

N°d'ordre :

Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar
Faculté de Technologie



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Spécialité : Technologie de la communication

Filière : Télécommunication

Par :

M^r. Bentayeb Abdelkader

Thème :

Etude ab-initio des propriétés des nitrures d'alliages III-V

Thèse soutenue le 22/02/2022 devant le jury composé de :

01	Djellouli Bouazza	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Président
02	Driss Khodja Fatima Zohra	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	Arbouche Omar	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	Soudini Belabbes	Prof.	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès	Examineur
05	Abid Hamza	Prof.	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès	Examineur
06	Nouri Keltouma	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Examinatrice

Remerciements



Avant tout, je remercie le bon Dieu, le tout puissant de m'avoir accordé la santé et la volonté d'entamer et de terminer cette thèse.

Ce travail a été effectué sous la direction de Madame Driss Khodja Fatima Zohra, Professeur à l'Université de Saïda. Je tiens à la remercier pour la confiance qu'elle m'a témoignée, pour la disponibilité dont elle a fait preuve tout le long de ce travail, pour la qualité de son encadrement exceptionnel et ses conseils judicieux me furent d'une très grande utilité.

Mes plus vifs remerciements vont également à mon co-directeur de thèse, Monsieur Arbouche Omar, Professeur à l'Université de de Saïda, dont les conseils et la disponibilité m'ont été fort utiles.

Je remercie particulièrement Monsieur Mohammed Driss Khodja, Professeur à l'Université Taher Moulay de Saïda pour son accueil au sein du 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.

Mes remerciements s'adressent également aux enseignants membres du Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques de l'Université Taher Moulay de Saïda, en particulier Madame Fatiha Saadaoui, madame Fraiha Khalfaoui, Monsieur Mohamed EL Keurti et Monsieur Kadda Amara, pour leurs conseils et leurs soutiens durant mon séjour dans leurs laboratoire.

Je suis reconnaissant à Monsieur B. Djellouli, Professeur à l'Université de Saïda, pour l'attention qu'il a portée à ce travail et le remercie d'avoir accepté de présider le Jury.

Je tiens à manifester ma gratitude à Messieurs B. Soudini et H. Abid, Professeurs à l'Université de Sidi-Bel-Abbès, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et leur remercie d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Je tiens à manifester ma gratitude à Madame Nouri Keltouma, Professeur à l'Université Taher Moulay de Saïda, pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à ce travail et la remercie d'avoir accepté de faire partie du Jury.

J'ai bénéficié pour la réalisation d'une partie de ce travail de l'aide de Madame F. Saadaoui, Maître de conférences à l'Université de Saïda. Qu'elle en soit ici remerciée.

Enfin, j'exprime ma profonde sympathie à tous mes collègues et amis des Départements d'Electronique et de Physique de l'Université de Saïda et leur souhaite beaucoup de réussite.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :
Aux plus chères personnes dans ma vie :
Ma mère et mon père
A mes frères et sœurs
A toute ma famille
A tous qui m'ont aidé de près ou de loin*

Abdelkader BENTAYEB

Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse principalement à l'étude prédictive des propriétés des ternaires $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ et $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ dans la phase zinc-blinde. Nous avons effectué une étude détaillée des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques des semi-conducteurs $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés structurales et élastiques ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof, pour estimer l'énergie d'échange et de corrélation, pour obtenir des valeurs de la constante du réseau en bon accord avec les données expérimentales. Les paramètres élastiques calculés indiquent que les matériaux $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont mécaniquement stables. Les propriétés électroniques, calculées en utilisant le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ), montrent que les composés binaires AlN et AlSb ont un gap énergétique indirect. Tandis que les composés ternaires ont un gap énergétique direct. Les propriétés optiques calculées ont été analysées sur la base des structures de bandes électroniques. Compte tenu de la largeur de leur bande interdite, les matériaux $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont des candidats pour les applications optoélectroniques dans le domaine spectral UV-visible. Les effets de la température et de la pression sur la dilatation thermique, les capacités thermiques, la température de Debye et l'entropie sont discutés en utilisant le programme GIBBS basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. L'étude des propriétés thermoélectriques montre que les matériaux $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ont un facteur de mérite, un facteur de puissance et un coefficient de Seebeck élevés. Les valeurs élevées de la conductivité électrique et les faibles valeurs de la conductivité thermique indiquent que les matériaux $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont des candidats potentiels pour les applications thermoélectriques.

Mots clés : Semi-conducteurs; optoélectronique; thermoélectricité; GGA-PBEsol; DFT ; FP LAPW; TB mBJ.

Abstract

This thesis work focuses on the predictive study of the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of the binary compounds AlSb, AlN and their new $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ternary alloys in zinc-blend phase. The full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method was employed within density functional theory (DFT). Lattice parameter, bulk modulus, elastic constants, brittleness, ductility, the mechanical and thermodynamical stability of these materials were studied using the generalized gradient approximation GGA-PBE of Perdew et al. In addition, the modified Becke-Johnson potential was utilized to calculate the optoelectronic properties. Our calculation shows that the energy band gap of the binary compounds AlN and AlSb is indirect while their ternary $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloy has a direct band gap for $x=0.25$, $x=0.50$, and $x=0.75$, the effect of composition on lattice

constant, bulk modulus, band gap and refractive index was investigated. Deviations of the lattice constants from Vegard's law and the bulk modulus from linear concentration dependence were observed for the three alloys.

the optical properties of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys have been investigated; the dielectric function, refraction index, reflectivity, conductivity function, and energy-loss spectra were obtained and analyzed on the basis of electronic band structures and density of states.

thermoelectric transport properties such as, Seebeck coefficient, electrical conductivity, electronic thermal conductivity and power factor were discussed in detail, $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys have a large figure of merit, an important value of power factor, high Seebeck coefficient, which indicate that our materials are potential candidates for thermoelectric applications.

Finally, the effect of temperature and pressure on the thermal expansion, heat capacities, Debye temperature and entropy are discussed through the quasi-harmonic Debye approximation theory and GIBBS software, our results are compared with available experimental and theoretical data.

Keywords: Semiconductors; optoelectronics; thermoelectric; GGA-PBEsol; FP-LAPW; TB-mBJ.



TABLE DES MATIÈRES



Table des matières

Résumé	i
Table des matières	ii
Liste des tableaux	v
Liste des figures	vi
Liste des abréviations	viii
Liste des symboles	viii
Introduction générale	01

Chapitre I :Méthodes de calcul

I.1	Introduction	05
I.1.1	Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	05
I.1.2	L'approximation de Born-Oppenheimer	07
I.1.3	L'approximation de Hartree-Fock	07
I.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	08
I.2.1	Théorème de Hohenberg et Kohn	08
I.2.2	Les équations de Kohn et Sham	09
I.2.3	La fonctionnelle d'échange-corrélation	10
I.3	Approximations utilisées en DFT	11
I.3.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	11
I.3.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	12
I.3.3	L'approximation GGA-PBE	13
I.3.4	L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof(GGA-PBEsol)	14
I.3.5	L'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (WC-GGA)	15
I.3.6	L'approximation de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ).	15
I.4	La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	16
I.4.1	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	16
I.4.2	La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)	19
I.5	Le code WIEN2K	22
I.6	Théorie semi-classique de transport	24

I.6.1	Introduction	24
I.6.2	Equation de transport de Boltzmann	24
I.6.3	Approximation de temps de relaxation	26
I.6.4	Généralités sur la thermoélectricité	27
I.6.5	Calcul des propriétés thermoélectriques	33
I.7	Théorie des propriétés optiques	35
I.7.1	Interaction rayonnement matière	35
I.7.2	La réflexion des ondes planes	35
I.7.3	Propriétés diélectriques	36
I.7.4	Calcul des propriétés optiques linéaires	38
I.8	Théorie des propriétés élastiques	39
I.8.1	Calcul de la température de Debye	39
I.8.2	Calcul des propriétés élastiques	39
I.9	Conclusion	41
	Références bibliographiques	42

Chapitre II : Intérêt et présentation des matériaux

II.1	Introduction	48
II.2	Présentation de la famille des III-V	48
II.3	Intérêt	49
II.4	Structure cristalline	51
II.5	Propriétés optiques des semi-conducteurs	53
II.6	Présentation des matériaux binaires AlSb et AlN	54
II.7	Présentation des alliages ternaires AlNSb	57
II.8	Les applications des alliages à base de nitrure dans l'optoélectronique	58
II.9	Les applications des semi-conducteurs dans la thermoélectricité	60
II.10	Conclusion	62
	Références bibliographiques	63

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Introduction	65
III.2	Détails de calcul	65
III.3	Propriétés structurales	67
III.4	Stabilité thermodynamique	73
III.5	Stabilité mécanique	74
III.5.1	Constantes élastiques	74
III.5.2	Calcul de la température de Debye	79
III.6	Propriétés électroniques	79
III.6.1	Structure de bande	79
III.6.2	La densité d'état (DOS)	83
III.7	Propriétés optiques	85
III.8	Propriétés thermoélectriques	94
III.9	Propriétés thermodynamiques ($\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ pris comme prototype)	105
III.10	Simulation du module TEC (thermoélectrique cooling-peltier)	109
III.10.1	Analyses par la méthode des éléments finis	111
III.10.2	Modélisation de la géométrie	112
III.10.3	Maillage par la méthode des éléments finis	113
III.10.4	Conditions aux limites	114
III.10.5	Simulation de l'effet de la variation de la température en fonction du courant	115
III.10.6	Représentation de la distribution de la température après simulation	115
III.10.7	Etude de l'effet du courant électrique en fonction de la différence de température	116
III.10.8	Etude du test de coefficient de performance du dispositif thermoélectrique TEC	117
III.11	Conclusion	119
	Références bibliographiques	120
	Conclusion générale	124
	Travaux réalisés durant la formation doctorale	



LISTE DES TABLEAUX



Liste des tableaux

II.1	Extrait de la classification périodique des éléments	47
II.2	Caractéristiques des structures cristallines	52
III.1	Paramètres de calcul.	65
III.2	Rayons muffin-tin utilisés pour le calcul des paramètres à l'équilibre des composés binaires AlSb et AlN	65
III.3	paramètre du réseau a , module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' des composés binaires AlSb et AlN et leurs alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$	70
III.4	Energie de formation de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ à différentes compositions	80
III.5	Energie de cohésion de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ à différentes compositions	80
III.6	Constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), compressibilité (β , en GPa^{-1}), facteur d'anisotropie élastique (A), module de cisaillement en pente (G en GPa), le Rapport (B / G) et le coefficient de Poisson (σ) à $P=0$ et $T=0$ de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$	74
III.7	Les vitesses de propagation de l'onde acoustique longitudinale v_l et transversale v_t , la vitesse moyenne du son v_m (v_l, v_t, v_m en 10^3 m/s) et la température de Debye (θ_D) en K pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.	86
III.8	La largeur de la bande interdite des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et l'approche TB-mBJ.	89
III.9	Valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et $R(0)$ des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$	95
III.10	Les chaleurs atomiques de $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique (α , 10^{-5} K^{-1}) ; constante de la capacités calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; la température de Debye (θ_D en K) ; l'entropie (S J/molK).	117



LISTE DES FIGURES



Liste des figures

I-1	(a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel	11
I-2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	17
I-3	L'organigramme du programme WIEN2K	23
I-4	Phénomène de transport de Boltzmann	24
I-5	Schéma de l'expérience de Volta. A - arc en métal (fer), B - verres remplis d'eau, C et D - parties de grenouilles plongées dans les verres d'eau	27
I-6	Expérience originale de Thomas Johann Seebeck	27
I-7	Schéma se Principe de l'effet Seebeck	29
I-8	Schéma se Principe de l'effet Peltier	29
I-9	Effet Joule	30
I-10	Schéma du fichier d'entrée case.intrans	35
I-11	Schéma des étapes de calcul de la constante diélectrique complexe.	38
II-1	Energie de bande interdite (à 300 K) en fonction du paramètre de maille pour les principaux semi-conducteurs	50
II-2	Structure zinc blende du (a) AlN et (b) AlSb	52
II-3	Structure wurtzite du AlN	52
II-4	L'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs	53
II-5	L'émission spontanée.	54
II-6	L'émission stimulée.	54
II-7	Variation du gap de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition x	57
II-8	Variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition x	58
II-9	Figure de mérite pour des matériaux de type P	60
II-10	Facteur de mérite pour des matériaux de type N	61
II-11	Représentation schématique du coefficient de Seebeck de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique et de facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante	62
III-1	Structure cristalline du composé $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$.	66

III-2	Variations de l'énergie en fonction de $R_{MT}K_{max}$ et du nombre de points k générés pour AlSb et AlN.	68
III-3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés AlN_xSb_{1-x} ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	70
III-4	Variation du (a) paramètre du réseau a (b) module de compressibilité B en fonction de la concentration x.	72
III-5	Variations de l'énergie de formation de l'alliage AlN_xSb_{1-x} en fonction de la teneur en N.	74
III-6	Variation des constantes élastiques de l'alliage AlN_xSb_{1-x} pour $0 < x < 1$.	77
III-7	Variation des constantes élastiques (B, G, E) de l'alliage AlN_xSb_{1-x} pour $0 < x < 1$.	78
III-8	Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages l'alliage AlN_xSb_{1-x} pour $0 < x < 1$.	78
III-9	Structure de bande des alliages ternaires AlN_xSb_{1-x} ($x= 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.	81
III-10	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).	83
III-11	Densité d'états totale et partielle des alliages AlN_xSb_{1-x} ($x= 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.	84
III-12	La partie réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique des alliages AlN_xSb_{1-x} ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	86
III-13	Variation de la valeur statique de la fonction diélectrique en fonction de la concentration x pour les alliages AlN_xSb_{1-x}	87
III-14	L'indice de réfraction des alliages AlN_xSb_{1-x} ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	89
III-15	Variation de l'indice de réfraction statique en fonction de la concentration x pour les alliages AlN_xSb_{1-x} .	89
III-16	Réflectivité $R(\omega)$ des alliages AlN_xSb_{1-x} . ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	90
III-17	Variation de la réflectivité statique en fonction de la concentration x pour les alliages AlN_xSb_{1-x} .	90
III-18	Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des alliages AlN_xSb_{1-x} .	91
III-19	La fonction perte d'énergie $L(\omega)$ des alliages AlN_xSb_{1-x}	92
III-20	La détermination du gap optique des alliages AlN_xSb_{1-x} . en utilisant TB-mBJ par Tauc	92
III-21	Variation du coefficient Seebeck S ($\mu V/k$) en fonction du potentiel chimique	96

III-22	Variation de la conductivité électrique σ en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.	98
III-23	Variation de la conductivité électrique σ en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.	100
III-24	Variation de facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$	102
III-25	Variation de facteur de puissance PF en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$	104
III-26	Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	105
III-27	Variation de la capacité calorifique à volume constant C_p en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	106
III-28	Variation de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	106
III-29	Variation de la température de Debye (θ_D) avec la température à différentes pressions pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	107
III-30	Variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$.	108
III-31	(a) réfrigérateur portable, (b) siège automobile. (c) circuit imprimé (d) diode laser.	110
III-32	Organigramme de la méthode de simulation du module thermoélectrique TEC	111
III-33	Modèle géométrique du module thermoélectrique TEC	113
III-34	Maillage du module thermoélectrique de l'alliage $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$	114
III-35	Conditions aux limites de la conception proposée.	114
III-36	Distribution de la tension le long du dispositif thermoélectrique TEC	115
III-37	Représentation 3D de la répartition de la température le long du Module TEC (a) :0.1A, (b) : 0.6A et (c) : 1.1A pour l'alliage $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$.	116
III-38	Diagramme de performance de la différence de température entre les plaques de céramique par rapport au courant électrique	117
III-39	Coefficient de performance pour une différence de température entre des plaques de céramique de 20K, 40K et 60K.	118

LISTE DES
ABRÉVIATIONS

Liste des abréviations

DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
SCF	Self-Consistent Field
FP-LAPW	Full Potential Linearized Augment PlaneWave
GGA	Generalized Gradient Approximation
LDA	Local Density Approximation
PBE	Pedrew Burke Ernzerhof
TB-mBJ	Tran-Blaha Modified Becke-Johnson exchange potential approximation
BoltzTrap	Boltzmann Transport Properties
BZ	Brillouin Zone
DOS	Density of States
TDOS/PDOS	Total/Partial density of states
LED	Light Emitting Diode
IR	Infrared radiation
UV	Ultraviolet
PF	Power Factor
ZT	Devise figure of merit



LISTE DES SYMBOLES



Liste des symboles

$\hbar$	Constante de Planck.
m_e	Masse d'électron.
λ	Longueur d'onde.
E_g	Bande interdite.
E_F	Niveau de Fermi.
μ	Potentiel chimique.
k_B	Constante de Boltzmann.
E_{xc}	Energie d'échange-corrélation.
V_{xc}	Potentiel d'échange-corrélation.
T	Température.
n	Indice de réfraction.
α	Coefficient d'absorption.
θ_D	Température de Debye.
τ	Temps de relaxation.
a	Paramètre de maille.
m^*	Masse effective.
S	Coefficient de Seebeck.
k	Conductivité thermique.
σ	Conductivité électrique.



INTRODUCTION

GÉNÉRALE



Introduction générale

Les matériaux semi-conducteurs, grâce notamment à leurs propriétés structurales et électroniques, sont utilisés pour la réalisation de divers dispositifs, tels que les diodes, les sources lasers, les détecteurs, les récepteurs, etc... Les lasers à courte longueur d'onde sont très recherchés pour leurs applications dans de nombreux domaines comme le stockage de données (réduction de la taille physique de l'information sur le support), certaines applications médicales (en ophtalmologie par exemple), ainsi que la micro-électronique.

Depuis la découverte des semi-conducteurs, la technologie de l'information ne cesse de progresser. En effet, grâce à leurs propriétés physiques remarquables, ils suscitent actuellement un intérêt croissant pour l'industrie des télécommunications. En particulier, la nature directe du gap de certains semi-conducteurs a permis l'essor de nombreux dispositifs optoélectroniques [1] pour des applications dans le domaine des télécommunications par fibres optiques. En ce sens, l'avènement des lasers à semi-conducteurs a offert de nouvelles alternatives pour atteindre les meilleures transmissions à travers les fibres optiques.

En électronique rapide et en optoélectronique, les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres. Ce sont des matériaux de choix pour l'optoélectronique [2, 3] (le cas du silicium par exemple: mobilités des porteurs insuffisantes et transitions électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). Ce domaine a connu une progression considérable grâce à l'utilisation des composés semi-conducteurs comme AlN, AlSb, BN, BAs, GaAs... et leurs alliages ternaires associés. Les semi-conducteurs III-V ont permis l'apparition de nouveaux appareils électroniques de divers fonctionnements tels que les transistors RF de nos téléphones portables, les diodes électroluminescentes pour les afficheurs, les diodes lasers de nos lecteurs de DVD...

Les systèmes de télécommunication optique utilisent de plus en plus des longueurs d'onde de la gamme du proche infrarouge (1.3-1.55 μ m). Par contre, les systèmes militaires de surveillance ou de détection nécessitent l'emploi de détecteurs à grande longueur d'onde infrarouge (MIR : 3-5 μ m, LIR : 8-12 μ m). En conséquence, la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs a été centrée sur des systèmes permettant de couvrir de telles gammes de longueur d'onde. La vision infrarouge est un élément clé des systèmes de défense actuels mais trouve aussi des applications dans l'industrie (contrôle des procédés, isolation thermique, sécurité industrielle, etc...) et la recherche (astronomie infrarouge, observation de la Terre, médecine, etc...). Le HgCdTe est le matériau bien connu pour les applications infrarouges, mais les matériaux à base de Hg sont très coûteux. Pour cela, nous recherchons d'autres matériaux à faible coût et aux propriétés très similaires à celles de l'alliage à base de Hg.

Introduction générale

Récemment des études ont montré qu'il est possible d'atteindre efficacement la gamme de longueurs d'ondes destinées aux télécommunications par fibres optiques grâce au dopage par l'azote [4].

La plupart des recherches concernent aujourd'hui les énergies renouvelables qui auront de larges applications et un grand impact sur notre société future [5]. Les effets thermoélectriques retiennent une grande attention pour des raisons environnementales et économiques. La compétitivité de la technologie thermoélectrique est encore limitée par les matériaux thermoélectriques actuellement disponibles. La thermoélectricité fait partie de ces dernières tendances pour sa manière élégante de produire de l'électricité, notamment à partir de chaleur perdue. L'utilisation de modules thermoélectriques a déjà fait ses preuves, plus particulièrement pour la production d'énergie électrique dans les sondes spatiales. La thermoélectricité pourrait jouer un certain rôle dans les années futures en permettant de valoriser les énormes quantités d'énergie perdue dans notre environnement (automobile, chaudières, incinérateurs...) ou en s'intégrant à d'autres technologies émergentes telles que le photovoltaïque ou la géothermie.

Le plus grand intérêt dans le domaine thermoélectrique est le besoin de matériaux plus efficaces dans des semi-conducteurs à large bande interdite tels que les alliages III-V-N. Leur faible conductivité thermique et leur coefficient de Seebeck et leur conductivité électrique élevés en font des matériaux adaptés aux applications thermoélectriques [6, 7].

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses dont les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et peuvent parfois remplacer des expériences très coûteuses ou, même, irréalisables au laboratoire.

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) est l'une des plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle permet de générer des procédures de résolution numérique puissantes.

Dans ce travail, nous avons entrepris l'étude théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des binaires AlN et AlSb et leurs alliages. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) [8, 9] implémentée dans le code de calcul Wien2k [10, 11]. Pour

Introduction générale

la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons choisi d'utiliser l'approximation du gradient généralisé paramétrisée par Perdew et Wang [12-15]. Nous avons utilisé la technique de Monkhorst et Pack [16, 17] des points k pour l'intégration exacte dans la zone de Brillouin. Le modèle quasi-harmonique de Debye [18] permet de calculer les propriétés thermodynamiques. A notre connaissance, aucune étude antérieure des propriétés optiques et thermodynamiques n'a été faite pour les alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présentons brièvement les méthodes et modèles de calcul utilisés : la méthode FP-LAPW, la théorie de la DFT et la théorie semi-classique de transport ainsi que le calcul des propriétés thermoélectriques, optiques et élastiques. Le deuxième chapitre porte sur l'intérêt et la présentation des binaires AlN , AlSb et leurs alliages. Nous présentons également les différentes applications de ces semi-conducteurs en optoélectronique et en thermoélectricité. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des binaires AlN , AlSb et leurs alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] C. Nuese, "III-V alloys for optoelectronic applications," *Journal of Electronic Materials*, ". 6, pp. 253-293, 1977.
- [2] R. Castagne, J. Duchemin, M. Gloannec, and C. Rumelhard, "Circuits Intégrés en Arseniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications," ed: Masson, 1989.
- [3] I. Jacques, "Pankove, Optical Processes in Semiconductors," ed: New York: Dover publication institute, 1971.
- [4] M. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model," *Computer physics communications* ". 158, pp. 57-72, 2004.
- [5] N. Alrikabi, "Renewable energy types," *Journal of Clean Energy Technologies* ". 2, pp. 61-64, 2014.
- [6] W. He, G. Zhang, X. Zhang, J. Ji, G. Li, and X. Zhao, "Recent development and application of thermoelectric generator and cooler," *Applied Energy* ". 143, pp. 1-25, 2015.
- [7] T. M. Tritt and M. Subramanian, "Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view," *MRS bulletin* ". 31, pp. 188-198, 2006.
- [8] C. Persson, A. F. da Silva, R. Ahuja, and B. Johansson, "Effective electronic masses in wurtzite and zinc-blende GaN and AlN," *Journal of crystal growth* ". 231, pp. 397-406, 2001.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, "WIEN2K (University of Technology, Vienna, 1997)," *Google Scholar*, pp. 90187-6.
- [10] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science* ". 28, pp. 259-273, 2003.
- [11] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics* ". 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Physical review letters* ". 78, pp. 1396-1396, 1997.
- [14] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical review B* ". 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical review B* ". 45, p. 13244, 1992.
- [16] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "" Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply," *Physical review B* ". 16, p. 1748, 1977.
- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical review B* ". 13, p. 5188, 1976.
- [18] K. D. Choquette, J. F. Klem, A. J. Fischer, O. Blum, A. A. Allerman, I. Fritz, S. R. Kurtz, W. G. Breiland, R. Sieg, and K. M. Geib, "Room temperature continuous wave InGaAsN quantum well vertical-cavity lasers emitting at 1.3 μm ," *Electronics Letters* ". 36, pp. 1388-1390, 2000.

CHAPITRE I

Méthodes de calcul

I.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et noyaux en interactions mutuelles. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être traitées, si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour résoudre ce problème de mécanique quantique. Les calculs de la structure électronique et de l'énergie totale constituent les premiers pas dans la détermination de tous types d'informations, que l'on cherche sur les propriétés physico-chimiques d'un système.

Théoriquement, et d'après le premier postulat de la mécanique quantique, la connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide peut être obtenu à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas.

Dans ce chapitre, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, nous détaillons les approximations utilisées pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approchée) basée sur la fonction d'onde. Par la suite, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Kohn qu'ils constituent les fondements de la DFT et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisées en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

I.1.1 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules, à partir, des lois de la mécanique quantique. 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 [1], appelée depuis équation de Schrödinger :

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

Où E et Ψ sont respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système. H est l'hamiltonien total du système.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. L'hamiltonien exact (I.2) du cristal (non

relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2] :

$$H_{total} = T_n + V_m + V_{en} + V_{ee} + T_e \quad (I.2)$$

Avec :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 \quad : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \vec{\nabla}_K^2 \quad : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ee} = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{en} = -ke^2 \sum_{i,K} \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{nn} = \frac{ke^2}{2} \sum_{K,L \neq K} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

e est la charge de l'électron, m est la masse de l'électron, i, j, K et L se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux, M_k et Z_k représentent respectivement la masse et la charge du $K^{ème}$ noyau, R_k et R_L définissant les positions des noyaux et k est la constante de Coulomb ($k = 1/4\pi\epsilon_0$) [3].

L'équation de Schrödinger (I.1) contient $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisqu'on trouve dans 1 cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} . Il est évident, qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation; cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité à réaliser, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. 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.

I.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] considère la position des noyaux atomiques comme fixes (le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons) en raison de leur masse largement supérieure ($M_n = 1836 m_e$); leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être considéré comme une constante (que l'on notera E_{II}). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation (I.3) à résoudre s'écrit alors :

$$\hat{H}\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (I.3)$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U . L'équation (I.4) s'écrit dès lors sous une forme plus condensée :

$$\hat{H}\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (I.4)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

I.1.3 L'approximation de Hartree-Fock

La résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Hartree-Fock [5] tient compte de l'effet du spin électronique «principe d'exclusion de Pauli». En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde dxe Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli et la nature fermionique des électrons. La fonction d'onde à N électrons donc doit être antisymétrique Ψ , et elle est remplacée par un déterminant de Slater [7] des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (I.5)$$

Où N et $\phi_i(r_i)$ sont le nombre d'électrons et la fonction d'onde mono-électronique dépendante des coordonnées spatiales r_i et du spin électronique, tel que la fonction d'onde électronique (I.5) vérifie le principe d'exclusion de Pauli [8]. Le déterminant de Slater nous permet d'exprimer Ψ .

Le principe variationnel permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock à une particule

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.6})$$

Cette équation (I.6) 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 il néglige le criblage de l'interaction d'échange, généralement connu sous le nom d'effet de corrélation [9].

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

Des premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [10] et Fermi [11] à la fin des années 1920. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, en tant que quantité de base pour les calculs. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter, tant mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables) que conceptuellement (la densité électronique a un sens physique, ce qui n'est pas le cas pour la fonction d'onde qui est une grandeur mathématique). Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [12], qui relie de façon unique l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique correspondante.

I.2.1 Modèle de Thomas-Fermi

La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique d'approximation de la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée est le postulat que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque élément de volume h^3 . Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique $h^3 dr$, il est envisageable de remplir une sphère d'impulsion jusqu'à l'impulsion de Fermi p_f (I.7) :

$$(4/3)\pi p_f^3(r) \quad (\text{I.7})$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne (I.8):

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (\text{I.8})$$

La résolution de cette équation en p_f et la substitution de p_f dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique (I.9) :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r \quad (\text{I.9})$$

De cette manière, il a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle de l'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions *noyau-électron* et *électron-électron* qui peuvent elles aussi être exprimées en fonction de la densité électronique (I.10) :

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{I.10})$$

Bien que cela soit une première étape importante, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle énergie d'échange fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930 [13]. Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité électronique (I.11) dans l'expression de la fonctionnelle énergie cinétique [14] :

$$T_W[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr \quad (\text{I.11})$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'état des éléments chimiques [15] mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [16].

I.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le théorème de la fonctionnelle de la densité [17-19] est basé sur celui de Hohenberg et Kohn [12]. Ce dernier stipule que l'énergie totale E (I.12) d'un système interagissant de spins non polarisés dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons ρ :

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.12})$$

Comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système, Hohenberg et Kohn ont montré que la densité (I.13) qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental à une particule et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctionnelles de cette densité :

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

Pour un système à spins polarisés, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles des deux densités (I.14) de spins haut et bas :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{I.14})$$

Mais, quoique ce théorème est très important, les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues car la fonctionnelle (I.15) n'est pas résolue :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad (\text{I.15})$$

Ainsi, Kohn et Sham [20] ont utilisé les propriétés variationnelles pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r) V(r) d^3r \quad (\text{I.16})$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{I.17})$$

où

$T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique d'une particule ;

$E_H(\rho)$ est la composante de Hartree de l'énergie ;

$E_{ii}(\rho)$ provient de l'interaction d'un noyau avec un autre ;

$E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation ;

$E_{ei}(\rho)$ est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyaux ;

$$E_H(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho'(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{I.18})$$

Si E_{xc} est connue, l'énergie peut être calculée ; cependant, E_{xc} est inconnue.

I.2.3 Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [20] proposèrent une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT. Cette approche permet de remplacer le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ (figure.I.1). L'intérêt de ce choix vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange–corrélation.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[n(r)]$ peut être exprimée comme suit :

$$E[n(r)] = T_0[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{XC}[n(r)] + V_{ext}[n(r)] \quad (I.19)$$

où $T_0[n(r)]$ est l'énergie cinétique du système sans interaction, $E_H[n(r)]$ désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), $E_{XC}[n(r)]$ est le terme d'échange et de corrélation et $V_{ext}[n(r)]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

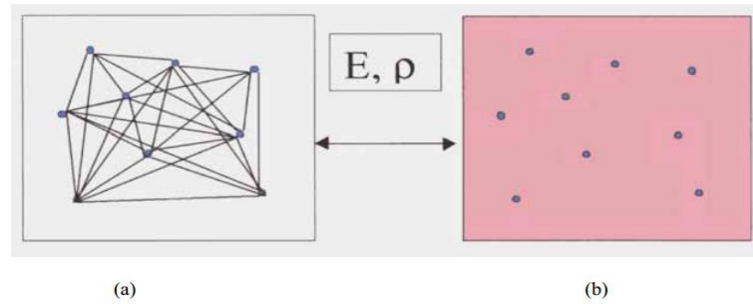


Figure I-1 : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ;
(b) : Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [21].

I.2.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de Kohn-Sham difficile, cependant cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations. Les équations de Kohn-Sham sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation. De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de la densité $n(r)$ et de l'énergie E si E_{XC} était connue avec précision.

Pour trouver une expression du terme E_{XC} , diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été mises en points par les chercheurs : Approximation de la densité locale (LDA), approximation du gradient généralisé (GGA) et (Meta-GGA) et les fonctionnelles hybrides.

I.3 Approximations utilisées en DFT

I.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale [12, 20] (LDA, pour *Local Density Approximation*) est fondée sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$, c'est-à-dire que la LDA traite un système non homogène

comme étant localement homogène. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont déterminés par la densité au point r ;
- 2- La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement avec r .

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)d^3 \quad (I.20)$$

Où ε_{xc}^{LDA} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$. A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (I.21)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle est purement locale. Cette énergie peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho) \quad (I.22)$$

où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. La contribution d'échange est connue ; elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22] :

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho^{4/3}(r)dn \quad (I.23)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \rho^{1/3}(r) \quad (I.24)$$

avec

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (I.25)$$

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs Monte Carlo quantique de D.M. Ceperley [23] et de D.M. Ceperley et B.J. Alder [24] et dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation dont celles de Perdew-Zunger [25] et de Vosko-Wilk-Nusair [26].

I.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans cette approche, des améliorations introduites sur la LDA considèrent le gaz d'électrons sous sa forme réelle, *i.e.* non uniforme et non local. L'énergie d'échange-

corrélacion tient en compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$. Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation [27, 28]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|] d^3r \quad (I.26)$$

Ou encore, en introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) d^3r \quad (I.27)$$

Dans l'équation précédente, $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélacion par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélacion. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'améliorer les énergies totales et d'allonger et assouplir les liaisons et fournissent une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques comparativement à la LDA [29-34]. Par contre, la GGA n'arrive pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, en raison de son caractère local.

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) [31], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [35, 36], ainsi quela version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE)[37] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense. Dans ce travail, on a systématiquement choisis de travailler avec la GGa PBEsol.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. Ces nouvelles fonctionnelles, dites méta-GGA, incluent non seulement le gradient de la densité, mais aussi les dérivées secondes de la densité [38]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélacion plus fin [39].

Les interactions faibles ne sont pas traitées de façon satisfaisante avec les fonctionnelles de densité de courant dû au comportement asymptotique mal de potentiel d'échange-corrélacion, mais cette lacune peut être surmontée dans une certaine mesure par l'inclusion du fonctionnelle-spécifique, corrections empirique de dispersion, Grimme [40].

