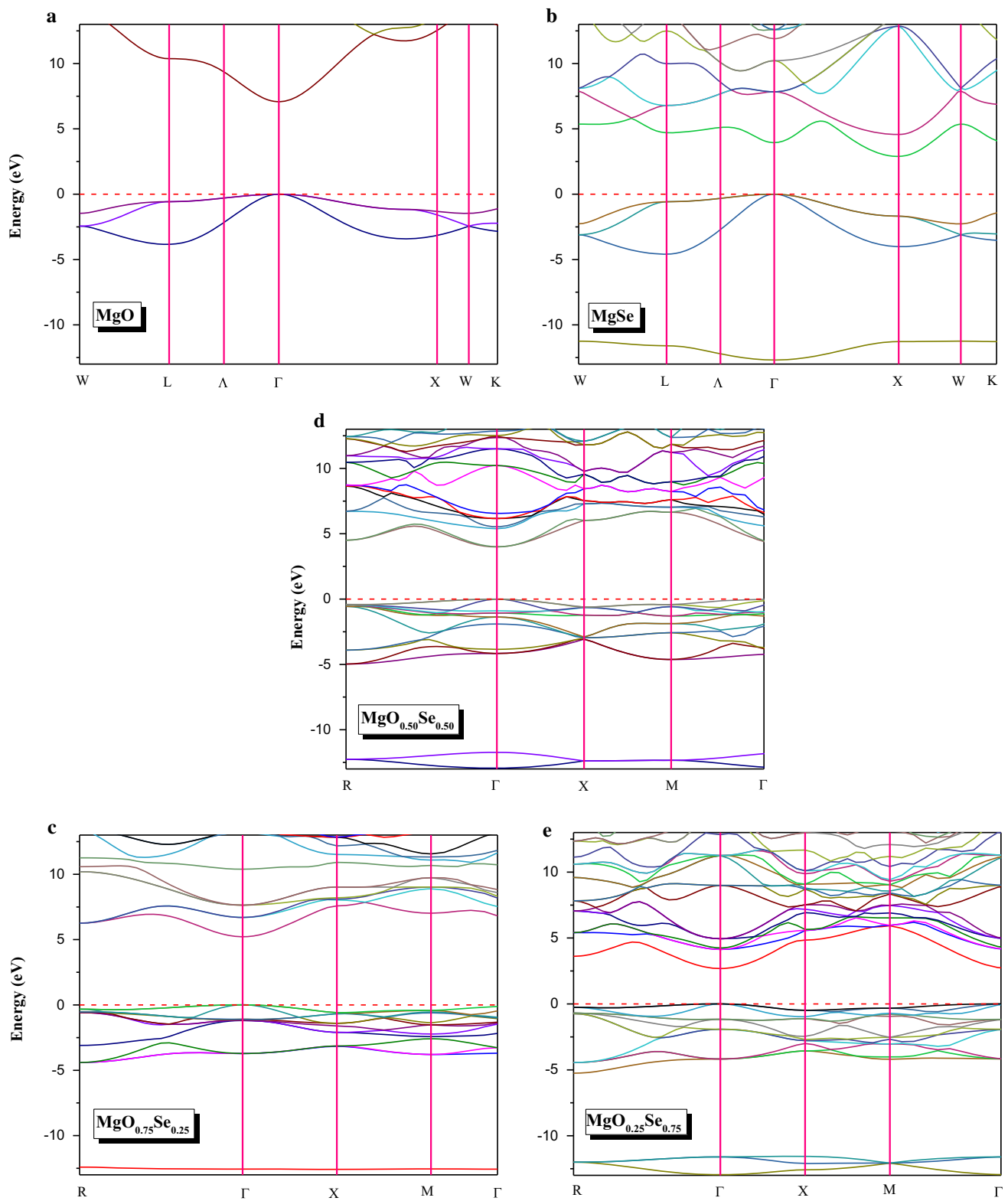


Fig. 2 Electronic band structures for the binary compounds (MgO, MgSe) and their ternary alloys $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) calculated using TB-mBJ approximation

3.2 Electronic properties

The calculated structures along the high symmetry directions of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) are given in Fig. 2. The top of the valence band and the bottom of conduction are located at Γ for all compounds, except the bottom of conduction band of MgSe which is located at X. This gives indirect band gap Γ -X for MgSe and direct band gaps Γ - Γ for MgO and the ternary alloys $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75). These results confirm one of the purposes of our study; tune the band gap with keeping its direct nature for all concentrations (i.e., except $x = 1$). Obviously, the presence of O atom ensures this direct nature.

The calculated $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ band gaps using GGA-PBEsol and TB-mBJ approach, with experimental values [31–33], and other calculations [20,25,34–38] are listed in Table 2, where we can observe that the calculated band gap energies for MgO and MgSe using TB-mBJ approaches are found to be 7.081 and 2.972 eV, respectively. These results confirm that TB-mBJ approach is a very useful approach to study the band structure properties. The advantages and limitations of the TB-mBJ exchange potential are tested by calculating the electric field gradients, magnetic moments, and band gaps for a variety of compounds. The TB-mBJ approach was further improved by the reparameterization of the correction c-factor in the TB-mBJ scheme called the non-regular TB-mBJ (nTB-mBJ) method and can achieve band gaps as accurate as experimental band gaps [39]. The band gap energies for the ternary compounds $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) are found to be 5.333, 3.984 and 2.775 eV, for $\text{MgO}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$, $\text{MgO}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$, and $\text{MgO}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$, respectively. It is well known that the materials with band gaps larger than 3.1 eV work well for applications in the ultraviolet (UV) region of the spectrum [40,41]. Hence, this wide

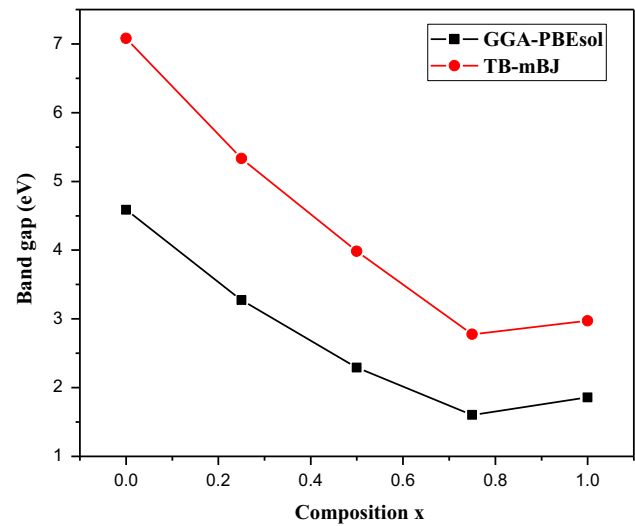


Fig. 3 The variation of band gap energies E_g of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ as a function of Se concentration (x)

band gap material could be suitable for the high-frequency UV device applications [42].

Figure 3 shows the deviation of band gap energies E_g of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ according to Se concentration (x), where we can quickly notice that the band gap energy lessening with the augmentation of Se condensation for both of the GGA-PBEsol approximation and TB-mBJ approach. Equations (4) and (5) show the band gap energies with GGA-PBEsol approximation and TB-mBJ approach correspondingly, and the results are adapted to the nonlinear polynomial function to evaluate the bowing parameter.

$$E_g^{\text{PBEsol}} = 7.163 - 8.9984x + 4.688x^2 \quad (4)$$

$$E_g^{\text{mBJ}} = 4.6379 - 6.7749x + 3.9245x^2 \quad (5)$$

Table 2 Calculated band gaps E_g for $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys (in eV)

Material	This work GGA-PBEsol	TB-mBJ	Other calculations	Exp
MgO	4.587	7.081	4.50 [34] 4.96 LDA [20] 4.43 GGA [20] 5.41GGA-EV [20] 4.98 [35] 5.05 [36]	7.80 [33]
$\text{MgO}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	3.272	5.333		
$\text{MgO}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$	2.290	3.984		
$\text{MgO}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	1.604	2.775		
MgSe	1.858	2.972	2.80 [25] 3.30 [37] 2.49 GGA [38] 3.52GGA-EV [38]	3.58 [31] 4.05 [32]

The bowing b is defined by Zunger et al. [14] as:

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (6)$$

where b_{VD} represents the volume deformation effect and is estimated in terms of the energies at the equilibrium lattice constant values of MgO and MgSe alloy as a function of x , b_{CE} providing the charge transfer in MgO and MgSe and b_{SR} indicates the structural relaxation by measuring the changes taking place when the alloy proceed from the unreleased state to the relaxed alloy [14] these three parameters are given as:

$$b_{VD} = \frac{E_{MgSe}(a_{MgSe}) - E_{MgSe}(a_{MgSe})}{1-x} - \frac{E_{MgO}(a_{MgO}) - E_{MgO}(a_{MgO})}{x} \quad (7)$$

$$b_{CE} = \frac{E_{MgSe}(a)}{1-x} + \frac{E_{MgO}(a)}{x} - \frac{E_{MgO_{1-x}Se_x}(a)}{x(1-x)} \quad (8)$$

$$b_{SR} = \frac{E_{MgO_{1-x}Se_x}(a) - E_{MgO_{1-x}Se_x}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (9)$$

Table 3 exhibits our calculated results of the band gap bowing parameter using FP-LAPW method within the mBJ approach. From the tabulated results shown in Table 3, we found that the importance of b_{VD} can be correlated with the large mismatch of lattice constants of the corresponding binary compound ($\approx 22\%$ between MgO and MgSe).

Table 3 Decomposition of optical bowing into volume deformation (VD), charge exchange (CE) and structural relaxation (SR) contributions (all values in eV)

		Calculation quadratic fits (Zunger approach)	
		Parameter	GGA-PBEsol TB-mBJ
MgO _{0.75} Se _{0.25}	b_{VD}	7.832	9.128
	b_{CE}	-7.414	-8.889
	b_{SR}	3.226	3.605
	b	3.644	3.844
MgO _{0.50} Se _{0.50}	b_{VD}	4.936	3.206
	b_{CE}	-3.526	-3.910
	b_{SR}	2.319	1.668
	b	3.729	0.964
MgO _{0.25} Se _{0.75}	b_{VD}	3.274	3.978
	b_{CE}	1.142	1.910
	b_{SR}	0.576	0.650
	b	4.984	6.539

3.3 Optical properties

Based on Ehrenreich and Cohen study [43], we can define the dielectric function as a complex function as:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (10)$$

where $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ are the real and the imaginary parts of the dielectric function, respectively. The imaginary part (absorptive) $\varepsilon_2(\omega)$ can be result from the momentum matrix elements [44] by the following equation:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} \left| \varphi_K^C |u_{xrl} \varphi_K^V \right|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega) \quad (11)$$

where ω is the frequency of light, e is the electric charge, V is the vector defining the polarization of the incident electric field, Ω is the unit cell volume, and φ_K^C and φ_K^V are the wave functions of the conduction and valence bands, respectively. The real part of the dielectric function can be estimated from $\varepsilon_2(\omega)$ using the Kramers–Kronig [45,46] relations by the following equation:

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

The calculated real parts of the dielectric function for the binary compounds (MgO and MgSe) and their alloys are shown in Fig. 4a. We remark that the static dielectric constants $\varepsilon_1(0)$ for MgO, MgO_{0.75}Se_{0.25}, MgO_{0.50}Se_{0.50}, MgO_{0.25}Se_{0.75} and MgSe are found to be 2.26, 3.21, 4.08, 4.84 and 5.47, respectively, hence we can easily conclude that that MgO_{1-x}Se_x alloys (with their large band gap energy) have a smaller $\varepsilon_1(0)$ justifying the Penn Model (Relation 13) [47]:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right) \quad (13)$$

where ω_p is the plasma frequency at which $\varepsilon_1(\omega)$ passes through zero. We can also easily observe from the Fig. 4a, that $\varepsilon_1(\omega)$ curves reaches maximum values of 3.68 at 10.84 eV for MgO, 6.73 at 7.00 eV for MgO_{0.75}Se_{0.25}, 7.62 at 5.80 eV for MgO_{0.50}Se_{0.50}, 10.72 at 6.13 eV for MgO_{0.25}Se_{0.75} and 13.97 at 5.40 eV for MgSe. These curves vanish at the following energies: 18.84, 11.76, 9.10, 8.25 and 6.38 eV for MgO_{1-x}Se_x ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1), respectively. Figure 7a displays the zero frequency limits $\varepsilon_1(0)$ versus Se (selenide) concentration (x). The bowing parameter of the static dielectric constants (the zero frequency limits) $\varepsilon_1(0)$ is determined by fitting the nonlinear variation giving by Relation (14):

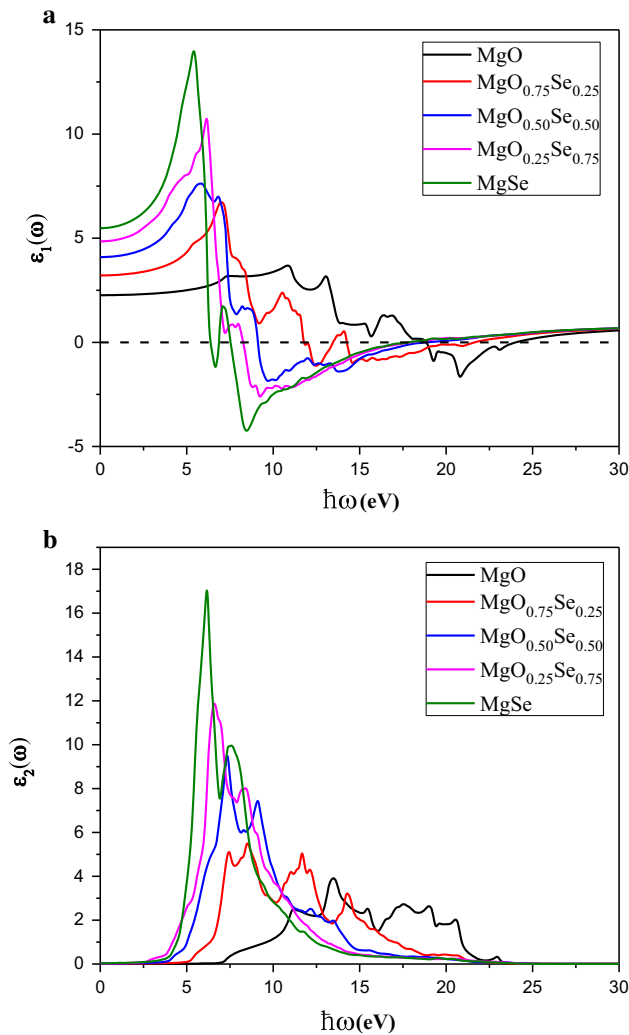


Fig. 4 Calculated **a** real and **b** imaginary parts of the dielectric function of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ corresponding to a different value of x

$$\varepsilon_1(0) = 2.2548 + 4.0771x - 0.857x^2 \quad (14)$$

Figure 4b shows the calculated imaginary part (absorptive) $\varepsilon_2(\omega)$ curves of the dielectric function of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ corresponding to the different value of x . It is clear that the imaginary part of the dielectric function shows different behaviors for different concentrations. MgSe, $\text{MgO}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ and $\text{MgO}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ have two strong absorption peaks apparent in the range of 5.34–8.88, 6.08–10.38, and 6.73–11.33 eV, respectively, whereas MgO and $\text{MgO}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ have three strong absorption peaks occurring in the range of 7.17–15.79 and 12.91–20.83 eV, respectively. In other hand, we remark that there is an efficient absorption for MgO in the energy range of 7–22 eV (15 eV), so it can be used as a filter for various energies in UV spectrum. This range of energy starts to decrease by increasing Se concentration and becomes 8 eV (From 4 to 12 eV for MgSe). These results show that the

different concentrations lead to different ranges of efficient optical absorption, so it can also be used as a filter for various energies. We can also observe that by doping MgO by Se, we increase the absorption of the material. Furthermore, the strength of absorption peaks increases when x changes from 0 to 1. Also, we remark that the spectra of dielectric function red-shift with the increase in the Se concentration.

The acquaintance of the real and imaginary parts of the dielectric function permits the prediction of essential optical functions like the refractive index $n(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$ and the reflectivity $R(\omega)$ [47,48].

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (16)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (17)$$

The studied refractive index which is a fundamental optical constant of the microscopic atomic interaction [49] and the reflectivity of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ are presented in Figs. 5 and 6, respectively. The refractive index results from a microscopic phenomenon of polarization of the atoms due to the incident electromagnetic wave. The static refractive index for $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) is found to be 1.504, 1.792, 2.022, 2.201 and 2.340, respectively. The maximum refractive index of MgO and MgSe is found to be 1.97 located at 11.03 and 3.89 at 5.45 eV, respectively. These results for the binary compounds MgO and MgSe give a good agreement with Roshan et al. [50] results. Maximum values of refractive index for ternary alloys $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) are 2.66 at 7.14, 2.86 at 6.89, and 3.47 at 6.19 eV, respectively. Refractive index lesser than unity ($v_g = c/n$) shows that the group velocity of the incident radiation is greater than the speed of light(c) [51,52]. In other sense, the character of the compound changes from linear to nonlinear above high energy, and the material becomes super-luminal for high-energy photons [51].

From Fig. 6, it can be seen that the reflectivity spectra for $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ start at 4.05, 8.05, 11.44, 14.08 and 16.10% for the compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. The maximum reflectivity is found to be 83.36% at 23.55 eV and 56.78% at 14.19, eV for the binary compounds MgO and MgSe, respectively, and 46.97% at 21.23 eV, 53.93% at 14.62 eV and 56.02% at 14.10 eV for the ternary compounds $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75), respectively. Consequently, the $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys can serve as a protective sheath from the high-frequency radiation ultraviolet regions, according to the high reflectivity of these alloys in these energy regions.

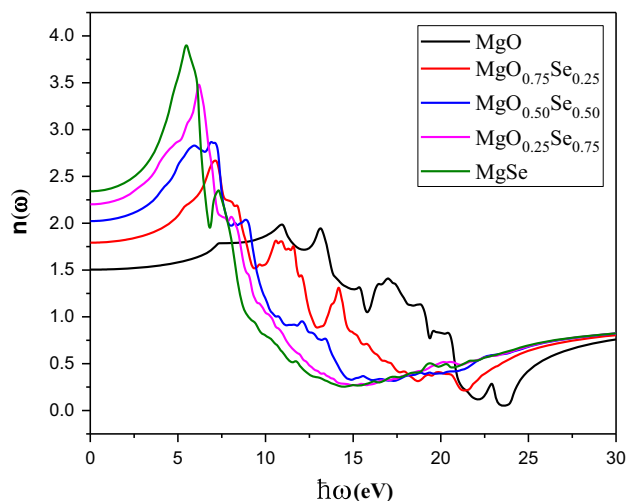


Fig. 5 The refractive index $n(\omega)$ of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ compounds

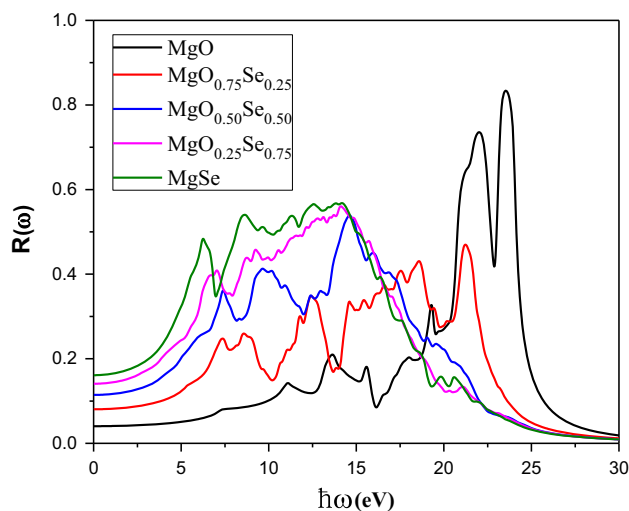


Fig. 6 Reflectivity coefficient $R(\omega)$ of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ compounds

The static refractive index $n(0)$ and the static reflectivity $R(0)$ for $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys as a function of x concentration are presented in Fig. 7b, c correspondingly. Equations (18) and (19) present the results of the bowing by fitting the second-order polynomial of static values at zero energy for the refractive index and the reflectivity, respectively.

$$n(0) = 1.505 + 1.231x - 0.398x^2 \quad (18)$$

$$R(0) = 4.048 + 17.422x - 5.373x^2 \quad (19)$$

4 Conclusion

We have presented a theoretical study of the structural, electronic, and optical properties of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys in the

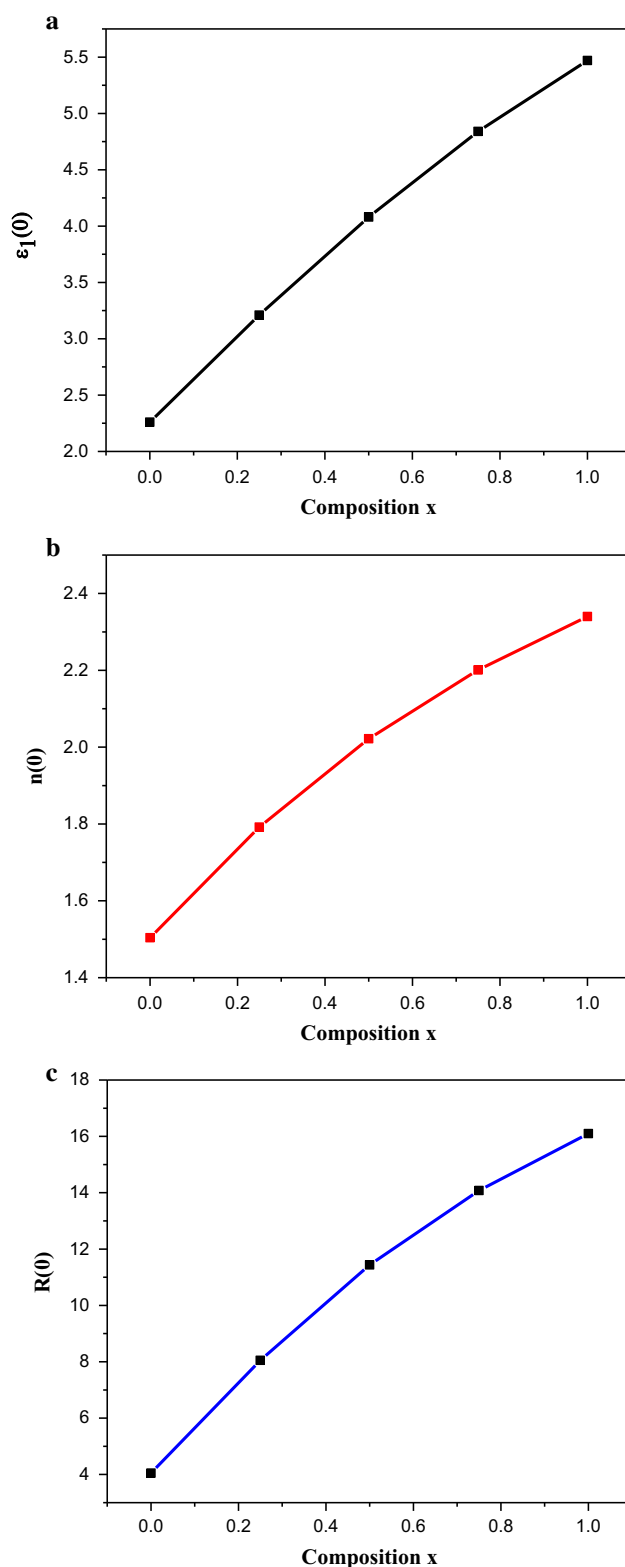


Fig. 7 **a** The variation of the static values of the static real part of dielectric function $\epsilon_1(0)$, **b** the refractive index $n(0)$ and **c** the static reflectivity $R(0)$ of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ as a function of Se concentration (x)

rocksalt structure (B1) using the FP-LAPW method and the GGA-PBESol and TB-mBJ approaches. Our main results are as follows:

- The negative values of formation energy indicate that the ternary alloys $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) are thermodynamically stable and can be synthesized.
- The wide band gaps larger than 3.1 eV mean that $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.25$ and 0.50) alloys can be used in the applications of the ultraviolet (UV) region of the spectrum.
- We have found that the $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys at x composition in the range $0 \leq x \leq 0.75$ are direct band gap semiconductors.
- Increasing the Se concentration tunes the band gap with keeping its direct nature for all concentrations (i.e., except $x = 1$). Obviously, the presence of O atom ensures this direct nature. Consequently, the optical spectrum exhibits a redshift with increasing Se concentrations, which may be interesting for optoelectronic applications. On the other hand, different concentrations lead to different ranges of efficient optical absorption, so it can also be used as a filter for various energies.
- Our data for all studied bowing parameters of $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$ may serve as references for future experimental studies.

References

- Haase, M., Qiu, J., DePuydt, J., Cheng, H.: Blue-green laser diodes. *Appl. Phys. Lett.* **59**(11), 1272–1274 (1991)
- Han, J., Gunshor, R.: II–VI Blue/green light emitters: device physics and epitaxial growth. In: Gunshor, R.L., Nurmikko, A.V. (eds.) *Semiconductor and Semi-metals*. Academic Press, Cambridge (1997)
- Broch, E.: Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten der Verbindungen MgO, MgS, MgSe, MnO und MnSe. *Z. Phys. Chem.* **127**(1), 446–454 (1927)
- Li, T., Luo, H., Greene, R.G., Ruoff, A.L., Trail, S.S., DiSalvo Jr., F.J.: High pressure phase of MgTe: stable structure at STP. *Phys. Rev. Lett.* **74**(26), 5232 (1995)
- Wang, W., Guan, D., Yang, G., Yang, G., Zhou, Y., Lu, H., Chen, Z.: Nonlinear optical properties of thin iron films grown on MgO (100) by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **471**(1–2), 86–90 (2005)
- Avdeev, V., Zhidomirov, G.: Electronic structure and optical properties of the surface F-centers in MgO: a theoretical analysis by DFT approach. *J. Struct. Chem.* **44**(6), 918–926 (2003)
- Gu, F., Li, C.Z., Jiang, H.B.: Combustion synthesis and photoluminescence of MgO: Eu³⁺-nanocrystals with Li⁺-addition. *J. Cryst. Growth* **289**(1), 400–404 (2006)
- Ho, I.-C., Xu, Y., Mackenzie, J.D.: Electrical and optical properties of MgO thin film prepared by sol-gel technique. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **9**(3), 295–301 (1997)
- Gueddim, A., Zerroug, S., Bouarissa, N., Fakroun, N.: Study of the elastic properties and wave velocities of rocksalt $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$: ab initio calculations. *Chin. J. Phys.* **55**(4), 1423–1431 (2017)
- Meskine, S., Boukortt, A., Hayn, R., Zaoui, A.: Transition between high-spin and low-spin states in Mn-doped MgO. *Phys. Stat. Solidi (b)* **251**(4), 845–849 (2014)
- Djelal, A., Chaibi, K., Tari, N., Zitouni, K., Kadri, A.: Ab-initio DFT-FP-LAPW/TB-mBJ/LDA-GGA investigation of structural and electronic properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys in Würtzite, Rock-salt and Zinc-Blende phases. *Superlattice Microst.* **109**, 81–98 (2017)
- Sajid, A., Alay-E-Abbas, S., Afaq, A., Shaukat, A.: Structural, electronic and optical properties of $\text{MgS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{MgS}_x\text{Te}_{1-x}$ and $\text{MgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys from first principles. *Int. J. Mod. Phys. B* **26**(17), 1250098 (2012)
- Hassan, F.E.H., Bleybel, A., Hijazi, A., Alaeddine, A., Beydoun, B., Zoaeter, M.: Structural and electronic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ alloys. *Mater. Lett.* **61**(4–5), 1178–1182 (2007)
- Srivastava, G., Martins, J.L., Zunger, A.: Atomic structure and ordering in semiconductor alloys. *Phys. Rev. B* **31**(4), 2561 (1985)
- Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**(4A), A1133 (1965)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz, J.: *wien2k. An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties*, 2nd edn. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865 (1996)
- Tran, F., Blaha, P.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**(22), 226401 (2009)
- De La Pierre, M., Orlando, R., Maschio, L., Doll, K., Ugliengo, P., Dovesi, R.: Performance of six functionals (LDA, PBE, PBESOL, B3LYP, PBE0, and WC1LYP) in the simulation of vibrational and dielectric properties of crystalline compounds. The case of forsterite Mg_2SiO_4 . *J. Comput. Chem.* **32**(9), 1775–1784 (2011)
- Labidi, M., Labidi, S., Ghemid, S., Meradji, H., Hassan, F.E.H.: Structural, electronic, thermodynamic and optical properties of alkaline earth oxides MgO, SrO and their alloys. *Phys. Scripta* **82**(4), 045605 (2010)
- Tsuchiya, T., Kawamura, K.: Systematics of elasticity: ab initio study in B1-type alkaline earth oxides. *J. Chem. Phys.* **114**(22), 10086–10093 (2001)
- Jaffe, J.E., Snyder, J.A., Lin, Z., Hess, A.C.: LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. *Phys. Rev. B* **62**(3), 1660 (2000)
- Amrani, B., Ahmed, R., Hassan, F.E.H.: Structural, electronic and thermodynamic properties of wide band gap $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy. *Comput. Mater. Sci.* **40**(1), 66–72 (2007)
- Mao, H., Bell, P.: Equations of state of MgO and ϵ Fe under static pressure conditions. *J. Geophys. Res. Sol. Earth* **84**(B9), 4533–4536 (1979)
- Lee, S.-G., Chang, K.: First-principles study of the structural properties of MgS -, MgSe -, ZnS -, and ZnSe -based superlattices. *Phys. Rev. B* **52**(3), 1918 (1995)
- Ruoff, A.L., Li, T., Ho, A.C., Pai, M.-F., Luo, H., Greene, R.G., Narayana, C., Molstad, J.C., Trail, S.S., DiSalvo Jr., F.J.: Sevenfold coordinated MgSe: experimental internal atom position determination to 146 GPa, diffraction studies to 202 GPa, and theoretical studies to 500 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **81**(13), 2723 (1998)
- Van Camp, P., Van Doren, V., Martins, J.: High-pressure phases of magnesium selenide and magnesium telluride. *Phys. Rev. B* **55**(2), 775 (1997)
- Fei, Y.: Effects of temperature and composition on the bulk modulus of (Mg, Fe) O. *Am. Mineral.* **84**(3), 272–276 (1999)
- Speziale, S., Zha, C.S., Duffy, T.S., Hemley, R.J., Mao, H.: Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa:

- implications for the pressure-volume-temperature equation of state. *J. Geophys. Res. Sol. Earth* **106**(B1), 515–528 (2001)
30. Donnay, J., Ondik, H.: *Crystal Data (Inorganic Compounds)*, vol. 2. US Dept of Commerce, New York (1973)
31. Okuyama, H., Kishita, Y., Ishibashi, A.: Quaternary alloy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$. *Phys. Rev. B* **57**(4), 2257 (1998)
32. Litz, M.T., Watanabe, K., Korn, M., Röss, H., Lunz, U., Ossau, W., Waag, A., Landwehr, G., Walter, T., Neubauer, B.: Epitaxy of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ on (100) InAs. *J. Cryst. Growth* **159**(1–4), 54–57 (1996)
33. Whited, R., Flaten, C.J., Walker, W.: Exciton thermoreflectance of MgO and CaO. *Solid State Commun.* **13**(11), 1903–1905 (1973)
34. Chang, K., Cohen, M.L.: High-pressure behavior of MgO: structural and electronic properties. *Phys. Rev. B* **30**(8), 4774 (1984)
35. Stepanyuk, V., Szász, A., Grigorenko, B., Farberovich, O., Katsnelson, A.: Electronic structure and optical properties of MgO band structure calculation and cluster model. *Phys. Status Solidi (b)* **155**(1), 179–184 (1989)
36. Baltache, H., Khenata, R., Sahnoun, M., Driz, M., Abbar, B., Bouhafs, B.: Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO. *Phys. B Condens. Matter* **344**(1–4), 334–342 (2004)
37. Kalpana, G., Palanivel, B., Thomas, R.M., Rajagopalan, M.: Electronic and structural properties of MgS and MgSe. *Phys. B Condens. Matter* **222**(1–3), 223–228 (1996)
38. Hassan, F.E.H., Amrani, B.: Structural, electronic and thermodynamic properties of magnesium chalcogenide ternary alloys. *J. Phys. Condens. Matter* **19**(38), 386234 (2007)
39. Rehman, G., Shafiq, M., Ahmad, R., Jalali-Asadabadi, S., Maqbool, M., Khan, I., Rahnamaye-Aliabad, H., Ahmad, I.: Electronic band structures of the highly desirable III–V semiconductors: TB-mBJ DFT studies. *J. Electron. Mater.* **45**(7), 3314–3323 (2016)
40. Maqbool, M., Amin, B., Ahmad, I.: Band gap investigations and the effect of the In and Al concentration on the optical properties of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. *JOSA B* **26**(11), 2181–2184 (2009)
41. Maqbool, M., Kordes, M.E., Kayani, A.: Enhanced cathodoluminescence from an amorphous AlN: holmium phosphor by co-doped Gd+3 for optical devices applications. *JOSA B* **26**(5), 998–1001 (2009)
42. Babu, K.E., Murali, N., Babu, K.V., Shibeshi, P.T., Veeraiyah, V.: Structural, elastic, electronic, and optical properties of cubic perovskite CsCaCl_3 compound: an ab initio study. *Acta Phys. Polon. A* **125**(5), 1179–1185 (2014)
43. Ehrenreich, H., Cohen, M.H.: Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.* **115**(4), 786 (1959)
44. Delin, A., Ravindran, P., Eriksson, O., Wills, J.: Full-potential optical calculations of lead chalcogenides. *Int. J. Quantum Chem.* **69**(3), 349–358 (1998)
45. Bougherara, K., Litimein, F., Khenata, R., Uçgun, E., Ocak, H., Uğur, Ş., Uğur, G., Reshak, A.H., Soyalt, F., Omran, S.B.: Structural, elastic, electronic and optical properties of Cu_3TMSe_4 (TM=V, Nb and Ta) sylvanite compounds via first-principles calculations. *Sci. Adv. Mater.* **5**(1), 97–106 (2013)
46. Saha, S., Sinha, T., Mookerjee, A.: Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 . *Phys. Rev. B* **62**(13), 8828 (2000)
47. Penn, D.R.: Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.* **128**(5), 2093 (1962)
48. Saha, S., Sinha, T., Mookerjee, A.: Structural and optical properties of paraelectric SrTiO_3 . *J. Phys. Condens. Matter* **12**(14), 3325 (2000)
49. Hadjab, M., Berrah, S., Abid, H., Ziane, M.I., Bennacer, H., Reshak, A.H.: First-principles investigation of the optical properties for rocksalt mixed metal oxide $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. *Mater. Chem. Phys.* **182**, 182–189 (2016)
50. Ali, R., Mohammad, S., Ullah, H., Khan, S., Uddin, H., Khan, M., Khan, N.: The structural, electronic and optical response of IIA–VIA compounds through the modified Becke–Johnson potential. *Phys. B Condens. Matter* **410**, 93–98 (2013)
51. Murtaza, G., Sadique, G., Aliabad, H.R., Khalid, M., Naeem, S., Afaq, A., Amin, B., Ahmad, I.: First principle study of cubic perovskites: AgTF_3 (T=Mg, Zn). *Phys. B Condens. Matter* **406**(24), 4584–4589 (2011)
52. Mohamed, B., Allel, M., Bendouma, D., Miloud, B., Baghdad, M.: Improved electronic structure and optical performance of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ from first-principle calculations within TB-mBJ Exchange Potential. *Mat. Res.* **21**(1), e20170553 (2017). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0553>



A first-principles study of the structural, elastic, electronic, vibrational, and optical properties of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Bouhafs Khalfallah^{1,2} · Fatima-Zohra Driss-Khodja¹ · Fatiha Saadaoui¹ · Mohammed Driss-Khodja¹ · Abdelkader Boudali¹ · Hanifi Bendaoud³ · Bachir Bouhafs³

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

The structural, elastic, electronic, vibrational, and optical properties of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys are investigated by means of the full-potential linearized augmented plane wave method. The exchange–correlation effects are treated with the local density approximation, as well as the GGA-PBE, GGA-PBESol, and GGA + mBJ schemes of the generalized gradient approximation. Ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ compounds have not yet been synthesized. Improved predictions of the structural parameters are obtained using the GGA-PBESol approach. Calculations of the electronic and optical properties with the GGA + mBJ approach yield accurate results. Ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys are wide-band-gap semiconductors with a direct gap Γ – Γ . The upper valence band is mainly due to Se p and Te p states, while the bottom of the conduction band results essentially from Ba d states. The dielectric function, refractive index, reflectivity, absorption coefficient, and energy-loss function are calculated in the range 0–35 eV. The increase in x gives rise to a redshift of the optical spectra. $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys exhibit reflective properties of metals in some energy ranges. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ and the static refractive index n_0 are calculated. The investigation of the elastic and vibrational properties shows that ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ should be mechanically and dynamically stable, elastically anisotropic, brittle, and relatively soft.