I.3.3 L'approximation GGA-PBE

La fonctionnelle d'échange GGA s'écrit comme le produit de l'énergie d'échange par électron et d'un facteur F_x dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho] F_x(s) dr \quad (I.28)$$

Où $\varepsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange par électron et s est le gradient réduit de la densité :

$$\sigma[\rho] = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{2K_F(r)\rho(r)} \quad (I.29)$$

Où ρ est le densité électronique et K_F est le vecteur d'onde de Fermi :

$$K_F(r) = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3} \quad (I.30)$$

Un exemple simple de facteur correctif $F_x(s)$ est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [41]. En effet, ils utilisent pour F_x une forme mathématique en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électrons [7] :

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (I.31)$$

Où μ est le coefficient du développement du gradient de l'énergie d'échange.

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \mu s^2 + \lim_{s \rightarrow 0} (s^2) \quad (I.32)$$

Dans ces conditions, $\mu = \mu_{PBE} = 0.220$ et k se déduit de la limite asymptotique (correcte) imposée par Lieb et Oxford [42] : $k = k_{PBE} = 0.804$.

I.3.4 L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof (GGA-PBESol)

Perdew et al. [38] notent que pour atteindre des énergies d'échange atomiques précises, la GGA doit fortement diminuer le gradient pour les densités variant lentement, ce qui est valable pour les matériaux solides et leurs surfaces [43]. Une approche pragmatique du calcul des paramètres de maille est d'utiliser une fonctionnelle modifiée, en particulier pour les matières solides.

La fonctionnelle PBESol maintient la forme de la fonctionnelle PBE, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β pour la corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE. Le facteur μ est réduit à la valeur $\mu_{GE} = 10/81 = 0.123457$.

La fonctionnelle de corrélation GGA qui correspond à la limite du gaz uniforme s'écrit :

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r) \{ \varepsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \} dr \quad (I.33)$$

Où β est un coefficient et t est le gradient réduit de la densité (fixé par le vecteur d'onde écranté de Thomas-Fermi) et défini par :

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{TF}\rho} \quad (I.34)$$

et

$$k_{TF} = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} \quad (I.35)$$

Une satisfaction exacte des études de Perdew et *al.* [38] donnera $\beta = 0.0375$ mais une valeur de compromis satisfera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications à l'état solide.

Ropo et al. [44] ont comparé les performances de la PBEsol avec celles de plusieurs approximations, telles que la PBE[41], la AM05[45] et la LAG (pour *Local Airy Gas*) [46], et cela a néanmoins confirmé la bonne performance de ces approches.

I.3.5 L'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (WC-GGA)

Récemment, Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [47] ont proposé une nouvelle approximation (GGA) de la fonctionnelle d'énergie-échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [48]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport (LDA) et PBE pour les paramètres de réseau et module de compressibilité de solides. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation GGA. La (WC) est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

I.3.6 L'approximation de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ).

Les approximations du gradient généralisé **GGA** et de la densité locale **LDA** donnent une mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale, elles sont performantes pour l'étude des propriétés de l'état fondamental (l'énergie de cohésion, les fréquences des phonons ou la densité de charge des électrons de valence), mais se montrent insuffisantes pour fournir des résultats très fiables sur les états excités. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Ces phénomènes conduisent alors à une délocalisation électronique trop importante et il est notoire que ces approximations sous-estiment la valeur de la bande interdite des isolants et des semi-conducteurs entre 1 et 2 (eV), et qu'elle ne reproduit qu'imparfaitement leur structure de bandes réelle.

A. Description mathématique de la fonctionnelle de Tran et Blaha

Tran et Blaha [49] 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**, donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la **GW** par exemple [50]). Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [51], sous la forme :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.36})$$

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

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{I.37})$$

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

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma} \quad (\text{I.38})$$

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

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (\text{I.39})$$

x_σ dans l'équation (I.39) 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

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi \rho_\sigma)]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.40})$$

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 [52].

En résumé le potentiel **TB-mBJ** nous permet de faire un choix judicieux des paramétrages du paramètre c afin d'obtenir des bons résultats pour le gap électronique suivant les différents types des matériaux étudiés.

D'autre part la fonctionnelle de Tran et Blaha notée (**TB-mBJ**) qui est une version modifiée et améliorée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, qui a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés. Les paramètres induits dans le potentiel d'échange permettent d'atteindre des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très **coûteux** (la **GW** par exemple). Cela justifiera notre choix pour ces fonctionnelles, combinées pour obtenir des résultats meilleur que possible.

I.4 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAW)

Les méthodes ab initio ou méthodes des premiers principes ; elles utilisent uniquement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW, pour *Linearized Augmented Plane Wave*) développée par Andersen [53] est une des méthodes les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode APW, élaborée par J.C. Slater [54, 55]. Dans cette méthode, lors de la construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

I.4.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été introduite par Slater en 1937 [56]. 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 I.2, 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) (figure I.2). Nous pouvons maintenant définir une fonction de base APW comme suit:

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \Psi_I(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \Psi_s(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (I.41)$$

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, $C_{\vec{G}}$ 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.

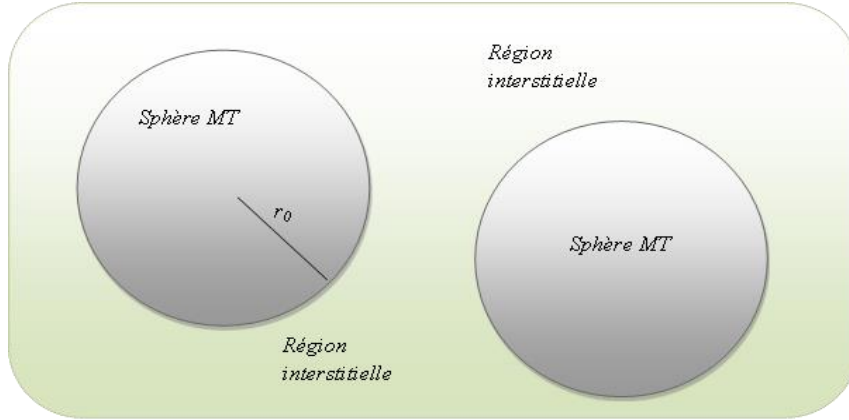


Figure I-2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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 :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (I.42)$$

$v(r)$ 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 comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (\text{I.43})$$

Où u_1 et u_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit en utilisant l'équation (I.43) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, 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 excellente pour les matériaux à structure cubique à faces centrées. Elle est 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}u_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) y_{lm}^*(k + g) \quad (\text{I.44})$$

Où J_l sont les fonctions sphériques de Bessel [57], provient de la surface des sphères Muffin-Tin.

Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés *coefficients variationnels* de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par C_G , deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères ; 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 . Par conséquent, l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice C_G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point $\mathbf{k}$) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation ; 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, Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $u_\ell(R_\alpha)$ 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 [58] et par Andersen [53]. Ces modifications donnant naissance à la méthode LAPW.

I.4.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

La méthode LAPW (LAPW, pour *Linearized Augmented Plane Wave*) constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [53, 59] Koelling et Arbman [53, 58] basé sur l'idée de Marcus.

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.42) et la fonction $u_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (I.45)$$

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 [60].

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] y_{lm} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (I.46)$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondent à la fonction $\dot{u}_l(r)$ 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 [57] où la fonction $u_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{u}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (I.47)$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \dot{u}_l(E_i, r) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (I.48)$$

$O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique

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

I.4.2.1 Rôle des énergies de linéarisation E_l

Avant de détailler la méthode LAPW, il est important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW découle de la méthode APW et s'y réduit lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε . Comme nous l'avons vu précédemment, les erreurs commises sur la fonction d'onde et sur l'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. Il semble donc nécessaire de poser E_l simplement près des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Bien que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres et la raison de ces échecs est liée à la présence dans plusieurs éléments chimiques d'états de cœur étendus, appelés états de semi-cœur, particulièrement dans les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Les fonctions augmentées $u_l(r)y_{lm}$ et $\dot{u}_l(r)y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

Le cas le plus critique est quand il y a un recouvrement entre les bases LAPWs et les états de cœur, ce qui introduit de faux états de cœur dans le spectre de l'énergie E_l . Ces états constituent des bandes étroites dites bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiables, elles ont une très faible dispersion et sont hautement localisées dans les sphères. Elles ont le caractère l des états de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut prendre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état de cœur. Néanmoins, les bandes fantômes empêchent les calculs d'aboutir sans une modification de E_l . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser un développement d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l donné.

I.4.2.2. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [61, 62] et les métaux de transition [63, 64]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

I.4.2.3 Construction des fonctions radiales

Rappelons que les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle et des fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que les fonctions radiales $u_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{u}_l(r)$ soient continuës à la limite de la sphère. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

- (i) les fonctions radiales, $u_l(r)$, et leurs dérivées par rapport à l'énergie, $\dot{u}_l(r)$;
- (ii) les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du *cutoff* l_{max} du moment cinétique et pour la représentation du *cutoff* G_{max} des ondes planes dans la sphère MT de rayon $R\alpha$. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces *cutoff* tels que $R\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs LAPW est assurée pour $R\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

I.4.2.4 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad (I.49)$$

Avec $k_n \equiv k + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\Phi(k_n) = \sum [A_{lm} u_l(E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(E_l)] y_{lm}(r) \quad (I.50)$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, K_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\Phi(k_n, R) = 4\pi\Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) y_{lm}^*(R) y_{lm}(R) \quad (I.51)$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW permet d'éliminer le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW. Et on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (I.52)$$

$$a_l(k_n) = \dot{u}_l j'_l(n) - \dot{u}'_l j_l(n) \quad (I.53)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (I.54)$$

$$b_l(k_n) = y'_l j_l(n) - u_l j'_l(n) \quad (I.55)$$

I.4.2.5 Détermination des potentiels

Le potentiel utilisé dans les équations de *Khon Shaum* comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme Coulombien $V_C(r)$. Le terme Coulombien est la somme du potentiel de *Hartree* $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ Est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire)

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi \rho(r) \quad (I.56)$$

La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à Hamann [65] et Weinert [66], est basée sur deux observations:

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

- Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipole de la charge à l'intérieur de la sphère.

I.5 Le code WIEN2K

I.5.1 introduction

Une application réussite de la méthode FP-LAPW+lo est le code WIEN2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [67]. WIEN2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT, Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [68], les minéraux [69], les surfaces des métaux de transition [70], les oxydes non ferromagnétiques [71], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [72].

I.5.2 Déroulement du programme

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure I.3.

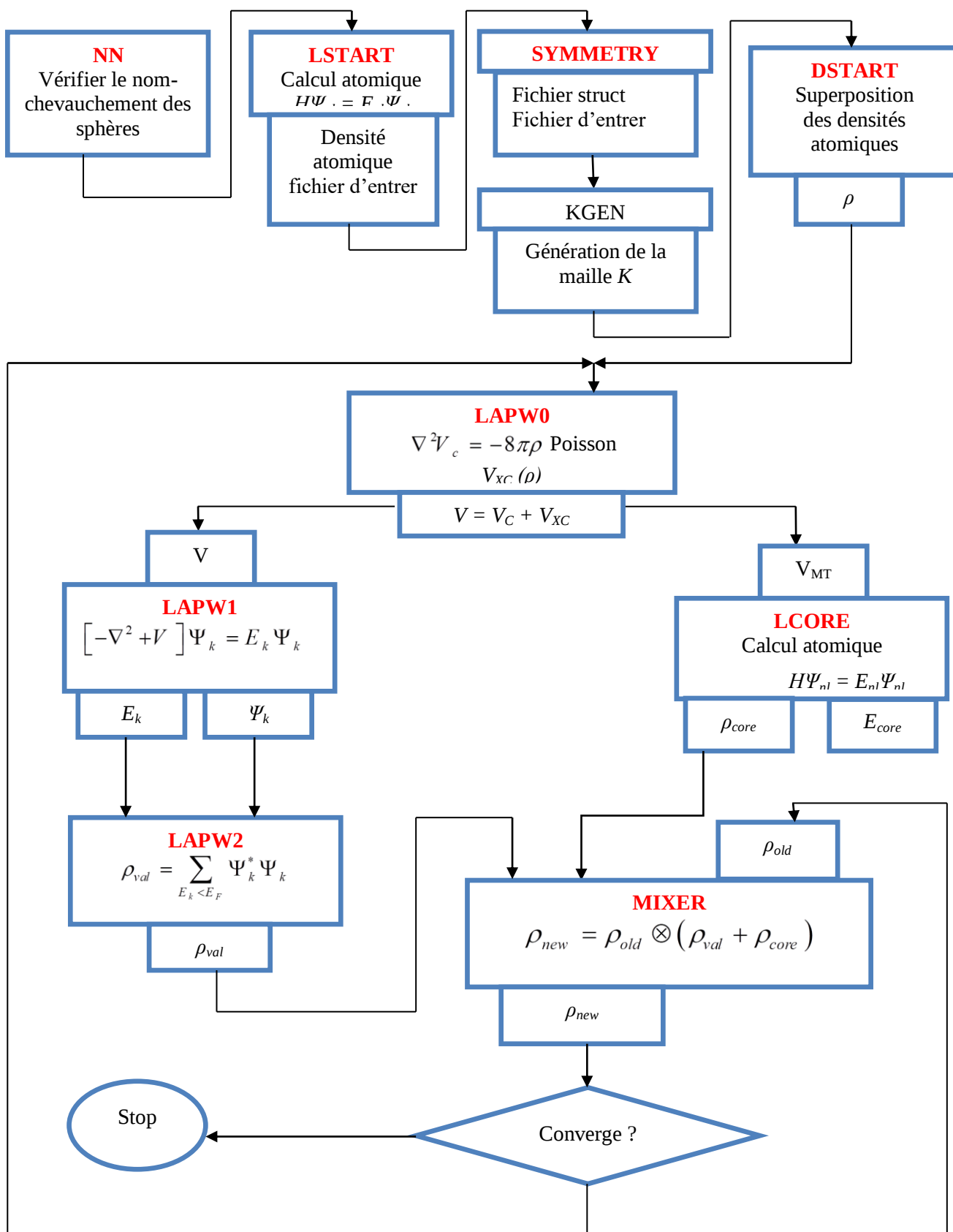


Figure I-3 : L'organigramme du programme WIEN2K.

I.6 Théorie semi-classique de transport

I.6.1 Introduction

Dans un contexte où la maîtrise de l'énergie devient un paramètre incontournable de nos modes de vie, les matériaux thermoélectriques (TE) qui permettent la conversion directe de la chaleur en énergie électrique ouvrent des perspectives très prometteuses.

La thermoélectricité est découverte au cours du XIX^{ème} siècle, cette thématique mêlant flux de chaleur et courant électrique est aujourd'hui un domaine en plein développement aussi bien d'un point de vue recherche fondamentale que technologique, avec l'exploitation des effets thermoélectriques pour la conversion d'énergie ou plus communément pour la conception des thermocouples et des thermopiles.

La plupart des dispositifs TE sont fabriqués à partir de semi-conducteurs fortement dopés (Si, Ge...) ou de tellure de bismuth. Actuellement, leur rendement est insuffisant pour concurrencer économiquement les systèmes de refroidissement ou de génération traditionnels, ce qui freine leur utilisation à grande échelle. Mais les avancées réalisées dans la compréhension des phénomènes physiques liés à la thermoélectricité et dans le développement des nouveaux matériaux ont ouvert de nouvelles perspectives. En fait, des matériaux présentant des performances plus intéressantes, thermiquement et chimiquement stables et/ou capables d'opérer sous air et sur des gammes de température plus larges ont été récemment développés. La méthode théorique la plus convenable pour procéder à une telle étude est la méthode fondée sur l'équation cinétique de Boltzmann [73, 74] qui caractérise la modification de l'état des particules provoquée par différentes actions (figure I-4).

I.6.2 Equation de Transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann [75] est basée sur la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ qui représente à l'instant t la probabilité de présence d'un électron aux points $\vec{r}$ de l'espace réciproque et $\vec{p}$ de l'espace réel.

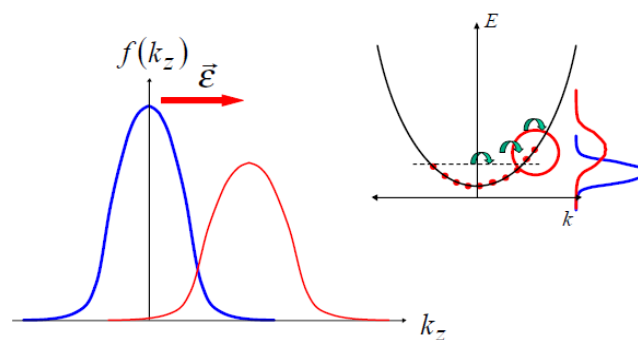


Figure I-4 : Phénomène de transport de Boltzmann.

Cette fonction est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Elle est explicitement dépendante de la bande n et du vecteur d'onde k qui sont les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$.

Cette distribution est la probabilité de trouver une particule avec un moment donné dans une position spécifique à un certain moment (I.57), donc :

$$\int f(r, p, t) dr^3 dp^3 / (2\pi\hbar)^3 = N \quad (I.57)$$

Où N est le nombre de particules dans le système.

La fonction de distribution f nécessite un traitement semi-classique, car nous devons spécifier l'impulsion et la position des particules individuelles. L'équation qui décrit le changement de la fonction de distribution avec le temps est la contrepartie de l'équation de Schrödinger qui spécifie le changement de la fonction d'onde avec le temps [76] L'évolution dans le temps de la probabilité de trouver une particule avec un moment p et une position r obéit à l'équation de transport Boltzmann. Supposons que la particule se déplace avec une trajectoire bidimensionnelle $T[x(t); P_x(t)]$.

Maintenant, en l'absence de diffusion, la probabilité de trouver la particule dans une telle trajectoire est donnée par $f_0(x, p_x, t)$ et cette probabilité reste constante avec le temps. Si nous suivons l'état occupé à travers la trajectoire caractéristique de la particule, cet état reste occupé dans le temps. Nous devrions obtenir le même résultat si nous suivons un état inoccupé, où f reste zéro avec le temps. Avec cela, nous obtenons l'équation de transport :

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (I.58)$$

En d'autres termes, la probabilité de trouver une particule dans un état avec la position $r + \Delta r$ et avec l'impulsion $p + \Delta p$ à l'instant $t + \Delta t$ est égale à la probabilité de trouver la même particule dans l'état $f(r, p, t)$:

$$f(r, p, t) = f(r + \Delta r, p + \Delta p, t + \Delta t) \quad (I.59)$$

Les équations (I.58) et (I.59) négligent la possibilité de dispersion. Si les particules interagissent et que les événements de dispersion se produisent, nous pouvons écrire en six dimensions (trois spatiales et trois d'impulsion) que:

$$\frac{df}{dt} + \frac{df}{dr} \frac{dr}{dt} + \frac{df}{dp} \frac{dp}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (I.60)$$

Où le terme à droite est l'évolution de la fonction de distribution en raison de collisions.

Avec l'utilisation d'équations semi-classiques:

$$\frac{dr}{dt} = v \quad (I.61)$$

$$\frac{dp}{dt} = F \quad (I.62)$$

On peut avoir :

$$\frac{df}{t} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (I.63)$$

Selon l'équation (I.63), il y a trois contributions principales au changement de la fonction de distribution de transport avec le temps. Le premier terme du côté droit fait référence aux électrons sortant de cette région spécifique dans l'espace avec une vitesse caractéristique égale à v . Si la fonction de distribution varie dans l'espace, le nombre de particules entrant dans la région dans l'espace sera différent de celui des particules quittant cette région. Le second terme vient du fait que les particules se déplacent dans des états d'impulsion différents. Similaire au premier terme, si la fonction de distribution varie avec l'impulsion, le nombre de particules transférées dans cette région d'impulsion spécifique sera différent de les particules qui quittent cette région. Enfin, le dernier terme inclut la probabilité que les électrons se dispersent plus rapidement dehors qu'ils ne se dispersent dedans. Le terme de collision rend l'équation de transport de Boltzmann difficile à résoudre. D'autre part, pour obtenir une solution analytique de l'équation de transport de Boltzmann, il est nécessaire de simplifier considérablement le terme de collision [5].

I.6.3 Approximation de temps de relaxation

L'approximation du temps de relaxation conduit à une bonne description de nombreuses propriétés. Evidemment, supposer que la relaxation du système suit un processus de Poisson signifie que la fonction de distribution ne dépend pas de la configuration du système à des instants antérieurs, ou en d'autres termes que toute l'information est perdue dans les collisions.

Pour qu'elle soit cohérente avec le reste de la théorie, cette approximation réduit le domaine d'application de l'équation de Boltzmann. En particulier l'approximation des champs faibles est nécessaire [77]. De plus sur des bases physiques, on comprend aisément que plus la température est élevée, plus le nombre de collisions est grand, et plus on approche une relaxation de type Poisson.

Formellement on peut montrer [78] que l'on peut définir un temps de relaxation quand la variation de l'énergie d'un électron dans une collision est petite devant $k_B T$, $\Delta \epsilon \ll k_B T$, c'est-à-dire:

- Dans la limite des hautes températures ($k_B T \gg k_B \theta_D$) lorsque l'on considère la diffusion des électrons par les phonons.
- Lorsque l'on considère la diffusion des électrons par des impuretés statique.

I.6.4 Généralités sur la thermoélectricité

En 1794 Alessandro Volta (figure I-5) semble être le premier à avoir mis en évidence un phénomène thermoélectrique. Il indique que l'extrémité d'un conducteur en fer dans de l'eau bouillante et constate l'effet d'un courant électrique sur une grenouille. C'est donc un phénomène thermoélectrique [79].

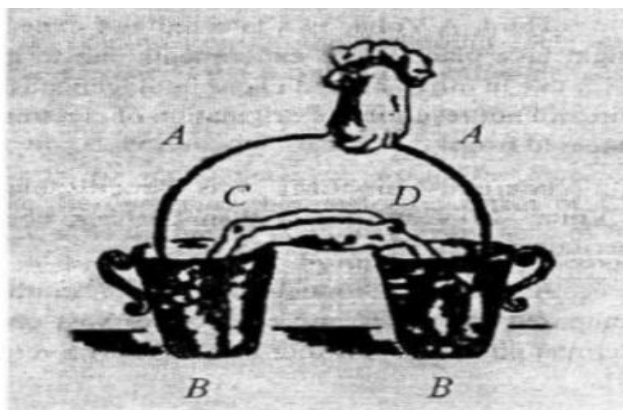


Figure I-5 : Schéma de l'expérience de Volta. A - arc en métal (fer), B - verres remplis d'eau, C et D - parties de grenouilles plongées dans les verres d'eau [80].

En 1821 Thomas Johann Seebeck [80] remarque qu'un circuit fermé formé de deux matériaux de nature différente faisait dévier l'aiguille d'une boussole quand l'une des jonctions est placée à une température différente (figure I-6). Seebeck pense à tort que cet effet est dû au champ magnétique induit par la différence de température et qu'il doit être relié au champ magnétique terrestre. Peu de temps après en 1825, Hans Christian *Oersted* donne la bonne explication. Il s'aperçoit qu'en réalité, la différence de température crée une différence de potentiel qui si le circuit est fermé permet le passage du courant et donc induit un champ magnétique.

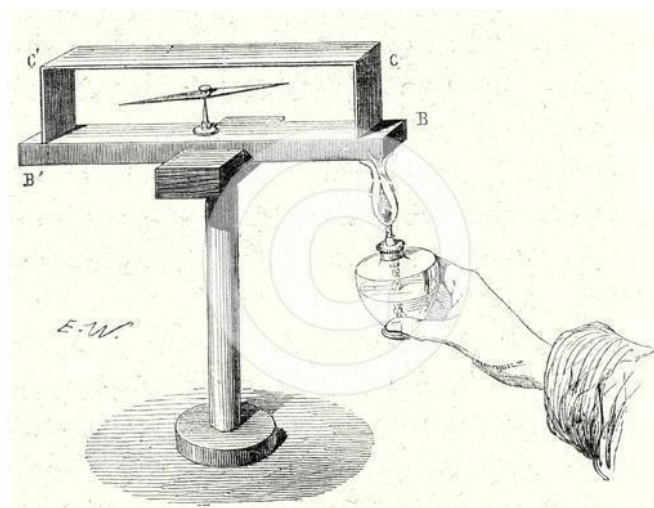


Figure I-6 : Expérience originale de Thomas Johann Seebeck [80].

L'effet opposé fut découvert en 1834 par Jean Peltier [81], cet effet est utilisé pour produire du froid (la Réfrigération). C'est en 1838 que Robert Lenz a expliqué le phénomène en concluant que le chauffage ou le refroidissement dépendaient du sens de circulation du courant. Pour se faire, il a cristallisé de l'eau autour d'une jonction bismuth-antimoine, et, en inversant le sens de circulation du courant, a fait fondre la glace. Un peu plus tard, dans les années 1840, James Prescott Joule démontre l'existence d'un phénomène irréversible lorsqu'un courant circule dans un matériau, c'est l'effet Joule. Ce dernier indique que la quantité de chaleur produite par la circulation du courant est proportionnelle au carré de son intensité.

Ce n'est qu'en 1851, avec William Thomson [82], anobli Lord Kelvin, que l'on lie les effets Seebeck et Peltier avec les relations de Kelvin. Ce dernier prédit même un troisième effet thermoélectrique connu sous le nom d'effet Thomson qui ne nécessite pas l'existence de deux matériaux et d'une jonction.

En 1910 Edmund Altenkirch a suggéré le concept du facteur de mérite (ZT). Il a montré que les bons matériaux thermoélectriques devaient posséder un fort coefficient Seebeck, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique. puis un grand nombre de matériaux possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été découverts au cours des décennies 1950 et 1960. C'est notamment le cas du tellure de bismuth (Bi_2Te_3) utilisé dans les modules Peltier commerciaux, ou des alliages silicium-germanium (SiGe) utilisés pour l'alimentation des sondes spatiales dans des générateurs thermoélectriques à radio-isotope.

En 1995 Glenn Slack [76] a introduit de nouveaux critères de sélection d'un bon matériau thermoélectrique et a développé la notion de « Phonon Glass Electron Crystal ». Ce matériau devait posséder les propriétés électriques d'un cristal et les propriétés thermiques d'un verre.

I.6.4.1 Les effets thermoélectriques

A- Effet Seebeck

Lorsque une jonction de deux matériaux différents, A et B, est soumise à une différence de température ΔT , les porteurs de charges du côté chaud ayant plus d'énergie cinétique que ceux du côté froid, ont tendance à diffuser vers le côté froid et donc une différence de potentiel ΔV apparaît entre les deux extrémités proportionnelle à la différence de température (figure I.7). La constante de proportionnalité est appelée le pouvoir thermoélectrique et le coefficient de Seebeck (I.64) est défini par :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{I.64})$$

avec : S_{AB} : Coefficient Seebeck du couple de matériau.

ΔV : Différence de potentiel mesurée.

ΔT : Différence de température appliquée.

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (I.65)$$

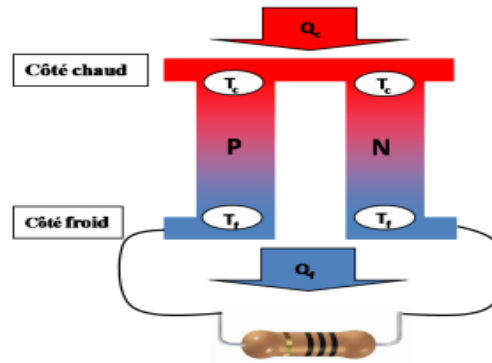


Figure I-7 : Schéma du Principe de l'effet Seebeck.

B- Effet Peltier

En 1834, le physicien Français Jean Peltier [83] découvrit le second effet thermoélectrique : un gradient de potentiel engendre à la fois un flux de charge et un flux de chaleur. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

Cet effet se manifeste dans les jonctions traversées par un courant électrique. Prenons comme exemple la jonction de la figure I.8, associant deux semi-conducteurs dopés n et P. Lorsque le courant circule du semi-conducteur n vers le P, la jonction refroidit. Si l'on inverse le sens du courant, la jonction chauffe. La quantité de chaleur absorbée ou dégagée Q est proportionnelle au courant injecté I , et le coefficient de Peltier est défini par :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (I.66)$$

ou π_{ab} représente le coefficient Peltier relatif des matériaux a et b. Comme pour le coefficient Seebeck, le coefficient Peltier relatif est défini par la différence des coefficients absolus de deux matériaux selon :

$$\pi_{ab} = \pi_a - \pi_b \quad (I.67)$$

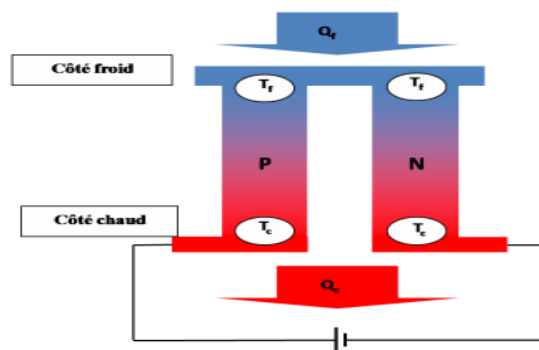


Figure I-8 : Schéma du Principe de l'effet Peltier.

C- Effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

D- Effet Joule

La circulation d'un courant électrique à travers un matériau entraîne la création de chaleur proportionnelle au carré de l'intensité de courant. Cet effet correspond à la résistance qu'oppose le matériau au mouvement des électrons, responsables du courant électrique. Tous les matériaux à l'exception des super-conducteurs, produisent de l'effet Joule sous l'action du passage du courant (Figure I.9). La chaleur Joule s'exprime par la relation suivante :

$$Q_{Joule} = RI^2 \quad (I.68)$$

Où R la résistance électrique du matériau

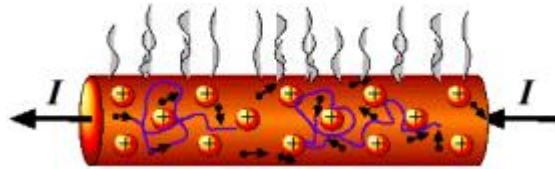


Figure I-9 : Effet Joule

I.6.4.2 Les grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectriques

A- Coefficient Seebeck (S)

Il est défini comme étant le rapport entre le gradient de potentiel électrochimique développé entre deux bornes à différentes températures (I.69). Cette grandeur caractérise l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Pour son calcul on doit intervenir la masse effective des porteurs et leur concentration (électrons ou trous), la température, et la mobilité.

$$S = \frac{dV}{dT} = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (I.69)$$

Avec k_B : constante de Boltzmann, e : charge élémentaire, h : constante de Planck, T : Température, m^* : masse effective de la charge, et n : concentration de porteurs.

Le coefficient Seebeck est exprimé en fonction de l'énergie moyenne des porteurs, et

donc de leur masse effective et leur concentration (I.70), donc pour une température et un type de charge donnés, le coefficient est inversement proportionnel à la concentration de porteurs.

$$S = \frac{m^*}{n^3} \quad (\text{I.70})$$

Pour cette raison, pour maximiser le coefficient Seebeck S , il faut diminuer **la concentration de porteurs de charges** dans le matériau: c'est pour cette raison que les semi-conducteurs possèdent des coefficients plus importants que les métaux.

(n (métaux) $>$ n (semiconducteurs)).

On peut aussi augmenter la masse effective pour accroître le coefficient de Seebeck S .

B- Conductivité électrique (σ)

La conductivité électrique σ peut être définie comme le résultat des porteurs de charges en mouvement. Lorsqu'une différence de potentiel est présente le long d'un conducteur, les porteurs de charges mobiles génèrent un courant électrique. Pour chaque matériau conducteur.

La conductivité électrique σ est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{I.71})$$

Avec :

μ : La mobilité des porteurs, qui varie en sens inverse de leur masse effective.

n : La concentration en porteurs libres dans le matériau.

C- Conductivité thermique (κ)

La conductivité thermique exprime la capacité d'un matériau à transmettre l'énergie thermique. Elle est donc logiquement liée à la nature même du solide à savoir ses atomes (ils oscillent autour de leur position d'équilibre) et sa structure électronique (mouvement des porteurs de charges). Elle s'exprime comme la somme de ces deux contributions :

$$\kappa = \kappa_c + \kappa_l \quad (\text{I.72})$$

Où κ_c est la conductivité thermique électronique due aux déplacements des porteurs de charge et κ_l la conductivité thermique de réseau due aux phonons.

Dans les métaux, la conductivité thermique électronique κ_c est prédominante et la contribution des phonons κ_l a un effet beaucoup plus faible.

La loi de Weidemann-Franz [84] met en évidence la dépendance entre κ_c et la conductivité électrique, σ à l'aide de la relation suivante :

$$\kappa_c = L\sigma T \quad (I.73)$$

où : L est le nombre de Lorentz ($L=2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$) pour les métaux Cette composante est donc prédominante dans les métaux et quasiment insignifiante dans les semi-conducteurs.

Cependant, dans beaucoup de matériaux semiconducteurs, la contribution des phonons à la conductivité thermique est significativement plus forte que la contribution électronique, même pour des concentrations de porteurs plus élevées.

D- Le facteur de mérite

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite ZT donné par la relation [85] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (I.74)$$

Avec T la température absolue (en Kelvin), S le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck), σ la conductivité électrique et κ la conductivité thermique.

Il apparaît clairement alors qu'une meilleure efficacité thermoélectrique peut être atteinte si les trois conditions ci-dessous sont remplies :

- i) Un coefficient Seebeck S élevé dans le but de générer une différence de potentielle élevée.
- ii) Une faible résistivité électrique ρ afin de minimiser les pertes de chaleur par effet Joule.
- iii) Une faible conductivité thermique κ en vue de maintenir un gradient de température suffisant entre les deux jonctions chaude et froide et de réduire la fuite de chaleur.