Keywords $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ · Wide-band-gap semiconductors · Structural parameters · Electronic properties · Optical properties · Phonon dispersion

1 Introduction

BaSe and BaTe belong to the II–VI chalcogenides family, which has attracted a growing interest due to potential applications in catalysis, microelectronics, and optoelectronics. BaSe and BaTe are wide-band-gap semiconductors. Their potential properties make them interesting for optoelectronic applications in laser diodes and light-emitting diodes [1]. BaSe and BaTe have been widely studied [2–22]. Optical spectra of BaSe and BaTe were measured by Syassen

et al. [17] and by Kaneko and Koda [18], respectively. Calculations of structural, elastic, electronic, optical, thermodynamic, and vibrational properties of BaSe and BaTe have been made using a variety of theoretical models [2, 4, 7–10, 12, 19, 20]. The structural phase stability and the pressure-induced behaviour of BaSe and BaTe have been widely investigated [2, 4, 11, 13, 21, 22]. Under ambient conditions, BaSe and BaTe crystallize into the sixfold coordinated NaCl-type structure ($B1$, $Fm\bar{3}m$, #225) [15, 16]. They have an indirect gap Γ – X [5, 17]. BaSe and BaTe undergo a first-order phase transition to the eight-fold coordinated CsCl-type ($B2$) structure at 6.0 GPa and 4.8 GPa, respectively [15, 16]. The band gaps of BaSe and BaTe decrease as the pressure increases, until a band-overlap occurs [5, 6]. A metallization transition is therefore observed, after the structural phase transition $B1$ – $B2$, at 20 GPa for BaTe [16]. The metallization transition is expected to occur at about 40 GPa for BaSe [5]. To our knowledge, ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys have not yet been synthesized. We are aware of only two works reporting calculations of the proper-

✉ Mohammed Driss-Khodja
drisskhodjam@yahoo.com

¹ Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques, Université de Saïda, 20000 Sidon, Algeria

² Laboratoire de Technologies des Communications, Université de Saïda, 20000 Sidon, Algeria

³ Laboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux, Université de Sidi-Bel-Abbès, 22000 Sidi-Bel-Abbès, Algeria

ties of ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [23, 24]. In 2005, Lin et al. studied the structural and electronic properties of $\text{BaSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ and $\text{BaSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ [23]. Recently, Drablia et al. investigated the structural, electronic, thermodynamic, and thermal properties of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys [24]. The elastic, phonon, and optical properties of ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ have not been studied so far. The aim of this work is to investigate the elastic, phonon, and optical properties of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys in conjunction with their structural and electronic properties. The calculations are performed using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) [25, 26], as implemented in the wien2K code [27]. Density functional theory is a powerful tool for reproducing the properties of materials, or for predicting them when experimental results are not available [28–30]. This paper is organized as follows: a brief description of the calculation method is given in Sect. 2, we present and discuss our results in Sect. 3 and finally, conclusions are given in Sect. 4.

2 Computational method

In the FP-LAPW method, the unit cell is divided into two regions: non-overlapping muffin-tin spheres, centred at atomic sites, and an interstitial region. The basic set inside the muffin-tin spheres is separated into core and valence subsets. The core states have spherical symmetry. The valence wave functions are expanded up to $l=10$. In the interstitial region, the wave functions are expanded into plane waves, up to $K_{\text{max}} = 7/R_{\text{MT}}$ where K_{max} is the largest magnitude of the k -vector and R_{MT} is the smallest radius of the muffin-tin spheres. For the Brillouin zone sampling, we use Monkhorst–Pack meshes corresponding to 3000 k -points in the Brillouin zone when calculating the structural, elastic, and electronic properties. To properly represent the optical properties, it is necessary to use the finest possible sampling of the Brillouin zone. The calculations of the optical properties are carried out using denser grids corresponding to 5000 k -points in the Brillouin zone. The muffin-tin radii are taken to be equal to 2.5 a.u. for Ba, Se, and Te atoms. We consider that the self-consistent calculations converge when the total energy of the system is stable within 10^{-5} Ry. For structural properties, we calculate the exchange–correlation energy by using the local density approximation (LDA) [31, 32] as well as the GGA-PBE [33] and GGA-PBESol [34, 35] schemes of the generalized gradient approximation (GGA). For the calculations of the electronic and optical properties, we employ the generalized gradient approximation plus a Tran–Blaha modified Becke–Johnson potential (GGA+mBJ) [36], which describes the band gap with higher accuracy than the LDA, GGA-PBE, and GGA-PBESol.

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

We calculate the equilibrium lattice parameter (a_0), the equilibrium bulk modulus (B_0), and its pressure derivative (B') with the LDA, GGA-PBE, and GGA-PBESol. To model the crystalline structure of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ compounds, we use a cubic cell containing eight atoms: four atoms of Ba and four atoms of Se and/or Te (Fig. 1). The atomic positions in the un-relaxed cubic cell are reported in Table 1. When performing the volume optimization, we use as input parameters the atomic positions in the un-relaxed cell, the experimental lattice parameters of BaSe [15] and BaTe [16] and the lattice parameters of ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$, extrapolated from Vegard's law. We first calculate the total energy as a function of the volume, and then we fit it to Birch–Murnaghan's equation of state to obtain the equilibrium lattice constant, a_0 .

The calculated values of a_0 , B_0 , and B' are shown in Table 2 along with experimental data and other theoretical results [2, 15–17, 23, 24, 37–39]. No experimental results are available in the literature for the ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$. The best agreement with the complete experimental data for BaSe and BaTe is given by our GGA-PBESol calculations. Thus, for ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$, our GGA-PBESol values should be better predictions than the LDA and GGA-PBE results. Let us note that our values calculated using the LDA and GGA-PBE are in good agreement with other theoretical results obtained with the same approximations [2, 23, 24, 39].

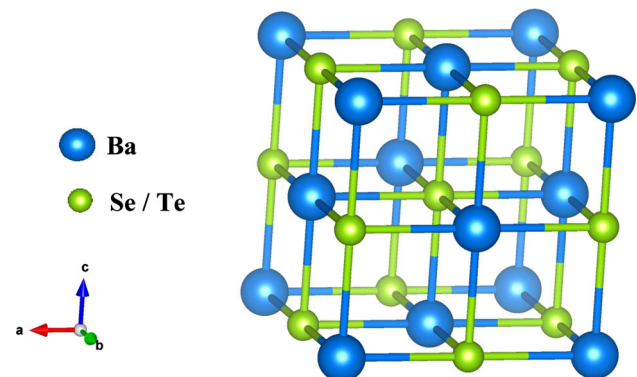


Fig. 1 The unit cell of cubic $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Table 1 Un-relaxed atomic positions in the unit cubic cell of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Atoms	Atomic positions			
Ba	(0, 0, 0)	(0, 0.5, 0.5)	(0.5, 0, 0.5)	(0.5, 0.5, 0)
Se and/or Te	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0, 0)	(0, 0.5, 0)	(0, 0, 0.5)

Table 2 Equilibrium lattice constant (a_0), equilibrium bulk modulus (B_0), and pressure-derivative of bulk modulus (B') of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

	a_0 (Å)		B_0 (GPa)				B'				
	LDA	GGA-PBE	GGA-PBEsol	Experiments	LDA	GGA-PBE	GGA-PBEsol	Experiments	LDA	GGA-PBE	GGA-PBEsol
$BaSe$											
This work	6.479	6.657	6.547		44.95	34.9	40.54		4.69	4.85	4.69
Others	6.511 ^a	6.696 ^a		6.593 ^c	45.95 ^a	36.36 ^a		39.6 ^c	4.42 ^a	4.72 ^a	
		6.668 ^b		6.600 ^d		34.00 ^b				5.06 ^b	
$BaSe_{0.75}Te_{0.25}$											
This work	6.587	6.772	6.658		41.55	33.36	37.51		4.55	4.47	4.58
Others	6.585 ^f	6.745 ^f				32.59 ^b				4.33 ^b	
		6.775 ^b									
$BaSe_{0.5}Te_{0.5}$											
This work	6.686	6.877	6.760		39.00	31.33	35.17		4.54	4.48	4.54
Others		6.877 ^b				31.18 ^b				4.82 ^b	
$BaSe_{0.25}Te_{0.75}$											
This work	6.778	6.976	6.855		37.02	29.68	33.41		4.55	4.28	4.41
Others	6.777 ^f	6.909 ^f				29.30 ^b				4.10 ^b	
		6.981 ^b									
$BaTe$											
This work	6.864	7.066	6.941		35.45	28.37	31.68		4.64	4.37	4.52
Others	6.869 ^g	7.067 ^g		7.001 ^h	35.30 ^g	28.54 ^g		34.1 ^e	4.42 ^g	4.05 ^g	
		7.075 ^b		7.005 ⁱ		27.04 ^b				4.63 ^b	

^aRef. [2], ^bRef. [24], ^cRef. [15], ^dRef. [37], ^eRef. [42], ^fRef. [23], ^gRef. [39], ^hRef. [17], ⁱRef. [16]

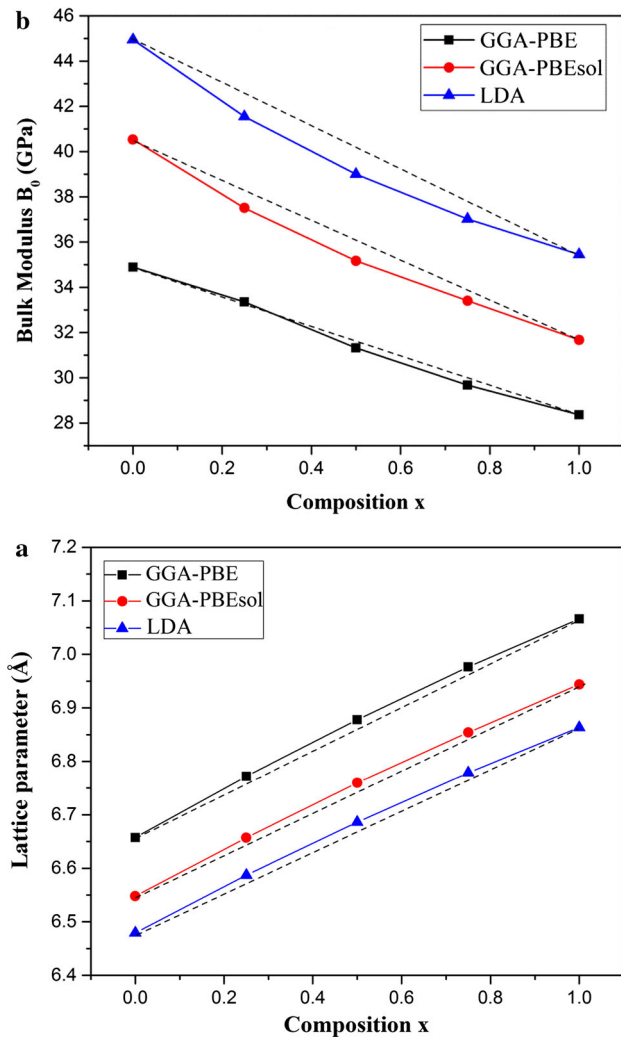


Fig. 2 **a** The equilibrium lattice parameter a_0 versus the composition x for $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and **b** the equilibrium bulk modulus B_0 versus the composition x for $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

The variation in the lattice parameter a_0 versus x is plotted in Fig. 2a. The lattice parameter increases non-linearly with x , exhibiting a weak deviation from the linear composition dependence predicted by Vegard's law. This is mainly because Se and Te atoms have similar sizes. Indeed, $R(\text{Se})/R(\text{Te})=0.92$ where $R(\text{Se})$ and $R(\text{Te})$ are the van der Waals atomic radii of Se and Te, respectively. The variation of a_0 can be fitted by the following quadratic equations:

$$a_0^{(\text{LDA})}(\text{\AA}) = 6.479 + 0.443x - 0.059x^2, \quad (1)$$

$$a_0^{(\text{GGA-PBE})}(\text{\AA}) = 6.657 + 0.473x - 0.065x^2, \quad (2)$$

$$a_0^{(\text{GGA-PBEsol})}(\text{\AA}) = 6.548 + 0.449x - 0.053x^2, \quad (3)$$

with a weak bowing factor of -0.059 Å, -0.065 Å, and -0.053 Å for the LDA, GGA-PBE, and GGA-PBEsol calculations, respectively. The variation in the bulk modulus B_0

as a function of x is shown in Fig. 2b. The bulk modulus decreases non-linearly as x increases, with a deviation from the linear composition dependence. The plots of B_0 can be fitted with the following quadratic functions:

$$B_0^{(\text{LDA})}(\text{GPa}) = 44.904 - 14.246x + 4.834x^2, \quad (4)$$

$$B_0^{(\text{GGA-PBE})}(\text{GPa}) = 34.996 - 7.656x + 0.960x^2, \quad (5)$$

$$B_0^{(\text{GGA-PBEsol})}(\text{GPa}) = 40.480 - 12.362x + 3.634x^2, \quad (6)$$

with a bowing factor of 4.834 GPa, 0.960 GPa, and 3.634 GPa for the LDA, GGA-PBE, and GGA-PBEsol calculations, respectively.

3.2 Elastic properties

Cubic materials have three independent elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{44}). The elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} are obtained from first-principles calculations. The bulk modulus (B), the compressibility (β), the shear modulus (G), the tetragonal shear modulus (G'), the Cauchy pressure (CP), and the Zener anisotropy factor (A) are derived from the elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} as follows:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (7)$$

$$\beta = \frac{1}{B} = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}}, \quad (8)$$

$$G = C_{44}, \quad (9)$$

$$G' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}, \quad (10)$$

$$CP = C_{12} - C_{44}, \quad (11)$$

$$A = \frac{G}{G'} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (12)$$

The Voigt–Reuss–Hill approach makes it possible to estimate elastic parameters of polycrystalline materials [40]. The Reuss shear modulus (G_R), the Voigt shear modulus (G_V), and the Hill shear modulus (G_H) are written as follows:

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad (13)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad (14)$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2}. \quad (15)$$

The Poisson ratio (σ) is expressed as:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3G_H}{3B + G_H} \right). \quad (16)$$

We calculate the Vickers hardness H_V using the formula given by Chen et al. [41]:

$$H_V = 2 \left(\frac{G_H^3}{B^2} \right)^{0.585} - 3. \quad (17)$$

In Table 3, we report our results together with experimental data and other theoretical results [2, 10, 20, 42]. With the exception of experimental values of the bulk modulus of BaSe and BaTe [42], no experimental results are available in the literature. We first notice that the mechanical stability criteria for cubic crystals are satisfied [43]: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$. We also note that $G' > B > G$. Consequently, BaSe_{1-x}Te_x alloys should be mechanically stable and the shear modulus G should be the limiting parameter for the mechanical stability. The bulk modulus B gives information on the crystal hardness [44]: the larger B is, the higher the crystal hardness. Therefore, the hardness of BaSe_{1-x}Te_x decreases when going from BaSe to BaTe. Our calculated values of B for BaSe (40.81 GPa) and BaTe (31.77 GPa) are in good agreement with the experimental values (39.6 GPa and 34.1 GPa, respectively) [42]. We note that the shear modulus G and the tetragonal shear modulus G' diminish when going from BaSe to BaTe. The Cauchy pressure CP is negative for the entire composition range. This predicts the predominance of the directional bonding in BaSe_{1-x}Te_x alloys [45]. Selenium and tellurium being more electronegative than barium, the bonding in BaSe_{1-x}Te_x alloys should be more ionic than covalent. The Zener anisotropy factor A decreases from 0.407 to 0.306 when going from BaSe to BaTe. Let us recall that $A \approx 1$ for elastically isotropic materials. Since A deviates strongly from the unity, BaSe_{1-x}Te_x alloys should have high elastic anisotropy. Thus, micro-cracks can develop during the growth of BaSe_{1-x}Te_x samples. Since $A < 1$, BaSe_{1-x}Te_x alloys should be stiffest along the cube axes $\langle 100 \rangle$ [46]. The Hill shear modulus G_H is a stiffness indicator: greater is G_H , higher is the stiffness. Consequently, the stiffness decreases when going from BaSe to BaTe. A material should be ductile if its Pugh ratio (G_H/B) is lower than 0.57 and should be brittle if $G_H/B > 0.57$ [47]. The Pugh ratio of BaSe_{1-x}Te_x is between 0.54 (for BaTe) and 0.59 (for BaSe). Therefore, BaSe_{1-x}Te_x alloys would be on the boarder between ductile materials and brittle materials. Additional information on ductility and brittleness can be obtained by calculating the Poisson ratio σ [44, 48]. The Poisson ratio of BaSe_{1-x}Te_x is between 0.252 (for BaSe) and 0.271 (for BaTe). Since $\sigma < 1/3$, BaSe_{1-x}Te_x alloys should be brittle materials and not ductile metallic materials. For materials with predominant central interatomic forces, the Poisson ratio is close to 0.25 [49]. Thus, the bonding in BaSe_{1-x}Te_x should be mainly ionic and/or covalent. The Vickers hardness H_V of

BaSe_{1-x}Te_x alloys ranges between 2.13 (BaTe) and 3.98 GPa (BaSe). Consequently, BaSe_{1-x}Te_x alloys should be relatively soft, far from the threshold of superhard materials ($H_V \geq 40$ GPa).

3.3 Electronic properties

The LDA, GGA-PBE, and GGA-PBEsol approaches accurately describe the band structure of semiconductor materials, but they underestimate the band gaps by approximately 40%. To calculate the electronic properties of BaSe_{1-x}Te_x alloys, we use the GGA+mBJ approach, which yields band gaps much closer to the experimental gaps. Figure 3 shows the band structure of BaSe_{1-x}Te_x alloys along the high-symmetry directions. The top of the valence band is located at Γ for all compositions. The bottom of the conduction band occurs at X for the binary compounds and at Γ for the ternary ones. This gives indirect band gaps Γ - X for BaSe and BaTe and direct band gaps Γ - Γ for ternary BaSe_{1-x}Te_x. The calculated band gaps are reported in Table 4 together with experimental data and other theoretical results [18, 24, 50]. Our values are in excellent agreement with those obtained by Drablia et al. using the GGA+mBJ approach [24]. For ternary BaSe_{1-x}Te_x, no experimental band gaps are available in the literature. For BaTe, the experimental values reported in the literature probably correspond to exciton peaks [51, 52]. Therefore, we do not report them in Table 4. For BaSe, the gap values obtained with the GGA+mBJ approach are closer to the experimental gap than those given by the Engel-Vosko approach of the generalized gradient approximation (GGA-EV). The variation in the band gap E_g as a function of x is displayed in Fig. 4. The plot of E_g can be fitted with the following quadratic function:

$$E_g^{(\text{GGA+mBJ})}(\text{eV}) = 2.960 - 0.951x + 0.339x^2. \quad (18)$$

There is a downward bowing with a parameter equal to 0.339 eV, in good agreement with the values obtained by Drablia et al. using the GGA+mBJ (0.389 eV) and GGA-EV (0.328 eV) approaches [24].