E- Facteur de puissance

Le facteur de puissance est un rapport entre deux facteurs : le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique. le facteur de puissance noté PF et donné par la relation :

$$PF = S^2 \sigma \quad (I.75)$$

Paradoxalement ces deux grandeurs varient de manière opposée. Le pouvoir thermoélectrique est élevé pour les matériaux présentant une faible concentration de porteurs de charges tandis que pour les éléments de forte conductivité électrique les matériaux présentent une forte concentration de porteurs de charges. **Les meilleurs matériaux seront donc des semi-conducteurs.**

I.6.5 Calcul des propriétés thermoélectriques

Il est crucial, pour étudier la thermoélectricité, de pouvoir calculer les propriétés thermoélectriques d'un système. Au niveau macroscopique, les relations entre le courant électrique et ou le courant thermique J et J_Q , le champ électrique E et un gradient de température T dans un solide isotrope sont:

$$J = \sigma \cdot E + S\sigma \cdot \Delta T \quad (I.76)$$

$$J_Q = S\sigma T \cdot E + k \cdot \Delta T \quad (I.77)$$

Où σ est conductivité électrique, S est le coefficient Seebeck et k est la conductivité thermique.

Au niveau microscopique du transport, le courant électrique des porteurs est défini par [86]:

$$J = e \sum_k f(k)v(k) \quad (I.78)$$

Où e est la charge des transporteurs, la vitesse de groupe $v(k)$ est formulée comme suit:

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \quad (I.79)$$

Il y a un besoin d'une expression analytique de la fonction de distribution, celle qui est exprimé par la théorie de transport de Boltzmann. En absence de champ magnétique et de gradient de température, la population d'état k -c'est-à-dire la fonction de distribution $f(k)$ - est donnée par l'équation de transport de Boltzmann linéarisée (I.63). Cette expression peut être réécrite de manière pratique lorsqu' on considère un champ électrique E ($F = eE$) et un état stationnaire ($\partial f / \partial t = 0$) comme :

$$f(k) = f_0(\epsilon_k) + e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau(k)v(k) \cdot E \quad (I.80)$$

Le courant électrique peut alors être formulé comme :

$$J = ef_0(e_k) \sum_k v(k) + e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau(k)v(k)v(k) \cdot E \quad (I.81)$$

Lorsqu'il n'y a pas de gradient de température, l'expression macroscopique du courant électrique (I.78) est réduite à sa contribution au champ électrique. La conductivité électrique peut alors être exprimée comme :

$$\sigma(k) = e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau(k)v(k) \cdot E \quad (I.82)$$

$$\sigma(k) = \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial z} \right) \sigma(k) \quad (\text{I.83})$$

Les propriétés de transport sont exprimées sous forme de tenseur car elles peuvent être anisotropes. En ce qui concerne la densité d'état, le tenseur de la conductivité montre une répartition en énergie. Il représente la contribution à la conduction des électrons ayant une énergie spécifique ε :

$$\Xi = \sum_k \sigma(k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_k)}{d\varepsilon} \quad (\text{I.84})$$

Les coefficients thermoélectriques dans un cristal de cellule unitaire de volume peut ensuite être calculée pour un potentiel chimique et une température spécifique en intégrant cette distribution de conductivité [86] :

$$\sigma(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \Xi(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{I.85})$$

$$S(T, \mu) = \frac{1}{\Omega e T \sigma(T, \mu)} \int \Xi(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{I.86})$$

$$k(T, \mu) = \frac{1}{\Omega T} \int \Xi(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{I.87})$$

❖ Description des variables inputs de BoltzTrap

Le code **BoltzTrap** [87] permet de calculer les coefficients thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique) avec un peu d'effort de calcul. Ce code utilise les expressions de fourrier pour résoudre l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation. La structure de bande interpolée est utilisé pour calculer les dérivées nécessaires à l'évaluation des propriétés de transport, par exemple les vitesses de groupe. Il est donc essentiel que les énergies des bandes soient correctement calculées avant d'utiliser BoltzTrap. Dans ce code, l'approximation de la bande rigide est faite cela signifie que les bandes sont indépendantes en matière de dopage, le potentiel chimique est simplement décalé.

A la fin d'un calcul de structure électronique. Le fichier nécessaire à l'exécution de ce programme est "**case.intrans**", ce fichier (figure I-10) contient la valeur du niveau de fermi E_f , le nombre d'électrons NE, la gamme de température et la gamme de dopage fournit [88].

Pour la consultation le fichier de sortie de **BoltzTrap** et nommé "**case.trace**" contient dix colonnes où nous pouvons trouver les principaux paramètres thermoélectriques (le

coefficient Seebeck S , la conductivité électrique σ et la conductivité thermique k en fonction de la température T et du potentiel chimique μ .

```

WIEN                                # Format of DOS
0 0 0 0.0                          # iskip (not presently used) idebug
setgap shiftgap
0.462827 0.0005 0.4 24.0          # Fermilevel (Ry), energygrid,
energy span around Fermilevel, number of electrons
CALC                                # CALC (calculate expansion coeff),
NOCALC read from file
5                                  # lpfac, number of latt-points per k-
point
BOLTZ                              # run mode (only BOLTZ is supported)

.15                                # (efcut) energy range of chemical
potential
800. 50.                          # Tmax, temperature grid

-1.                                # energyrange of bands given individual
DOS output sig_XXX and dos_XXX (XXX is band number)
HISTO

```

Figure I-10 : Schéma du fichier d'entrée case.intrans.

I.7 Théorie des propriétés optiques

Une attention toute particulière est donnée à la fonction diélectrique complexe qui est le cœur de l'analyse de la réponse optique des semi-conducteurs. La connaissance des propriétés optiques est d'une importance majeure dans la conception des dispositifs optoélectroniques.

I.7.1 Interaction rayonnement matière

Les interactions rayonnement-matière, et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon [89] est donnée par :

$$E = h\nu = n\omega \quad (\text{I.88})$$

I.7.2 La réflexion des ondes planes

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constantes diélectriques différentes, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I.89})$$

$n(\omega)$ étant l'indice de réfraction réelle et $k(\omega)$ est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide de coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{I.90})$$

Pour $k = 0$, n est réel le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{I.91})$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [89].

I.7.3 Propriétés diélectriques

La compréhension des différentes façons dont la lumière interagit avec la matière est devenue primordiale dans la physique des matériaux solides. Parmi ces données nous pouvons trouver : l'absorption optique, la réflectivité et la réfraction. L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs, est devenue une obligation pour une meilleure connaissance des propriétés électroniques de ces matériaux. Actuellement, les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus désirés pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques.

Pour mieux comprendre les propriétés optiques, nous avons déjà calculé les densités électroniques de chaque composé ternaire qui vont nous renseigner sur les différentes transitions optiques.

Pour entamer l'étude des propriétés optiques nous commençons par la fonction diélectrique (I.92) qui est liée directement aux structures de bandes électronique, et toutes les propriétés optiques sont basées sur cette dernière.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.92})$$

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 :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\langle \varphi_K^C | uxr | \varphi_K^V \rangle|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega) \quad (\text{I.93})$$

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 $\varepsilon_1(\omega)$ est calculée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig [90]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.94})$$

La connaissance de ces deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer les fonctions optiques importantes comme 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 $L(\omega)$ [91].

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 :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I.95})$$

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

Avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{I.96})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{I.97})$$

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

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.98})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.99})$$

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

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{I.100})$$

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

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.101})$$

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

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{I.102})$$

I.7.4 Calcul des propriétés optiques linéaires

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i des vecteurs propres correspondants φ_{ik} est effectué pour un très grand nombre de points k .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans Wien2k pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la figure I.11.

La routine « optic » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{fk} | e_h \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$.

Le calcul des composantes de ε_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 4 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ε_2 . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.

L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de ε_1 est effectuée par la routine « Kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de l'opérateur ciseau Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel Wien2k.

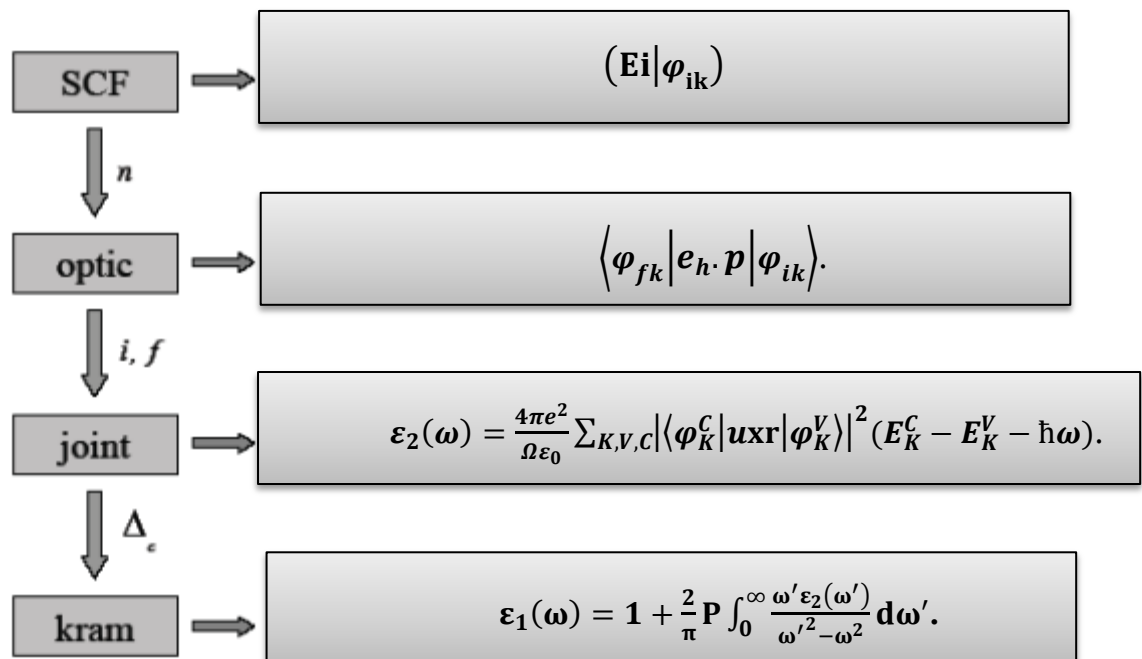


Figure I-11 : Schéma des étapes de calcul de la constante diélectrique complexe.

I.8 Théorie des propriétés élastiques

Les constantes élastiques C_{ij} sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes. Les constantes élastiques sont évaluées par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [92].

I.8.1 Calcul de la température de Debye

La température de Debye θ_D d'un matériau est un paramètre fondamental lié à de nombreuses propriétés physiques, telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion. Les excitations vibratoires ne proviennent que des vibrations acoustiques à basse température. Nous avons calculé la température de Debye θ_D [93] à partir de la vitesse moyenne de l'onde, en utilisant l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{I.103})$$

Où [93] h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par unité de formule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité, M est la masse moléculaire par unité de formule et v_m est la vitesse moyenne estimée selon la relation (I.104) :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{I.104})$$

où v_t et v_l sont les vitesses des ondes élastiques transversales et longitudinales, respectivement, obtenues à partir des équations de Navier (I.105, I.106):

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{I.105})$$

et

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (\text{I.106})$$

I.8.2 Calculs des constantes élastiques

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour le calcul des constantes élastiques C_{11} et C_{12} on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{I.107})$$

Où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale comme suit:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V \delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{I.108})$$

Où $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et V est le volume de la maille unité.

Pour la constante élastique C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{I.109})$$

La forme diagonalisée de ce tenseur est donnée par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{I.110})$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{4} C_{44} V_0 \delta^2 + O(\delta^2) \quad (\text{I.111})$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{44} , C_{11} et C_{12} comme suit :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{I.112})$$

En combinant les équations (I-108) et (I-109), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} . La troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (I.107) et (I.110).

Une fois que nos constantes élastiques, C_{12} et C_{44} sont déterminées, il est possible d'obtenir d'autre grandeur tel que: le module de cisaillement (G) (I.113), le module de Young (E) (I.114), le coefficient de Poisson (ν) (I.115).

$$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{I.113})$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{I.114})$$

$$\nu = (3B - E)/6B \quad (\text{I.115})$$

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est une grande importance car elle renseigne sur la possibilité de formation de microfissures ou de défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit :

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{I.116})$$

I.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie qui nous servira tout au long de notre travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité et différentes approximations pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange- corrélation. La DFT utilise des équations de mécanique quantique pour développer des modèles auto-cohérents pour résoudre l'équation de Schrödinger de l'état fondamentale. La mise en œuvre de la DFT est faite à l'aide du code de calcul Wien2k. Les calculs ont été réalisés par la méthode FP-LAPW. Par la suite, les notions fondamentales de la théorie semi-classique de transport, la théorie des propriétés optique et élastiques ont été décrites.

Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Physical review* ". **28**, p. 1049, 1926.
- [2] F. Magri, "A simple model of the integrable Hamiltonian equation," *Journal of Mathematical Physics* ". **19**, pp. 1156-1162, 1978.
- [3] A. E. Green, "Coulomb radius constant from nuclear masses," *Physical review* ". **95**, p. 1006, 1954.
- [4] M. D. Gordin and U. Klein, "A Well-Ordered Thing: Dmitrii Mendeleev and the Shadow of the Periodic Table," *Physics Today* ". **58**, pp. 60-62, 2005.
- [5] C. Bardos, F. Golse, A. D. Gottlieb, and N. J. Mauser, "Mean field dynamics of fermions and the time-dependent Hartree–Fock equation," *Journal de mathématiques pures et appliquées* ". **82**, pp. 665-683, 2003.
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid state communications*". **114**, pp. 15-20, 2000.
- [7] A. D. Becke, "Density functional calculations of molecular bond energies," *The Journal of Chemical Physics* ". **84**, pp. 4524-4529, 1986.
- [8] W. M. Elsasser, "Sur le principe de Pauli dans les noyaux," *J. Phys. Radium* ". **4**, pp. 549-556, 1933.
- [9] G. Srivastava and D. Weaire, "The theory of the cohesive energies of solids," *Advances in Physics* ". **36**, pp. 463-517, 1987.
- [10] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [11] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik* ". **48**, pp. 73-79, 1928.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review* ". **136**, p. B864, 1964.
- [13] P. A. Dirac, "Discussion of the infinite distribution of electrons in the theory of the positron," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1934, pp. 150-163.
- [14] C. F. von Weizsäcker, "Zur theorie der kernmassen," *Z. Phys.* **96**, p. 10.1007, 1935.
- [15] R. P. Feynman, N. Metropolis, and E. Teller, "Equations of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory," *Physical review* ". **75**, p. 1561, 1949.
- [16] E. Teller, "On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory," *Reviews of Modern Physics* ". **34**, pp. 627-631, 1962.
- [17] D. Singh, "Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW," ed: Method, Kluwer Academic, 1994.
- [18] K. B. P. Schwarz, "Description of an LAPW DF Program (WIEN95)," *LECTURE NOTES IN CHEMISTRY*, pp. 139-154, 1996.

- [19] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics* ". **71**, p. 1253, 1999.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange " and correlation effects," *Physical review* ". **140**, p. A1133, 1965.
- [21] C. Frayret, "Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes," 2004.
- [22] R. G. Parr, "W. Yang Density functional theory of atoms and molecules," *Oxford University Press* ". **1**, p. 989, 1989.
- [23] D. Ceperley, "Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions," *Physical Review B*". **18**, p. 3126, 1978.
- [24] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. **45**, p. 566, 1980.
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*". **23**, p. 5048, 1981.
- [26] 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* ". **58**, pp. 1200-1211, 1980.
- [27] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter---wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics* ". **71**, pp. 1253-1266, 1999.
- [28] N. Lebga, "Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β -SiC," 2014.
- [29] S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, "Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs," *International journal of quantum chemistry* ". **75**, pp. 889-909, 1999.
- [30] C. Adamo, M. Ernzerhof, and G. E. Scuseria, "The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional," *The Journal of Chemical Physics* ". **112**, pp. 2643-2649, 2000.
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical review B*". **46**, pp. 6671-6687, 1992.
- [32] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption," *Physical Review Letters* ". **70**, p. 3971, 1993.
- [33] B. Hammer and M. Scheffler, "Local chemical reactivity of a metal alloy surface," *Physical Review Letters* ". **74**, p. 3487, 1995.
- [34] C. Morgan, P. Kratzer, and M. Scheffler, "Arsenic dimer dynamics during MBE growth: theoretical evidence for a novel chemisorption state of As₂ molecules on GaAs surfaces," *Physical Review Letters* ". **82**, p. 4886, 1999.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters* ". **77**, p. 3865, 1996.

- [36] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters* ". **80**, p. 891, 1998.
- [37] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Physical Review B* ".**59**, p. 7413, 1999.
- [38] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Physical Review Letters* ". **100**, p. 136406, 2008.
- [39] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, "Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation," *Physical Review Letters* ". **82**, p. 2544, 1999.
- [40] S. Grimme, "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation," *The Journal of Chemical Physics* ". **124**, p. 034108, 2006.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters* ". **77**, pp. 3865-3868, 1996.
- [42] E. H. Lieb and S. Oxford, "Improved lower bound on the indirect Coulomb energy," *International journal of quantum chemistry* ". **19**, pp. 427-439, 1981.
- [43] J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, "Relevance of the slowly varying electron gas to atoms, molecules, and solids," *Physical Review Letters* ". **97**, p. 223002, 2006.
- [44] M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, "Assessing the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation density functional revised for metallic bulk and surface systems," *Physical Review B* ". **77**, p. 195445, 2008.
- [45] R. Armiento and A. E. Mattsson, "Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory," *Physical Review B*".**72**, p. 085108, 2005.
- [46] L. Vitos, B. Johansson, J. Kollár, and H. L. Skriver, "Exchange energy in the local Airy gas approximation," *Physical Review B* ". **62**, pp. 10046-10050, 2000.
- [47] F. E. H. Hassan and H. Akbarzadeh, "Ground state properties and structural phase transition of beryllium chalcogenides," *Computational materials science* ". **35**, pp. 423-431, 2006.
- [48] H. Landolt, R. Börnstein, K. H. Hellwege, D. Bimberg, M. Schulz, H. Weiss, and O. Madelung, *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology. Group 3*. **17**. Berlin: Springer, 1982.
- [49] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical Review Letters* ". **102**, p. 226401, 2009.
- [50] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections," *Physical Review Letters* ". **99**, p. 246403, 2007.
- [51] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: American Institute of Physics, 2006.

- [52] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics* ". **124**, p. 221101, 2006.
- [53] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B* ". **12**, p. 3060, 1975.
- [54] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical review* ". **51**, p. 846, 1937.
- [55] J. Slater, "Suggestions from Solid-State Theory Regarding Molecular Calculations," *The Journal of Chemical Physics* ". **43**, pp. S228-S228, 1965.
- [56] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*". **43**, p. 6388, 1991.
- [57] 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*, **4**, p. 41, 2002.
- [58] 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*". **5**, p. 2041, 1975.
- [59] S. Blügel and G. Bihlmayer, "Full-potential linearized augmented planewave method," 2006.
- [60] J. M. Thijssen, *Computational physics*: Cambridge University Press, 1999.
- [61] D. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*". **44**, p. 7451, 1991.
- [62] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*". **42**, p. 8858, 1990.
- [63] D. Singh and H. Krakauer, "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical review B*". **43**, p. 1441, 1991.
- [64] D. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical review B*". **46**, p. 5849, 1992.
- [65] D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters*". **42**, p. 662, 1979.
- [66] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*". **22**, pp. 2433-2439, 1981.
- [67] 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.
- [68] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}," *Physical review B*". **42**, p. 2051, 1990.
- [69] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite," *American Mineralogist*". **81**, pp. 545-549, 1996.
- [70] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)," *Physical Review Letters*". **74**, p. 1387, 1995.

- [71] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler, "The hematite (α -Fe₂O₃)(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry," *Physical review letters*. **81**, p. 1038, 1998.
- [72] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe," *Physical Review Letters*. **75**, p. 3545, 1995.
- [73] P. Kiréev, "La physique des semiconducteurs," 1975.
- [74] L. Chaput, "Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques," Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, 2006.
- [75] H. Gzyl, "Integration of the Boltzmann equation in the relaxation time approximation," *Journal of Statistical Physics*. **29**, pp. 617-622, 1982.
- [76] W. A. Harrison, *Solid state theory*: Courier Corporation, 1980.
- [77] W. Jones and N. H. March, "*Theoretical solid state physics*". **35**: Courier Corporation, 1985.
- [78] A. Bansil, S. Kaprzyk, P. Mijnen, and J. Toboła, "Electronic structure and magnetism of Fe_{3-x}V_xX (X= Si, Ga, and Al) alloys by the KKR-CPA method," *Physical Review B*. **60**, p. 13396, 1999.
- [79] L. Anatyckuk, "On the discovery of thermoelectricity by Volta," *Journal of Thermoelectricity*, pp. 5-10, 2004.
- [80] J. Li, B. W. Y. Tay, J. Lei, and E.-H. Yang, "Experimental investigation of Seebeck effect in metakaolin-based geopolymer," *Construction and Building Materials*. **272**, p. 121615, 2021.
- [81] J. C. A. Peltier, *Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques*, 1834.
- [82] W. Thomson, "4. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid," *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*. **7**, pp. 63-68, 1872.
- [83] 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, pp. 89-110.
- [84] H. Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration Plenum," *New York*, 1964.
- [85] J.-H. Lee, J. Wu, and J. C. Grossman, "Enhancing the thermoelectric power factor with highly mismatched isoelectronic doping," *Physical Review Letters* ". **104**, p. 016602, 2010.
- [86] G. Thunis, G.-M. Rignanese, and G. Hautier, "Electronic transport properties of thermoelectric Zintl compounds Ca₅Al₂Sb₆ and Ca₃AlSb₃: an ab initio study," Université Catholique de Louvain Louvain-la-Neuve, Belgium, 2016.
- [87] L. E. Bell, "Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems," *Science*. **321**, pp. 1457-1461, 2008.
- [88] R. E. Hummel, *Electronic properties of materials* vol. 3: Springer, 2011.
- [89] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. 5: Dunod Paris, 2001.
- [90] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, and B. Lundqvist, "Elastic and optical properties of α - and κ -Al₂O₃," *Physical Review B*. **59**, p. 12777, 1999.

-
- [91] D. Kraemer, B. Poudel, H.-P. Feng, J. C. Caylor, B. Yu, X. Yan, Y. Ma, X. Wang, D. Wang, and A. Muto, "High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration," *Nature materials*. **10**, pp. 532-538, 2011.
- [92] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, 6th edn., translated by Y," *Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita,(Maruzen, Tokyo, 1986) pp*, pp. 124-129, 1986.
- [93] G. Keeler, R. Rollins, S. Spicklemire, D. Syphers, S. R. McKay, and W. Christian, "Solid State Physics Simulations," *Computers in Physics* ". **10**, pp. 260-260, 1996.



CHAPITRE II

Intérêt et présentation des matériaux



II.1 Introduction

Les alliages du groupe III-V ont actuellement attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables, qui sont sources d'intérêt pour multiple applications technologiques incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance hyperfréquence et l'optoélectronique intégrée.

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie du silicium dans le domaine de la microélectronique, la recherche de composants semi-conducteurs III-V électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du silicium, conduit la plupart des grands laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux

Ces composés semi-conducteurs sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, AlN, AlSb, AlGaAs, InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ses dispositifs.

II.2 Présentation de la famille III-V

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes III et V, qui contiennent chacune 5 éléments, dans la classification périodique des éléments du tableau de Mendéliev. Ce qui permet de réaliser 25 binaires. Le tableau II.1 regroupe un extrait de cette classification.

III	V
$B_{10.81}^5$	$N_{14.01}^7$
$Al_{26.98}^{13}$	$P_{30.97}^{15}$
$Ga_{69.74}^{31}$	$As_{74.92}^{33}$
$In_{114.82}^{49}$	$Sb_{121.75}^{51}$
$Tl_{294.38}^{81}$	$Bi_{208.98}^{83}$

Tableau II-1 : Extrait de la classification périodique des éléments.

Parmi ces binaires nous pouvons les matériaux à base de bore "les Borures", les matériaux à base d'Azote "les Nitrures", les matériaux à base d'Aluminium, de Gallium, de Tellures, de Bismuths et ceux à base d'Indium. Notre étude concernera les matériaux à base d'Aluminium, d'Antimoine et les Nitrures.

Nous savons à travers les nombreux travaux théoriques et expérimentaux, que les matériaux III-V sont dans leur état le plus stable dans la structure zinc blende pour certains et dans la structure wurtzite pour d'autres (les nitrures). La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure "Zinc Blende". De ce fait, dans ces matériaux, les liaisons atomiques ne sont

pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III.

Nous allons présenter dans ce chapitre quelques notions de base relatives aux matériaux semi-conducteurs III-V, avec une attention particulière aux composés binaires AlSb et AlN. L'intérêt de ces composés est encore renforcé par la possibilité de réaliser les alliages ternaires de type **AlNSb** par la combinaison de ces composés binaires.

II.3 Intérêt

L'étude des propriétés des matériaux semi-conducteurs III-V, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande interdite. Ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide, qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le Thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. Durant les dernières années, les cellules solaires à base de ces matériaux III-V ont été largement utilisées, plus particulièrement pour des applications spatiales, et ce à cause de leur rendement élevé et leur faible dégradation face aux irradiations dans l'espace.

Les matériaux semi-conducteurs à base de nitrures d'éléments III, nitrure de Gallium GaN, nitrure d'Indium InN et le nitrure d'Aluminium AlN, font l'objet, depuis une dizaine d'années, d'investigations considérables dans le domaine de la recherche, tant appliquée que fondamentale.

Qualifiés de matériaux stratégiques pour l'électronique et l'optoélectronique, ils présentent en effet de grandes potentialités d'applications en tant qu'émetteurs et détecteurs de lumière pouvant aller du domaine du visible jusqu'à celui de l'ultraviolet [1, 2].

Ils peuvent également être utilisés dans les dispositifs électroniques opérant dans des conditions hostiles (température et fréquence très élevées). D'autre part, les propriétés de transport des nitrures en font des candidats de choix pour la microélectronique hyperfréquence et de puissance [3].

Nous pouvons citer les diodes électroluminescentes (LED) bleues [4] ou vertes pour l'affichage couleur et la signalisation, ou encore UV ou blanches [5] pour l'éclairage, les diodes laser (LD) bleues ou violettes pour l'impression ou le stockage optique, les détecteurs UV pour la détection des incendies, l'identification ou le guidage des missiles, ou encore le dosage personnel des UV, et enfin les transistors "haute fréquence - haute puissance" pour la communication ou les radars fonctionnant à haute température (applications spatiales).

Depuis 1997, la disponibilité sur le marché de diodes électroluminescentes bleues, vertes et ambrées permet d'espérer, à terme, l'obtention de toute la gamme du spectre visible avec des dispositifs semi-conducteurs.

Compte tenu de leur faible énergie de consommation et de leur haute fiabilité, leur utilisation pour le contrôle routier (feux tricolores) et l'éclairage domestique pourrait succéder à l'emploi des lampes conventionnelles à incandescence ou fluorescentes, en réalisant des économies d'énergie considérables.

De plus, la possibilité qu'offre les nitrures, du fait de leurs propriétés intrinsèques, d'élaborer des lasers bleu et ultraviolet permettra l'avènement de systèmes (ils présentent de plus grandes capacités de stockage et de lecture des informations digitales (densités supérieures au gigabit par centimètre carré) que ceux qui utilisent les diodes LASER rouge déjà existantes.

D'autres domaines pourraient être concernés par les applications possibles de ces lasers : par exemple l'analyse par fluorescence dans les domaines du biomédical et de l'environnement.

La plupart des nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs à bande interdite directe. De ce fait, ils sont tout à fait adaptés à l'optoélectronique. Leur énergie de bande interdite couvre une zone très étendue : de 0,8 eV pour l'InN jusqu'à 6,2 eV pour l'AlN (figure II-1). Cela correspond à un spectre de longueur d'onde allant de l'infrarouge ($1,55 \mu\text{m}$) jusqu'à l'ultraviolet profond (200 nm).

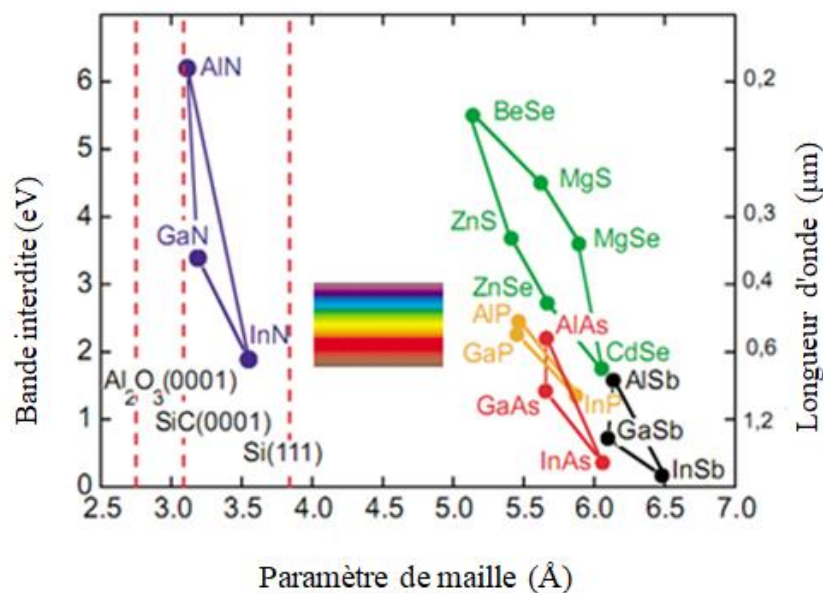


Figure II-1 : Energie de bande interdite (à 300 K) en fonction du paramètre de maille pour les principaux semi-conducteurs [6].

On peut donc espérer de couvrir toute la gamme du spectre visible avec des matériaux semi-conducteurs à base d'Azote.

L'apparition des fibres optiques en silice à très faible absorption a permis un développement plus important des études sur les composés ternaires et quaternaires des alliages III-V. Ainsi que le développement des fibres optiques de silice avec des caractéristiques de dispersion et d'atténuation intéressantes dans la gamme de longueurs centrées autour de $1,3 \mu\text{m}$ et de $1,55 \mu\text{m}$ nécessite comme composants d'extrémité (émetteur et détecteur de lumière) des dispositifs réalisés à partir des alliages III-V.

Cependant, un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages à base de nitrure. En raison de leurs applications prometteuses dans les domaines de l'optoélectronique et de l'électronique. La science des matériaux nitrures d'éléments III a beaucoup progressé dans le domaine de l'électronique de puissance à haute fréquence au cours de ces dernières années.

L'optoélectronique dans la région spectrale qui s'étend du bleu au proche ultraviolet est particulièrement importante pour les applications « grand public » tels que les CD-ROM ou les écrans plats couleurs.

Les matériaux III-V offrent donc de multiples possibilités, aussi bien pour la microélectronique rapide que pour l'optoélectronique, par la grande variété des composés réalisables et l'ouverture qu'ils donnent sur la conception de dispositifs totalement nouveaux par l'ajustement des structures de bandes (band gap engineering).

II.4 Structure cristalline

Le nitrure d'Aluminium AlN cristallisent sous deux formes différentes, la phase wurtzite et la phase zinc blende. Le polytype thermodynamiquement stable est la phase hexagonale (structure wurtzite). Le polytype cubique (structure zinc blende), thermodynamiquement métastable, peut être également obtenu en choisissant des conditions de croissance adaptées. Tandis que le composé cristallise sous la forme la phase zinc blende.

II.4.1 Structure cristallographique de type zinc blende

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite « Zinc-blende ». Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constitué de deux sous-réseaux cubiques de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [7]. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(a/4, a/4, a/4)$ a étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire. De ce fait dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert des électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante, elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde, au même titre qu'il y a interaction entre les cristaux ioniques et la lumière infrarouge [8]. Cette propriété est en particulier responsable de l'anisotropie optique dans les hétéro-structures semi-conductrices III-V qui a été mise en évidence expérimentalement par Krebs et Voisin [9].

Dans la structure de type zinc blende des composés AlSb et AlN, les atomes d'azote forment un empilement cubique à faces centrées, dans lequel les atomes d'aluminium occupent la moitié des sites tétraédriques (figure II.2). Cette structure est caractérisée par une séquence d'empilement des bicouches cation-anion, où chaque cation (anion) est lié avec quatre anions (cations).

Les bicouches s'empilent selon trois positions distinctes suivant la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Il y a quatre unités formulaires AlN par maille.

La structure est caractérisée par le paramètre de maille « a ». Cette phase est métastable, sa synthèse nécessite un contrôle précis des conditions d'élaboration [10]. Dans le cas de l'élaboration de couches minces, un substrat généralement de structure cubique orienté de manière spécifique (afin de désavantager la formation de la phase hexagonale est en plus nécessaire pour stabiliser la phase cubique.