The total (TDOS) and partial (PDOS) densities of states are shown in Fig. 5. The upper valence band lying close to the Fermi level, approximately 1.9 eV wide, is due to Se p states and/or Te p states. The peaks at approximately -8.8 eV, -9.9 eV, and -12.0 eV correspond to the energy bands located at the same energies in the band structure plots (Fig. 3). They are due mainly to Te s states, Se s states, and Ba p states, respectively. At the bottom of the conduction band, there is a band, between approximately 2.5 eV and 7 eV, resulting essentially from Ba d states. Above 7 eV, the density of states is primarily due to Ba f states (not shown in Fig. 5). The TDOS of BaSe_{1-x}Te_x compounds are quite sim-

Table 3 Elastic parameters of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$: Elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{44} , in GPa), bulk modulus (B , in GPa), shear modulus ($G=C_{44}$, in GPa), tetragonal shear modulus (G' , in GPa), compressibility (β , in GPa^{-1}), Cauchy pressure (CP , in GPa), elastic anisotropy factor (A), Reuss shear modulus (G_R , in GPa), Voigt shear modulus (G_V , in GPa), Hill shear modulus (G_H , in GPa), Pugh ratio (G_H/B), Poisson ratio (σ), and Vickers hardness (H_V , in GPa), at $P=0$ and $T=0$

	C_{11}	C_{12}	C_{44} (G)	B	G'	β	CP	A	G_R	G_V	G_H	G_H/B	σ	H_V
<i>BaSe</i>														
Present work														
GGA-PBEsol	95.48	13.48	16.70	40.81	41.00	0.024	-3.22	0.407	21.89	26.42	24.16	0.59	0.252	3.98
Other calculations														
LDA	104 ^a	14 ^a	15 ^a											
	99.34 ^b	8.29 ^b	8.38 ^b											
GGA-PBE	94.74 ^b	8.20 ^b	8.51 ^b											
	82.67 ^c	14.48 ^c	15.62 ^c										0.258 ^c	
Experiments														
<i>BaSe</i> _{0.75} <i>Te</i> _{0.25}				39.6 ^d										
Present work														
GGA-PBEsol	88.96	11.87	14.67	37.57	38.54	0.026	-2.80	0.381	19.50	24.22	21.86	0.58	0.256	3.45
<i>BaSe</i> _{0.5} <i>Te</i> _{0.5}														
Present work														
GGA-PBEsol	84.08	11.16	12.48	35.47	36.46	0.028	-1.32	0.342	16.94	22.07	19.51	0.55	0.268	2.65
<i>BaSe</i> _{0.25} <i>Te</i> _{0.75}														
Present work														
GGA-PBEsol	81.79	9.66	12.36	33.70	36.07	0.030	-2.70	0.343	16.77	21.84	19.30	0.57	0.259	2.89
<i>BaTe</i>														
Present work														
GGA-PBEsol	77.19	9.06	10.42	31.77	34.07	0.032	-1.36	0.306	14.43	19.88	17.15	0.54	0.271	2.13
Other calculations														
LDA	87 ^a	9 ^a	12 ^a											
	87.54 ^b	5.76 ^b	5.34 ^b											
GGA-PBE	78.54 ^b	4.75 ^b	4.42 ^b											
Experiments														
				34.1 ^d										

^aRef. [2], ^bRef. [10], ^cRef. [20], ^dRef. [42]

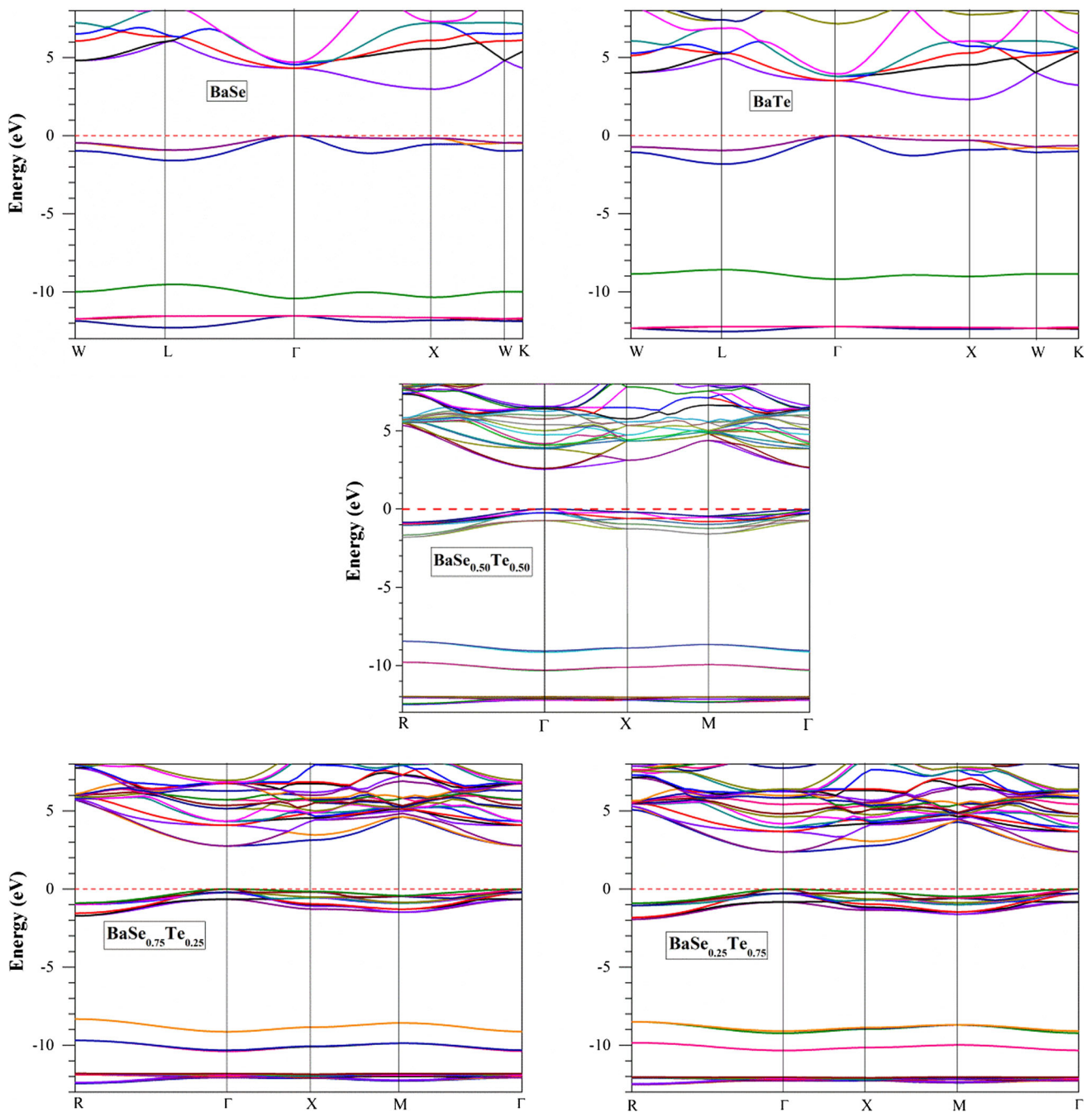


Fig. 3 Electronic band structure of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ calculated with the GGA+mBJ. The Fermi level corresponds to 0 eV

ilar except for the variation with x of the relative magnitude of the peaks of Se s states and Te s states.

3.4 Phonons

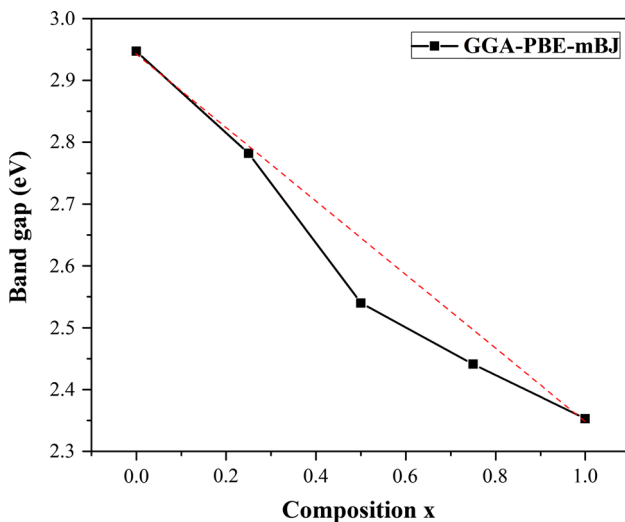
Calculations of phonon dispersion curves and phonon density of states are carried out for ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ within the finite displacement method, implemented in the Phonopy package [53] combined with the Wien2k code. The same

supercell is maintained for all phonon calculations. We use a displacement amplitude of 0.03 Å. The k -space integration is made by a summation over a fine $50 \times 50 \times 50$ mesh in the Brillouin zone.

We display, in the left-side of Fig. 6a–c, the phonon dispersion curves of ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) along the high-symmetry directions. The phonon density of states is given in the right-side of Fig. 6a–c. The phonon dispersion curves range from 0 to 138 cm^{-1} , 0 to 128 cm^{-1} , and 0 to

Table 4 The band gap E_g , static dielectric constant $\epsilon_1(0)$, and static refractive index n_0 of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

	E_g					$\epsilon_1(0)$	n_0
	GGA + mBJ	GGA-EV	From $\epsilon_2(\omega)$ spectra	From $a(\omega)$ spectra	Experiments		
<i>BaSe</i>							
This work	2.947		2.95	3.00		4.53	2.12
Others	2.956 ^a	2.753 ^a			3.421 ^c		
	2.99 ^b	2.72 ^b					
<i>BaSe_{0.75}Te_{0.25}</i>							
This work	2.782		2.77	2.81		4.73	2.17
Others	2.746 ^a	2.409 ^a					
<i>BaSe_{0.5}Te_{0.5}</i>							
This work	2.540		2.51	2.66		4.91	2.21
Others	2.546 ^a	2.455 ^a					
<i>BaSe_{0.25}Te_{0.75}</i>							
This work	2.441		2.46	2.54		5.17	2.27
Others	2.463 ^a	2.604 ^a					
<i>BaTe</i>							
This work	2.353		2.35	2.51		5.22	2.28
Others	2.365 ^a	2.352 ^a					
	2.40 ^b	2.40 ^b					

^aRef. [24], ^bRef. [50], ^cRef. [18]**Fig. 4** The band gap E_g versus the composition x for $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

118 cm^{-1} for $x=0.25, 0.5$, and 0.75 , respectively. We note that there are no imaginary frequencies. This indicates that ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ should be dynamically stable. There is no gap between acoustic and optical branches. The crossing of the acoustic and optical branches was also observed for the parent compounds BaSe and BaTe [12, 20]. This is because the mass of Ba atoms is comparable to those of the chalcogen atoms Se and Te. Thus, all atoms should contribute significantly to the phonons' dispersion over the Brillouin zone.

3.5 Optical properties

Optical properties, in particular, give information on the potential use of a material in optoelectronic devices. The optical properties of a material can be described by the complex dielectric function, $\epsilon(\omega)$, which represents the response to an external electromagnetic field. $\epsilon(\omega)$ is expressed as follows:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (19)$$

where $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ are the real (dispersive) and imaginary (absorptive) parts, respectively. $\epsilon_2(\omega)$ is calculated by summing over all possible transitions from occupied states to unoccupied states:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2\omega^2} \right) \int d^3k \sum_{nn'} \left| \langle \mathbf{k}n | \mathbf{p} | \mathbf{k}n' \rangle \right|^2 f(\mathbf{k}n) (1 - f(\mathbf{k}n')) \delta(E_{\mathbf{k}n'} - E_{\mathbf{k}n} - \hbar\omega), \quad (20)$$

where $\hbar\omega$ is the energy of the incident photon, $\mathbf{p}$ is the momentum operator ($\mathbf{p} = (\hbar/i)\partial/\partial\mathbf{x}$), $|\mathbf{k}n\rangle$ is an occupied state, $|\mathbf{k}n'\rangle$ is an unoccupied state, and $f(\mathbf{k}n)$ is the Fermi distribution function for the state $|\mathbf{k}n\rangle$. Other symbols have their usual meanings. $\epsilon_1(\omega)$ is obtained from $\epsilon_2(\omega)$ using the Kramers–Kronig relation:

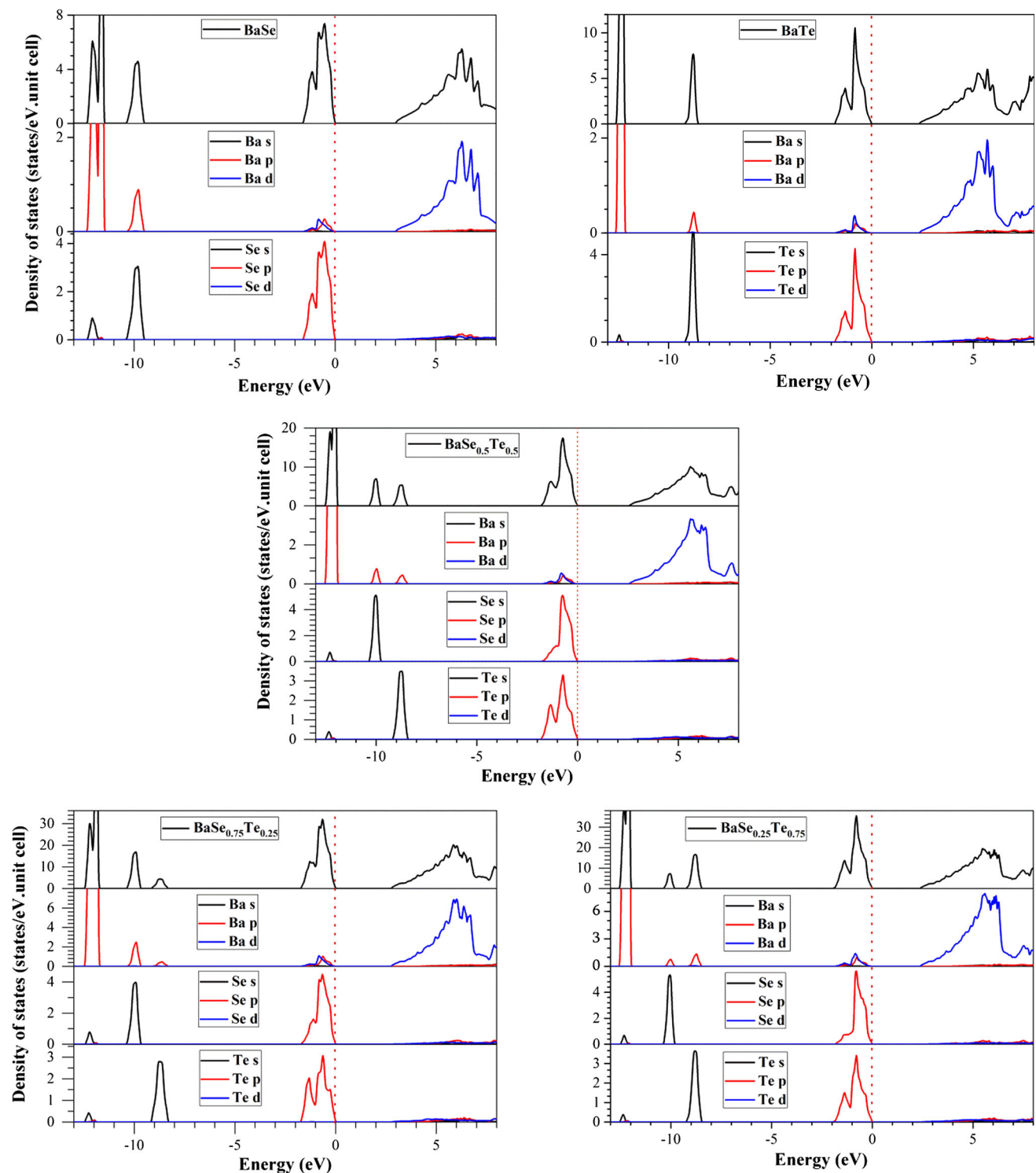


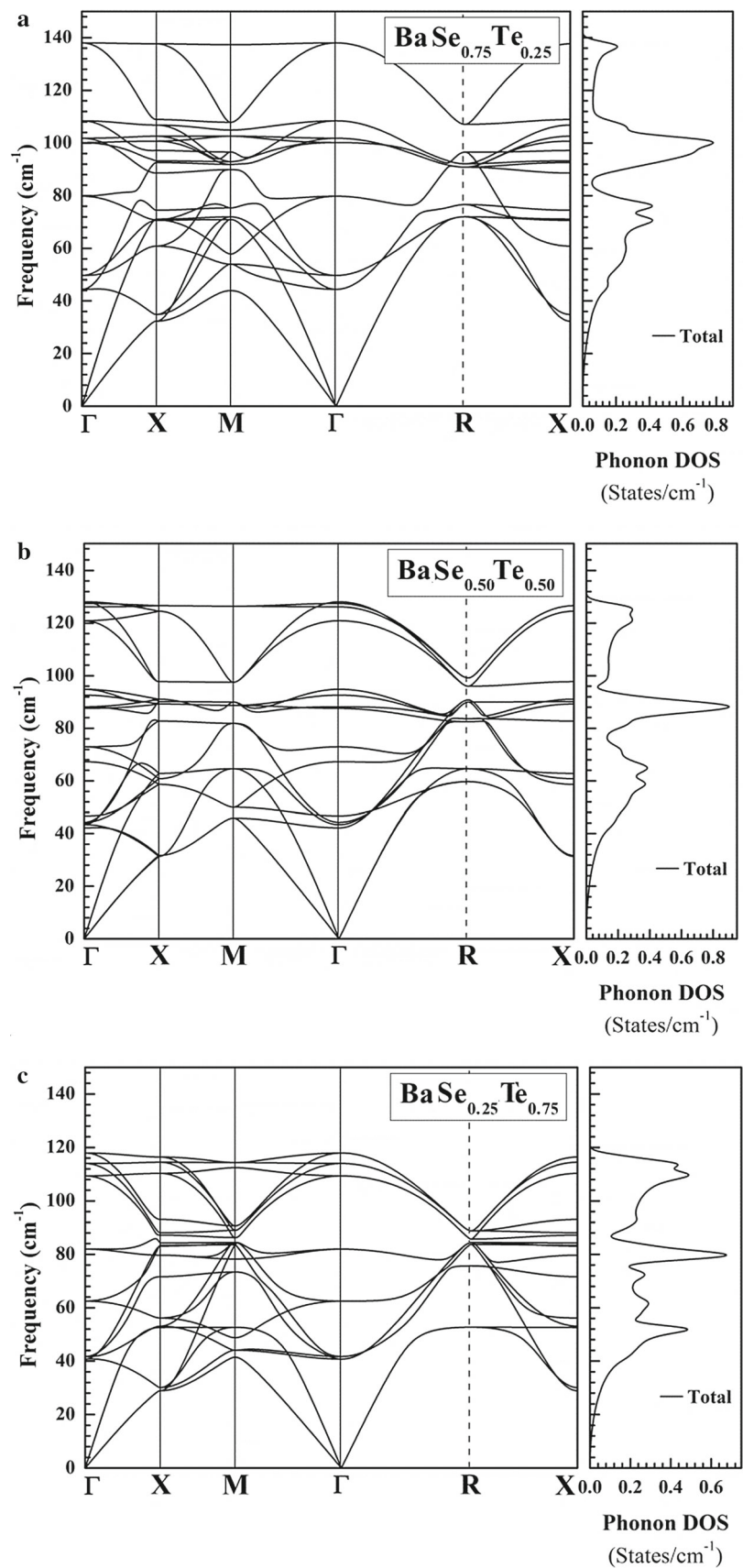
Fig. 5 Total and partial densities of states of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ calculated with the GGA+mBJ. The Fermi level corresponds to 0 eV

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (21)$$

where P represents the main value of the Cauchy integral. The optical functions such as the refractive index $n(\omega)$, the

reflectivity $R(\omega)$, the absorption coefficient $\alpha(\omega)$, and the energy-loss function $L(\omega)$ can be derived from $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$:

Fig. 6 Phonon dispersion curves (left-side of the panels) and phonon density of states (right-side of the panels) of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$. **a** $x=0.25$; **b** $x=0.50$ and **c** $x=0.75$



$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2}, \quad (22)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (23)$$

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2}, \quad (24)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}. \quad (25)$$

At low frequencies ($\omega \approx 0$):

$$n_0 = n(0) = \varepsilon_1^{1/2}(0), \quad (26)$$

where n_0 and $\varepsilon_1(0)$ are the static refractive index and the static dielectric constant, respectively.