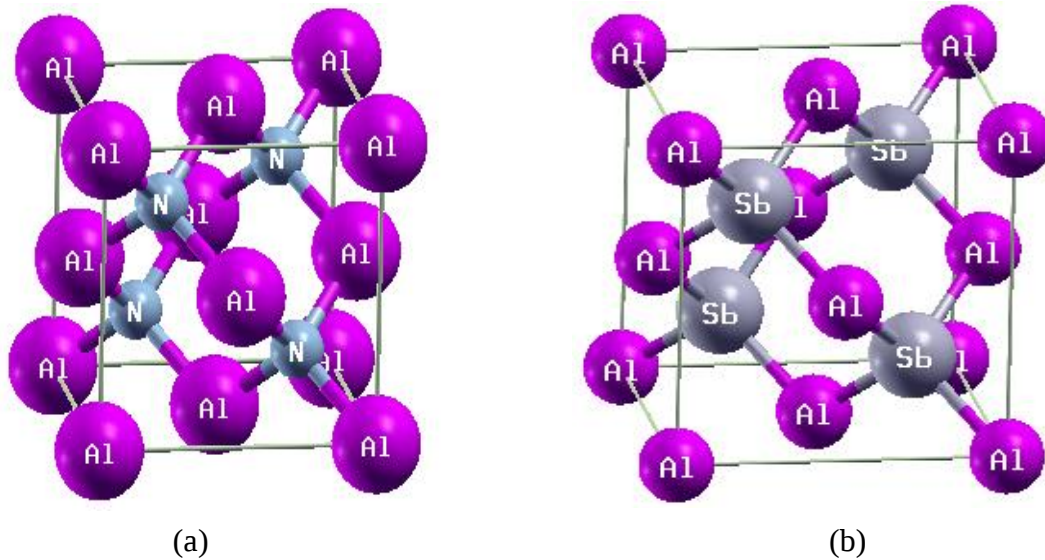


Figure II-2 : Structure zinc blende Structure zinc blende de (a) AlN et (b) AlSb.

Dans ce cas les atomes Al et N sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type III est entouré de quatre atomes de type V disposés au sommet d'un tétraèdre régulier (figure II-3).

Les atomes Al occupent les positions cristallographiques : $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$, et l'atome N occupent les positions $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, 1/2+u)$, avec $u = 3/8$ [11] .

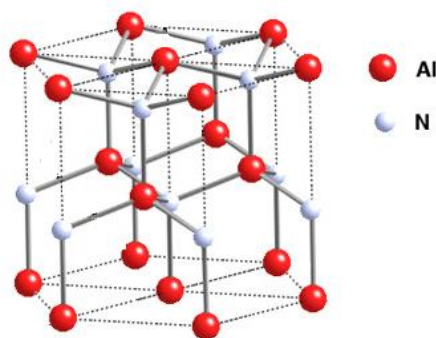


Figure II-3 : Structure wurtzite du AlN.

Les caractéristiques des structures cristallines sont illustrées dans le tableau II-2

Structure	Réseau	Paramètres					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Zinc Blende	Cubique (CFC)	a	a	a	90	90	90
Wurtzite	Héxagonal	a	a	c, u	90	90	120

Tableau II-2 : Caractéristiques des structures cristallines.

II.5 Propriétés optiques des semi-conducteurs

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques [12].

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière.

L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [13, 14].

II.5.1 Interaction rayonnement matière

La lumière interagit beaucoup avec la matière, elle peut être absorbée, réfléchi, déviée ou émise par la matière. L'interaction avec les atomes et plus particulièrement avec les électrons du semi-conducteur, peut se faire selon trois processus : l'absorption, l'émission instantanée et l'émission stimulée [15].

II.5.2 Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y a une absorption. Ce phénomène est présenté sur la figure II-4.

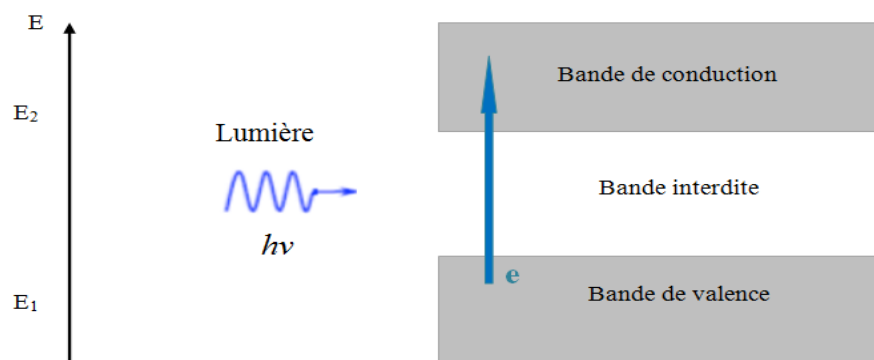


Figure II-4 : L'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs.

II.5.3 Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a une émission spontanée. Ce phénomène est présenté sur la fig II-5.

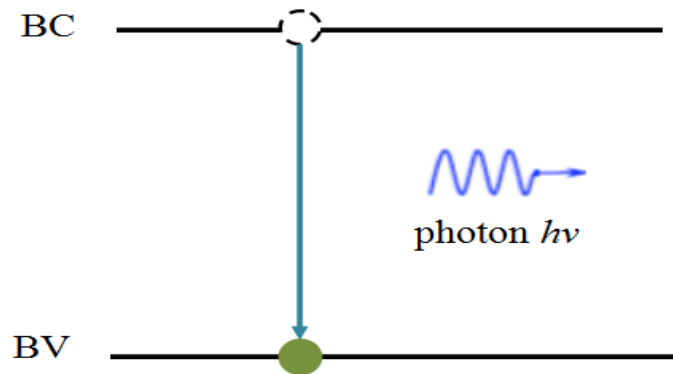


Figure II-5 : L'émission spontanée.

II.5.4 Emission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée [16]. Ce phénomène est présenté sur la figure II-6.

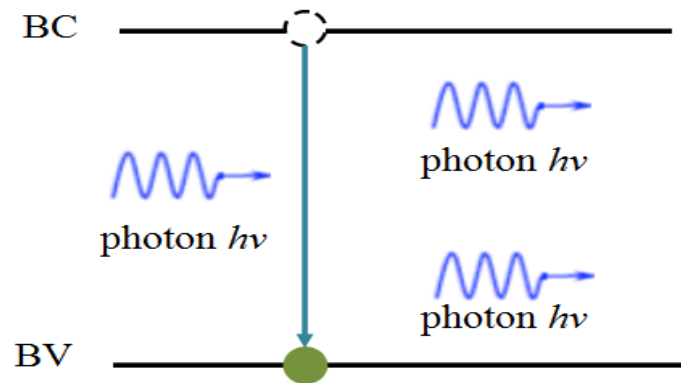


Figure II-6: L'émission stimulée.

II.6 Présentation des matériaux binaires AlSb et AlN

Le semi-conducteur AlSb se cristallise dans la phase zinc blende. Tandis que le semi-conducteur AlN se cristallise dans la phase wurtzite qui est l'état la plus stable thermodynamiquement, mais peut se cristalliser dans la phase zinc blende qui est un état métastable.

II.6.1 Présentation des matériaux binaires (AlSb)

AlSb est un semi-conducteur à gap indirect. La largeur du gap indirect qui en résulte : E_G à $T = 300 \text{ °K}$ est de 2.3 eV. De ce fait, AlSb est le matériau III-V antimoniure qui possède la plus grande largeur de bande interdite. Il sert à fabriquer des barrières de potentiel dans les hétérostructures. La bande de conduction de AlSb est une bande multivallée : Elle est formée de 6 demi-ellipsoïdes de révolution centrées aux points X de la zone de brillouin. Ceci implique une anisotropie de la masse effective des électrons. Donc dans ce matériau, l'anisotropie joue un rôle fondamental. Dans ces dernières années ce matériau est utilisé comme une barrière dans les hautes mobilités électroniques [17] et dans les dispositifs optoélectronique de longue longueur d'onde. Son gap indirect en X a été mesuré par Sirota et Lukomskii [18] , Mathieu et al [19] et Alibert et al [20].

Les matériaux antimoniures III-Sb sont caractérisés par une très faible largeur de bande interdite $0.17 \text{ eV} < E_g < 2.3 \text{ eV}$, une très faible masse effective des électrons et des trous qui implique une grande mobilité des porteurs d'où leur importance dans les applications optoélectroniques et en particulier, dans les lasers qui couvrent la gamme Proche et Moyen Infrarouge.

Les matériaux semi-conducteurs composés III-V, à base d'antimoine (Sb), sont d'excellents candidats pour la réalisation des cellules solaires ou détecteurs quantiques. L'avantage de ces matériaux réside dans la possibilité de faire croître des couches de matériaux de bonne qualité ainsi que la possibilité de couvrir une large gamme de longueurs d'ondes de fonctionnement, dans le cas des alliages. Les alliages ternaires à base d'antimoniures III-Sb sont des matériaux très importants dans les utilisations en électronique à grande vitesse [21] , ils peuvent servir dans les dispositifs optoélectroniques dans le domaine de l'infrarouge moyen [22]. Ils cristallisent dans la phase cubique. Dans les hétérostructures Lasers, ils jouent surtout le rôle de barrière. Cependant, un bon matériau ne suffit pas pour réaliser un bon dispositif électronique. Il reste encore le type de structure utilisée pour la fabrication du composant.

II.6.2 Présentation des matériaux binaires (AlN)

Le nitrure d'Aluminium AlN peut exister sous deux phases cristallines : la structure zinc blende (cubique) et la structure wurtzite (hexagonale). La phase la plus stable dans les conditions normales de croissance est la structure wurtzite. Elle est hexagonale. Dans ce mémoire, nous nous intéresserons exclusivement à celle-ci.

Le semi-conducteur AlN cristallisé en phase wurtzite présente une bande interdite de type directe autorisant les recombinaisons radiatives. Au voisinage du point central Γ de la zone de Brillouin, la structure de bande présente une bande de conduction unique et trois bandes de valence- non dégénérées en absence de contraintes qui sont ouvertes par le champ cristallin et le couplage spin-orbite. Les transitions entre la bande de conduction et ces trois bandes de trous donnent naissance à trois excitons appelés respectivement A,B et C. Le composé semi-conducteur AlN émet aux environs de 200 nm (figure II.1). Il présente des propriétés optiques anisotropes. Cette anisotropie se traduit par une biréfringence uni-axiale avec deux indices de réfraction [23, 24].

Le Nitrure d'Aluminium (AlN) est un matériau ayant des propriétés particulièrement intéressantes. Comme le diamant, l'AlN est l'une des seules céramiques qui combine à la fois conductivités électrique et thermique élevées. Le nitrure d'aluminium est un semi-conducteur à large bande interdite (6,2 eV). C'est un matériau réfractaire et isolant électrique possédant une très grande conductivité thermique et présentant une grande résistance à l'oxydation et l'abrasion. Il a des applications potentielles en optoélectronique dans le domaine des ultraviolets, notamment comme substrat pour des croissances épitaxiales et en électronique de puissance pour la fabrication de transistors hyperfréquence de puissance. De par ses propriétés intrinsèques, AlN est le substrat idéal pour l'élaboration de diodes UV [25]. Il est dur et possède une excellente conductivité thermique [26] et une bonne résistance [27]. Les différents domaines d'application :

- *- La micro-électronique (circuits LSI, les transporteurs de capteur).
- *- Les systèmes de radio maritime et les systèmes de défense.
- *- Les systèmes aéronautiques (télécommunications et des satellites).
- *- Les systèmes environnementaux (contrôle des émissions) [28].

Actuellement, il y a de nombreuses recherches pour produire des diodes à émission UV utilisant du nitrure d'aluminium et de gallium. Des expériences ont permis d'atteindre des longueurs d'ondes de l'ordre de 200 nm [29]. Le Nitrure d'Aluminium poly-cristallin est classiquement obtenu par frittage et de façon plus marginale par des méthodes (dont la HTCVD) (High Temperature Chemical Vapor Deposition) permettant d'obtenir directement des dépôts pour des applications de protection contre la corrosion ou l'abrasion. L'AlN poly-cristallin est également utilisé comme barrière de diffusion.

Par contre, les nitrures sont des matériaux plutôt à grand gap ($0.7 \text{ eV} < E_G < 6.2 \text{ eV}$) qui fonctionnent plutôt dans la gamme complémentaire de longueurs d'ondes qui est située dans le domaine allant du visible ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) et jusqu'à l'ultraviolet (GaN et AlN).

Le nitrure d'aluminium trouve des applications potentielles en optoélectronique dans le domaine des ultraviolets [30].

A- Les avantages

- Une grande stabilité sous pression atmosphérique des gazes inertes au-dessus de 2500°C.
- Une très bonne conductivité thermique.
- Une bonne résistance électrique.
- Très léger ce qui permet de réduire le poids des dispositifs.

B- Les différents domaines d'application

- Electronique de puissance.
- La micro-électronique (circuit LSI, les transporteurs de capteurs, des modules à haute fréquence).
- Les systèmes de radio maritime et les systèmes de défense.
- Les systèmes aéronautiques (télécommunications et des satellites).
- Les systèmes environnementaux (contrôle des émissions).

II.7 Présentation des alliages ternaires AlNSb

Les propriétés des semi-conducteurs III-V sont décrites par un ensemble des lois empiriques et d'approximations par exemple, on applique une relation linéaire entre le paramètre de maille d'un matériau ternaire en fonction de sa composition entre ses deux composés binaires extrêmes, en outre on présente la dépendance de la bande interdite en fonction de la composition x d'un alliage ternaire. Par ailleurs l'approximation de la masse effective est appliquée afin de décrire le comportement des bandes près des points critiques à l'aide d'une masse effective pour les porteurs. Cette approximation est basée sur la parabolicité ou le non parabolicité des bandes.

Le ternaire $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ est obtenu à partir des deux binaires AlSb et AlN. Cet alliage présente un gap direct ajustable avec la composition x et il cristallise dans la phase zinc-blende.

II.7.1 Bande interdite

L'énergie du composé ternaire $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction du taux de nitrogène x est donnée par :

$$E_g(\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}) = xE_g(\text{AlN}) + (1-x)E_g(\text{AlSb}) - x(1-x)b \quad (\text{II.1})$$

$$E_g(\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}) = 5.43x + (1-x)1.6 - x(1-x)b \quad (\text{II.2})$$

La figure II-7 représente la variation du gap de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition x :

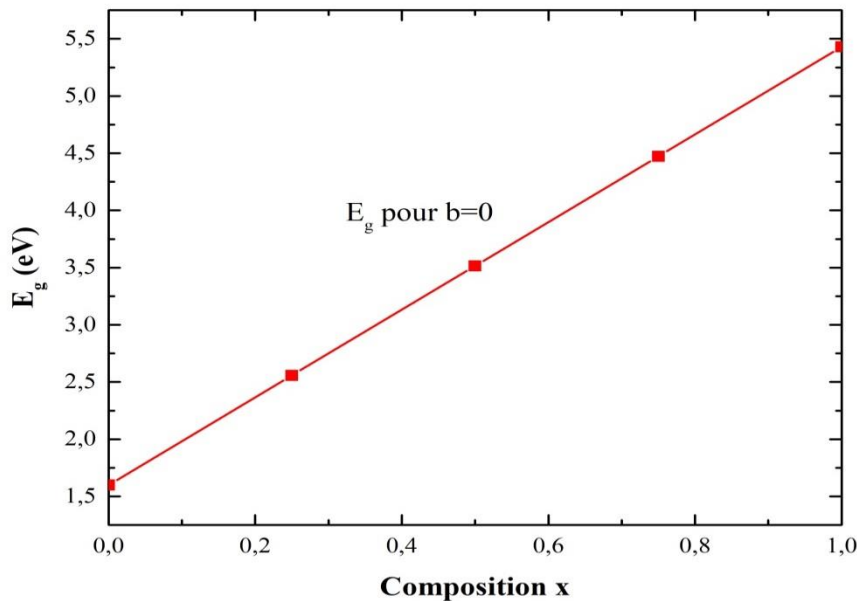


Figure II.7: Variation du gap de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition x

II.7.2 Paramètre de maille

Le paramètre de maille a est donné par :

$$a(\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}) = xa(\text{AlN}) + (1-x)a(\text{AlSb}) \quad (\text{II.3})$$

$$a(\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}) = 4.37x + 6.135(1-x) \quad (\text{II.4})$$

La figure II.8 représente la variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition x :

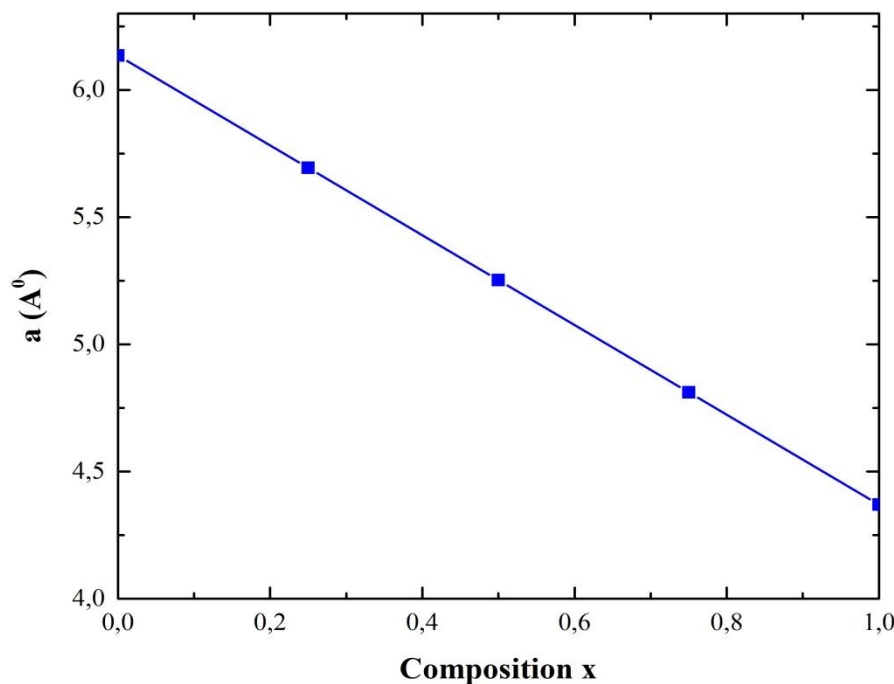


Figure II-8 : Variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition x

II.8 Les applications des alliages à base de nitrure dans l'optoélectronique

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages à base de nitrure. En raison de leurs applications prometteuses dans les domaines de l'optoélectronique et de l'électronique.

Les semi-conducteurs à base de nitrure dilué III-N-V ont suscité beaucoup d'intérêt marqué par de très nombreuses recherches dans les années 1990 et 2000, en raison de leurs propriétés électroniques remarquables induite par l'incorporation de l'azote. En effet, l'introduction de seulement 1% de N provoque une diminution de l'énergie de bande interdite d'environ 150 meV [31], dû à une forte perturbation des états de conduction [32].

Les performances de structures LASER's type I basées sur une nouvelle famille de « **matériaux mixtes** » très prometteurs combinant les semi-conducteurs III-V à faible largeur de bande interdite : Les Antimoniures de type GaSb- InSb- AlSb avec les semi-conducteurs III-V à grande largeur de bande interdite. Les nitrures du type GaN- InN- AlN. L'intérêt de ces matériaux mixtes réside dans les propriétés très prometteuses qu'ils peuvent présenter, combinant celles des Antimoniures [gamme du Moyen Infrarouge-Rouge (MIR)] avec celle des Nitrures [gamme de l'Ultra-Violet (UV)]. Ces matériaux mixtes sont de plus caractérisés par un **très fort bowing** (non linéarité) du gap qui balaye toute la gamme allant de l'UV vers l'Infrarouge lointain (FIR) en passant par la visibilité.

L'apparition des fibres optiques en silice à très faible absorption a permis un développement plus important des études sur les composés ternaires et quaternaires des alliages III-V. Ainsi que le développement des fibres optiques de silice avec des caractéristiques de dispersion et d'atténuation intéressantes dans la gamme de longueurs centrées autour de 1.3 μm et de 1.55 μm nécessite comme composants d'extrémité (émetteur et détecteur de lumière) des dispositifs réalisés à partir des alliages III-V. Cependant, les nouvelles perspectives pour la réalisation des fibres optiques à transmission plus grande dans l'infrarouge pourront permettre une substitution des composés ternaires et quaternaires sur substrat.

L'intérêt principal des nitrures réside dans la grande plage de bande interdite directe couverte par leurs alliages, et dans leurs propriétés électroniques de vitesse de saturation et de champ de claquage élevés [33]. Ces propriétés font des nitrures les seuls semi-conducteurs III-V capables de produire de la lumière bleue et U.V (LED et lasers) ainsi que des candidats sérieux pour toutes les applications d'électroniques.

De plus, la possibilité qu'offrent les nitrures, du fait de leurs propriétés intrinsèques, d'élaborer des lasers bleu et ultraviolet permettra l'avènement de systèmes qui présentent de plus grandes capacités de stockages et de lecture des informations digitales (densités supérieurs au gigabit par centimètre carré) que ceux qui utilisent les diodes LASER rouge déjà possible de ces lasers [4] : par exemple l'analyse par fluorescence dans les domaines du biomédical et de l'environnement. Dans les systèmes nitrures, la structure couramment utilisée est la structure latérale de type HEMT (high electron mobility transistor). Aujourd'hui, le plus gros marché potentiel concerne les stations de base destinées aux communications (satellites, téléphonie mobile...).

Actuellement, les nitrures III-N et de leurs alliages mixtes associant les antimoniures avec les nitrures de type III-N-Sb présentent un très grand intérêt car ils sont très prometteurs dans de nombreux nouveaux dispositifs optoélectroniques [34-38] et surtout, en ce qui nous concerne, dans les applications solaires [39] en tant que cellules thermo-photovoltaïques [40-42]. Les antimoniures sont des matériaux semi-conducteurs à petit gap ($0.174 \text{ eV} < E_G < 1.62 \text{ eV}$) qui fonctionnent dans la gamme de longueurs d'ondes située dans le domaine allant du proche infrarouge (AlSb) à l'infrarouge lointain (InSb) en passant par le moyen infrarouge (GaSb).

II.9 Les applications des alliages semi-conducteurs dans la thermoélectricité

Les semi-conducteurs sont utilisés pour la génération et la réfrigération thermoélectrique grâce à leurs rendements de conversion énergétique élevée. Le facteur (ZT) est employé pour caractériser les semi-conducteurs car celui-ci permet d'aborder le problème simplement sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération). L'objectif est de trouver des matériaux possédant simultanément un coefficient Seebeck élevé : une conductivité thermique faible, et une conductivité électrique forte [43] .

Les semi-conducteurs sont classés en trois grands ensembles correspondant aux gammes de température dans lesquels leur facteur de mérite est optimal :

- Tellure de bismuth, ou $(\text{Bi}, \text{Sb})_2 - (\text{Te}, \text{Se})_3$ et Bi-Sb.
- Tellure de plomb, ou $(\text{Pb}, \text{Sn})_2 - (\text{Te}, \text{Se})$.
- Silicium-germanium, ou Si-Ge.

En observant un graphique des courbes de performance ZT en fonction de la température, il est possible d'identifier quels sont les matériaux les plus performants pour une plage de température donnée. Dans les figures (II-9) et (II-10) les performances ZT des quelques matériaux semiconducteurs P et N, respectivement, sont montrées.

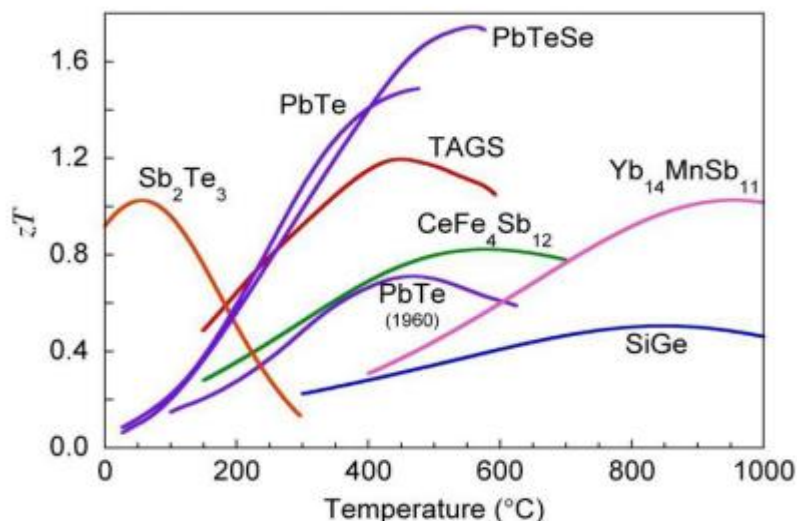


Figure II-9 : Figure de mérite pour des matériaux de type P [44].

On peut observer sur la figure II-9 que chaque matériaux montre un pic de performance en fonction de la température; pour des températures au-dessous de 200°C, le matériau thermoélectrique de type P le plus performant est le tellure d'antimoine (Sb_2Te_3), alors que pour les matériaux de type N, sur la figure II-10, on note que les plus performants sont à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3). Compte tenu que dans le projet on vise des applications à basse température, les matériaux à base de tellure de bismuth sont un bon choix pour la thermo-électricité.

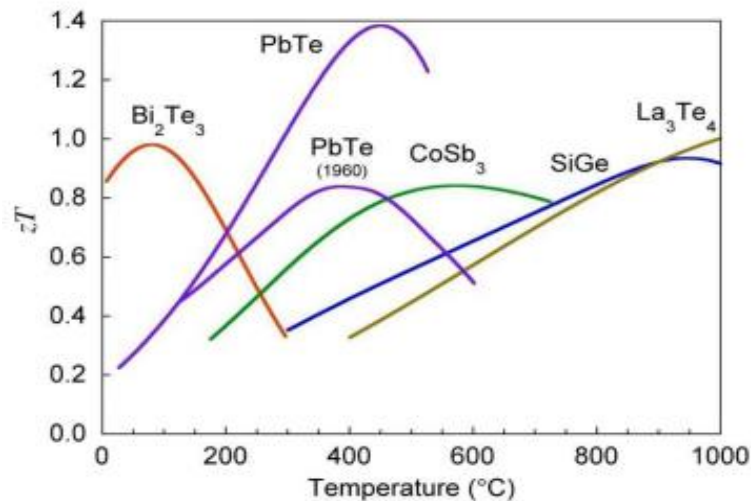


Figure II-10 : Facteur de mérite pour des matériaux de type N [44].

❖ Choix des matériaux thermoélectrique

La performance d'un matériau thermoélectrique s'exprime au travers du facteur de mérite adimensionnel $ZT = (S^2 / \rho k)T$. Le rapport $P = S^2 / \rho$ est appelé facteur de mérite de puissance s'exprime en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou un flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible.

La conductivité thermique k établit la relation entre le gradient de chaleur dT/dx et le flux d'énergie thermique j_v au travers la formule $j_v = -k dT/dx$. Le flux d'énergie qui diffuse, et donc les porteurs de charges, travers l'échantillon en subissant de fréquentes collisions de nature différentes. La conductivité thermique dépend donc du libre parcours moyen des électrons (ou des trous) et phonons dans l'échantillon. Ceci revient à relier k à plusieurs processus de diffusion [44].

- Diffusion par les joints de grains
- Diffusion de réseau: $k \approx T^3$
- Diffusion des phonons (collision entre deux phonons): $k \approx T^{-1}$

La conductivité thermique totale peut donc s'écrire comme la somme des contributions photoniques (k_p) et électroniques (k_e): $k = k_p + k_e$.

Toutes les grandeurs sont liées les unes des autres car elles dépendent toutes de la concentration de porteurs de charge au sein du matériau. Dépendances sont représentées schématiquement sur la figure II-11. Il apparaît alors clairement l'intérêt des semi-conducteurs et des semi-métaux comme matériaux thermoélectrique de grande potentialité.

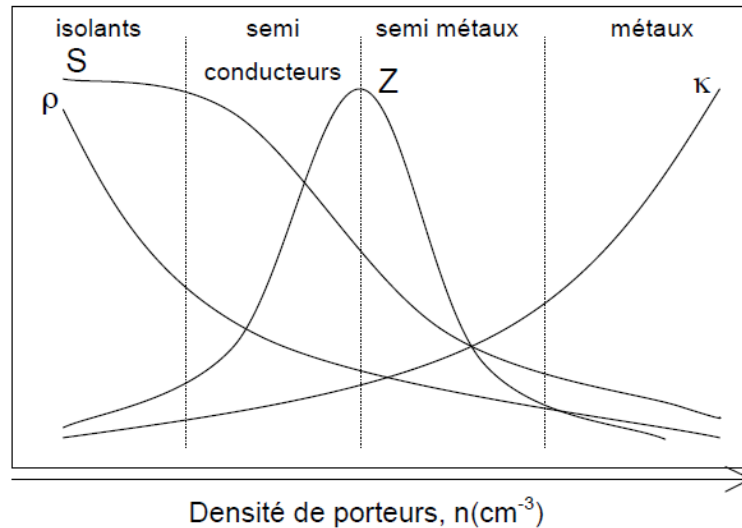


Figure II-11: Représentation schématique du coefficient de Seebeck S de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique κ et de facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante [44].

II.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales caractéristiques et les paramètres des semi-conducteurs AlSb , AlN et leurs alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ dans la structure cubique. La physique des solides permet de prédire le comportement de ces matériaux qui sont d'une grande importance, surtout dans le domaine de l'optoélectronique et le domaine thermoélectrique, où ils trouvent un champ d'application très vaste. Ils offrent une grande variété de composants permettant de varier leurs propriétés électroniques. Actuellement, la technologie des semi-conducteurs ne cesse d'utiliser ce type des **matériaux (III-V)** dans les différents domaines comme (**LEDs, Lasers, Cellules solaires, Hétérojonctions,...**) parce qu'ils sont formés à partir des techniques de croissance simples et métrisables avec un faible coût.

Références bibliographiques

- [1] H. Amano, "Electroluminescent Diodes and Laser Diodes," *Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and Devices*, pp. 529-546, 2003.
- [2] G. Fasol and S. Nakamura, "The Blue Laser Diode," ed: Springer, Berlin, 1997.
- [3] S. Pearton, F. Ren, A. Zhang, and K. Lee, "Fabrication and performance of GaN electronic devices," *Materials Science and Engineering: R: Reports* ". **30**, pp. 55-212, 2000.
- [4] S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, "Blue-Violet Nitride Lasers," *physica status solidi (a)* ". **194**, pp. 423-427, 2002.
- [5] B. Damilano, "Nanostructures (Ga, In, Al) N: croissance par épitaxie sous jets moléculaires, propriétés optiques, applications aux diodes électroluminescentes," Nice, 2001.
- [6] N. Grandjean and J. Massies, "Les nitrures d'éléments III: des semiconducteurs III-V singuliers?," *Images de la physique-CNRS*, pp. 28-35, 2001.
- [7] T. Li, M. Mastro, and A. Dadgar, *III-V compound semiconductors: integration with silicon-based microelectronics*: CRC press, 2010.
- [8] M. Couzi and H. PV, "SPECTRES INFRAROUGE ET RAMAN DES PEROVSKITES," 1972.
- [9] O. Krebs and P. Voisin, "Krebs and voisin reply," *Physical review letters* ". **82**, p. 1340, 1999.
- [10] J. Pankove, E. Miller, and J. Berkeyheiser, "GaN electroluminescent diodes," in *1971 International Electron Devices Meeting*, 1971, pp. 78-78.
- [11] L. Bergman, D. Alexson, P. L. Murphy, R. J. Nemanich, M. Dutta, M. A. Stroscio, C. Balkas, H. Shin, and R. F. Davis, "Raman analysis of phonon lifetimes in AlN and GaN of wurtzite structure," *Physical review B* ". **59**, p. 12977, 1999.
- [12] C. Jung and M. Stoll, "Propriétés optiques et structure électronique de MnAu₂," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* ". **41**, pp. 161-171, 1980.
- [13] T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto, "Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors (C_nH_{2n+1}NH₃)₂PbI₄," *Physical review B* ". **42**, p. 11099, 1990.
- [14] M. L. Tiago, J. E. Northrup, and S. G. Louie, "Ab initio calculation of the electronic and optical properties of solid pentacene," *Physical review B* ". **67**, p. 115212, 2003.
- [15] J.-P. Pocholle, "4 De l'émission stimulée d'Einstein aux lasers aujourd'hui," in *Einstein aujourd'hui*, ed: EDP Sciences, 2021, pp. 129-202.
- [16] A. Küng, "L'émission laser par diffusion Brillouin stimulée dans les fibres optiques," EPFL1997.
- [17] M. Guzzi, E. Grilli, S. Oggioni, J. Staehli, C. Bosio, and L. Pavesi, "Indirect-energy-gap dependence on Al concentration in Al_xGa_{1-x}As alloys," *Physical review B* ". **45**, p. 10951, 1992.
- [18] N. Sirota and A. Lukomsky, "Edge Absorption in AlSb," *Sov. Phys. Semiconductors* ". **7**, pp. 140-141, 1973.
- [19] H. Mathieu, D. Auvergne, P. Merle, and K. Rustagi, "Electronic energy levels Ga_{1-x}Al_xSb alloys," *Physical review B* ". **12**, p. 5846, 1975.
- [20] C. Alibert, A. Joullie, A. Joullie, and C. Ance, "Modulation-spectroscopy study of the Ga_{1-x}Al_xSb band structure," *Physical review B* ". **27**, p. 4946, 1983.
- [21] A. Furukawa and M. Mizuta, "Heterojunction bipolar transistor utilising AlGaSb/GaSb alloy system," *Electronics Letters* ". **24**, pp. 1378-1380, 1988.
- [22] H. Xie and W. Wang, "Normal incidence infrared modulator using direct-indirect transitions in GaSb quantum wells," *Applied physics letters* ". **63**, pp. 776-778, 1993.