We calculate the real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$, the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$, the reflectivity $R(\omega)$, the absorption coefficient $\alpha(\omega)$, and the energy-loss function $L(\omega)$ as func-

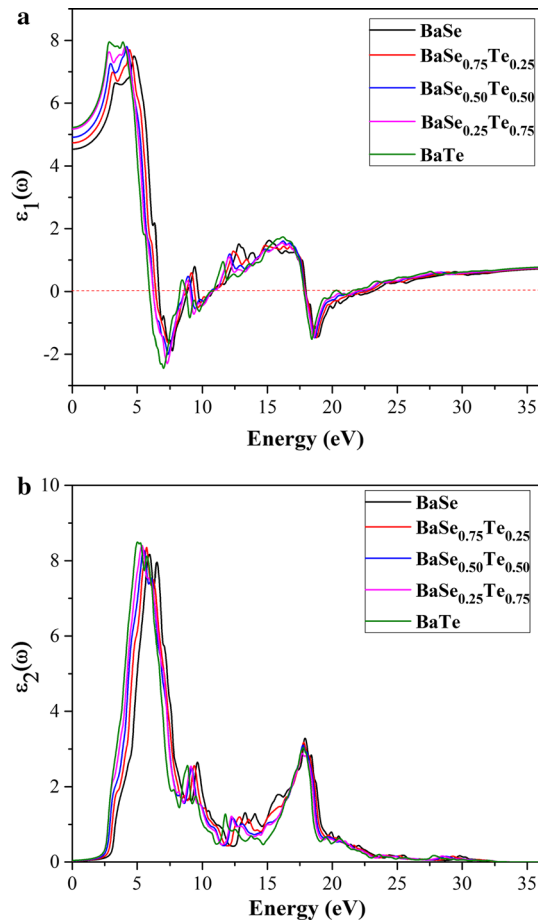


Fig. 7 Dielectric function of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$: **a** real part and **b** imaginary part

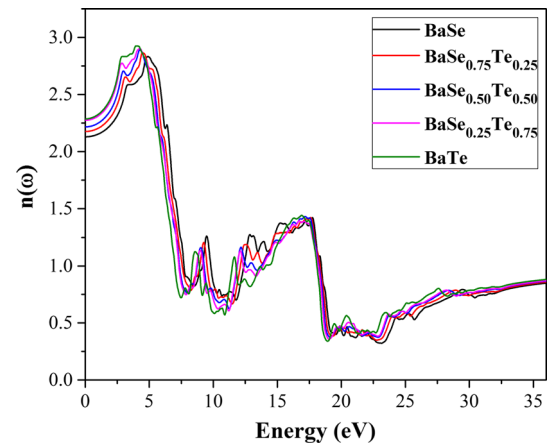


Fig. 8 Refractive index of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

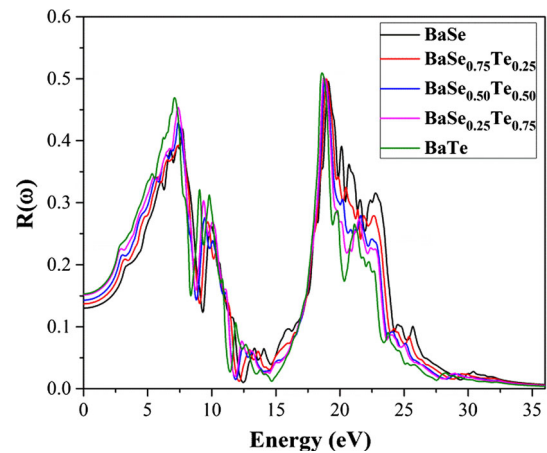


Fig. 9 Reflectivity of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

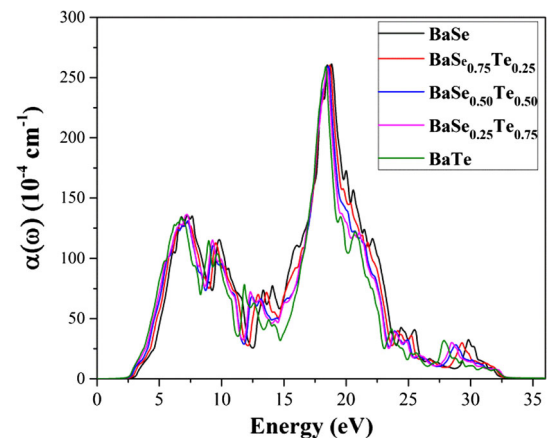


Fig. 10 Absorption coefficient of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

tions of the photon energy, between 0 and 35 eV (Figs. 7, 8, 9, 10, 11). For each of these optical functions, the variation curves are quite similar for all compositions and move towards low energies as x increases.

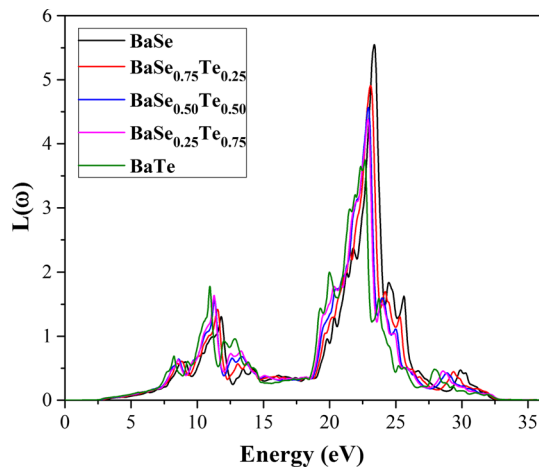


Fig. 11 Energy-loss function of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

$\varepsilon_1(\omega)$ reaches a maximum value of 7.50 at 4.74 eV, 7.69 at 4.42 eV, 7.77 at 4.20 eV, 7.79 at 4.04 eV, and 7.94 at 3.90 eV for $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1, respectively (Fig. 7a). $\varepsilon_1(\omega)$ vanishes at 6.65 eV, 6.43 eV, 6.24 eV, 6.14 eV, and 5.91 eV for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1, respectively. Then, $\varepsilon_1(\omega)$ becomes negative and attains a minimum value at 7.69 eV, 7.55 eV, 7.33 eV, 7.31 eV, and 7.01 eV for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1, respectively. $\varepsilon_1(\omega)$ has another negative minimum at approximately 18.5 eV. The energy ranges where $\varepsilon_1(\omega)$ is negative correspond to metallic behaviour of the materials. The values of the static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ are reported in Table 4. We note that $\varepsilon_1(0)$ increases as E_g decreases, in agreement with the Penn model [54].

$\varepsilon_2(\omega)$ provides information on electron transitions from occupied states to unoccupied states. $\varepsilon_2(\omega)$ curves show that the optical transitions begin at 2.95 eV, 2.77 eV, 2.51 eV, 2.46 eV, and 2.35 eV for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1, respectively (Fig. 7b). These values are in excellent agreement with band gaps derived from plots of band structure (Table 4). $\varepsilon_2(\omega)$ reaches a maximum value at 5.94 eV, 5.72 eV, 5.51 eV, 5.37 eV, and 5.02 eV for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1, respectively. This peak essentially corresponds to transitions from the Se p and/or Te p states at the top of the valence band to the Ba d states at the bottom of the conduction band. A peak less intense than the previous one is observed at approximately

18 eV. The overall shape of our curves is in agreement with the experimental spectrum obtained by Kaneko et al. for BaSe at 77 K [55].

The interaction of radiation with a material is described by its refractive index $n(\omega)$. Figure 8 exhibits the variation in $n(\omega)$; it is similar to that in $\varepsilon_1(\omega)$ (Fig. 7a). $n(\omega)$ attains a maximum value of 2.83 at 4.88 eV, 2.87 at 4.48 eV, 2.89 at 4.29 eV, 2.90 at 4.26 eV, and 2.93 at 3.96 eV for $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1, respectively. The values of the static refractive index n_0 are listed in Table 4. n_0 follows a non-linear variation with x , which can be fitted by the following quadratic function:

$$n_0 = 2.117 + 0.237x - 0.060x^2, \quad (27)$$

with a bowing parameter equal to -0.060 . We notice that the values of n_0 perfectly obey Eq. (26). This confirms the consistency of the results obtained by the FP-LAPW method.

The reflectivity $R(\omega)$ gives the part of the energy reflected at the interface of a material. $R(\omega)$ starts at 13.0%, 13.7%, 14.3%, 15.1%, and 15.3% for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1, respectively (Fig. 9). $R(\omega)$ exhibits two main peaks at approximately 7–8 eV and 18.5–19.5 eV. These peaks of $R(\omega)$ coincide with the dips of $\varepsilon_1(\omega)$ where $\varepsilon_1(\omega) < 0$ (Fig. 7a). They therefore correspond to energy ranges where the materials have metallic behaviour. The energies and the magnitudes of the maxima of $R(\omega)$ are reported in Table 5. We note that the maximum value of $R(\omega)$ is $\sim 50\%$ at ~ 19 eV for all compositions. The general shape of our curves is in agreement with the experimental spectrum obtained by Kaneko et al. for BaSe at 77 K [55].

The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ gives the rate of attenuation of the intensity of light per unit of distance travelled in a medium. $\alpha(\omega)$ exhibits two main peaks, at approximately 7 eV and 18.5 eV (Fig. 10). The latter is more prominent than the former and corresponds to the maximum value of $\alpha(\omega)$. The positions of the peaks are listed in Table 5. $\alpha(\omega)$ vanishes at approximately 33 eV for all compositions. We extrapolate the optical gaps (absorption thresholds) of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys from the $\alpha(\omega)$ curves. The obtained values are reported in Table 4. They agree well with the gap values derived from the band structure and the imaginary part of the dielectric

Table 5 Maxima of reflectivity and absorption spectra of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$

	Reflectivity peaks				Absorption peaks	
	$R(\omega)$ (%)	Position (eV)	$R(\omega)$ (%)	Position (eV)	Position (eV)	Position (eV)
BaSe	41.9	7.71	49.6	19.09	7.25	18.84
$\text{BaSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$	40.0	7.61	50.0	18.93	7.22	18.68
$\text{BaSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	42.9	7.39	50.0	18.82	7.28	18.57
$\text{BaSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$	45.4	7.36	50.2	18.76	7.22	18.49
BaTe	46.9	7.09	50.9	18.60	6.73	18.38

function $\varepsilon_2(\omega)$. This highlights the consistency of the results obtained by the FP-LAPW method.

The energy-loss function $L(\omega)$ describes the energy loss of electrons going through a material. Figure 11 shows that there is no loss of energy below ~ 2.5 eV for all compounds. $L(\omega)$ exhibits a peak at 11.79, 11.52, 11.30, 11.27, and 10.95 eV for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1, respectively. This peak is followed by a valley in the energy range 14.5–18.5 eV and then a prominent peak at 23.38, 23.08, 22.92, 22.87, and 22.68 eV for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1, respectively. This main peak is due to plasmon excitation. The energy of this plasmon peak corresponds to the so-called plasma frequency. There is no loss of electronic energy for energies above 33 eV.

4 Conclusion

In summary, we study the elastic, phonon, and optical properties of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys in conjunction with their structural and electronic properties by using the FP-LAPW method. The exchange–correlation potential is calculated with the GGA+mBJ approach to obtain accurate results for electronic, phonon, and optical properties. Predictions of the elastic, electronic, phonon, and optical properties of ternary $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ are reported. The dielectric function, refractive index, reflectivity, absorption coefficient, and energy-loss function are investigated and analysed. Our results provide useful information for the modelling of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ -based optoelectronic devices.

References

- Heng, K.L., Chua, S.J., Wu, P.: Prediction of semiconductor material properties by the properties of their constituent chemical elements. *Chem. Mater.* **12**, 1648–1653 (2000)
- Bouhemadou, A., Khenata, R., Zegrar, F., Sahnoun, M., Baltache, H., Reshak, A.H.: Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides. *Comput. Mater. Sci.* **38**, 263–270 (2006)
- Kalpana, G., Palanivel, B., Rajagopalan, M.: Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe. *Phys. Rev. B* **50**, 12318–12325 (1994)
- Benamrani, A., Kassali, K., Bouamama, Kh.: Pseudopotential study of barium chalcogenides under hydrostatic pressure. *High Pres. Res.* **30**, 207–218 (2010)
- Wei, S.-H., Krakauer, H.: Local-density-functional calculations of the pressure-induced metallization of BaSe and BaTe. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1200–1203 (1985)
- Carlsson, A.E., Wilkins, J.W.: Band-overlap metallization of BaS, BaSe, and BaTe. *Phys. Rev. B* **29**, 5836–5839 (1984)
- Dadsetani, M., Pourghazi, A.: The dielectric constant of barium mono-chalcogenides and their improved band gap results. *Opt. Commun.* **266**, 562–564 (2006)
- Feng, Z., Hu, H., Lv, Z., Cui, S.: First-principles study of electronic and optical properties of BaS, BaSe and BaTe. *Cent. Eur. J. Phys.* **8**, 782–788 (2010)
- Drablia, S., Meradji, H., Ghemid, S., Boukhris, N., Bouhafs, B., Nouet, G.: Electronic and optical properties of BaO, BaS, BaSe, BaTe and BaPo compounds under hydrostatic pressure. *Mod. Phys. Lett. B* **23**, 3065–3079 (2009)
- El Haj Hassan, F., Akbarzadeh, H.: First-principles elastic and bonding properties of barium chalcogenides. *Comput. Mater. Sci.* **38**, 362–368 (2006)
- Bhardwaj, P., Singh, S., Gaur, N.K.: Structural and elastic properties of barium chalcogenides (BaX , $\text{X}=\text{O}$, Se , Te) under high pressure. *Open Physics* **6**, 223–229 (2008)
- Tuncel, E., Colakoglu, K., Deligoz, E., Ciftci, Y.O.: A first-principles study on the structural, elastic, vibrational, and thermodynamical properties of BaX ($\text{X}=\text{S}$, Se , and Te). *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 371–378 (2009)
- Arya, B.S., Aynas, M., Sanyal, S.P.: High pressure study of structural and elastic properties of barium chalcogenides. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **46**, 722–726 (2008)
- Rao, B.S., Sanyal, S.P.: High pressure structural phase transition in BaSe and BaTe. *Phys. Status Solidi B* **165**, 369–375 (1991)
- Grzybowski, T.A., Ruoff, A.L.: High-pressure phase transition in BaSe. *Phys. Rev. B* **27**, 6502–6503 (1983)
- Grzybowski, T.A., Ruoff, A.L.: Band-overlap metallization of BaTe. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 489–492 (1984)
- Syassen, K., Christensen, N.E., Winzen, H., Fischer, K., Evers, J.: Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure. *Phys. Rev. B* **35**, 4052–4059 (1987)
- Kaneko, Y., Koda, T.: New developments in IIa–VIb (alkaline–earth chalcogenide) binary semiconductors. *J. Cryst. Growth* **86**, 72–78 (1988)
- Pourghazi, A., Dadsetani, M.: Electronic and optical properties of BaTe, BaSe and BaS from first principles. *Phys. B* **370**, 35–43 (2005)
- Gokoglu, G.: First principles study of barium chalcogenides. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2924–2927 (2008)
- Straub, G.K., Harrison, W.A.: Self-consistent tight-binding theory of elasticity in ionic solids. *Phys. Rev. B* **39**, 10325–10330 (1989)
- Kalpana, G., Palanivel, B., Rajagopalan, M.: Structural phase stability in BaSe. *Phys. Status Solidi B* **184**, 153–157 (1994)
- Lin, G.Q., Gong, H., Wu, P.: Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculations: tailoring wide-band-gap II–VI semiconductors. *Phys. Rev. B* **71**, 085203 (2005)
- Drablia, S., Boukhris, N., Boulechfar, R., Meradji, H., Ghemid, S., Ahmed, R., Bin Omran, S., El Haj Hassan, F., Khenata, R.: Ab initio calculations of the structural, electronic, thermodynamic and thermal properties of $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys. *Phys. Scr.* **92**, 105701 (2017)
- Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964)
- Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equation including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, K., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k: an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. *Techn. Universität, Wien* (2001)
- Wang, W., Fan, H., Ye, Y.: Effect of electric field on the structure and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) studied by density functional theory. *Polymer* **51**, 3575–3581 (2010)
- Liu, K., Fan, H., Ren, P., Yang, C.: Structural, electronic and optical properties of BiFeO_3 studied by first-principles. *J. Alloys Compd.* **509**, 1901–1905 (2011)
- Liu, X., Fan, H.-Q.: Theoretical studies on electronic structure and optical properties of Bi_2WO_6 . *Optik* **158**, 962–969 (2018)
- Ceperley, D.M., Alder, B.J.: Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569 (1980)
- Perdew, J.P., Zunger, A.: Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048–5079 (1981)

33. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)
34. Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)
35. Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Erratum: Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 039902 (2009)
36. Tran, F., Blaha, P.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange–correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009)
37. Kaneko, Y., Morimoto, K., Koda, T.: Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. I. Single crystal growth and infrared reflection spectra due to optical phonons. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2247–2254 (1982)
38. Bridgman, P.W.: The compression of 46 substances to 50,000 kg/cm². *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **74**, 21–51 (1940)
39. Bahloul, B., Bentabet, A., Amirouche, L., Bouhadda, Y., Bounab, S., Deghfel, B., Fenineche, N.: Ab initio calculations of structural, electronic, optical, and thermodynamic properties of alkaline earth tellurides Ba_xSr_{1-x}Te. *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 307–314 (2014)
40. Lapeyre, G.J., Hensley, E.B.: Melting point and growth of barium telluride single crystals. *J. Appl. Phys.* **36**, 2054–2056 (1965)
41. Chen, X.-Q., Niu, H., Li, D., Li, Y.: Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics* **19**, 1275–1281 (2011)
42. Anderson, O.L., Nafe, J.E.: The bulk modulus–volume relationship for oxide compounds and related geophysical problems. *J. Geophys. Res.* **70**, 3951–3963 (1965)
43. Born, M., Huang, K.: Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon, Oxford (1956)
44. Haines, J., Léger, J.M., Bocquillon, G.: Synthesis and design of superhard materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 1–23 (2001)
45. Pettifor, D.G.: Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Mater. Sci. Technol.* **8**, 345–349 (1992)
46. Newnham, R.E.: Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure. Oxford University Press, New York (2005)
47. Pugh, S.F.: Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag.* **45**, 823–843 (1954)
48. Frantsevich, I.N., Voronov, F.F., Bokuta, S.A.: Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators: Handbook. Nauko-vaDumka, Kiev (1983)
49. Brazhkin, V.V., Lyapin, A.G., Hemley, R.J.: Harder than diamond: dreams and reality. *Philos. Mag. A* **82**, 231–253 (2002)
50. Ali, R., Mohammad, S., Ullah, H., Khan, S.A., Uddin, H., Khan, M., Khan, N.U.: The structural, electronic and optical response of IIA–VIA compounds through the modified Becke–Johnson potential. *Phys. B* **410**, 93–98 (2013)
51. Saum, G.A., Hensley, E.B.: Fundamental optical absorption in the IIA–VIB compounds. *Phys. Rev.* **113**, 1019–1022 (1959)
52. Zollweg, R.J.: Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, selenides, and tellurides. *Phys. Rev.* **111**, 113–119 (1958)
53. Togo, A., Tanaka, I.: First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* **108**, 1–5 (2015)
54. Penn, D.R.: Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.* **128**, 2093–2097 (1962)
55. Kaneko, Y., Morimoto, K., Koda, T.: Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. II. Vacuum ultraviolet reflection spectra in the synchrotron radiation region of 4–40 eV. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 4385–4396 (1983)



Structural, electronic, and optical properties of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys through TB–mBJ–PBEsol: DFT study

A. Bentayeb^{1,2} · F. Driss Khodja¹ · S. Chibani¹ · N. Marbough² · B. Bekki² · B. Khalfallah¹ · M. Elkeurti²

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

The objective of this paper is the examination of structural, electronic, and optical properties of binary AlSb, AlN, and their novel ternary $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys ($x = 0.25, 0.5$, and 0.75), within the full-potential linearized augmented plane wave method based on the density functional theory as implemented in the WIEN2K code. The computed negative formation energies of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys prove that these compounds are thermodynamically stable. The structural parameters are calculated using the generalized gradient approximation GGA–PBEsol, such as the lattice parameters, bulk modulus, and pressure derivatives, which are in good accordance with both theoretical and experimental data for binary compounds. However, for the ternary alloys, our results are considered as a first prediction. The lattice constants and the bulk modulus are compared with Vegard's law and the linear concentration dependence. The Tran–Blaha-modified Becke–Johnson approach “TB–mBJ” is employed to determine the electronic and optical properties; the results demonstrate that the binary compounds have indirect band gaps (Γ – X), whereas the ternary $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys exhibit direct band gaps (Γ – Γ) semiconductors, with values of 0.472, 0.915, and 1.962 eV for $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, and $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, respectively. The obtained results are reported, discussed, and compared with previous and the experimental data.

Keywords Semiconductors · FP-LAPW · TB–mBJ · Optoelectronic

1 Introduction

III–V semiconductors have played an important role in the optoelectronics field and the development of new technologies for a long time, e.g., infrared detectors [1], light-emitting diodes and laser diodes [2–4], and solar cells [5]. Among several candidate semiconductor materials [6–9], the III–V semiconductors AlN and AlSb have attracted great interest, according to their various technological developments in many applications, such as high-speed electronics [10] and optoelectronic devices [11–13]. AlN of the zinc blende structure with the space group $F\bar{4}3m$ is stable only when it is very thin (1.5–2.0 nm), and it can be transformed

into the wurtzite structure [14]. Briki et al. [15] have studied the relativistic effect on the structural and transport properties of III–V compounds using full-potential augmented plane wave within LDA and GGA-PBE approximations.

Recently, Bastos et al. [16] have also investigated the elastic, structural, and electronic properties of AlN semiconductor using the projected augmented wave (PAW) method within the hybrid density functional theory. On the other hand, AlSb has an indirect band gap [17]. Zollner et al. [18] have investigated the optical measurements of AlSb compound using spectroscopic ellipsometry and modulation spectroscopy; in addition, Chow et al. [19] found that the AlN compound has a wide application in optoelectronic devices and high mobility in electronics. Moreover, Benchehima et al. [20] have studied the structural, electronic, and optical properties of AlSb using full-potential augmented plane wave within LDA and WC-GGA approximations. Furthermore, there is much interest in nitrogen-containing because of their technological significance in modern apparatus as the state-of-the-art and low-threshold laser devices, for the telecommunication applications [21–26]. The main objective of this paper is to predict the structural

✉ A. Bentayeb
kaderbentayeb@gmail.com

✉ S. Chibani
chibanisaid102@gmail.com

¹ Technology Laboratory of Communication, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000 Saïda, Algeria

² Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000 Saïda, Algeria

and optoelectronic properties of AlN, AlSb, and their novel ternary $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1) in the zinc blende phase, utilizing first-principles calculations based on the density functional theory (DFT) combined with the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson approach. It must be mentioned that there is no previous experimental or theoretical study for $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ternary alloys. The remainder of the paper is organized as follows: A brief description of method of calculation is presented in section two, the structural, electronic, and optical properties are presented in section three, and eventually, conclusions are given in section four.

2 Computational method

The physical properties of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) have been studied using full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) [27] method, as implemented in the WIEN2k code package [28] within density functional theory (DFT) [29]. The crystal structures of all compounds are constructed using eight atoms which correspond to $1 \times 1 \times 1$ supercell ($\text{Al}_4\text{N}_n\text{Sb}_{4-n}$), which is sufficient to substitute atoms to form $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys with different aforementioned compositions. For the structural properties, the exchange–correlation potential is calculated using the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA–PBEsol) [30]. To improve the electronic properties, the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB–mBJ) [31] method is applied. To get energy eigenvalues convergence, the value of $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ is selected to be 8. In the following calculations, Al ($3s^23p^1$), N ($2s^22p^3$), and Sb ($4d^{10}5s^25p^3$) states are treated as valence electrons. The spherical harmonics inside non-overlapping Muffin-tin (MT) spheres is extended to $l_{\text{MAX}} = 10$, and the Fourier-expanded charge density is truncated at $G_{\text{MAX}} = 12 \text{ (a.u.)}^{-1}$. The calculation is carried out by using 3000 k-points (for binary compounds) and 1500 k-points (for ternary alloys). In the first Brillouin zone, the total energy for the criterion of convergence is set to be 10^{-4} Ry . The radii of the muffin-tin spheres are chosen to be (1.65 a.u. for Al, 1.55 a.u. for N, and 2.14 for Sb). For the optical properties, the Kramers–Kronig transformations [32, 33] are also predicted.

3 Results and discussion

3.1 Structural properties and formation enthalpy

The structural properties of binary compounds AlSb and AlN and their related ternary alloys $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ with ($x=0, 0.25$,

$0.5, 0.75$ and 1) are calculated using the GGA–PBEsol approximation in the zinc blende structure, based on the Birch–Murnaghan equation of states [34].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (1)$$

where E_0 is the equilibrium energy, B_0 and B'_0 are the bulk modulus and its pressure derivative. The obtained equilibrium lattice constant, bulk modulus, and pressure derivatives are listed in Table 1. Our results are in good agreement with both theoretical and experimental data. The calculated lattice parameters (a) for binary compounds are ($a_0=6.1574$) for AlSb and ($a_0=4.3792$) for AlN, and these results are 0.31 and 0.80% larger than the experimental values [11, 35, 36], respectively, and compatible with the theoretical data [20, 37, 38] and [39–43]. Moreover, the bulk modulus value of AlSb is 53.5850 GPa, whereas it is 200.404 GPa for AlN, and these results are in good accordance with the experimental values [44–46].

The calculated lattice constant versus composition x of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys, compared to those obtained with Vegard's law [47], is shown in Fig. 1. It is clear that the lattice parameter decreases with the increasing nitride composition. An important deviation from the Vegard's law is observed, with an upward bowing parameter equal to $-1.07109 \text{ \AA}$, determined by fitting the computed values to the quadratic polynomial function:

$$a_{\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{PBEsol}}(x) = 6.15017 - 0.69307x^1 - 1.07109x^2 \quad (2)$$

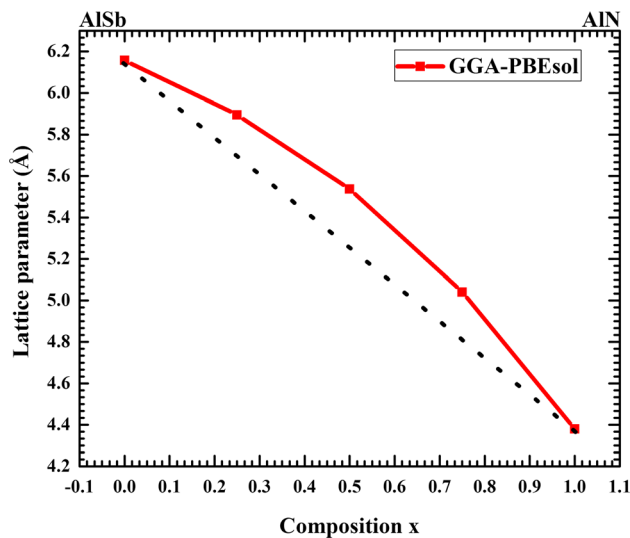
Furthermore, the bulk modulus as a function of composition for AlSb, AlN, and their ternary alloys is shown in Fig. 2. We notice that the bulk modulus increases with the increase in nitride composition x . We also remark a significant deviation from linear concentration dependence (LCD) relation, with downward bowing equal to 225.13 GPa; therefore, the AlN compound is more compressible than AlSb compound. The bulk modulus is calculated using the fitted quadratic polynomial function:

$$B_{\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{PBEsol}}(x) = 58.74612 - 89.66704x^1 + 225.1387x^2 \quad (3)$$

To prove the possible synthesizability of our novel ternary alloys, we calculate their respective formation enthalpies using the following relation:

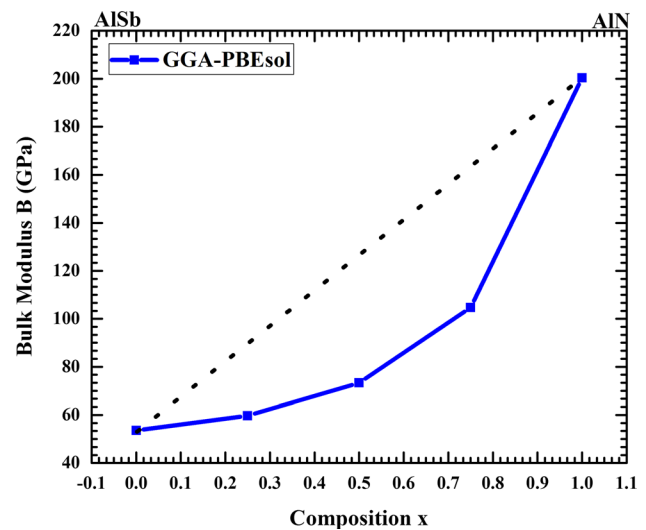
Table 1 Lattice constant ($\text{\AA}$), Bulk modulus (B) and first derivative of the bulk modulus (B') for $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1)

	Lattice constants ($\text{\AA}$)			Bulk modulus B (GPa)			B'		
	PBEsol	Exp	Other works	PBEsol	Expt	Other works	PBEsol	Exp	Other works
AlSb	6.157	6.135 [11] 6.058 [35]	6.110 [20] LDA 6.160 [20] WC 6.160 [37] WC 6.232 [37] PBE 6.166 [38] PBEsol 6.166 [38] WC	53.585	55.1 [44] 58 [45]	55.819 [20] LDA 53.579 [20] WC 54.900 [37] WC 49.700 [37] PBE 54.165 [38] PBEsol 54.411 [38] WC	4.467	4.55 [44]]	4.67 [20] LDA 4.557 [20] WC 4.154 [38] PBEsol 4.1091 [38] WC
$x=0.25$	5.895			59.691			4.320		
$x=0.50$	5.537			73.290			4.186		
$x=0.75$	5.041			104.710			3.939		
AlN	4.379	4.370 [36]	4.40 [39] LDF-GGA 4.372 [40] LDA 4.374 [41] AM05 4.394 [42] GGA 4.381 [43] WC 4.407 [43] PBE	200.404	202 [46]	198 [39] LDF-GGA 203.8 [40] LDA 204.7 [41] AM05 191 [42] GGA 202.820 [43] WC 194.285 [43] PBE	3.904	–	3.790 [40] LDA 4.041 [43] WC 3.951 [43] PBE

**Fig. 1** Calculated lattice constant a of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ as a function of N concentration (x)

$$\Delta H_f = E_{\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{total}} - [E_{\text{Al}}^{\text{Bulk}} + (1-x)E_{\text{Sb}}^{\text{Bulk}} + xE_{\text{N}}^{\text{Bulk}}] \quad (4)$$

where $E_{\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{total}}$, $E_{\text{Al}}^{\text{Bulk}}$, $E_{\text{Sb}}^{\text{Bulk}}$, and $E_{\text{N}}^{\text{Bulk}}$ are the calculated total energies of bulk $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$, Al, Sb, and N, respectively. Table 2 illustrates the calculated values of the formation enthalpies of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys. It is observed that ΔH_f is negative for each ternary alloy, and hence, all the aforesaid ternary alloys are thermodynamically stable in nature.

**Fig. 2** Calculated bulk modulus B as a function of N concentration (x)**Table 2** The calculated of the formation energy of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys using GGA–PBEsol

$\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys	Formation energy ΔE_f (eV) GGA–PBEsol
AlSb	–
$\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	–0.2138
$\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$	–0.3865
$\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$	–0.8718
AlN	–

3.2 Electronic properties

In order to study the electronic properties of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.75$ and 1) alloys, we have calculated the band gap energy using both the GGA–PBEsol approximation and the TB–mBJ method, along the high symmetry points, which is shown in Figs. 3 and 4. On the other hand, the obtained

band gap energies are listed in Table 3. Figure 3 indicates that for binary compounds AlSb and AlN, the valence band maximum (VBM) is situated at the Γ point, while the conduction band minimum (CBM) is located at the X point, which leads to an indirect band gap energy (Γ – X). The band gap energies improved by TB–mBJ approach of binary compounds AlSb and AlN are 1.446, and 4.477 eV, respectively,

Fig. 3 Electronic band structures of binary compounds. **a** AlSb, **b** AlN

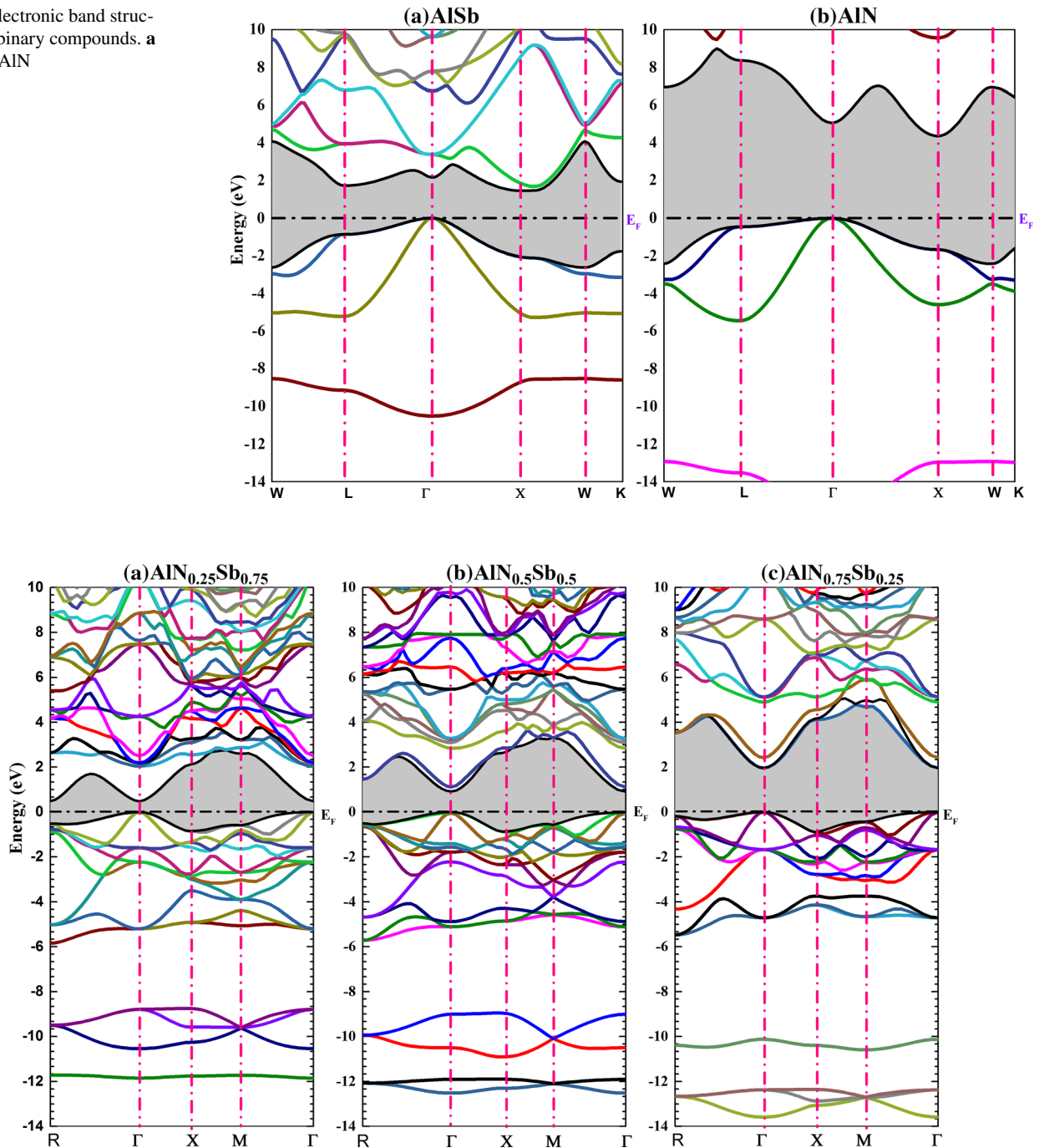


Fig. 4 Electronic band structures of ternary alloys $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) calculated using TB–mBJ approach. **a** $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, **b** $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, **c** $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$

Table 3 Energy band gap of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys ($x=0, 0.25, 0.75$ and 1)

$\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys	E_g (eV)		Wavelength (nm)	Exp	Other calculations	Type of band gap
	PBEsol	TBmBJ				
AlSb	1.152	1.446	857.428	1.6 [48–50]	1.710 [17] mBJ 1.768 [20] TB–mBJ 1.343 [37] WCGGA 1.810 [38] mBJ 1.258 [38] PBE	Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X)
$\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	0.099	0.472	2626.783			Direct (Γ – Γ)
$\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$	0.550	0.915	1355.018			Direct (Γ – Γ)
$\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$	1.402	1.962	631.927			Direct (Γ – Γ)
AlN	3.299	4.477	276.9358	5.43 [51]	3.250 [40] LDA 4.316 [41] HSE + PBE 5.164 [41] HSE + G_0W_0 3.210 [43] WC 3.300 [43] PBE 4.830 [43] mBJ	Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X) Indirect (Γ –X)

which are in excellent agreement with theoretical data [17, 20, 37, 38, 40, 41, 43], respectively, and experimental calculations reported in [48–51].