- [23] D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Höpler, R. Dimitrov, O. Ambacher, and M. Stutzmann, "Optical constants of epitaxial AlGa_N films and their temperature dependence," *Journal of applied physics* ". **82**, pp. 5090-5096, 1997.
- [24] G. Laws, E. Larkins, I. Harrison, C. Molloy, and D. Somerford, "Improved refractive index formulas for the Al_xGa_{1-x}N and In_yGa_{1-y}N alloys," *Journal of applied physics* ". **89**, pp. 1108-1115, 2001.
- [25] A. Yoshikawa, *Blue Laser and Light Emitting Diodes*: IOS Press, 1996.
- [26] F. Litimen, B. Bouhafs, Z. Drici, and P. Ruterna, *New journal of physics* ". **12**, pp. 1-64, 2000.
- [27] H. Morkoç, *Nitride semiconductors and devices* ". **32**: Springer Science & Business Media, 2013.
- [28] B. Noureddine, "Etude ab-initio des propriétés électroniques de GaN/InN/AlN : effets de polarisation.," Magister de Physique, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran Oran, 2014.
- [29] M. Sawada, T. Sawada, and Y. Yanagata, "Proceedings of Second International Conference on Nitride Semiconductors," ed: Tokushino Japan, 1997.
- [30] F. Wahoud, E. WARDE, and A. O.-O. Unipolaire, "Conception d'un modulateur électro-optique à puits quantiques AlN/GaN/AlN aux longueurs d'onde des télécommunications."
- [31] S.-i. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, and H. Umemoto, "High-power and long-lifetime InGa_N multi-quantum-well laser diodes grown on low-dislocation-density Ga_N substrates," *Japanese journal of applied physics* ". **39**, p. L647, 2000.
- [32] S. Berthier, *Photonique des morphos*: Springer, 2010.
- [33] A. G. Bell, "ART. III.--Upon the Electrical Experiments to determine the location of the Bullet in the body of the late President Garfield: and upon a successful form of Induction Balance for the painless detection of Metallic Masses in the Human Body," *American Journal of Science (1880-1910)* ". **25**, p. 22, 1883.
- [34] I. Y. TALEB, "Développement Des Propriétés Optiques Et Électroniques Des Nitrures III-V, Amélioration Des Performances Des composants Optoélectroniques," Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
- [35] J. W. Raring, D. F. Feezell, N. J. Pfister, and R. Sharma, "Optical device structure using Ga_N substrates for laser applications," ed: Google Patents, 2016.
- [36] P. Lecoy, "Les fibres optiques en capteurs et en instrumentation," *La Revue 3 E. I*, 2016.
- [37] N. K. Dutta and X. Zhang, *Optoelectronic devices*: World Scientific, 2018.
- [38] R. Alkama and K. Ouali, "Influence des facteurs météorologiques sur le rayonnement," université Abderahmane Mira, 2011.
- [39] M. Hadjab, "Développement des performances d'un système photovoltaïque," Université El Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, 2011.
- [40] J. Geisz and D. Friedman, "III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications," *Semiconductor Science and Technology* ". **17**, p. 769, 2002.
- [41] L. Prieto Vargas, "Optimisation du rendement thermoélectrique de modules générateurs à pattes segmentées," École Polytechnique de Montréal, 2015.
- [42] J. Callaway and H. C. von Baeyer, "Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity," *Physical Review* ". **120**, p. 1149, 1960.
- [43] I Vurgaftman, JR Meyer, and LR Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of applied physics*, **89**(11) :5815–5875, 2001.
- [44] A Erol. Dilute III-V nitride semiconductors and material systems. *Materials Science*, page 105, 2008.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Les propriétés thermodynamiques ont été calculées pour l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ pris comme prototype.

Pour cela, nous avons utilisé une méthode de calcul *ab initio* : la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW)[1].

La technique de Monkhorst et Pack [2, 3] des points k est utilisée pour l'intégration exacte dans la zone de Brillouin [4]. Nous avons soigneusement étudié les dépendances de l'énergie totale de coupure pour les composés étudiés. Nous nous les illustrons pour les deux cas AlSb et AlN dans la figure III-2.

III.2 Détails de calcul

La méthode FP-LAPW est implémentée dans le code Wien2k [5]. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6, 7]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) [8], pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons utilisé la technique de Monkhorst-Pack pour optimiser le choix des grilles d'intégration des points k dans la zone de Brillouin (tableau III-1)[4]. Pour les propriétés électroniques et optiques, nous avons fait appel à l'approche TB-mBJ de Peter Blaha et Tran [9, 10]. Afin d'améliorer les gaps des structures électroniques de nos composés, nous avons utilisé le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) de Tran-Blaha, car il est très précis pour déterminer les gaps d'énergie des semi-conducteurs [11].

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions : une région composée de sphères (*sphères muffin-tin*) qui ne se chevauchent pas, centrées sur les atomes, de rayons R_{MT} (*rayons muffin-tin*) et une région interstitielle (l'espace restant). Les fonctions de base, les densités d'électrons et les potentiels sont calculés dans la géométrie du champ *self-consistent*. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin, avec un *cutoff* $l_{max} = 10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à $K_{max} = 8/R_{MT}$ [12]. Les rayons R_{MT} calculés sont reportés dans le tableau III-2.

Les calculs des constantes élastiques sont effectués sur la base de la dérivée d'énergie du second ordre en fonction de la déformation à déformation nulle [13]. Ces calculs sont effectués en utilisant le package IRelast [13, 14].

Nous avons utilisé les transformations de Kramers-Kronig pour le calcul des propriétés optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité et la conductivité optique, à partir des valeurs de fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ [15]. Les propriétés thermoélectriques ont été calculées à l'aide des calculs *ab initio* et de l'équation de transport de Boltzmann, en conjonction avec les approximations de la bande rigide et du temps de relaxation (RTA)[16-18].

Afin d'obtenir des résultats précis pour les propriétés thermoélectriques, le code BoltzTrap [19] a été utilisé avec une grille de points k ($43 * 43 * 43$).

Phase	Réseau	Grille de points k	Nombre de points k générés
Zinc blende (ZB)	Cubique à faces centrées (CFC)	$10 * 10 * 10$	47

Tableau III-1: Paramètres de calcul.

Matériau	Eléments	R_{MT} (u.a.)
AlSb (ZB)	Al	1.65
	Sb	2.14
AlN (ZB)	Al	1.73
	N	1.55

Tableau III-2 : Rayons muffin-tin utilisés pour le calcul des paramètres à l'équilibre des composés binaires AlSb et AlN.

La maille élémentaire des alliages AlN_xSb_{1-x} est cubique. La figure III-1 montre la structure cristalline d'un prototype, $AlN_{0.25}Sb_{0.75}$, où l'atome N occupe les sommets (0, 0, 0) alors que l'atome Sb occupe les centres des faces (0.5, 0.5, 0), (0, 0.5, 0.5) et (0.5, 0, 0.5) et l'atome Al occupe les positions (0.25, 0.25, 0.25), (0.75, 0.75, 0.25), (0.75, 0.25, 0.75) et (0.25, 0.75, 0.75).

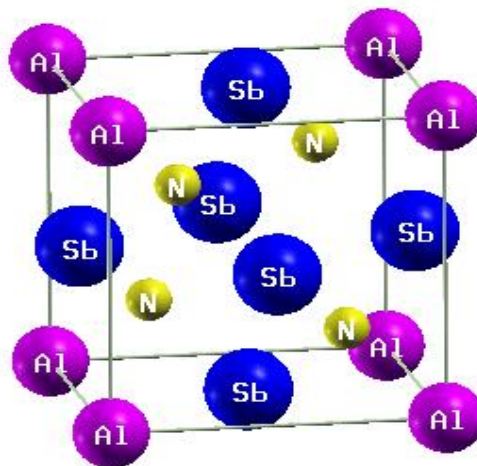


Figure III-1 : Structure cristalline du composé $AlN_{0.25}Sb_{0.75}$.

III.3 Propriétés structurales

Les composés $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ cristallisent dans les structures zinc blende et wurtzite. Nous nous sommes intéressés au calcul des propriétés des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ dans la structure zinc blende. Pour déterminer les propriétés structurales, nous avons commencé par un calcul d'optimisation.

Nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau. Le paramètre du réseau à l'équilibre, a_0 est donné par le minimum de la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Le module de compression et sa dérivée sont déterminés par ajustement de l'énergie totale $E_{\text{tot}}(V)$ obtenue en utilisant l'équation d'état de birch- Murnaghan [20].

La figure III-2 illustre les variations de l'énergie en fonction de $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$. Lorsque $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ augmente, nous remarquons une diminution de l'énergie suivie d'un palier à partir de $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} \approx 8$. Pour optimiser nos calculs, nous avons donc choisi $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} \approx 8$. De même, pour augmenter la précision des calculs, nous avons optimisé le nombre de points k (figure III-2). La comparaison des résultats de nos calculs avec les données expérimentales permet de vérifier la précision de nos calculs.

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales des composés $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ pour des concentrations différentes allant de 0 à 1. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0,25$, 0,50 et 0,75, nous avons remplacé un, deux et trois atomes d'antimoine (**Sb**) pour obtenir la composition voulue.

L'optimisation des paramètres structuraux a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule. Les énergies totales calculées pour différents volumes autour du volume d'équilibre ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [20] donnée par la formule suivante :

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

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\delta B}{\delta P} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 (III.3).

$$B_0 = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III.3})$$

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-3 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBEsol pour les composées AlSb, AlN et les alliages ternaires $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$ et $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$. Les résultats numériques obtenus sont donnés dans le tableau III-3.

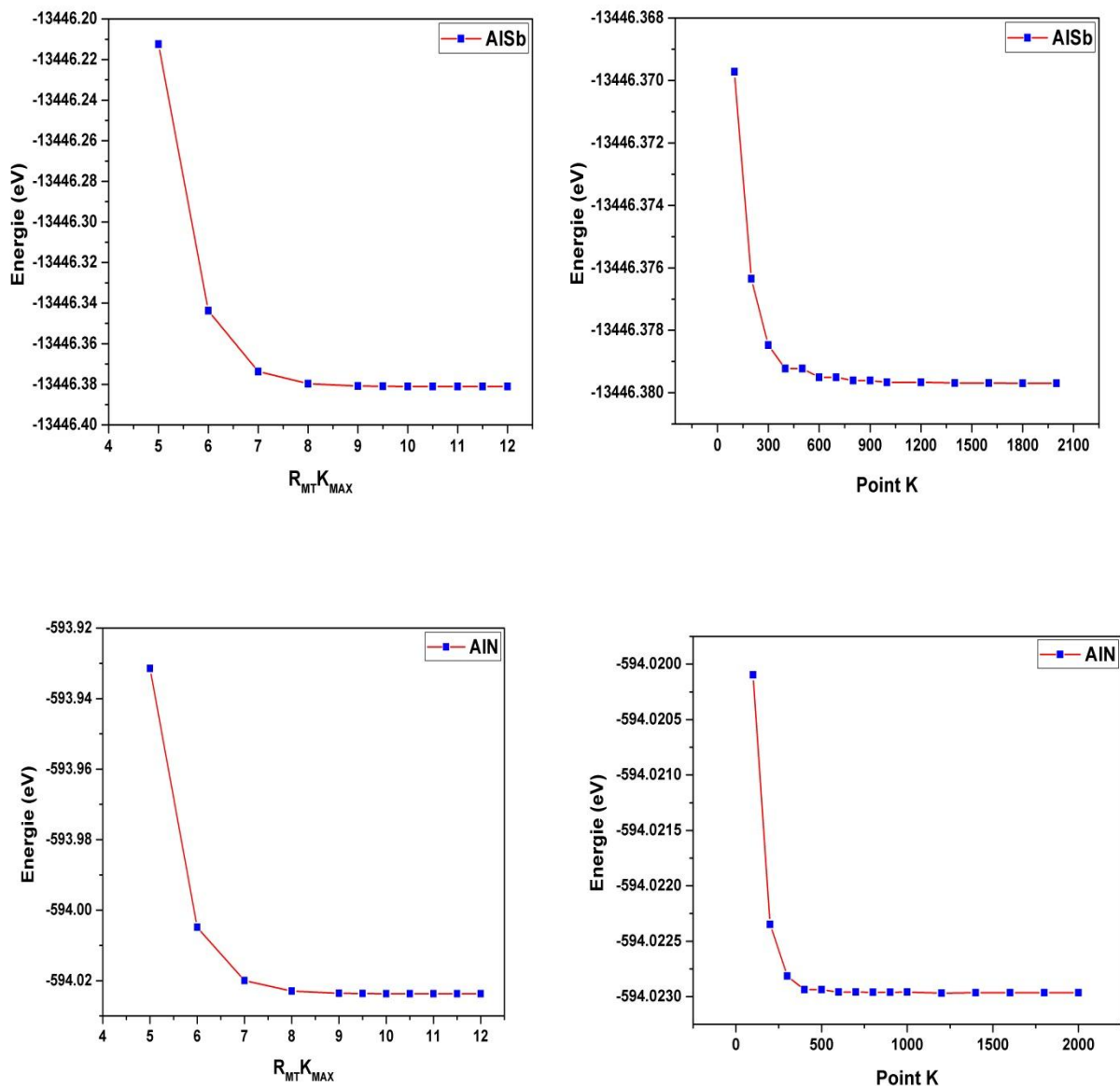


Figure III-2: Variations de l'énergie en fonction de $R_{MT} K_{max}$ et du nombre de points k générés pour AlSb et AlN.

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales des composés $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ pour des concentrations différentes allant de 0 à 1. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0,25$, 0,50 et 0,75, nous avons remplacé un, deux et trois atomes d'antimoine (Sb) pour obtenir la composition voulue.

L'optimisation des paramètres structuraux a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule. Les énergies totales calculées pour différents volumes autour du volume d'équilibre ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan[20] donnée par la formule suivante :

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

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\delta B}{\delta P} \right)_T \quad (\text{III.5})$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 (III.3).

$$B_0 = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III.6})$$

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.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBEsol pour les composées AlSb, AlN et les alliages ternaires $\text{AlN}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$, $\text{AlN}_{0,50}\text{Sb}_{0,50}$ et $\text{AlN}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}$. Les résultats numériques obtenus sont donnés dans le tableau III-3.

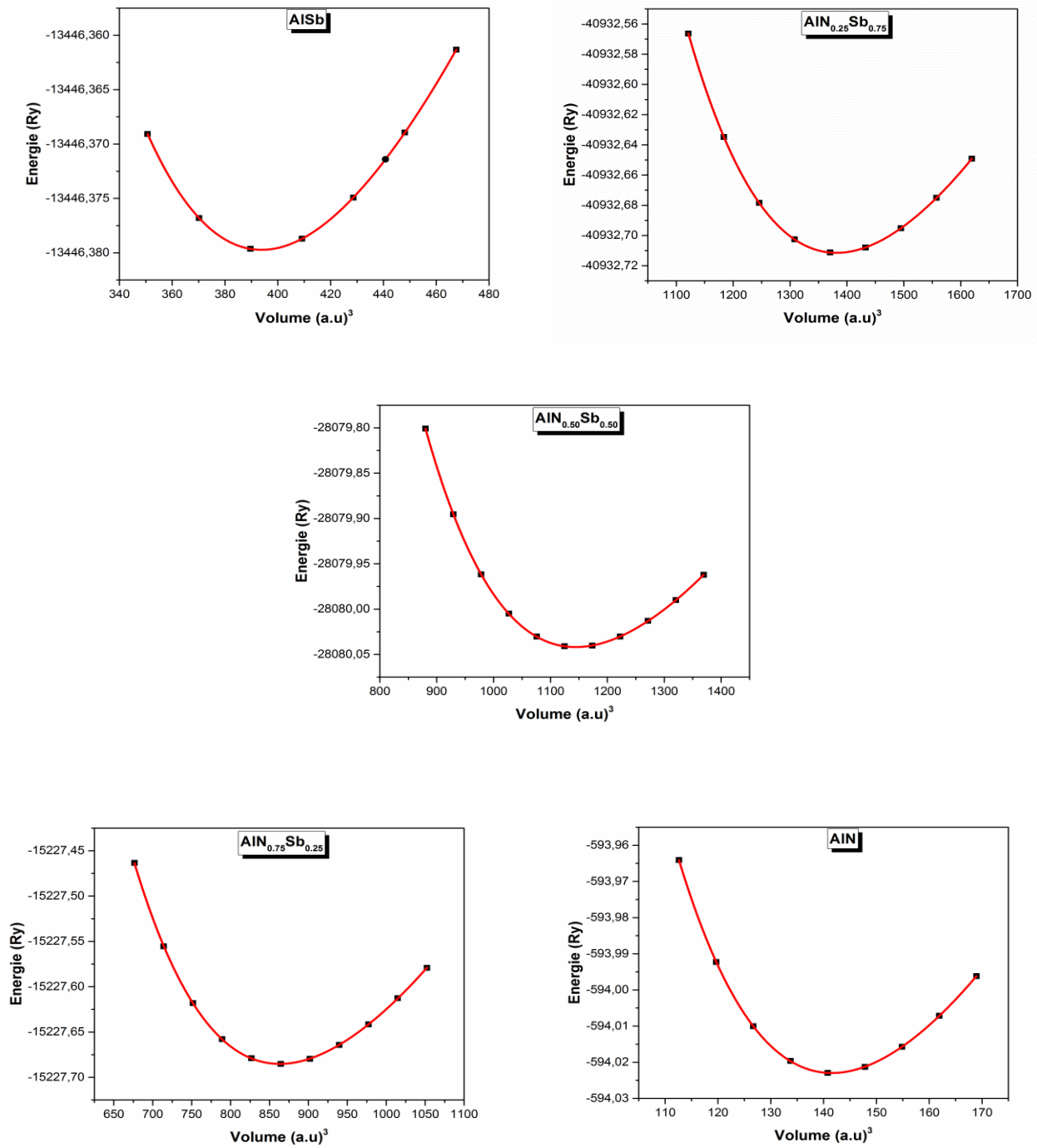


Figure III-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

A partir du tableau III-3, nous pouvons faire les conclusions suivantes :

- Pour les composés binaires; nous constatons une parfaite concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental [21-23]. Une surestimation des paramètres de maille pour les composés AlNet AlSb par rapport à l'expérience est observée En effet ces sur estimations sont de l'ordre de 0.31% et 0.80% respectivement.
- Notre paramètre du réseau calculé pour AlN, AlSb concorde aussi bien avec celui calculé par [24-26] et [27-31]. Les petites différences constatées sont attribuées à l'échantillonnage des points spéciaux réalisés différemment dans les deux travaux.
- Nous pouvons dire aussi qu'il y a une amélioration des valeurs obtenues en utilisant GGA-PBEsol
- A l'opposé des paramètres cristallins, pour les modules de compressibilité, nous remarquons que ces grandeurs sont sous-estimées par rapport à l'expérience.
- Pour l'étude des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$, nos résultats sont prédictifs en vue de l'absence de données expérimentales et théoriques dans la littérature. Cependant, partant de la précision des résultats concernant les composés binaires, nous estimons que le même comportement est envisagé pour les compositions $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

	Paramètre du réseau a(Å)	Module de compressibilité B(GPa)	B'
	PBEsol-GGA	PBEsol-GGA	PBEsol-GGA
AlSb	6.157	53.585	4.467
Exp	6.135 [21] 6.058 [22]	55.1[32] 58[33]	4.55[32]
Autres calculs	6.110 [24] ^{LDA} 6.160 [24] ^{WC} 6.160 [25] ^{WC} 6.232 [25] ^{PBE} 6.166 [26] ^{PBEsol} 6.166 [26] ^{WC}	55.819[24] ^{LDA} 53.579[24] ^{WC} 54.900[25] ^{WC} 49.700[25] ^{PBE} 54.165[26] ^{PBEsol} 54.411[26] ^{WC}	4.67 [24] ^{LDA} 4.557 [24] ^{WC} 4.154[26] ^{PBEsol} 4.1091[26] ^{WC}
AlN_{0.25}Sb_{0.75}	5.895	59.691	4.320
AlN_{0.50}Sb_{0.50}	5.537	73.290	4.186
AlN_{0.75}Sb_{0.25}	5.041	104.710	3.939
AlN	4.379	200.404	3.904
Exp	4.370 [23]	202[34]	//
Autres calculs	4.40[27] ^{LDF_GGA} 4.372 [28] ^{LDA} 4.374 [29] ^{AM05} 4.394 [30] ^{GGA} 4.381 [31] ^{WC} 4.407 [31] ^{PBE}	198 [27] ^{LDF_GGA} 203.8 [28] ^{LDA} 204.7 [29] ^{AM05} 191 [16] ^{GGA} 202.820 [31] ^{WC} 194.285 [31] ^{PBE}	3.790 [28] ^{LDA} 4.041 [31] ^{WC} 3.951 [31] ^{PBE}

Tableau III-3 : paramètre du réseau a, module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' des composés binaires AlSb et AlN et leurs alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

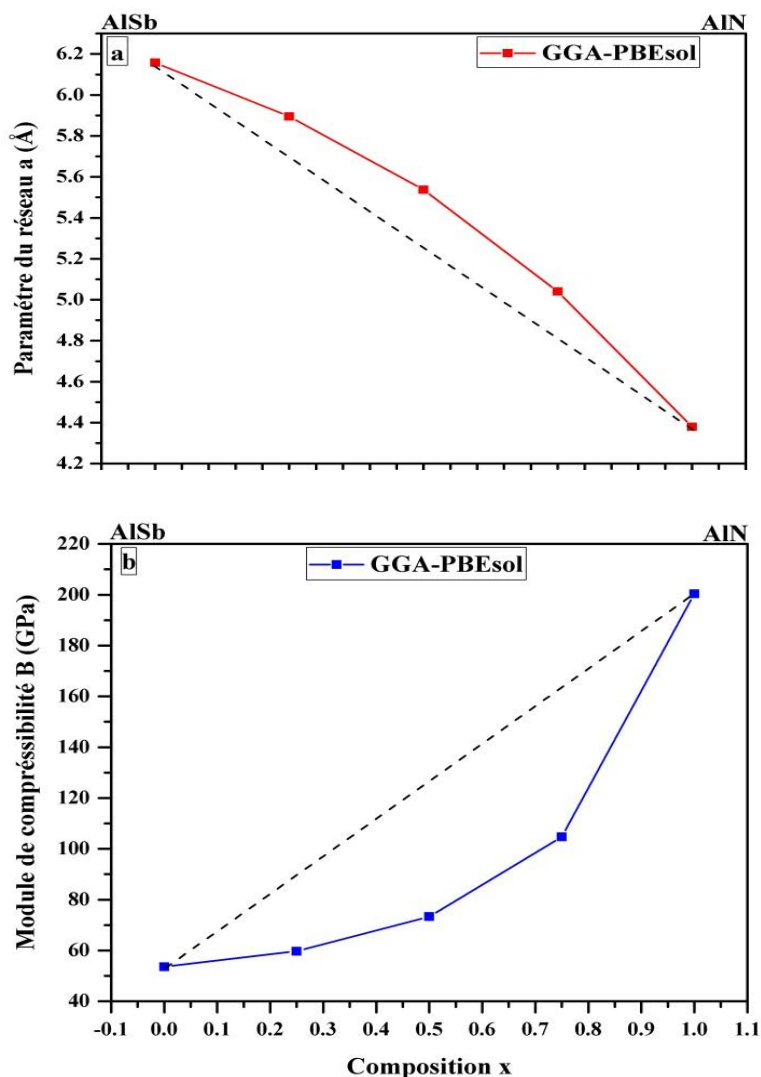


Figure III-4 : Variation du (a) paramètre du réseau a (b) module de compressibilité B en fonction de la concentration x pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

La figure III-4 montre la variation des paramètres cristallins calculés en fonction de la concentration x pour l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$, également la variation de ces mêmes paramètres calculés à l'aide de la loi de Végard est représentée sur la même figure pour comparaison. Cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut en observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité.

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

III.4 Stabilité Thermodynamique

III.4.1 Energies de formation et de cohésion des alliages ternaires

Comme cette recherche est une étude prédictive et afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser nos trois composés, il est nécessaire de calculer l'enthalpie de leur formation. Par conséquent, la formule de calcul de l'enthalpie de formation sera définie comme suit :

$$\Delta E_f = E_{AlN_xSb_{1-x}}^{total} - [E_{Al}^{Bulk} + (1-x)E_{Sb}^{Bulk} + xE_N^{Bulk}] \quad \text{III.7}$$

Les résultats des énergies de formation sont portés dans le tableau III-4.

Matériaux	Composition	Energie de formation ΔE_f (eV) GGA-PBEsol
AlN_xSb_{1-x}	0.25	-0.214
	0.50	-0.387
	0.75	-0.872

Tableau III-4 : Energie de formation de l'alliage AlN_xSb_{1-x} à différentes compositions.

Nous constatons au tableau III-4 que pour les trois composés, les valeurs des enthalpies de formations calculées à température du zéro absolue à partir de l'équation III.4 prennent des valeurs négatives. Le signe de cette énergie confirme la stabilité thermodynamique et la possibilité d'une synthèse de ces alliages. Tandis les valeurs de l'énergie de cohésion sont indiquées dans le tableau III-5 ci-dessous :

Matériaux	Composition	Energie de cohésion ΔE_c (eV) GGA-PBEsol
AlN_xSb_{1-x}	0.25	36.0432
	0.50	38.1703
	0.75	44.5509

Tableau III-5 : Energie de cohésion de l'alliage AlN_xSb_{1-x} à différentes compositions.

La figure III-5 présente l'évolution de l'énergie de formation en fonction de composition N (nitrogène), nous remarquons qu'en fonction de l'ajout du Nitrogène, l'énergie de formation du composé diminue (augmente en valeur absolue). Ce qui nous renseigne sur l'effet stabilisant (cohésif).

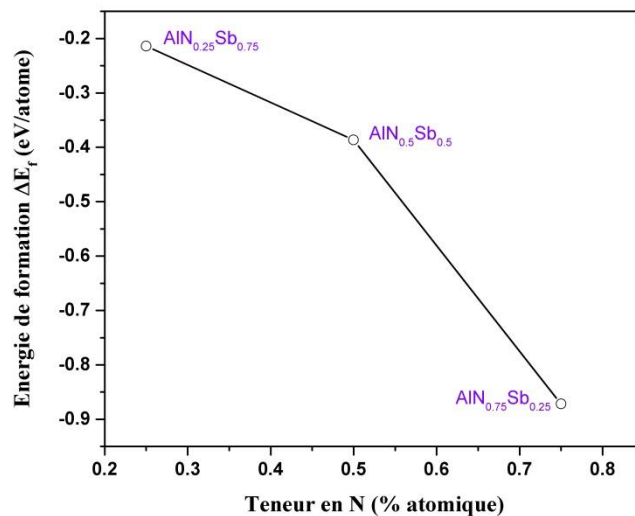


Figure III-5: Variations de l'énergie de formation de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la teneur en N.

III.5 Stabilité mécanique (Propriétés mécaniques)

III.5.1 Constantes élastiques

Les constantes élastiques C_{ij} d'un solide sont des paramètres importants puisqu'ils décrivent sa réponse sous forme de légère déformation sous l'effet de contraintes mécaniques extérieures. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les coefficients élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), la compressibilité (β), facteur d'anisotropie élastique (A), module de cisaillement en pente (G), le Rapport (B / G), coefficient de Poisson (σ) des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont calculés en utilisant GGA-PBEsol. Les résultats sont résumés dans le tableau III-6 avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

<i>GGA-PBEsol</i>	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	B_0	β	G	E	σ	A	B/G	B/C_{44}
<i>AlSb</i>	75.757	44.272	56.631	54.767	55.58	0.018	34.024	84.560	0.242	3.59	1.609	0.967
<i>Autres résultats</i>	80.88[35] 85.50[36] 83.69 [26]	37.32[35] 41.40[36] 43.41 [26]	39.03 [35] 39.90 [36] 58.19 [26]	//	//	//	//	//	//	//	//	//
<i>Exp</i>	87.69[37] 84.40[38] 89.40[39]	43.41[37] 43.20[38] 44.30[39]	40.76[37] 39.50[38] 41.60[39]	//	//	//	//	//	//	//	//	//
<i>AlN_{0.25}Sb_{0.75}</i>	87.137	46.532	61.267	60.067	59.69	0.016	39.391	96.974	0.230	3.01	1.524	0.980
<i>AlN_{0.50}Sb_{0.50}</i>	98.380	58.973	75.904	72.109	73.29	0.013	44.439	110.6	0.244	3.85	1.622	0.950
<i>AlN_{0.75}Sb_{0.25}</i>	148.843	85.985	110.499	106.938	104	0.009	66.972	166.217	0.240	3.51	1.596	0.967
<i>AlN</i>	288.014	159.347	222.089	202.236	200	0.005	135.552	332.392	0.226	3.45	1.492	0.910
<i>Autres résultats</i>	304[40] 313[41] 298[42] 313.24[43]	152.00[40] 160.00[41] 165.00[42] 156.47[43]	199[40] 192[41] 187[42] 202[43]	//	//	//	//	//	//	//	//	//

Tableau III-6: Constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), compressibilité (β , en GPa^{-1}), facteur d'anisotropie élastique (A), module de cisaillement en pente (G en GPa), le Rapport (B / G) et le coefficient de Poisson (σ) à $P=0$ et $T=0$ de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

D'après les résultats du tableau III-6, nous constatons que :

Les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [44] : $C_{11} > 0$, $C_{11}-C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$. De plus, le module de compressibilité satisfait l'inégalité $C_{12} < B < C_{11}$, et Par conséquent, les composés binaires AlSb, AlN les alliages ternaires $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$ et $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ devraient être stables mécaniquement et le module de cisaillement G devrait être le paramètre limitant de la stabilité mécanique.

A notre connaissance, les constantes élastiques des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ n'ont pas, jusqu'à présent, été calculées en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. Aussi, nous avons utilisé cette approximation pour calculer les constantes élastiques des binaires AlSb, AlN et des alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ par la méthode FP-LAPW. Les constantes élastiques [45] que nous avons calculées sont reportées dans le tableau III-6..

Le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques en utilisant l'approximation GGA-PBEsol concorde bien avec celui obtenu par la minimisation de l'énergie totale (Birch-Murnaghan), Ceci nous donne une estimation de la précision et de l'exactitude de nos calculs des C_{ij} de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Le facteur d'anisotropie A est différent de l'unité pour nos alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$, ce qui nous permet de dire que ces composés sont mécaniquement (élastiquement) anisotropes.

Les modules élastiques isotropes G et E croissent en valeurs quand on passe de AlSb à AlN, indiquant ainsi que la résistance au cisaillement et à la traction croît dans le sens $\text{AlSb} \rightarrow \text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75} \rightarrow \text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50} \rightarrow \text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25} \rightarrow \text{AlN}$

On constate que la valeur de C_{11} des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ est grande par rapport à celles de C_{12} et C_{44} , signifie que ces deux alliages sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement.

L'ensemble des composés étudiés sont caractérisés par un module de Young E relativement élevé, ce qui implique l'augmentation de la rigidité de nos systèmes en allant de AlSb vers AlN.

On sait que la valeur du rapport B/G est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux. Lorsque ce rapport $B/G \geq 1.75$, on peut considérer le matériau comme ductile sinon il est fragile [46]. D'autres auteurs [47] prennent un rapport plus grand $B/G \geq 2.67$.

Les valeurs calculées du rapport B/G pour les alliages sont inférieures à la valeur limite ($B/G = 1.75$), ce qui signifié que ces alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont des matériaux fragiles.

Le coefficient de Poisson σ prend des valeurs comprises entre -1 et 0.5 . Pour les cristaux ioniques, la valeur est habituellement près de 0.25 , pour les matériaux covalents σ est petit ($\sigma = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\sigma = 0.33$ [48, 49], Les valeurs du coefficient de Poisson calculées avec la GGA-PBEsol généralement au voisinage de 0.25 , ce qui nous permet de dire que nos alliages AlNSb sont des matériaux ioniques.

Enfin, le rapport B/C_{44} renseigne sur la plasticité [50]. Une grande valeur de B/C_{44} indique que le matériau possède d'excellentes propriétés de lubrification, ceci signifie que les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ne sont pas des bons lubrificateurs.

La compréhension de la concentration x de nitrure sur les propriétés élastiques de l'alliage ternaire est intéressante, surtout qu'aucun travail jusqu'à ce jour n'a été fait sur ce sujet. Nous donnons dans la figure III-6, les résultats de nos calculs pour les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ dans la phase zinc blende avec différentes concentration x

Notons que l'incorporation de nitrure fait croître les constantes élastiques.

Ces courbes sont interpolées par les équations suivantes :

$$C_{11}(x) = 84.4966 - 142.428x + 336.916x^2 \quad (\text{III.8})$$

$$C_{12}(x) = 47.497 - 71.330x + 179.170x^2 \quad (\text{III.9})$$

$$C_{44}(x) = 62.657 - 115.275x + 66.279x^2 \quad (\text{III.10})$$

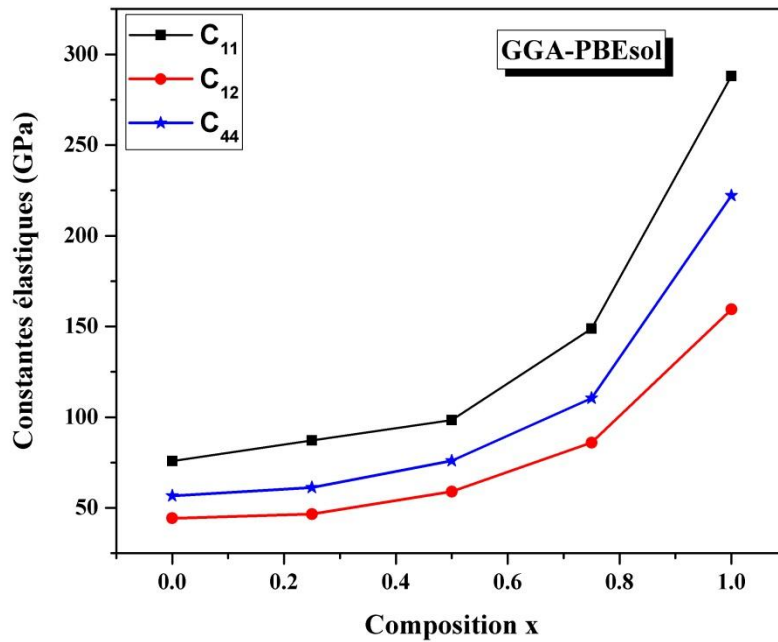


Figure III-6: Variation des constantes élastiques de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Les coefficients quadratiques de C_{11} sont plus grands que ceux de C_{12} et C_{44} , en confirmant de ce fait que le taux d'augmentation de C_{11} est plus grand que ceux de C_{12} et C_{44} .

Ces expressions peuvent servir à déterminer les constantes élastiques C_{ij} de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ à n'importe quelle composition x , on voit clairement que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} décroît avec l'augmentation de la concentration ($0 < x < 1$), on constate ainsi un écart significative des constantes élastiques par rapport à la V.C.A avec un paramètre de désordre positif égale **336.916 GPa**, **179.171 GPa** pour C_{11} , C_{12} respectivement, et **66.279 GPa** pour C_{44} .

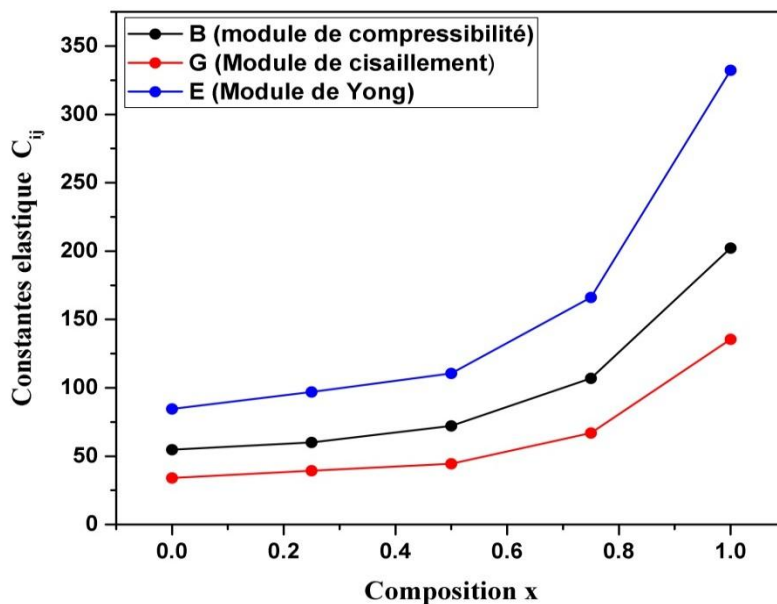


Figure III-7: Variation des constantes élastiques (B , G , E) de l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Dans la figure III-7, nous présentons la dépendance de la composition du nitrure du module de compression (B), le module de cisaillement (G) et le module de Young (E). On constate que ces modules augmentent graduellement avec l'augmentation de la concentration N en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. La figure III-8 indique la fragilité et la ductilité pour les alliages l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

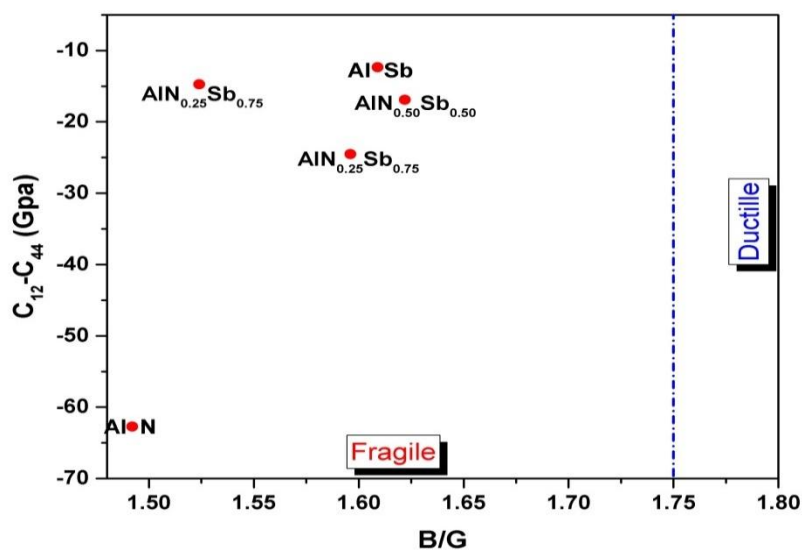


Figure III-8: Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages l'alliage $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

III.5.2 Calcul de la température de Debye

La température de Debye θ_D est une propriété thermo-physique importante pour les matériaux. Elle caractérise les vibrations atomiques dans le réseau cristallin. La température de Debye est étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la fréquence des phonons et le point de fusion.

Nous avons calculé la température de Debye (θ_D) de AlSb, AlN et de leurs ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ à partir de la vitesse de propagation acoustique v_m [51]. La vitesse de propagation du son, ainsi que la température de Debye pour l'alliage ternaire $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont reportées dans le tableau III-7. Nous remarquons que la température de Debye croît en allant de AlSb vers AlN, de même pour les vitesses de propagation de l'onde acoustique longitudinale, de l'onde acoustique transversale et la vitesse moyenne.

Nous notons que, en absence de données expérimentales et théoriques, nos résultats sur les propriétés élastiques de l'alliage ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont purement prédictifs.

	v_l	v_t	v_m	θ_D
AlSb	4864.17	2835.4	3145.15	304.149
$\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	5339.44	3158.26	3498.57	353.38
$\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$	6214.33	3793.82	4189.63	450.61
$\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$	7462.44	4359.54	4834.83	571.183
AlN	10869	6466.33	7159.17	973.443

Tableau III-7 : Les vitesses de propagation des ondes acoustique longitudinale v_l et Transversale v_t , la vitesse moyenne du son v_m (v_l, v_t, v_m en 10^3 m/s) et la température de Debye (θ_D) en K pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

III.6 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments d'un matériau en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

III.6.1 Les structures de bandes

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Dans cette partie, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires AlNSb en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les structures de bandes ont été calculées

suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Afin d'améliorer les valeurs des gaps, en plus de l'approximation PBEsol-GGA, l'approximation TB-mBJ [11] a été également utilisée. Cette dernière est utilisée pour améliorer les résultats des gaps énergétiques, pour être comparables à l'expérience. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés par le calcul auto cohérent réalisé précédemment.

Les semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite dite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X, ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.

Donc les composés binaires AlSb et AlN possèdent donc un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Mais concernant les alliages, un gap direct est observé où le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction se situent au point Γ , qui favorise l'usage des alliages AlNSb dans **l'optoélectronique**.

La figure III-9 montre les structures de bandes des composés binaires AlSb, AlN et leurs alliages AlNSb calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ

Les résultats obtenus pour les concentrations x ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) pour nos alliages, ainsi que des données théoriques concernant les composés binaires sont rassemblés dans le tableau III-8. Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

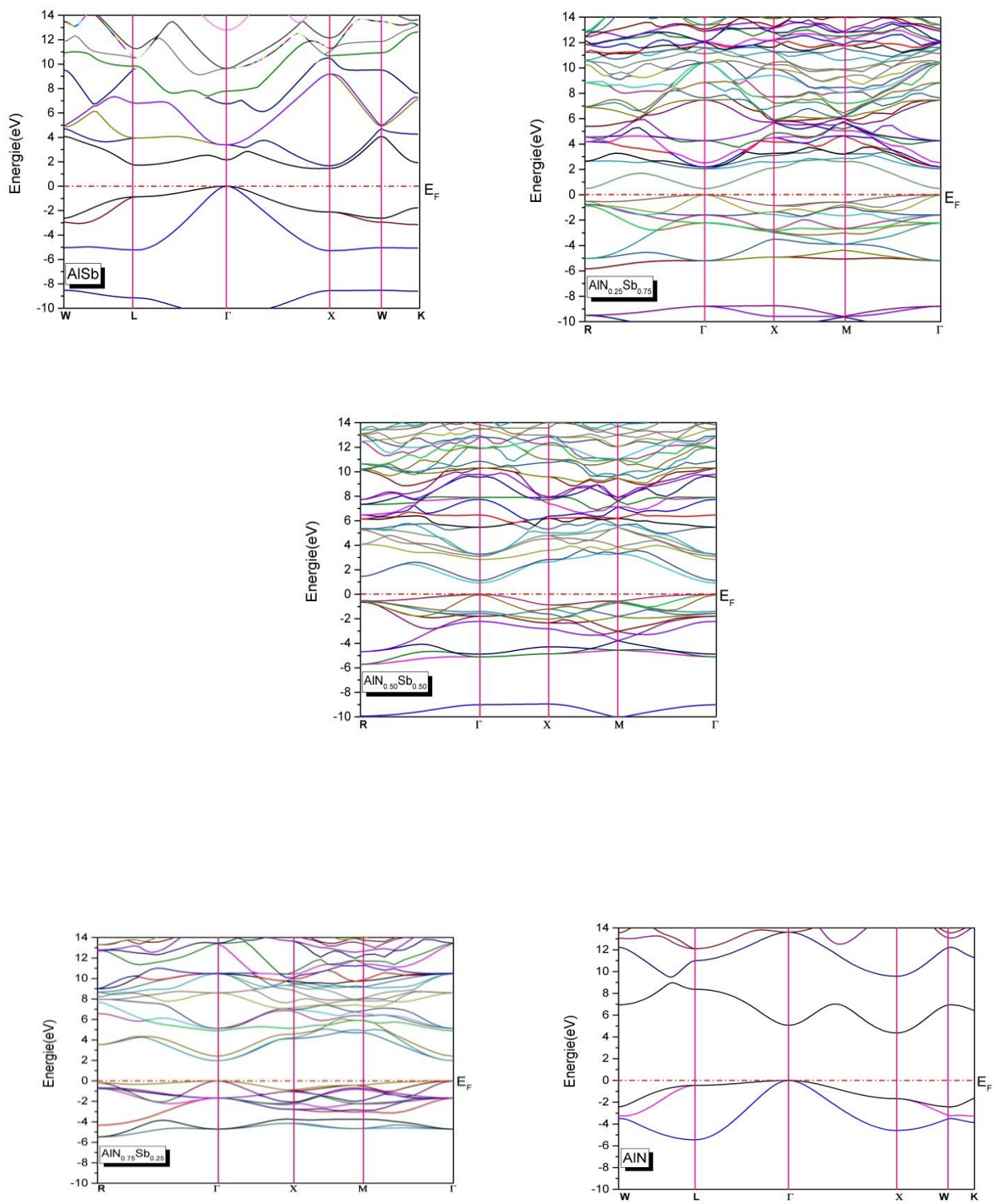


Figure III-9: Structure de bande des alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.

$\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$	$E_g(\text{eV})$					
	PBEsol	TB-mBJ	Longueur d'onde (nm)	Exp	Autres calculs	Nature de gap
AlSb	1.15	1.44	857.42	1.6[44-46]	1.71 [52] ^{mBJ} 1.76 [24] ^{TB-mBJ} 1.34 [25] ^{WCGGA} 1.81 [26] ^{mBJ} 1.25 [26] ^{PBE}	Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X)
$\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	0.09	0.47	2626.78	//	//	direct (Γ - Γ)
$\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$	0.55	0.91	1355.01	//	//	direct (Γ - Γ)
$\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$	1.40	1.96	631.92	//	//	direct (Γ - Γ)
AlN	3.29	4.47	276.93	5.43 [47]	3.25 [28] ^{LDA} 4.316 [29] ^{HSE+PBE} 5.164 [29] ^{HSE+G0W0} 3.21 [31] ^{WC} 3.30 [31] ^{PBE} 4.83 [31] ^{mBJ}	Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X) Indirect (Γ -X)

Tableau III-8: Les largeurs de la bande interdite des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et l'approche TB-mBJ.

Nous constatons que, nos valeurs du gap calculées pour les composés binaires à l'aide de l'approximation PBEsol-GGA sont sous-estimés par rapport à l'expérience, ce la est dû au fait que ces calculs ont été effectués par des méthodes DFT. Par contre en utilisant l'approximation TB-mBJ, les gaps sont nettement améliorés, ils sont plus proches de ceux de l'expérience en comparaison avec la PBEsol-GGA.

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

Concernant les alliages ternaires, et à notre connaissance, aucun résultat concernant les gaps énergétiques de ces alliages n'est disponible dans la littérature.

La figure III-10 montre la variation des gaps énergétiques des alliages AlNSb en fonction de la composition en allant de ($x=0$) vers ($x=1$).

On remarque que le gap énergétique diminue de façon non linéaire en fonction de la fraction molaire de l'élément N, Nous avons calculé le paramètre de « **bowing** » en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique. Les résultats obtenus sont :

$$Eg_{\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{PBEsol}}(x) = 1.081 - 4.962x^1 + 7.201x^2 \quad (\text{III.11})$$

$$Eg_{\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}}^{\text{TB-mBJ}}(x) = 1.427 - 5.644x^1 + 8.665x^2 \quad (\text{III.12})$$

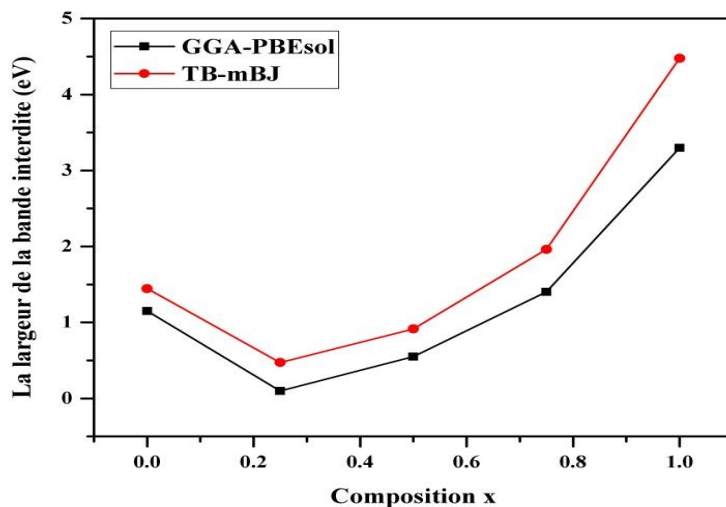


Figure III-10: Variation de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x des composés $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

III.6.2 Les densités d'états

La densité d'état électronique (DOS : Density of States), définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie, elle décrit la distribution des états électronique du système en fonction de l'énergie. Elle est liée typiquement à la structure de bandes d'énergie, on peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination de la densité d'état électronique nous permet de mieux comprendre la structure de bande, connaître la nature et les états responsable des liaisons atomiques, connaître le type d'hybridation, et Evaluer la contribution des états électronique des atomes dans chaque bande d'énergie.

La figure III-11 illustre les densités d'états totales et partielles des composés AlSb , AlN et les alliages ternaires $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$ et $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ obtenues par l'approximation PBE-Sol+TB-mBJ. Le niveau de fermi est pris comme étant origine des énergies.

Pour AlSb , la première région est localisée à environ $[-12\text{eV}, -8\text{eV}]$, elle est composée principalement des états Sb-s . La deuxième région comprise entre $[-6\text{ eV}, -3\text{eV}]$ est dominée par les états Al-s et Sb-p . La troisième bande comprise entre $[-3\text{eV}, E_F]$, est constituée par les états Al-p et Sb-p . est une bande de conduction constituée principalement par des états Al (s-p) avec une faible contribution des états Sb(s-p) .

Pour AlN , La plus basse bande de valence est située entre $[-6\text{ eV}, -4.2\text{ eV}]$ et elle est originelle des états Al-s et N-p . La principale bande de valence comprise entre -3 eV et le niveau de Fermi est constituée par les états Al-p et N-p . Finalement, la bande de conduction est dominée principalement par des états Al(s-p) et N-p .

Pour les alliages ternaires nous avons choisi $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ comme prototype, étant donné que les autres alliages affichent le même comportement. Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) sont illustrées dans la figure III-11, la première région est localisée à environ $[-12\text{eV}, -8\text{eV}]$, elle est composée principalement des états Sb-s . La deuxième région comprise

entre $[-6 \text{ eV}, E_F]$ est dominée par les états Al-s, N-p et Sb-p. Finalement, la plus basse bande de conduction est dominée principalement par des états Al-p, N-p et Sb-p.

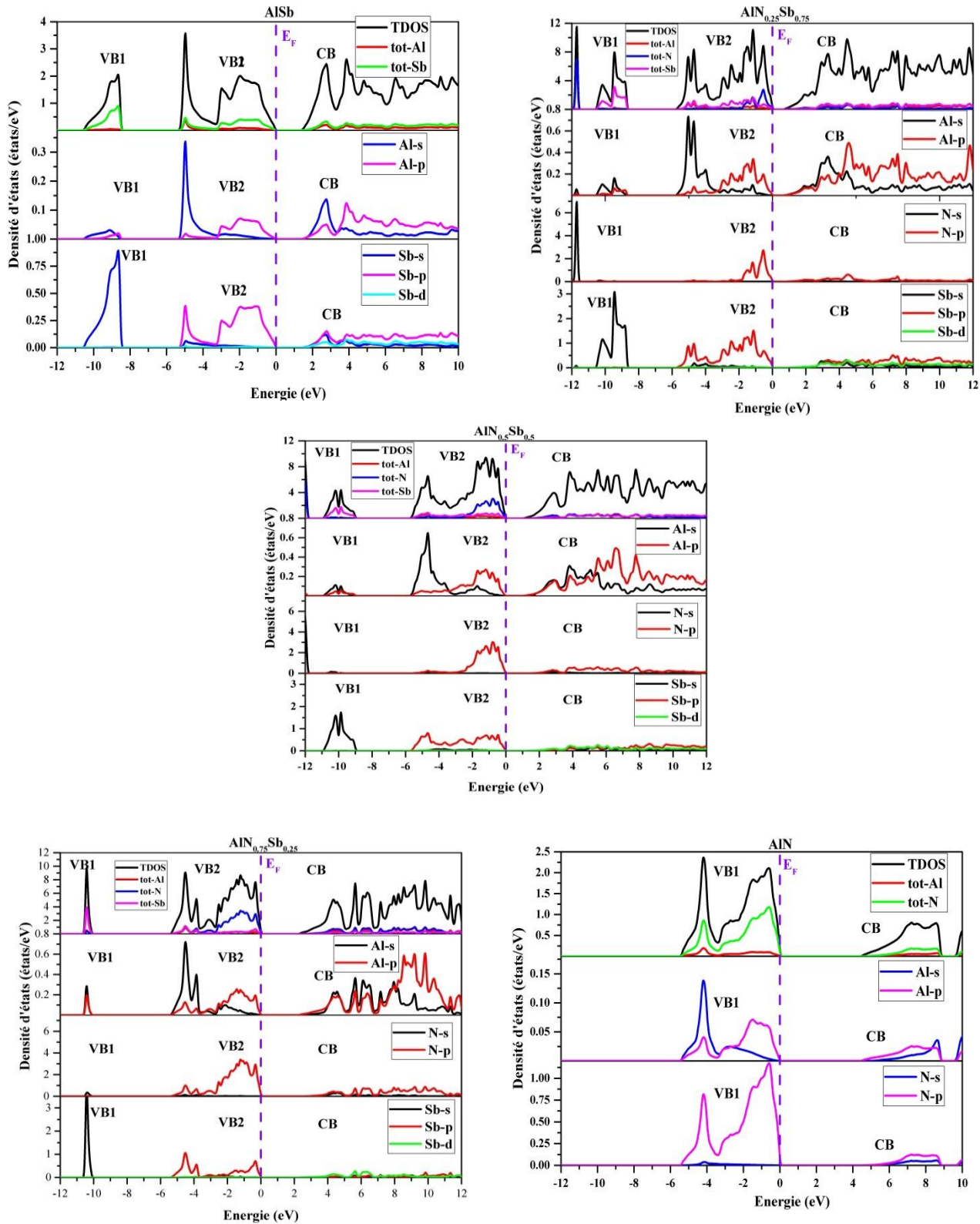


Figure III-11 : Densités d'états totales et partielles des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$

($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.

III.7 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides constituent un thème majeur aussi bien dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à Albert Einstein de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète, qu'on appelle aujourd'hui les photons. Plus récemment, il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale. Nous avons étudié et déterminé dans cette section les propriétés optiques des alliages **AINSb** pour avoir une idée claire de la nature de ces composés ainsi que de leurs potentielles applications.

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

III.7.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est utilisée pour décrire la réponse linéaire du matériau à la radiation électromagnétique qui est liée à l'interaction des photons avec les électrons. La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle (la partie dispersive) et une partie imaginaire (partie absorptive), en utilisant le formalisme de Ehrenreich et Cohen, sous forme de la formule suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.13})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\langle \varphi_K^C | u_{\mathbf{r}} | \varphi_K^V \rangle|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega) \quad (\text{III.14})$$

Où ω est la fréquence de la lumière, e est la charge électrique, $\mathbf{V}$ 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.

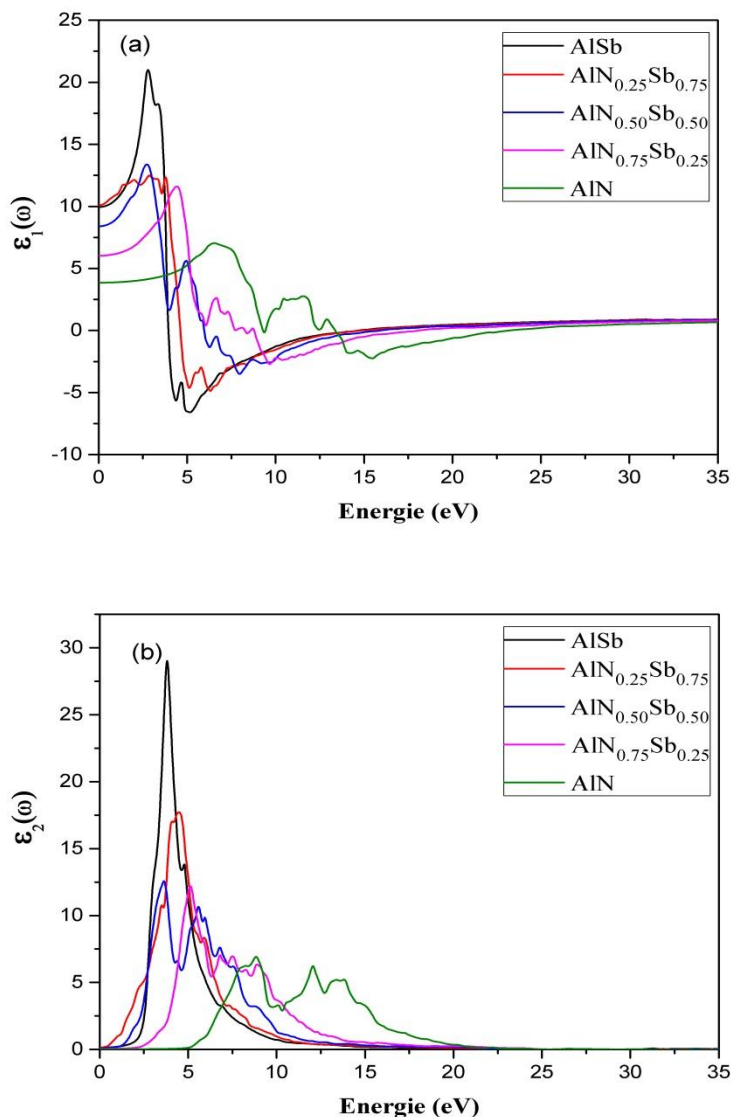


Figure III-12 : Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie (a) partie réelle (b) partie imaginaire pour les composés $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Les courbes de la variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie dans la gamme (0-30) eV pour le composé $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont illustrées dans la figure III-12-b. À partir de cette courbe qui reflète l'absorption des alliages, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter-bandes entre la bande de valence et la bande de conduction. Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 1.42eV, 0.42eV, 0.88eV, 1.91eV et 4.44 eV, qui correspondent aux seuils des transitions optiques direct entre le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction, Ces valeurs sont en accord leurs gaps fondamentaux respectifs.

Les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption sont situés à 3.82 eV, 4.47eV, 3.63eV, 5.12 eV et 8.85 eV. On note qu'un seul pic ne correspond pas à une seule transition inter-bande, puisque plusieurs transitions directes ou indirectes peuvent être trouvées avec une énergie correspondant au même pic.

Conformément à la relation de dispersion de **Kramers-Kronig**, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est également obtenue et montrée dans la figure III-12-a. En général, on remarque une ressemblance notable pour les spectres liés à ces alliages. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ atteint une valeur maximale de 21,00eV à 2,78 eV, 12,48eV à 2,87eV, 13,37eV à 2,73 eV, 11,59eV à 4,42 eV et 7,03eV à 6,54 eV pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) respectivement. Cette grandeur ε_1 (reflétant la dispersion) est annulée aux points d'énergie 3.90eV, 4.61eV, 5.97eV, 7.87eV, et 9.40 eV pour $x= 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1. Donc le passage par la valeur zéro des cinq spectres signifie l'inexistence de la diffusion et par conséquent l'absorption est optimale.

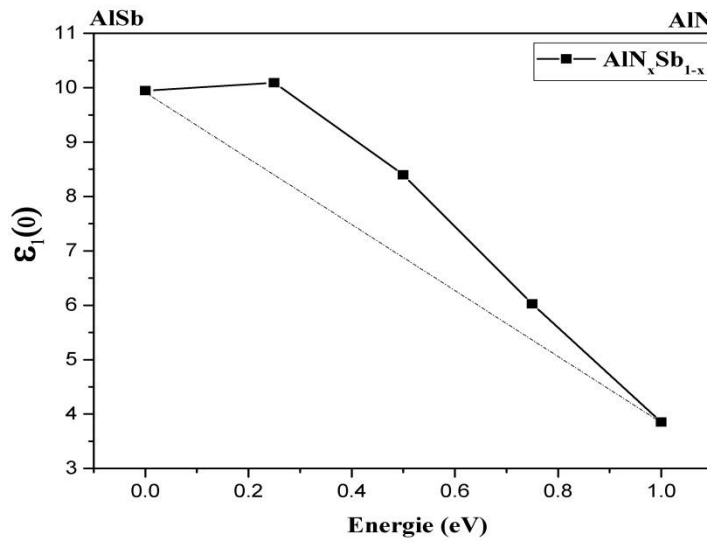


Figure III-13 : Variation de la valeur statique de la fonction diélectrique en fonction de la concentration x pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

La variation de la valeur statique de la fonction diélectrique en fonction de la variation de la composition pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ est représentée sur la figure III-13. Ces courbes sont ajustées à l'aide d'une fonction polynomiale d'ordre deux. Cet ajustement nous a conduits à l'expression suivante :

$$\varepsilon_1(0) = 10.15 - 0.43x - 6.07x^2 \quad (\text{III.15})$$

Les valeurs des constants diélectriques statiques sont rapportées dans le tableau III-9.

On note que le petit gap d'énergie donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$, ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [53] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right) \quad (\text{III.16})$$

Il est clair que $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g . On peut déterminer le gap à partir de cette expression en utilisant les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et l'énergie de plasma ω_p .

Composition x	$\varepsilon_1(0)$	n (0)	R(0)
	<i>TB-mBJ</i>	<i>TB-mBJ</i>	<i>TB-mBJ</i>
AlSb	9.94733	3.15399	0.26889
AlN_{0.25}Sb_{0.75}	10.0912	3.17674	0.27163
AlN_{0.5}Sb_{0.5}	8.39867	2.89809	0.23711
AlN_{0.75}Sb_{0.25}	6.02557	2.45472	0.17732
AlN	3.85407	1.96318	0.10566

Tableau III-9 : Valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et la réflectivité $R(0)$ des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

III.7.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction décrit le comportement de la lumière dans un milieu; il dépend de la longueur d'onde du rayon lumineux incident. Les variations de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les composés binaires précités et leurs alliages ternaires en fonction de l'énergie du photon incident sont montrées sur la figure III-14. Le pic primaire dans chacune des courbes de l'indice de réfraction, situées dans la région d'énergie incidente 2.7eV~7.46 eV, est dû aux fréquences proches de la résonance et est lié à la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La valeur de $n(\omega)$ à la limite de fréquence zéro du photon incident est appelée indice de réfraction statique $n(0)$. La précision dans la détermination de l'index de réfraction peut être bénéfique de manière significative pour les applications avancées de ces alliages. Plusieurs approches ont été envisagées pour corrélérer le gap énergétique des semi-conducteurs à leur indice de réfraction. L'estimation de ce paramètre est importante pour les guides d'ondes optiques dans les structures optoélectroniques comme les diodes lasers à hétérojonctions, les amplificateurs optiques, les fibres optiques...

La variation de la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de la concentration x est représentée sur la figure III-15. Ces courbes sont ajustées à l'aide d'une fonction polynomiale de degré deux. Cet ajustement nous a conduits une expression suivante :

$$n(0) = 3.17 + 0.1223 x - 1.363 x^2 \quad (\text{III.17})$$

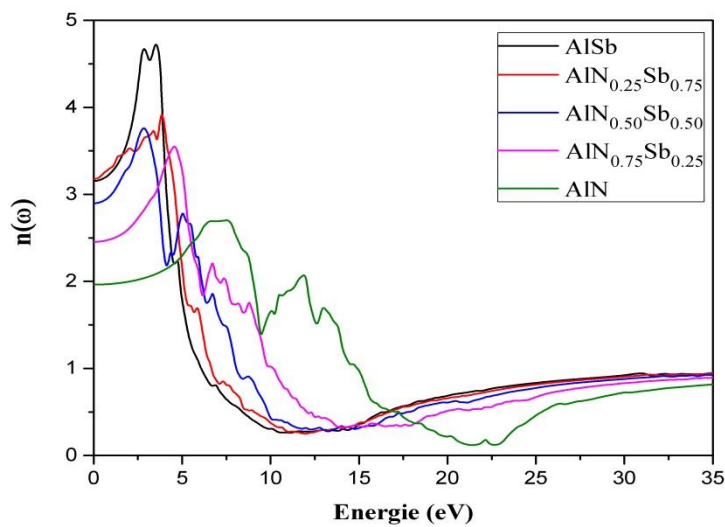


Figure III-14 : L'indice de réfraction des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

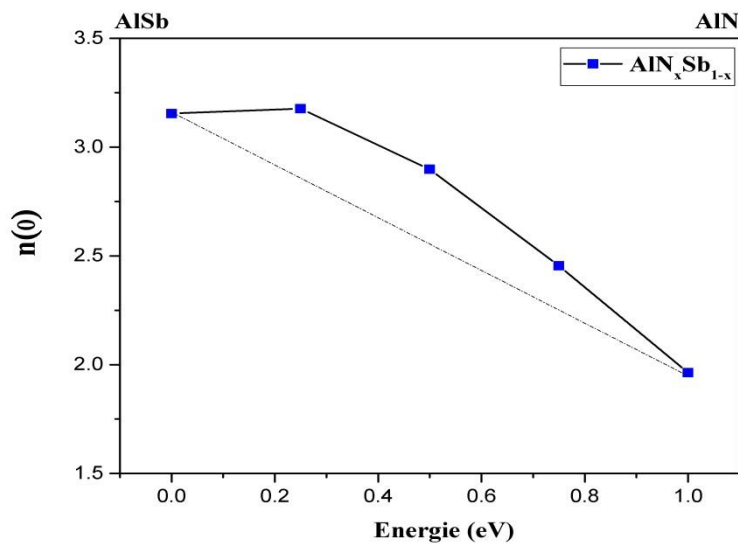


Figure III-15 : Variation de l'indice de réfraction statique en fonction de la concentration x pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

III.7.3 Réflectivité

La réflectivité provient du courant de polarisation induite correspondant aux électrons de valence oscillants en opposition de phase avec le rayonnement incident. Dans la figure III-16, nous présentons les courbes de variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie de photons, que nous avons obtenues par l'approximation **PBEsol+la correction TB-mBJ**. On observe qu'aux basses énergies une diminution de la réflectivité, puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires et élevées. La réflectivité du matériau atteint sa valeur maximale dans la gamme d'énergie 9 eV à 22 eV.