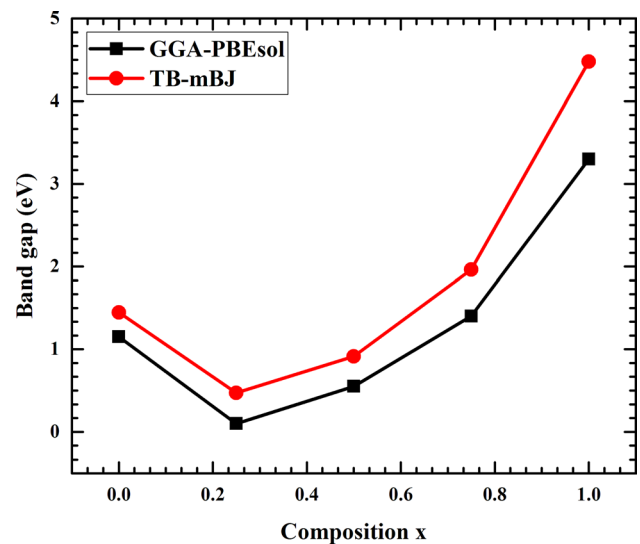
In ternary alloys, the band structures transform from indirect to direct band gap semiconductors (Γ – Γ) with a band gaps values of 0.472, 0.915 and 1.962 eV for $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$ and $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, respectively (shown Fig. 4). Based on these results, the $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys are pseudo-direct band gap semiconductors and therefore can be used in the optoelectronic devices. According to our results, the TB–mBJ approach provides better results compared to the GGA–PBEsol approximation.

The variation of the band gap energy versus composition x is shown in Fig. 5. It is found that the band gap energy increases nonlinearly with nitride composition, and consequently, we get a positive and wide bowing band gap of 7.20114 eV for GGA–PBEsol and 8.66514 eV for TB–mBJ fitted by the following equations:

$$E_{g\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{PBEsol}}(x) = 1.08114 - 4.96234x^1 + 7.20114x^2 \quad (5)$$

$$E_{g\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{TB-mBJ+PBEsol}}(x) = 1.42714 - 5.64434x^1 + 8.66514x^2 \quad (6)$$

The total and partial densities of states for binary and ternary alloys are calculated using TB–mBJ method within the energy interval from -12 to 12 eV. It is clear that the densities of states for binary compounds AlN and AlSb contain three regions as shown in Fig. 6a, b, respectively, such as the lower valance band (VB_{low}), the upper valance band (VB_{upper}), and the conduction band (CB). For AlSb compound, the (VB_{low}) region, situated between -12

**Fig. 5** Variation of band gap energies E_g of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ as a function of N concentration (x)

and -8 eV, mostly is dominated by the Sb- s orbital. The (VB_{upper}) occurs in the energy range -6 to the Fermi level (E_F), which separates into two sub-bands. The first one, placed between -5 to -3 eV, is mainly formed by hybridization between Al- s and Sb- p states, whereas the second sub-band, positioned from -3 to the (E_F), is dominated by Sb- p and Al- p orbitals. In the last region, the conduction band is originated by Al (s, p) and small contributions of Sb (s, p) states.

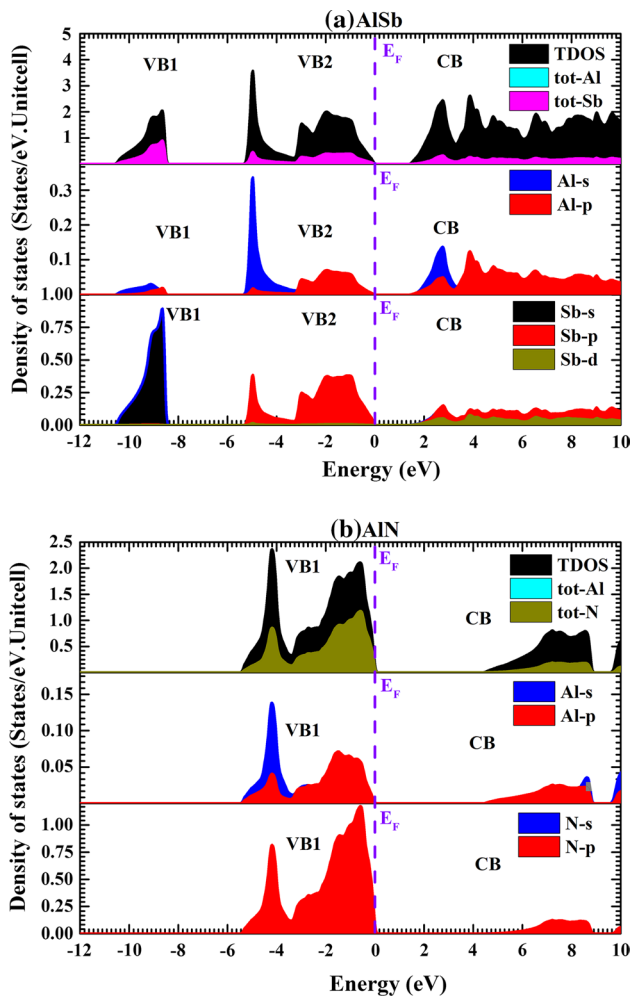


Fig. 6 Partial and total Density of states for **a** AlSb, **b** AlN using TB-mBJ+PBEsol

Moreover, for AlN compound, the obtained valence band shows a sharp peak, located around -4.2 eV, and is essentially dominated by the Al- s and N- p states. The next region, located from -3 eV to E_F , is derived from the contribution of Al- p and N- p orbitals, while the conduction band is composed by the contribution of Al (s , p) and N- p states.

On the other hand, the densities of states of ternary alloys, $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, and $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, are shown in Fig. 7a–c, respectively. The studied energy range is divided into three zones: the first zone (VB_{low}), situated between -12 to -8 eV, is dominated by Sb- s , while the second zone (VB_{upper}) is in the energy range from -6 to (E_F) and dominated by the contribution of Al- s , N- p , and Sb- p orbitals. In addition, the conduction band is essentially due to the Al- p , N- p , and Sb- p states.

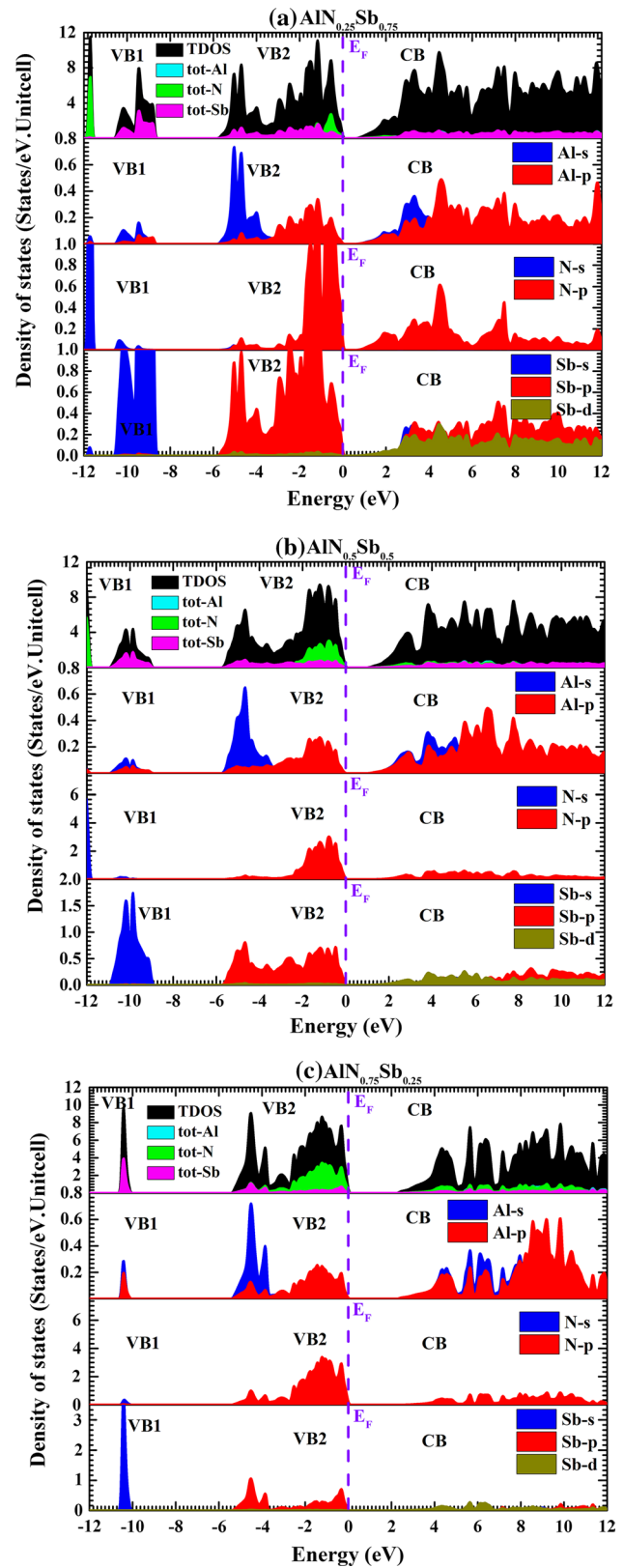


Fig. 7 Partial and total Density of states for ternary alloys. **a** $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, **b** $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, and **c** $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ using TB-mBJ+PBEsol

Fig. 8 Calculated **a** real, and **b** imaginary parts of dielectric Function of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

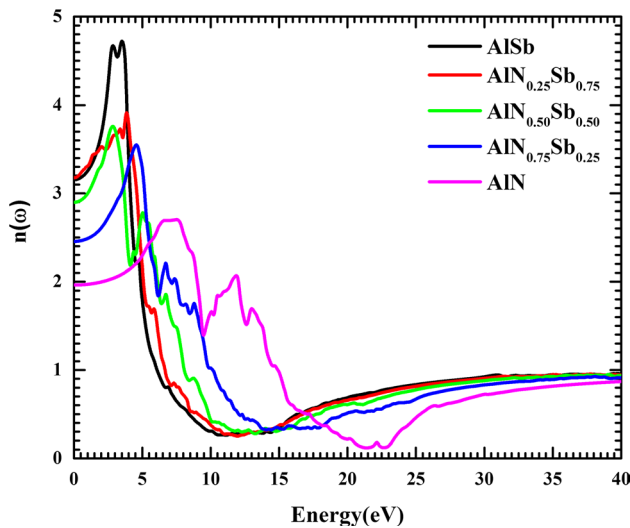
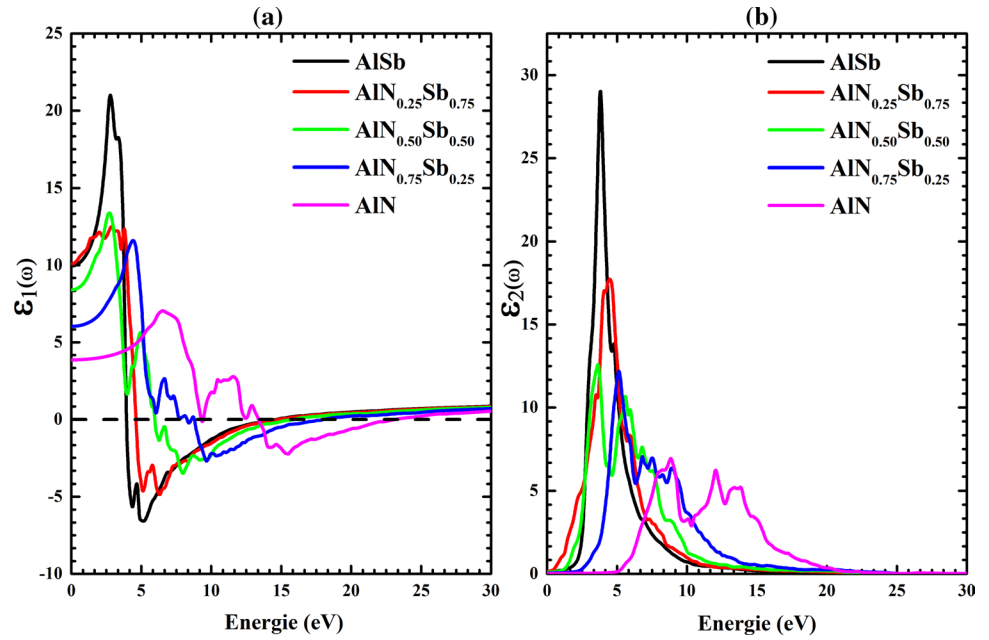


Fig. 9 Refractive index $n(\omega)$ of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

3.3 Optical properties

The optical properties of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.75$, and 1) alloys such as the real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary parts $\epsilon_2(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$, absorption $\alpha(\omega)$, optical reflectivity $R(\omega)$, and energy loss $L(\omega)$ are computed using TB-mBJ approach as shown in Figs. 8, 9, 10, 11, and 12 with the energy up to 30 eV. We can define the dielectric function as a complex function as follows:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (7)$$

where $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ are the real and the imaginary parts of the dielectric function, respectively. The imaginary part

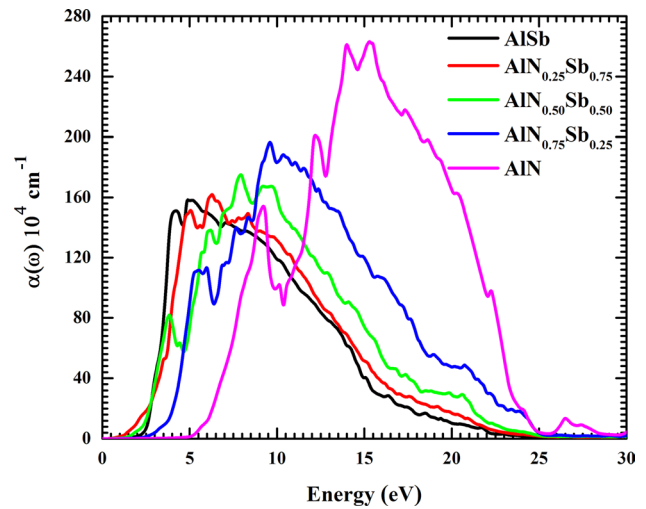


Fig. 10 Absorption coefficient of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

(absorptive) $\epsilon_2(\omega)$ is calculated from the momentum matrix elements [52] using the following equation:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{K,V,C} \left| \varphi_K^C |uxr| \varphi_K^V \right|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega), \quad (8)$$

where ω is the frequency of the light, e is the electric charge, V is the vector defining the polarization of the incident electric field, Ω is the unit cell volume, φ_K^C and φ_K^V are the wave functions of the conduction and valence bands, respectively. Using the Kramers–Kronig [53, 54], the real part of the dielectric is defined by the following equation:

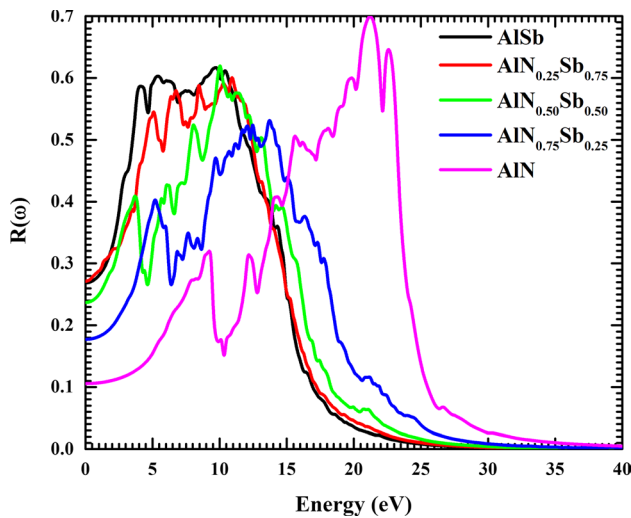


Fig. 11 Reflectivity coefficient of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

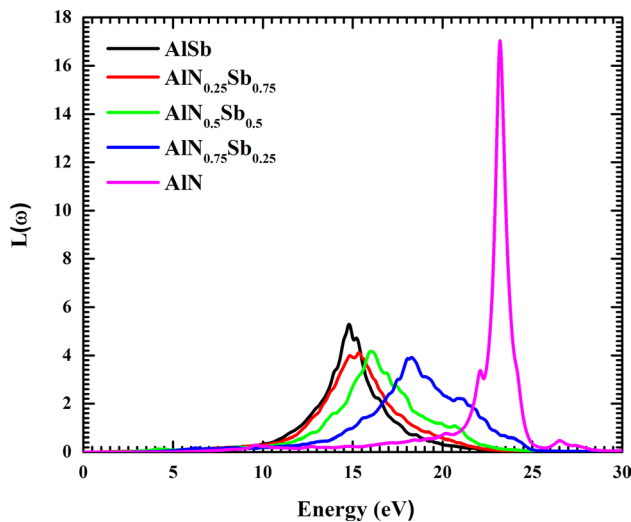


Fig. 12 Energy-loss function of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

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

The variation of the real parts of the dielectric function of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1) as a function of energy is shown in Fig. 8a, and the real part $\varepsilon_1(\omega)$ has a positive value and reaches maximum values at 2.79, 2.87, 2.73, 4.42, and 6.544 eV for $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1 , respectively, and the highest peak value for AlSb compound appeared in the energy range from 0 to 5 eV. Then, the curve decreases and becomes negative, which indicates that the material exhibits metallic character. The calculated values

of static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ are 9.94733, 10.0912, 8.39867, 6.02557, and 3.85407 for AlSb, $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, and AlN, respectively. It is clear that the calculated values of $\varepsilon_1(0)$ decrease with increase in the nitride composition x . Moreover, the smaller energy gap has a larger $\varepsilon_1(0)$ verifying the relationship between the band gap E_g and the $\varepsilon_1(0)$ determined by the Penn model [55].