On peut voir aussi que chaque concentration a une valeur maximale de réflectivité ces valeurs sont: 61.66%, 60.01%, 61.92%, 53.13% et 70% pour les alliages AlSb, $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ et AlN respectivement, qui se situe dans la région ultraviolette. Par conséquent, les alliages **AlNSb** étudiés sont a priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultraviolet, **et peuvent servir dans la conception des gaines protectrices contre les radiations des hautes fréquences dans et le filtrage des rayonnement ultraviolet en raison de leurs hautes réflectivités.**

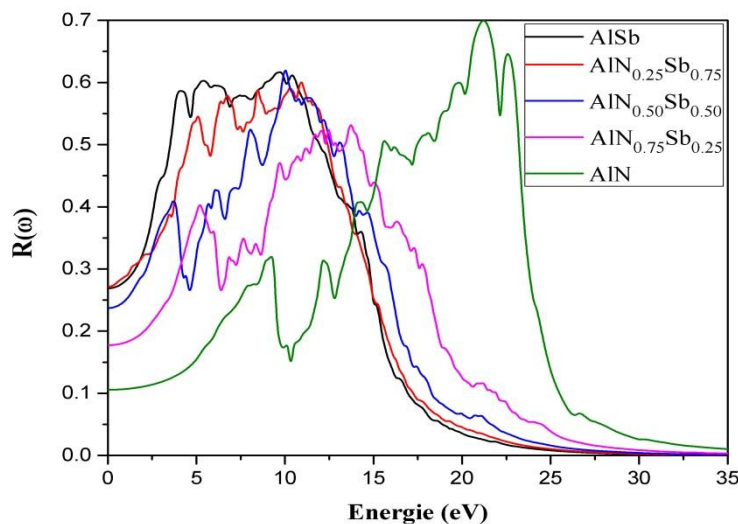


Figure III-16 : Réflectivité $R(\omega)$ des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

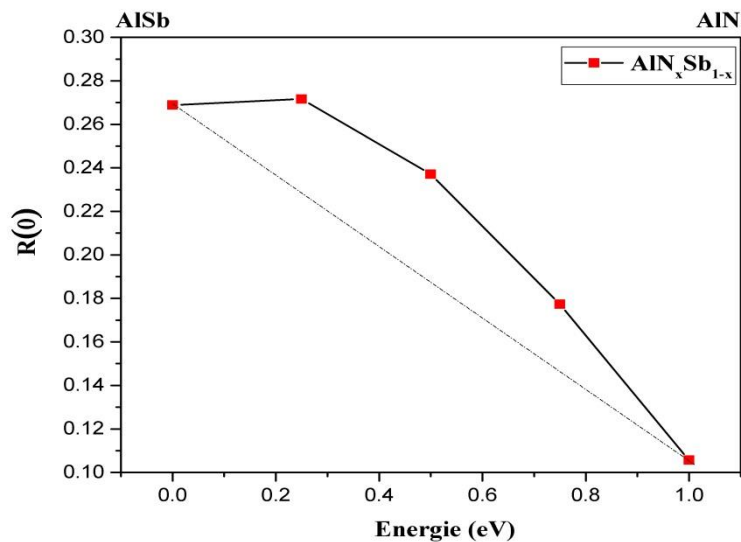


Figure III-17 : Variation de la réflectivité statique en fonction de la concentration x pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

La figure III-17 représente la variation de la valeur statique de la réflectivité $R(0)$ en fonction de la concentration du nitrogène N. Cette variation est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre deux comme suit :

$$R(0) = 0.271 + 0.03x - 0.198x^2 \quad (\text{III.18})$$

A la lumière de ces équations, nous pouvons constater le non linéarité de la dépendance des propriétés optiques de ces alliages avec la composition d'azote

III.7.4 L'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, L'absorption des photons est à l'origine de la transition optique inter-bande. Elle n'aura pas lieu que pour des énergies déterminées qui représentent les énergies de transition entre les états d'énergies ; et c'est pour ça qu'on trouve des énergies qui sont absorbées et d'autres qui ne le sont pas. Il faut noter que l'absorption n'aura pas lieu lorsque l'énergie de photon est inférieure à l'énergie du gap optique. L'évolution de coefficient d'absorption est représentée sur la figure III-18, notons que dans les basses énergies, les spectres de l'absorption augmentent considérablement pour atteindre sa valeur maximale à des énergies plus élevées (4.88eV, 6.29eV, 7.93eV, 9.59eV et 15.27 eV pour les composés AlSb, AlN_{0.25}Sb_{0.75}, AlN_{0.50}Sb_{0.50}, AlN_{0.75}Sb_{0.25} et AlN respectivement. **Alors, on peut constater que ce matériau est très utile pour la réalisation des diapositifs émetteur et absorbants optiques dans la région de l'ultraviolet**

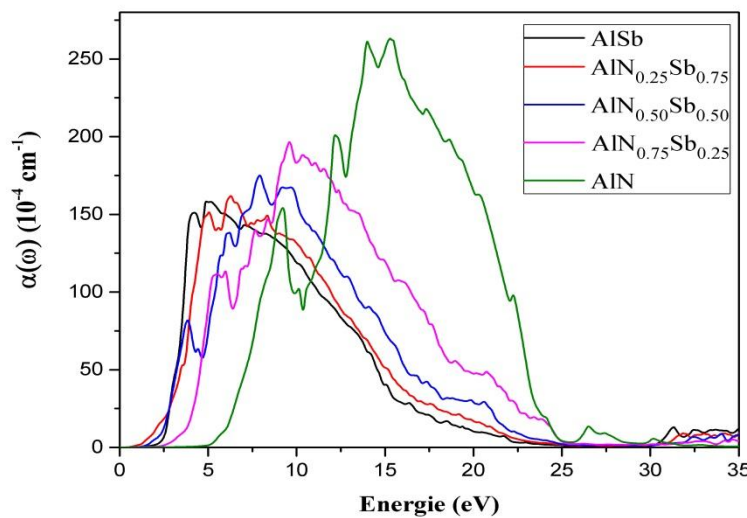


Figure III-18 : Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des alliages AlN_xSb_{1-x}.

III.7.5 La perte d'énergie

La fonction EELS est un facteur important qui décrit la perte d'énergie d'un électron rapide qui traverse le matériau [54]. Dans ce cas, nous représentons la fonction $L(\omega)$ pour un intervalle d'énergie [0 – 30 eV]. La variation de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est représentée sur la figure III-19. Les pics correspondent à la résonance de plasma et la fréquence correspondante s'appelle **la fréquence de plasma ω_p** . Nous rappelons que la fréquence de plasma d'un matériau est définie comme étant la fréquence critique qui sépare les comportements métallique et diélectrique de celui-ci [55]. Nous constatons que les fréquences de

plasma des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ correspondent aux dernières racines de leurs $\varepsilon_1(\omega)$ ($\varepsilon_1(\omega) = 0$) respectives.

La perte d'énergie résonnante se fait à une énergie d'environ 14.78 eV, 15.33 eV, 16.01 eV, 18.27 eV et 23.19 eV pour les alliages AlSb , $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ et AlN respectivement.

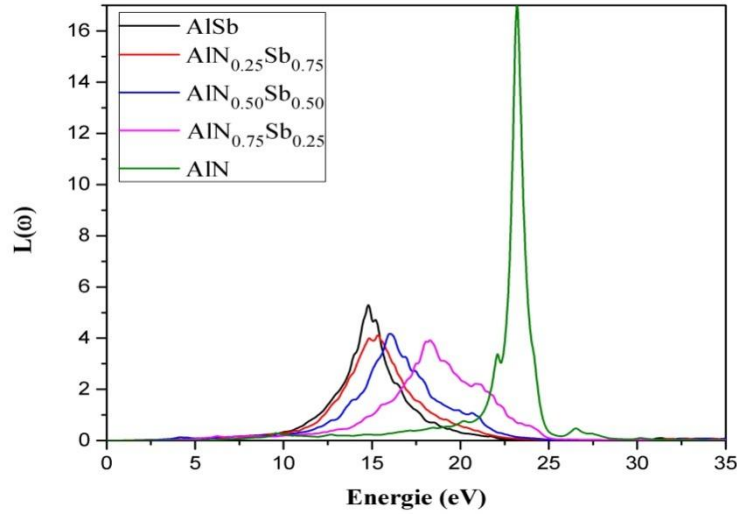


Figure III-19 : La fonction perte d'énergie $L(\omega)$ des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$

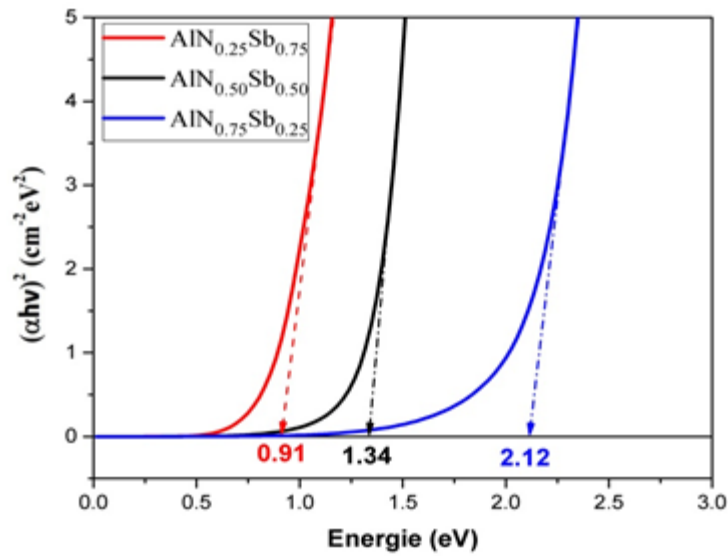


Figure III-20 : La détermination du gap optique des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en utilisant TB-mBJ par Tauc plot.

La figure III-20 montre la dépendance de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $(h\nu)$ où (α) est le coefficient d'absorption optique moyen calculé avec la TB-mBJ pour des énergies allant jusqu'à 3 eV des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Les gaps optiques des trois alliages AlNSb sont estimés par la méthode Tauc Plot [56]. En outre, lors de la comparaison des gaps optiques par TB-mBJ, nous avons constaté qu'ils augmentent, passant de la concentration 25% à la concentration 75%. A notre connaissance, aucune étude antérieure n'a été faite pour les gaps optiques des alliages ternaires AlNSb. Nos résultats peuvent servir de référence pour les travaux ultérieurs.

III.8 Propriétés thermoélectriques

III.8.1 Introduction

Les matériaux thermoélectriques ont acquis une grande domination actuelle et ont eu un impact considérable sur la capacité de relever les défis liés aux stress énergétiques croissants. Ces matériaux sont également considérés comme les futures sources renouvelables prometteuses car ils sont capables de convertir la chaleur perdue en énergie électrique.

Dans un contexte où la maîtrise de l'énergie devient un paramètre incontournable de nos modes de vie, les matériaux thermoélectriques (TE) qui permettent la conversion directe de la chaleur en énergie électrique et vice-versa ouvrent des perspectives très prometteuses. Ces matériaux sont destinés à être intégrés dans des dispositifs utilisables aussi bien pour la génération (Effet Seebeck) de l'électricité à partir de la chaleur disponible du fait d'un gradient de température que pour la réfrigération (Effet Peltier) par pompage de chaleur sous l'effet d'un courant électrique appliqué.

Dans ce travail, nous prédisons et analysons quelques propriétés thermoélectriques très intéressantes des composés binaires (AlSb, AlN) et leurs alliages ternaires $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ dans la structure zinc-blende en utilisant PBEsol+TBmBJ.

Les calculs des propriétés de transport des composés $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ont été réalisés à l'aide du code BoltzTrap [19] implémenté dans le programme **Wien2k** avec un maillage dense de la première zone de Brillouin (80000 points k); les calculs sont basés sur un traitement semi-classique de la solution de l'équation de Boltzmann utilisant l'approximation du temps de relaxation et l'approximation du corps rigide, nous avons prédit les propriétés thermoélectriques tels que : le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de puissance et le facteur de mérite en fonction du potentiel chimique (μ) dans la gamme d'énergie -3 eV à 3 eV, à des températures (300 °K, 600 °K et 900 °K).

III.8.2 Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck, également appelé « pouvoir thermoélectrique » (en anglais thermo power), est défini comme une différence de potentiel créée par le gradient de température entre deux matériaux différents. Le mouvement des électrons libres va de la température la plus haute vers la température la plus basse. Le coefficient de Seebeck est défini en unités de Volt par Kelvin [57]. De plus, bon dispositif thermoélectrique, il faut un coefficient de Seebeck élevé. La figure III-21 représente la variation du coefficient de Seebeck pour les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ à des températures différentes 300 °K, 600 °K et 900 °K en fonction du potentiel chimique (μ), donc Le signe positif du coefficient Seebeck suggère une conduction du matériau faite par des trous (un semi-conducteur de type P), tandis qu'un coefficient de Seebeck négatif reflète une conduction du matériau faite par des électrons (un semi-conducteur de type N). Au voisinage du niveau de Fermi, le coefficient de Seebeck présente deux pics prononcés pour les types (p, n).

L'évolution du coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique à des températures différentes (300 K, 600 K et 900 K) est représentée dans la figure III-21. Nous remarquons que le coefficient Seebeck atteint des valeurs maximales $1883.10 \mu\text{VK}^{-1}$, $222.74 \mu\text{VK}^{-1}$, $1002.36 \mu\text{VK}^{-1}$, $2388.84 \mu\text{VK}^{-1}$, $2995.15 \mu\text{VK}^{-1}$ pour les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) respectivement pour la région de type P à température ambiante 300 °K. Tandis que pour la région de type N, la valeur la plus élevée est acquise à $-1869.17 \mu\text{VK}^{-1}$, $-710.49 \mu\text{VK}^{-1}$, $-850.35 \mu\text{VK}^{-1}$, $-2224.14 \mu\text{VK}^{-1}$, $-2744.56 \mu\text{VK}^{-1}$ pour les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) respectivement à 300 °K.

Les résultats obtenus illustrent que les matériaux $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ peuvent donner de meilleures performances dans la région de **type P** que le **type N**. De plus, nous observons que le coefficient Seebeck augmente avec l'augmentation de la concentration en N et diminue avec l'augmentation de la température. Les valeurs élevées du coefficient Seebeck indiquent que nos matériaux ont une masse efficace élevée et une faible concentration en porteurs.

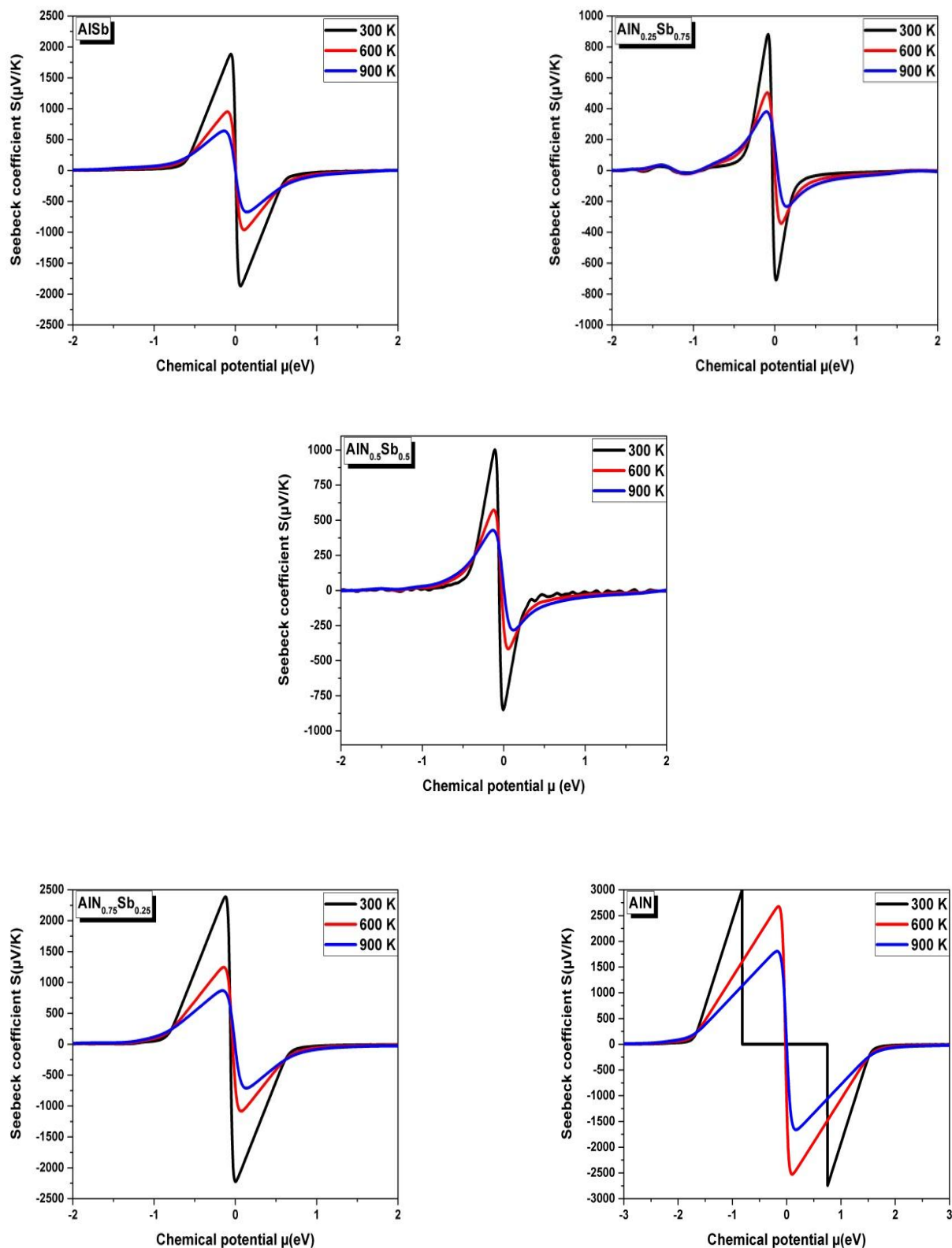


Figure III-21 : Variation du coefficient Seebeck S ($\mu\text{V/k}$) en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

III.8.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique mesure le flux de charge dans le matériau et, en fonction du passage des charges, nous pouvons comprendre la nature de notre matériau conducteur, isolant ou semi-conducteur.

La production de courant électrique dans le matériau est construite par le mouvement des électrons libres. Afin de réduire l'effet de chauffage Joule dans le matériau, cette dernière devrait avoir une conductivité électrique élevée pour un bon dispositif thermoélectrique.

La variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction du potentiel chimique (μ) à différentes températures (300 K, 600 K et 900 K) est présentée dans la figure III-22. Les alliages présentent approximativement le même comportement à des températures données. Sur la base de ce paramètre (la conductivité électrique), la nature du matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant) peut être déterminée. Nos résultats montrent que la conductivité électrique maximale est de $11.305 \cdot 10^{20} [\Omega \text{ms}]^{-1}$, $3.458 \cdot 10^{20} [\Omega \text{ms}]^{-1}$, $4.47 \cdot 10^{20} [\Omega \text{ms}]^{-1}$, $6.832 \cdot 10^{20} [\Omega \text{ms}]^{-1}$ et $12.30 \cdot 10^{20} [\Omega \text{ms}]^{-1}$ pour les compositions ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) respectivement à 300 °K. Conséquemment, nos alliages AlNSb ont une bonne conductivité électrique conformément à leur nature semi-conductrice.

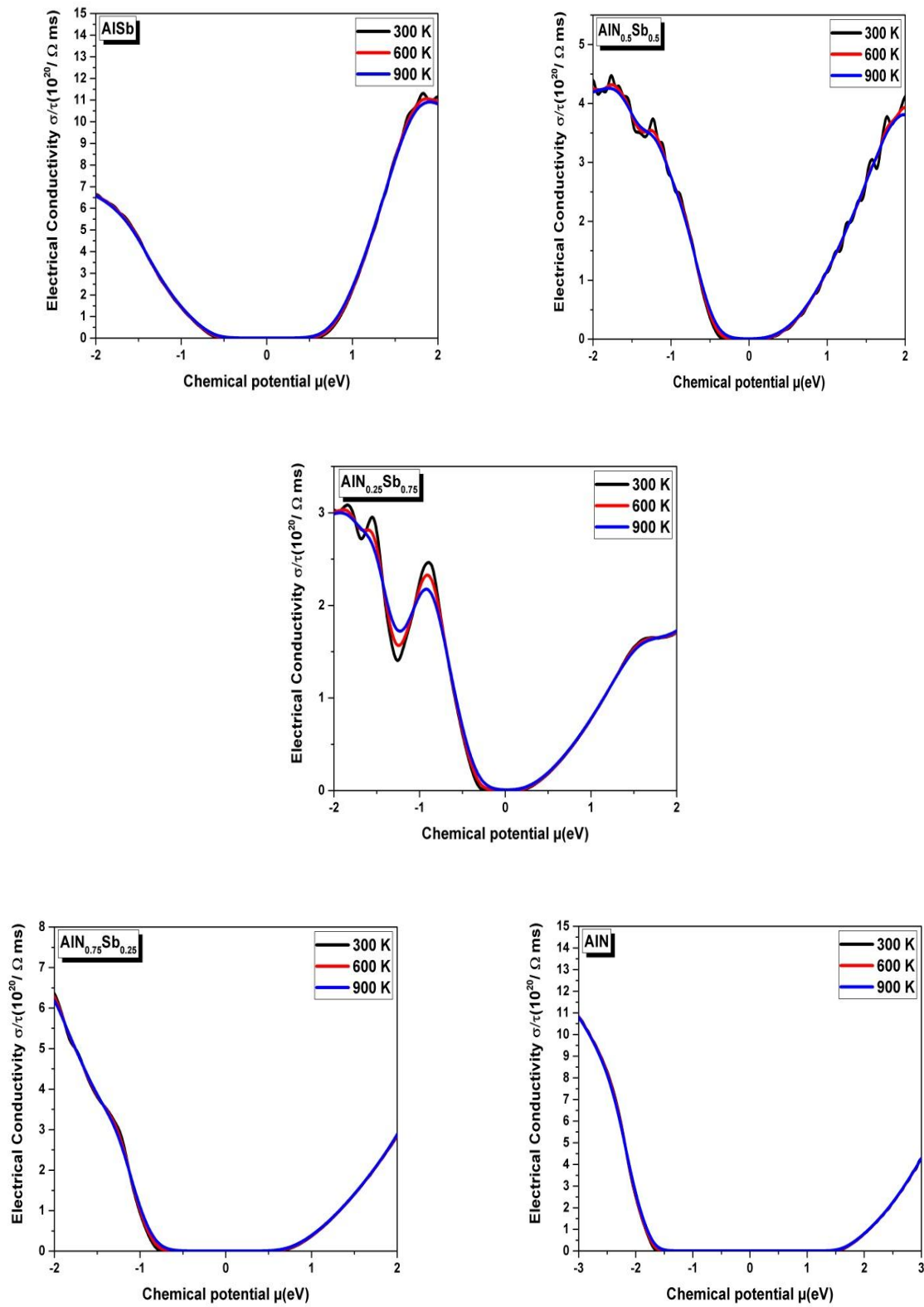


Figure III-22 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

III.8.4 Conductivité thermique

L'optimisation des matériaux thermoélectriques dépend également d'un facteur très important appelé la conductivité thermique k/τ , elle représente le transfert d'énergie sous forme de chaleur due à une différence de température dans un matériau. La conductivité thermique ($k=k_e+k_l$) inclut la contribution électronique (électrons ou trous) k_e et la contribution du réseau (phonons) k_l , cette dernière est suffisamment faible par rapport à k_e dans la plupart des métaux. En outre, la conductivité thermique électronique k_e est liée à la conductivité électronique via la loi de Wiedemann-Franz [58] $k_e = L\sigma T$, où L est le nombre de Lorentz. Un bon matériau thermoélectrique nécessite donc une faible conductivité thermique, sans affecter la conductivité électrique. Soulignons que le code BoltzTraP ne calcule que la contribution k_e .

La figure III-23 représente l'évolution de la conductivité thermique k_e des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) respectivement, en fonction du potentiel chimique μ à 300 K, 600 K et 900 K. On observe que la conductivité thermique est proportionnelle à l'augmentation de la température puisque d'après la loi de Wiedemann-Franz c'est-à-dire Les électrons libres dans ces composés absorbent plus en plus d'énergie, ce qui entraîne davantage de transfert de chaleur. Il est clair que la conductivité thermique à la température ambiante (300 K) est inférieure à celle correspondant à 600 K et 900 K. La conductivité thermique ne reste approximativement nulle que pour les valeurs du potentiel chimique comprises autour du niveau de Fermi. Dans ces régions, nos composés peuvent offrir une efficacité maximale.

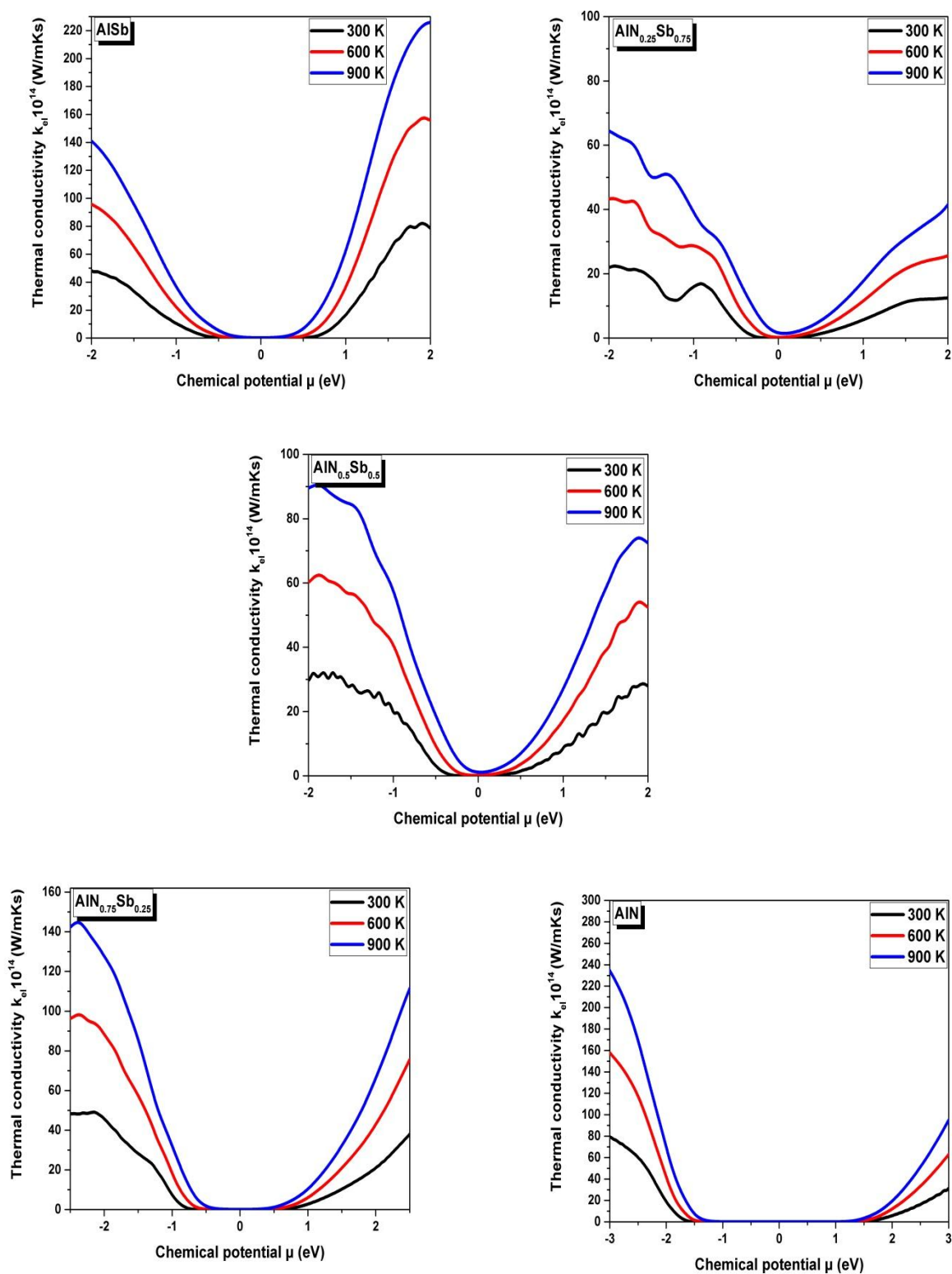


Figure III-23 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

III.8.5 Facteur de mérite

Le facteur de mérite ZT représente un nombre sans dimension qui prédit les performances d'un matériau thermoélectrique. Le facteur de mérite ZT est décrit mathématiquement par la relation:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (\text{III.19})$$

Où σ est la conductivité électrique du matériau, T est la température et k est la conductivité thermique. Le facteur de mérite ZT est d'autant grand pour des coefficients de Seebeck S élevés. Il est proportionnel au rapport produit entre la conductivité électrique σ et la conductivité thermique k .

Le matériau défini par un ZT supérieur ou égal à l'unité représente le meilleur élément pour les dispositifs thermoélectriques. La figure III-24 illustre le facteur de mérite des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction du potentiel chimique (μ) à différentes températures (300 K, 600 K et 900 K) en utilisant l'approximation PBEsol+TBmBJ,

Nous pouvons constater que les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont caractérisés par des valeurs de facteurs de mérite élevées, d'environ 0.9937, 0.6337, 0.9698, 0.9959 et 0.9984 pour les composés AlSb , $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ et AlN , respectivement. Les chiffres montrent également que la valeur ZT commence à diminuer au-delà de $\mu = 0$ eV.

La valeur de ZT autour de l'unité indique que, nos alliages AlNSb sont considérés comme de bons dispositifs thermoélectriques. En raison de leurs valeurs élevées des coefficients de Seebeck et la faible valeur de la conductivité thermique, ils peuvent être utilisés dans le domaine des énergies alternatives (notamment, comme matériaux de base pour les thermopiles).

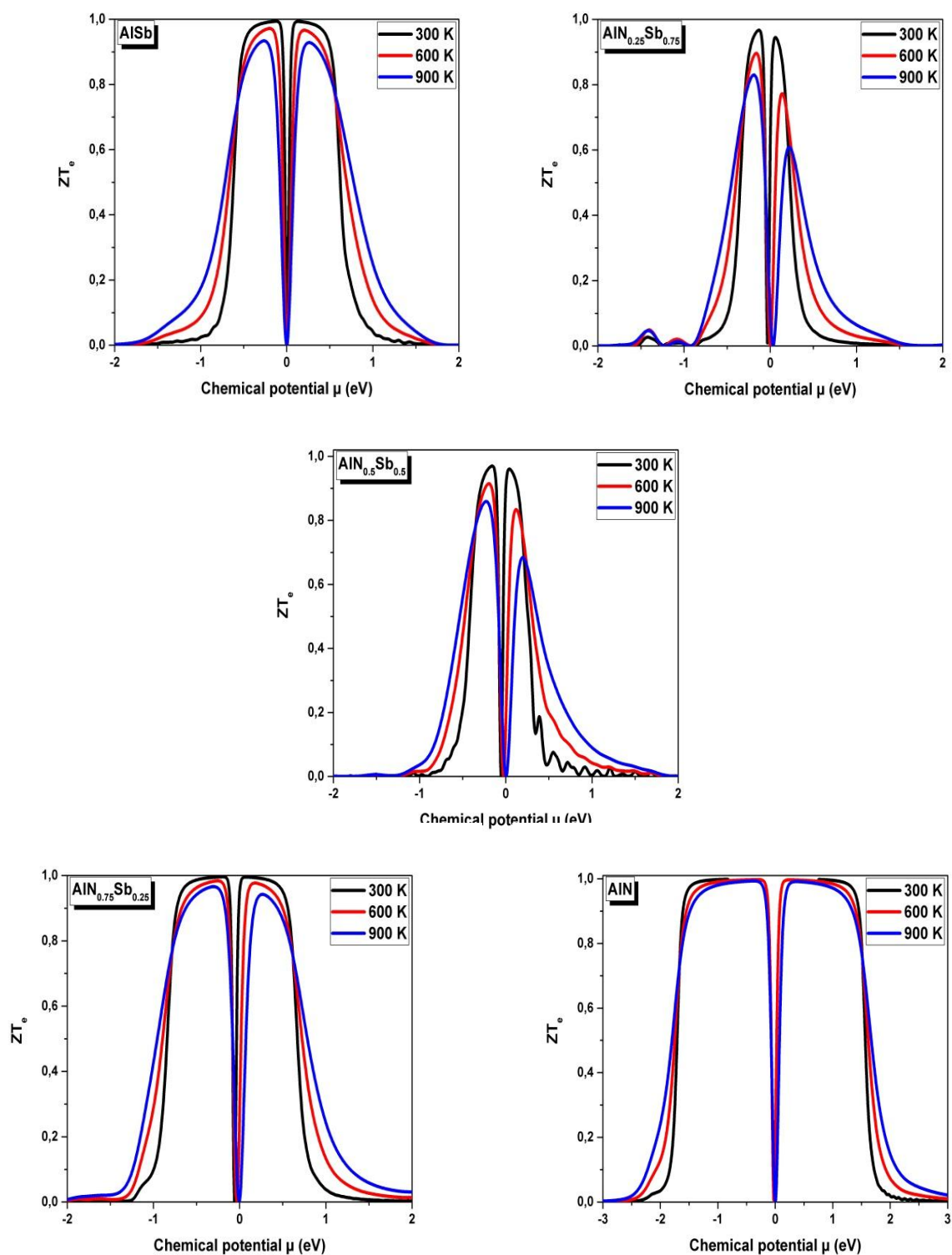


Figure III-24 : Variation de facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$.

III.8.6 Facteur de puissance (PF)

Le facteur de puissance (PF) est un bon indicateur pour évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique. PF dépend de deux paramètres, le coefficient de Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ) :

$$PF = S^2 \sigma \quad (III.20)$$

PF détermine l'intérêt du matériau dans les dispositifs et les applications thermoélectriques. Le niveau de dopage optimal pour lequel le facteur de puissance atteint la valeur la plus élevée est l'un des aspects principaux dans le domaine des composés thermoélectriques, l'évolution du facteur de puissance en fonction du potentiel chimique μ (eV) est montré dans la figure III-25 à des températures (300 K, 600 K et 900 K) pour les alliages $AlNSb$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

Nous constatons d'après la figure III-25 :

* pour le composé binaire : le facteur de puissance augmente avec l'augmentation de la température, la valeur maximale du facteur de puissance de $AlSb$ est à l'ordre de $17.784 \cdot 10^{11}$ (dans la région type P), tandis que $20 \cdot 10^{11}$ w/mK²s pour AlN (dans la région type N).

* Pour les composés ternaires : le facteur de puissance augmente avec l'augmentation de la température, PF atteint des valeurs maximales à $9.377 \cdot 10^{11}$, $11.666 \cdot 10^{11}$, $15.673 \cdot 10^{11}$ w/mK²s pour les alliages $AlN_{0.25}Sb_{0.75}$, $AlN_{0.5}Sb_{0.5}$, $AlN_{0.75}Sb_{0.25}$, respectivement.