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right) \quad (10)$$

Figure 8b shows the imaginary part of the dielectric function of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ as a function of photon energy range up to 30 eV using TB-mBJ. The imaginary part is a principal parameter; it displays the interband transitions from the valence bands to the conduction bands. It is observed that the absorption begins at 0.1122, 0.1393, 0.09, 0.042, and 0.0146 for AlSb, $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, and AlN, respectively; furthermore, the absorption reaches maximum values of 21.00 at 2.79 eV for AlSb, 12.48 at 2.87 eV for $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, 13.37 at 2.73 eV for $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, 11.59 at 4.42 eV for $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ and, 7.03 at 6.544 eV for AlN, due to the interband transitions between the occupied states in the valence band to the unoccupied states of the conduction band. The calculated refractive index $n(\omega)$ of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1) alloys using TB-mBJ approach is shown in Fig. 9. The refractive index $n(\omega)$ achieved a maximum value at 4.72, 3.85, 2.84, 4.55, and 7.49 eV for AlSb, $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, and AlN, respectively. We notice that our calculations confirm the relationship between the real parts and the static refractive index:

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (11)$$

The absorption spectrum of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1) within TB-mBJ approach is shown in Fig. 10. It can be seen that the absorption is equal to zero for the energy below the band gap for binary and ternary alloys; thereafter, the absorption increases with increase in energy and reaches the maximum values at 4.88, 6.29, 7.93, 9.59, and 15.27 eV for AlSb, $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, and AlN, respectively. It is remarkable that the absorption rises with nitride composition and reaches its maximum in the ultraviolet region; therefore, we can use AlNSb alloys as absorption components of the ultraviolet region.

The reflectivity is a significant amount in optical investigations; it is defined by the energy ratio between the incident and reflected photons. The computed reflectivity $R(\omega)$ of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys using TB-mBJ is shown in Fig. 11. The reflectivity spectrum starts at 0.268, 0.271, 0.237, 0.177315, and 0.105 for AlSb, $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, and AlN, respectively, and after that, the reflectivity attains a maximum value in the energy range of 9–20 eV, which leads

to the ultraviolet range of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys. That means that the $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys have a low reflectivity in the infrared and visible range, while they have a high $R(\omega)$ in the UV range. Therefore, $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys can be utilized as a shield from the large-frequency radiation in ultraviolet region.

In solids, the energy loss of a fast electron is characterized by the electron energy-loss function, which is a precious tool for computing plasmon energies [55]. Figure 12 shows the energy-loss function $L(\omega)$ as a function of energy for $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys. From the figure, we observe the absence of scattering for the photon energies smaller than the band gap energy; thus, there is not any electron energy loss, which is raised with the raising of incident photon energy. The maximum critical values of energy-loss function $L(\omega)$ are positioned at 14.78, 15.33, 16.01, 18.27, and 23.19 eV for AlSb , $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, and AlN , respectively. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$, the static refractive index $n(0)$, and the static reflectivity $R(0)$ of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys as a function of nitride composition are shown in Fig. 13a–c correspondingly. Three bowing band gap values are computed using a fitting second order equation:

$$\epsilon_1(0) = 10.155 - 0.43079x - 6.0700x^2 \quad (12)$$

$$n(0) = 3.1796 + 0.1223x - 1.3637x^2 \quad (13)$$

$$R(0) = 0.27141 + 0.03062x - 0.1989x^2 \quad (14)$$

4 Conclusion

In this study, we have investigated the prediction of structural, electronic, and linear optical properties of zinc blende $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys employing the FP-LAPW method with TB-mBJ-PBEsol approaches. Our results are as follows:

Our study is considered as first prediction.

Our $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ compounds are thermodynamically stable according to the negative values of their formation energy.

The calculated band gap values, lattice parameters, bulk modulus, and its pressure derivatives are in good agreement with both theoretical and experimental data for binary compounds.

The lattice parameter decreases with the increase in nitride composition with an upward bowing parameter.

The bulk modulus increases with nitride composition.

The binary compounds AlSb and AlN have an indirect band gap (Γ -X), while the ternary $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys have direct band gap; the transformation from the indirect band gap to the direct band gap helps consider our compounds suitable for optoelectronic application.

The investigation of the linear optical properties, such as the real and imaginary parts, refractive index, absorption, optical reflectivity, and energy loss, shows that the

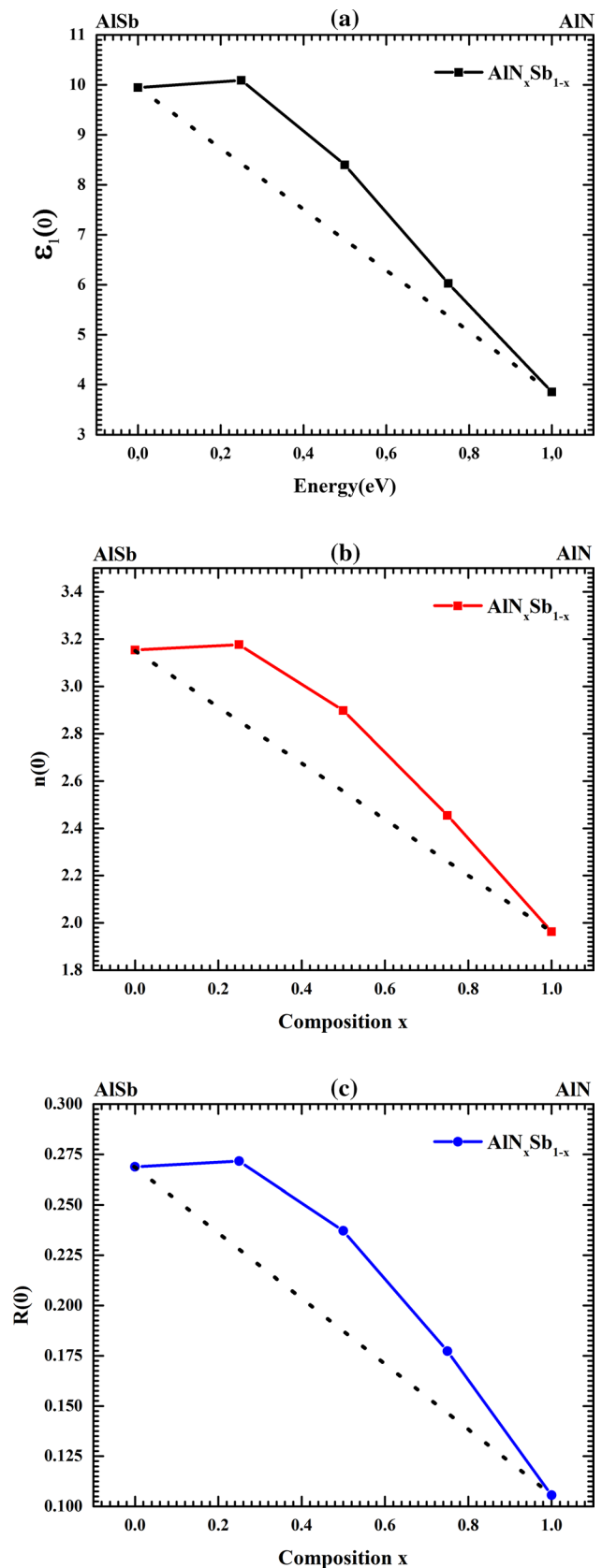


Fig. 13 The variation of the static values of **a** the static real part of dielectric function $\epsilon_1(0)$, **b** the refractive index $n(0)$, and **c** the static reflectivity $R(0)$ of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ as a function of nitride composition

$\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys can be utilized as a candidate for optoelectronic devices.

References

- Rogalski, A.: *Infrared Detectors*. CRC Press, Boca Raton (2010)
- Schubert, E.F.: *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press, Cambridge (2006)
- Nakamura, S.: Nobel lecture: background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes. *Rev. Mod. Phys.* **87**, 1139 (2015)
- Sun, Y., Zhou, K., Sun, Q., Liu, J., Feng, M., Li, Z., Zhou, Y., Zhang, L., Li, D., Zhang, S.: Room-temperature continuous-wave electrically injected InGaN-based laser directly grown on Si. *Nat. Photon.* **10**, 595 (2016)
- Nelson, J.: *The Physics of Solar Cells*. World Scientific Publishing Company, Singapore (2003)
- Peter, Y., Cardona, M.: *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, Berlin (2010)
- Enderlein, R., Horing, N.J.: *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*. World Scientific, Singapore (1997)
- Madelung, O.: III 2–VI 3 Compounds. *Semiconductors: Data Handbook*, pp. 275–288. Springer, Berlin (2004)
- Bushby, R.J., Kelly, S.M., O'Neill, M.: *Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties and Applications*, vol. 169. Springer, Berlin (2012)
- Ohnuma, T., Nagano, M., Nemoto, K.: Indirect-to-direct transition of (AlAs) n /(AlP) n strained short-period superlattices. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L972 (2000)
- Vurgaftman, I., Meyer, J.A., Ram-Mohan, L.A.: Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.* **89**, 5815–5875 (2001)
- Adachi, S.: *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties*. World Scientific, Singapore (1994)
- Sharma, G., Joshi, K., Mishra, M., Kothari, R., Sharma, Y., Vyas, V., Sharma, B.: Electronic structure of AlAs: a Compton profile study. *J. Alloy. Compd.* **485**, 682–686 (2009)
- Hultman, L., Benhenda, S., Radnoci, G., Sundgren, J.-E., Greene, J., Petrov, I.: Interfacial reactions in single-crystal-TiN (100)/Al/polycrystalline-TiN multilayer thin films. *Thin Solid Films* **215**, 152–161 (1992)
- Briki, M., Abdelouhab, M., Zaoui, A., Ferhat, M.: Relativistic effects on the structural and transport properties of III–V compounds: a first-principles study. *Superlattices Microstruct.* **45**, 80–90 (2009)
- Bastos, C.M., Sabino, F.P., Sipahi, G.M., Da Silva, J.L.: A comprehensive study of g -factors, elastic, structural and electronic properties of III–V semiconductors using hybrid-density functional theory. *J. Appl. Phys.* **123**, 065702 (2018)
- Rehman, G., Shafiq, M., Ahmad, R., Jalali-Asadabadi, S., Maqbool, M., Khan, I., Rahnamaye-Aliabad, H., Ahmad, I.: Electronic band structures of the highly desirable III–V semiconductors: TB-mBJ DFT studies. *J. Electron. Mater.* **45**, 3314–3323 (2016)
- Zollner, S., Lin, C., Schönherr, E., Böhringer, A., Cardona, M.: The dielectric function of AlSb from 1.4 to 5.8 eV determined by spectroscopic ellipsometry. *J. Appl. Phys.* **66**, 383–387 (1989)
- Alibert, C., Joullie, A., Joullie, A., Ance, C.: Modulation-spectroscopy study of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ band structure. *Phys. Rev. B* **27**, 4946 (1983)
- Benchehima, M., Abid, H., Chaouche, A.C., Resfa, A.: Structural and optoelectronic properties of $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}$ ternary alloys: first principles calculations. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **77**, 30101 (2017)
- Tansu, N., Yeh, J.-Y., Mawst, L.J.: High-performance 1200-nm InGaAs and 1300-nm InGaAsN quantum-well lasers by metalorganic chemical vapor deposition. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **9**, 1220–1227 (2003)
- Bank, S.R., Goddard, L.L., Wistey, M.A., Yuen, H.B., Harris, J.S.: On the temperature sensitivity of 1.5- μm GaInNAsSb lasers. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **11**, 1089–1098 (2005)
- Chamings, J., Ahmed, S., Sweeney, S., Odnoblyudov, V., Tu, C.: Physical properties and efficiency of GaNP light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 021101 (2008)
- Tan, C.-K., Zhang, J., Li, X.-H., Liu, G., Tayo, B.O., Tansu, N.: First-principle electronic properties of dilute-As GaNAs alloy for visible light emitters. *J. Disp. Technol.* **9**, 272–279 (2013)
- Borovac, D., Tan, C.-K., Tansu, N.: Investigations of the optical properties of GaNAs alloys by first-principle. *Sci. Rep.* **7**, 17285 (2017)
- Tan, C.-K., Borovac, D., Sun, W., Tansu, N.: Dilute-As AlNAs alloy for deep-ultraviolet emitter. *Sci. Rep.* **6**, 22215 (2016)
- Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D.: An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* **114**, 15–20 (2000)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz, J.: *wien2k. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*, 2nd edn. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- Kohn, W., Sham, L.J.: Generalized Kohn–Sham iteration on Banach spaces. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- Perdew, J., Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: A new all-round density functional based on spin states and S_N2 barriers. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)
- Tran, F., Blaha, P.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009)
- Jana, D., Sun, C.-L., Chen, L.-C., Chen, K.-H.: Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Prog. Mater. Sci.* **58**, 565–635 (2013)
- Yang, M., Chang, B., Hao, G., Guo, J., Wang, H., Wang, M.: Comparison of optical properties between Wurtzite and zinc-blende $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$. *Optik Int. J. Light Electron Opt.* **125**, 424–427 (2014)
- Murnaghan, F.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244–247 (1944)
- Adachi, S.: Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb: Key properties for a variety of the 2–4- μm optoelectronic device applications. *J. Appl. Phys.* **61**, 4869–4876 (1987)
- Edgar, J.H.: *Properties of Group III Nitrides*. Institution of Electrical Engineers, London (1994)
- Hassan, F.E.H., Postnikov, A., Pagès, O.: Structural, electronic, optical and thermal properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ quaternary alloys: first-principles study. *J. Alloy. Compd.* **504**, 559–565 (2010)
- Salehi, H., Badehian, H.A., Farbod, M.: First principle study of the physical properties of semiconducting binary antimonide compounds under hydrostatic pressures. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **26**, 477–490 (2014)
- Ramos, L., Teles, L., Scolfaro, L., Castineira, J., Rosa, A., Leite, J.: Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon

- and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds. *Phys. Rev. B* **63**, 165210 (2001)
40. Mbarki, M., Alaya, R., Rebey, A.: Ab initio investigation of structural and electronic properties of zinc blende $\text{AlN}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys. *Solid State Commun.* **155**, 12–15 (2013)
 41. de Carvalho, L.C., Schleife, A., Bechstedt, F.: Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN, GaN, and InN polytypes. *Phys. Rev. B* **84**, 195105 (2011)
 42. Stampfl, C., Van de Walle, C.G.: Density-functional calculations for III–V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999)
 43. Moussa, R., Abdiche, A., Khenata, R., Wang, X., Varshney, D., Sun, X.W., Omran, S.B., Bouhemadou, A., Rai, D.: Structural, electronic, optical, thermodynamic and elastic properties of the zinc-blende $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ternary alloys: a first principles calculations. *J. Phys. Chem. Solids* **119**, 36–49 (2018)
 44. Wang, S., Ye, H.: A plane-wave pseudopotential study on III–V zinc-blende and wurtzite semiconductors under pressure. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 9579 (2002)
 45. Levinshtein, M., Rumyantsev, S., Shur, M.: Ternary and quaternary III–V compounds. *Handb. Ser. Semicond. Parameters* **2**, 205 (1999)
 46. Sherwin, M., Drummond, T.: Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN, and InN on β -SiC. *J. Appl. Phys.* **69**, 8423–8425 (1991)
 47. Vegard, L.: The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms. *Z. Phys* **5**, 17–26 (1921)
 48. Burdian, I.I.: Some supplementary data on the solid solutions in the AlSb–GaSb system. *Sov. Phys. Solid State* **1**, 1246–1252 (1959)
 49. Lide, D.: Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton (2004)
 50. Zheng, H., Li-Li, W., Bing, L., Xia, H., Jian-Xiong, H., Liang-Huan, F., Wei, L., Jing-Quan, Z., Yap-Ping, C.: The electrical, optical properties of AlSb polycrystalline thin films deposited by magnetron co-sputtering without annealing. *Chin. Phys. B* **19**, 127204 (2010)
 51. Adachi, S.: Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. Wiley, England (2005)
 52. Delin, A., Ravindran, P., Eriksson, O., Wills, J.: Full-potential optical calculations of lead chalcogenides. *Int. J. Quantum Chem.* **69**, 349–358 (1998)
 53. Bougherara, K., Litimein, F., Khenata, R., Uçgun, E., Ocak, H., Uğur, Ş., Uğur, G., Reshak, A.H., Soyalt, F., Omran, S.B.: Structural, elastic, electronic and optical properties of Cu_3TMSe_4 (TM = V, Nb and Ta) sulvanite compounds via first-principles calculations. *Sci. Adv. Mater.* **5**, 97–106 (2013)
 54. Saha, S., Sinha, T., Mookerjee, A.: Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 . *Phys. Rev. B* **62**, 8828 (2000)
 55. Penn, D.R.: Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.* **128**, 2093 (1962)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Résumé

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) nous avons étudiés les propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques et optiques) des semiconducteurs de la famille II-VI (BaSe, BaTe, MgO et MgSe) ainsi que leurs alliages ternaires $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$, en fonction de la variation de la concentration molaire x de Tellure (Te) et de Sélénium (Se). L'approximation de la densité locale LDA, l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et l'approximation du gradient généralisée améliorée GGA-PBEsol de Perdew et al ont été utilisés pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Pour les propriétés électroniques et optiques, nous avons fait appel à l'approche TB-mBJ de Peter Blaha et Tran. Les résultats obtenus telles que le paramètre de maille, module de compressibilité et le gap énergétique des composés binaires sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent être de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux.

Abstract

Using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT), we have studied the physical properties (structural, elastic, electronic and optic) of the II-VI family of semiconductors (BaSe, BaTe, MgO and MgSe) as well as their ternary alloys $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{MgO}_{1-x}\text{Se}_x$, as a function of the variation of the molar concentration x of Tellurium (Te) and of Selenium (Se). For structural properties, we calculate the exchange–correlation energy by using the local density approximation LDA, the generalized gradient approximation GGA-PBE, and the GGA-PBEsol of Perdew et al. For the electronic and optical properties, we used the TB-mBJ approach of Peter Blaha and Tran. The results obtained such as the lattice parameter, bulk modulus and band gap energy of the binary compounds are in good agreement with the experimental and theoretical results available. For ternary alloys, our results are predictive and may be good references for future experimental work.