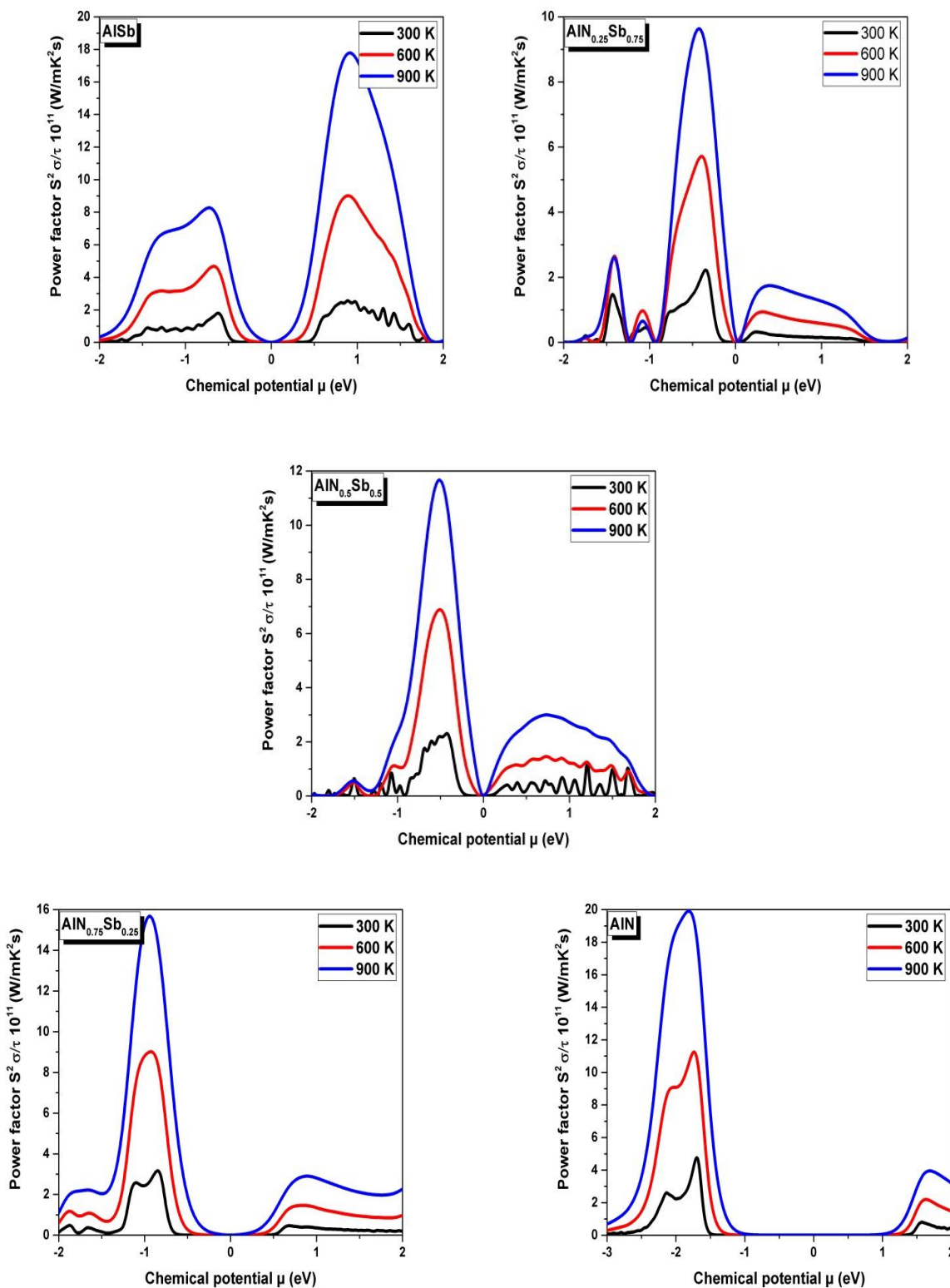


Figure III-25 : Variation de facteur de puissance PF en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages AlN_xSb_{1-x}.

III.9 Propriétés thermodynamiques ($\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ pris comme prototype)

Un réseau cristallin au zéro absolu est dans son état de base, aucun mode de phonon n'est excité. D'après les lois de la thermodynamique, lorsqu'un réseau cristallin est à une température supérieure au zéro absolu, son énergie n'est pas constante mais elle fluctue de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'énergie sont dues à des vibrations aléatoires du réseau, qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement aléatoire des atomes du réseau correspond à la chaleur). Comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont parfois nommés « phonons thermiques ».

III.9.1 La capacité calorifiques (C_v)

La recherche sur la capacité calorifique des cristaux est un ancien thème dans le domaine de la physique de la matière condensée. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais est également nécessaire dans beaucoup d'applications.

La figure III-26 représente La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions appliquées pour l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ pris comme prototype, sachant que les autres alliages AlNSb affichent le même comportement. Nous remarquons qu'à basses températures ($T < 500$ K), C_v dépend de la température et de la pression, à des températures élevées, elle tend vers la limite de Dulong-Petit [59] ($C_v \approx 3R$ pour les solides monoatomiques). Les valeurs de C_v obtenues à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ est 72.759 J/mol.K.

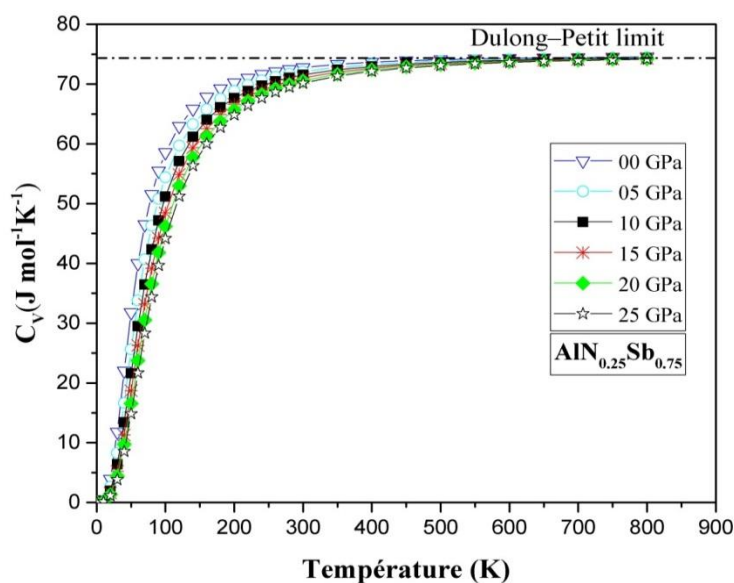


Figure III-26 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$.

III.9.2 La capacité calorifique(C_p)

La variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ est illustrée sur la figure III-27, en remarque que Aux basses températures, C_p présente une variation rapide avec la température comme c'est le cas pour C_v . Tandis que pour les hautes températures, C_p augmente très lentement avec l'augmentation de la température, nous constatons une augmentation remarquable de C_p aux températures supérieures à 400 K. A une température donnée, la capacité calorifique C_p décroît en augmentant la pression.

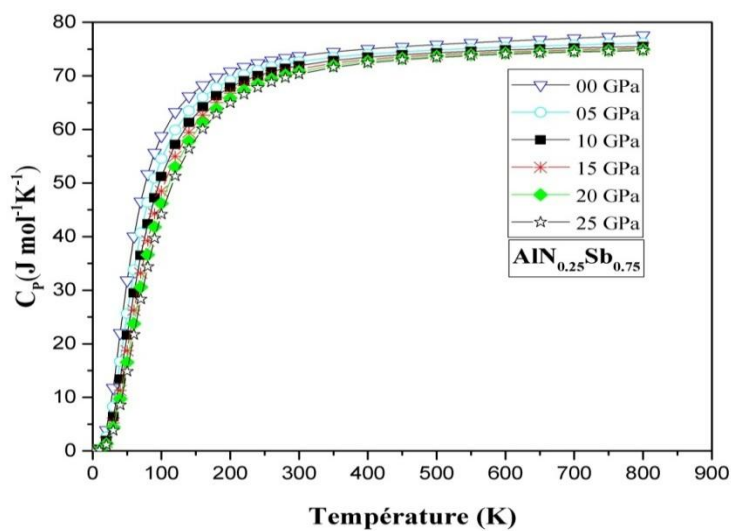


Figure III-27 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$.

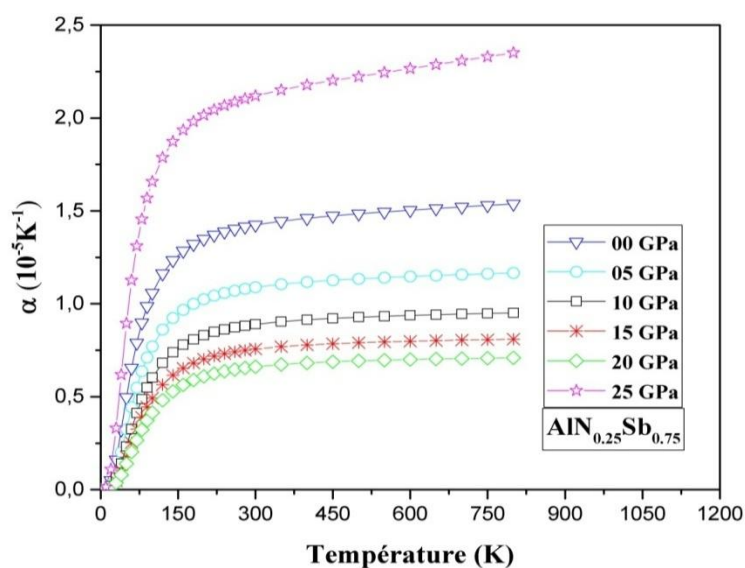


Figure III-28 : Variation de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$.

III.9.3 Le coefficient de dilatation thermique (α)

Le coefficient de dilatation thermique α exprime la correspondance entre le volume du matériau et la température qu'il subit, il est lié à la force (la dureté) des liaisons atomiques. La liaison atomique forte a comme conséquence une plus petite dilatation thermique et des points de fusion élevée. La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ est illustrée dans la figure III-28.

Il se trouve qu'à une pression donnée, il y'a une augmentation brusque du coefficient de dilatation avec la température dans l'intervalle $0 < T < 200\text{K}$. Aux températures supérieures à 200 K, la dilatation thermique s'accroît lentement avec l'élévation de la température et devient presque constante. De ce fait, les hautes températures n'influent pas sur la dilatation thermique, Quand on fixe la température, la dilatation thermique diminue avec la croissance de la pression. A $T = 300\text{ K}$ et $P = 0\text{ GPa}$, le coefficient de dilatation thermique pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ est égal à $2.1192 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

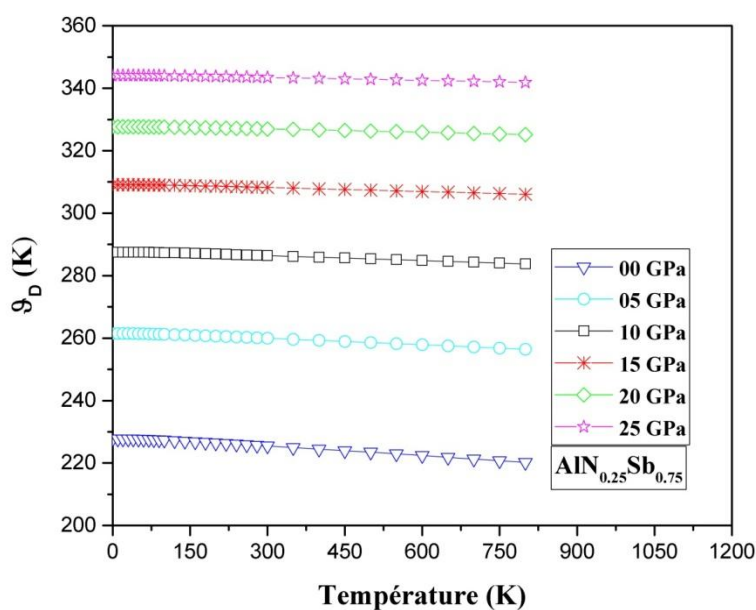


Figure III-29 : Variation de la température de Debye (θ_D) avec la température à différentes pressions pour $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$.

III.9.4 La température de Debye (θ_D)

La température de Debye est définie comme la température maximale qui peut provoquer une vibration normale des atomes du réseau. La figure III-29 montre que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante de 0 jusqu'à 150 K, puis elle diminue presque linéairement avec la température aux températures

supérieures à 150 K. Nous constatons aussi que, lorsqu'on fixe la température, la température de Debye augmente avec la pression appliquée.

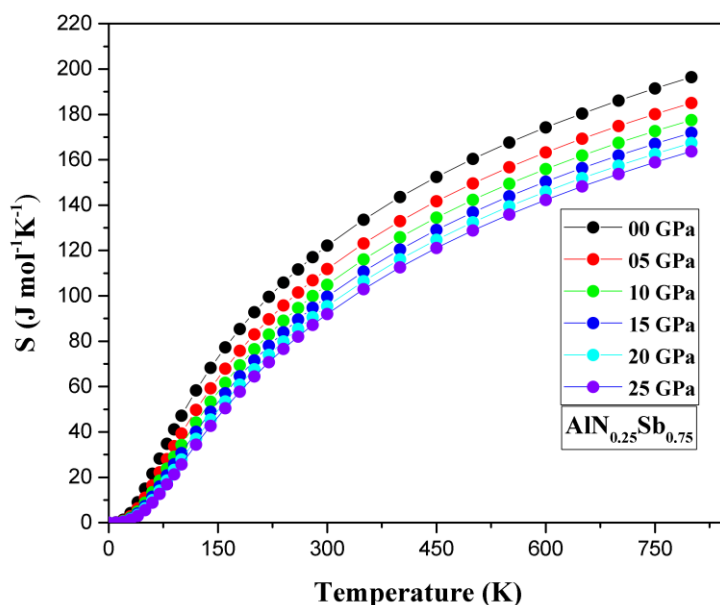


Figure III-30 : Variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$.

III.9.5 L'entropie (S)

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie, elle est désignée par le symbole S . Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température et à la pression est présentée dans la figure III-30. Nous remarquons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température à une pression donnée et diminue avec l'augmentation de pression à une température donnée. Les valeurs calculées de l'entropie à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ est **122.191 J/mol.K**.

Alliage	T (K)	C_v (J/mol*K)	C_p (J/mol*K)	α ($10^{-5}/K^{-1}$)	S (J/mol*K)	θ_D (K)
AlN_{0.25}Sb_{0.75}	0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	227.73
	300	72.75912	73.72935	2.11929052	122.191	225.47

Tableau III-10 : Les valeurs thermodynamiques de l'alliage **AlN_{0.25}Sb_{0.75}** à (0 K et 300 K) :

Le coefficient de dilatation thermique volumique (α en $10^{-5} K^{-1}$) ; les constantes de la capacité calorifique (C_v et C_p en J/mol*K) ; la température de Debye (θ_D en K) et l'entropie (S J/mol*K).

III.10 Simulation du module TEC (thermoélectrique cooling-peltier)

Les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération et cette conversion est réalisée à l'aide des convertisseurs thermoélectriques [60].

Le refroidissement par effet thermoélectrique confère le même avantage que celui des générateurs, c'est-à-dire celui de ne pas utiliser de liquide ou de gaz réfrigérant, d'où l'intérêt écologique des applications.

Grâce à leur compacité, les réfrigérateurs peuvent être utilisés pour le refroidissement local, en intégrant le refroidisseur près du composant à refroidir. Cela conduit à l'augmentation des performances dynamiques du système de refroidissement

Actuellement, plusieurs types des dispositifs à base des modules thermoélectriques sont commercialisés pour différentes domaines d'applications: **domestique** (réfrigérateurs portables, Figure III-a), **automobile** (sièges localement refroidis, Figure III-b), **électronique** (refroidissement actif et local des circuit imprimés) ou **optoélectronique** (diodes laser Figure III-c) [61]

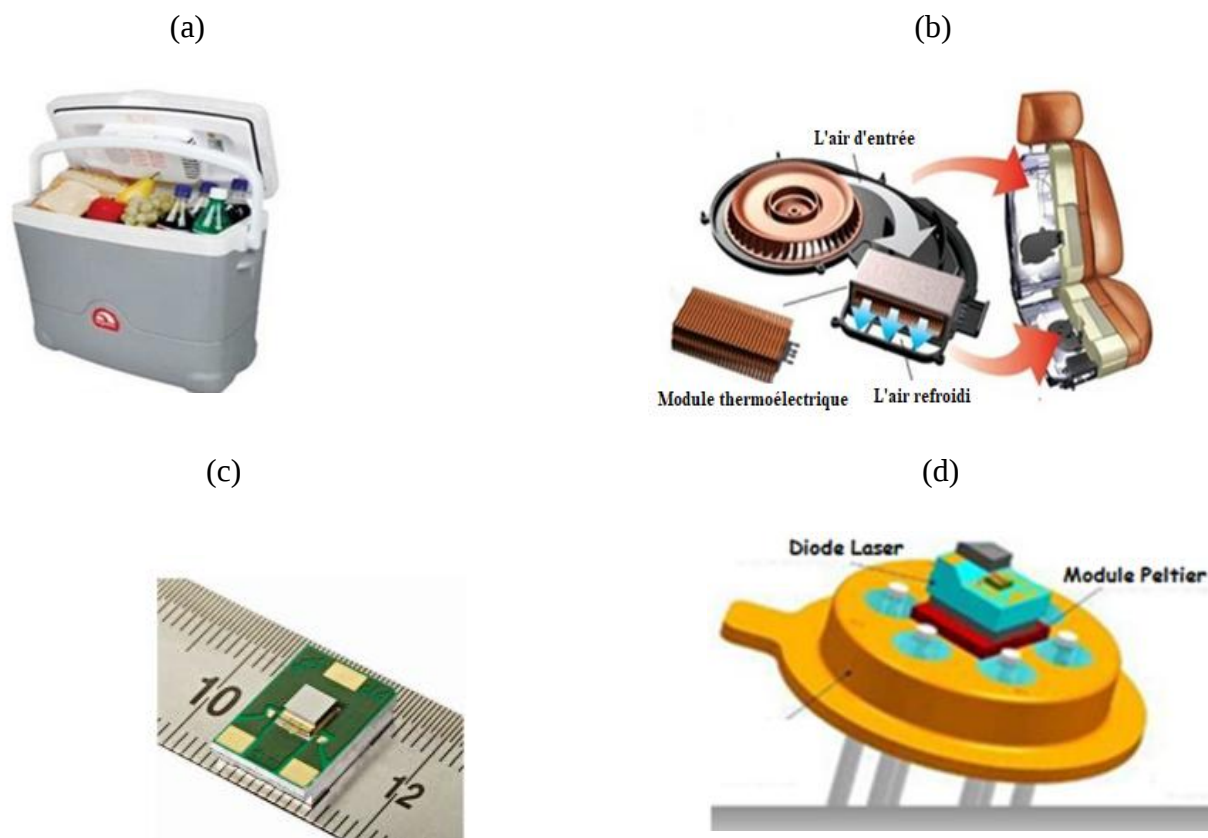


Figure III-31 : (a) réfrigérateur portable, (b) siège automobile.(c) circuit imprimé (d) diode laser.

Dans cette partie, nous avons effectué des simulations et des analyses 3D du dispositif thermoélectrique **TEC** qui propose de nombreux solveurs physiques et la possibilité de coupler plusieurs modules d'interface physique tels que le transfert de chaleur, chauffage électromagnétique, l'écoulement et l'effet thermoélectrique.

Le module thermoélectrique est utilisé pour modéliser l'effet Peltier et de calculer la variation du courant électrique en fonction de la différence de la température. Ainsi les couplages multi physiques ajoutent l'effet thermoélectrique pour le calcul de la dissipation de puissance électromagnétique et les propriétés thermoélectrique des matériaux, qui peuvent dépendre de la température.

La frontière du domaine thermoélectrique a été configurée comme un flux de chaleur, ce qui implique qu'il n'y a pas de réflexion mais juste une transmission sur celle-ci. Le logiciel fonctionne sur une machine Windows composée de 2.5 GHz, 12 cœurs Intel avec une RAM de 16 Go.

L'organigramme de la méthode de simulation pour notre module thermoélectrique TEC est représenté sur la Figure III-32

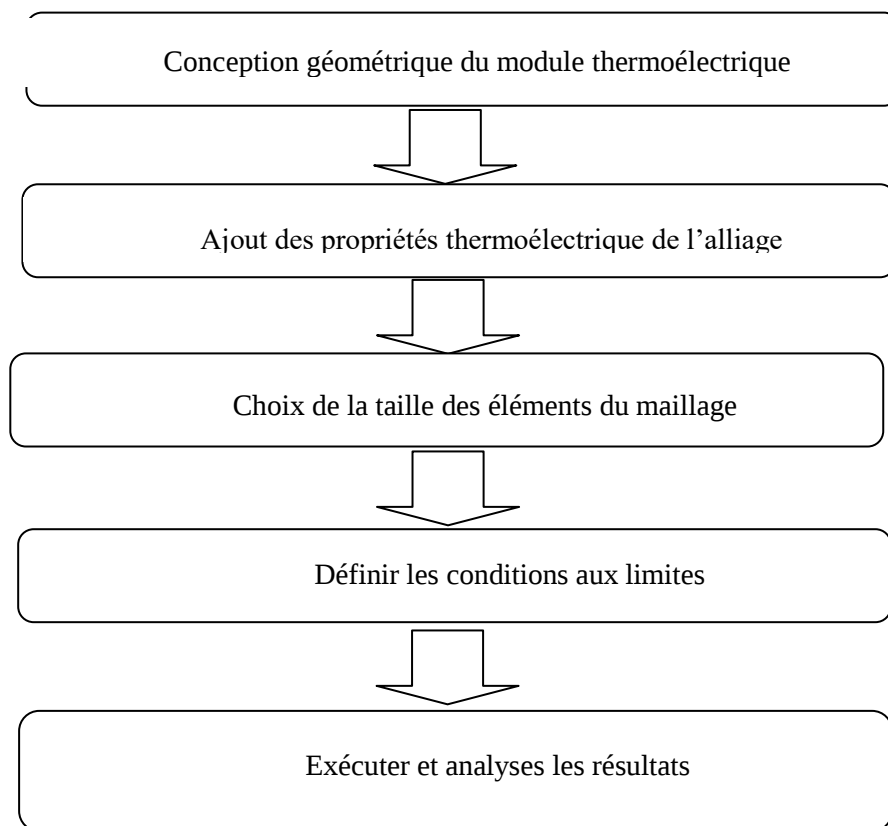


Figure III-32 : Organigramme de la méthode de simulation du module thermoélectrique TEC.

III.10.1 Analyses par la méthode des éléments finis

La base de la modélisation dans ce travail est basée sur la méthode des éléments finis (FEM). Lorsque les solutions analytiques sont difficiles à employer, les méthodes numériques peuvent être une alternative intéressante. Les simulations numériques sont un outil puissant dans l'optimisation du dispositif. Avec la modélisation 3D par éléments finis et les simulations des effets physiques multidimensionnels engendrés par le transfert de chaleur, il est possible d'évaluer un comportement thermoélectrique avec une grande précision (proximité au cas réel).

Dans ce travail, nous avons utilisé un logiciel Multiphysics comme outil numérique de simulation. Il est possible de modéliser un problème thermoélectrique dans le logiciel Multiphysics en couplant différentes interfaces physiques comme les courants électriques, le transfert de chaleur dans les solides, l'électromagnétique ainsi que l'effet thermoélectrique.

Les équations de base employées par le logiciel Multiphysics dans les simulations thermoélectriques sont :

$$\text{Flux de chaleur} \begin{cases} \vec{q} = S.T.\vec{j} - K.\vec{\nabla T} \\ \nabla \vec{q} = \vec{j}.\vec{E} \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

$$\text{Courant électrique} \begin{cases} \vec{j} = \sigma.\vec{E} - \sigma.SK.\vec{\nabla T} \\ \nabla \vec{q} = 0 \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

Ou :

$\vec{q}$: est le flux thermique,

$\vec{j}$: la densité de courant,

$\vec{E}$: le champ électrique

III.10.2 Modélisation de la géométrie

La géométrie et les propriétés physiques du dispositif thermoélectrique sont définies dans cette partie de simulation ; la figure III-33 présente un schéma de la structure dispositif thermoélectrique.

Cette application couvre la conception de base d'un refroidisseur thermoélectrique à un étage de différentes tailles de distributions de thermocouples.

Exploitant l'effet Peltier, un courant électrique d'une extrémité du réseau d'éléments thermoélectriques à l'extrémité opposée, génère un flux de chaleur orthogonal, provoquant une différence de température entre les plaques. Cette application peut être utilisée soit pour

aider à trouver le meilleur refroidisseur pour une application spécifique, soit pour optimiser les conceptions et fournir des valeurs de performance liées à l'application

La figure ci-dessous représente la géométrie du module thermoélectrique.

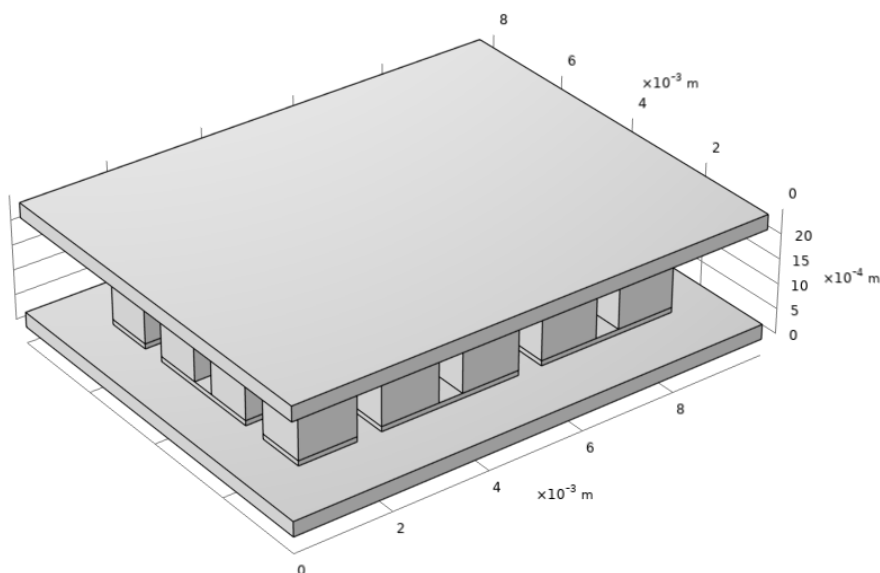


Figure III-33 : Modèle géométrique du module thermoélectrique TEC.

III.10.3 Maillage par la méthode des éléments finis

Lorsque la structure comprend des couches d'épaisseurs d'ordre variable, un maillage est nécessaire. En conséquence, une configuration de maillage appropriée doit être réalisée en tenant compte de toutes les plages d'épaisseur de la structure. Le type de maillage doit être déterminé avant que la modélisation du module thermoélectrique.

Dans notre cas le maillage est utilisé pour déterminer la distribution de la température du dispositif thermoélectrique TEC. Le logiciel fournit un maillage personnalisé, qui est utilisé pour décomposer une grande structure en domaines plus petits appelés points de données résolus. Ces composants sont ensuite subdivisés en domaines plus petits.

La figure III-34 illustre le maillage du module thermoélectrique TEC basé sur la méthode des éléments finis

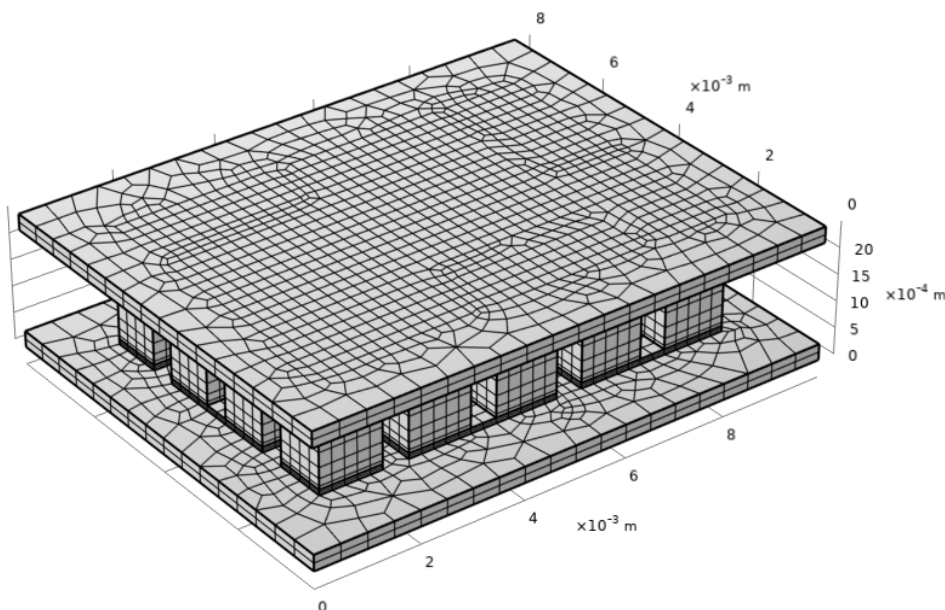


Figure III-34 : Maillage du module thermoélectrique de l'alliage $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$.

III.10.4 Conditions aux limites

L'impact des conditions aux limites du module thermoélectrique sur le rendement électrique est une préoccupation majeure dans la conception de ce dernier. Les conditions suivantes ont été prises en compte :

- Définir la masse (Ground) au niveau de l'électrode de la patte AlNSb type **N**.
- Définir la tension (Terminal) au niveau de l'électrode de la patte de l' AlNSb type **P**

La figure III.35 montre Les conditions aux limites de la conception proposée du dispositif thermoélectrique.

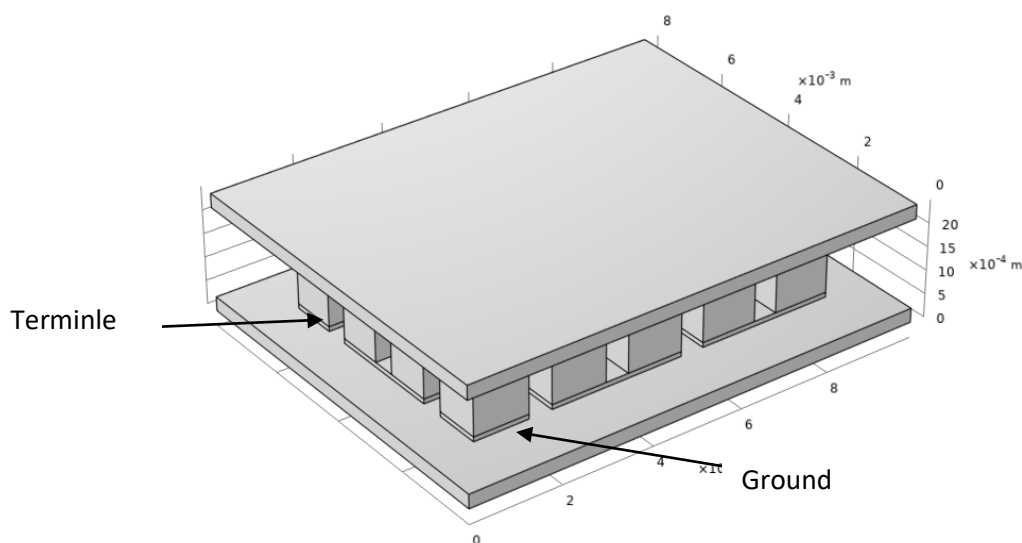


Figure III-35 : Conditions aux limites de la conception proposée.

III.10.5 Simulation de l'effet de la variation de la température en fonction du courant

La figure III.36 représente la distribution de la tension le long du module thermoélectrique après avoir imposé un courant I (0.1 , 0.6 et 1.1 A). Avec cette configuration le module thermoélectrique fonctionnera en mode Peltier en générant une différence de température sur ses deux faces.

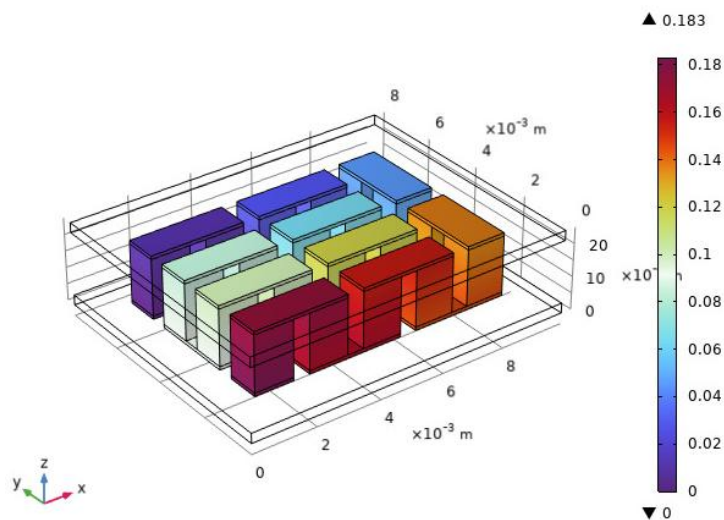


Figure III-36 : Distribution de la tension le long du dispositif thermoélectrique TEC.

III.10.6 Représentation de la distribution de la température après simulation

Les figures ci-dessous illustrent la distribution de la température le long du module TEC est présentée en 3D. Il est clair que lorsque le générateur thermoélectrique TEC est traversé par un courant électrique de la source, il génère une différence de température sur ses deux faces supérieure et inférieure. La face supérieure froide et la face chaude est orientée vers l'environnement ambiant pour évacuer la chaleur.

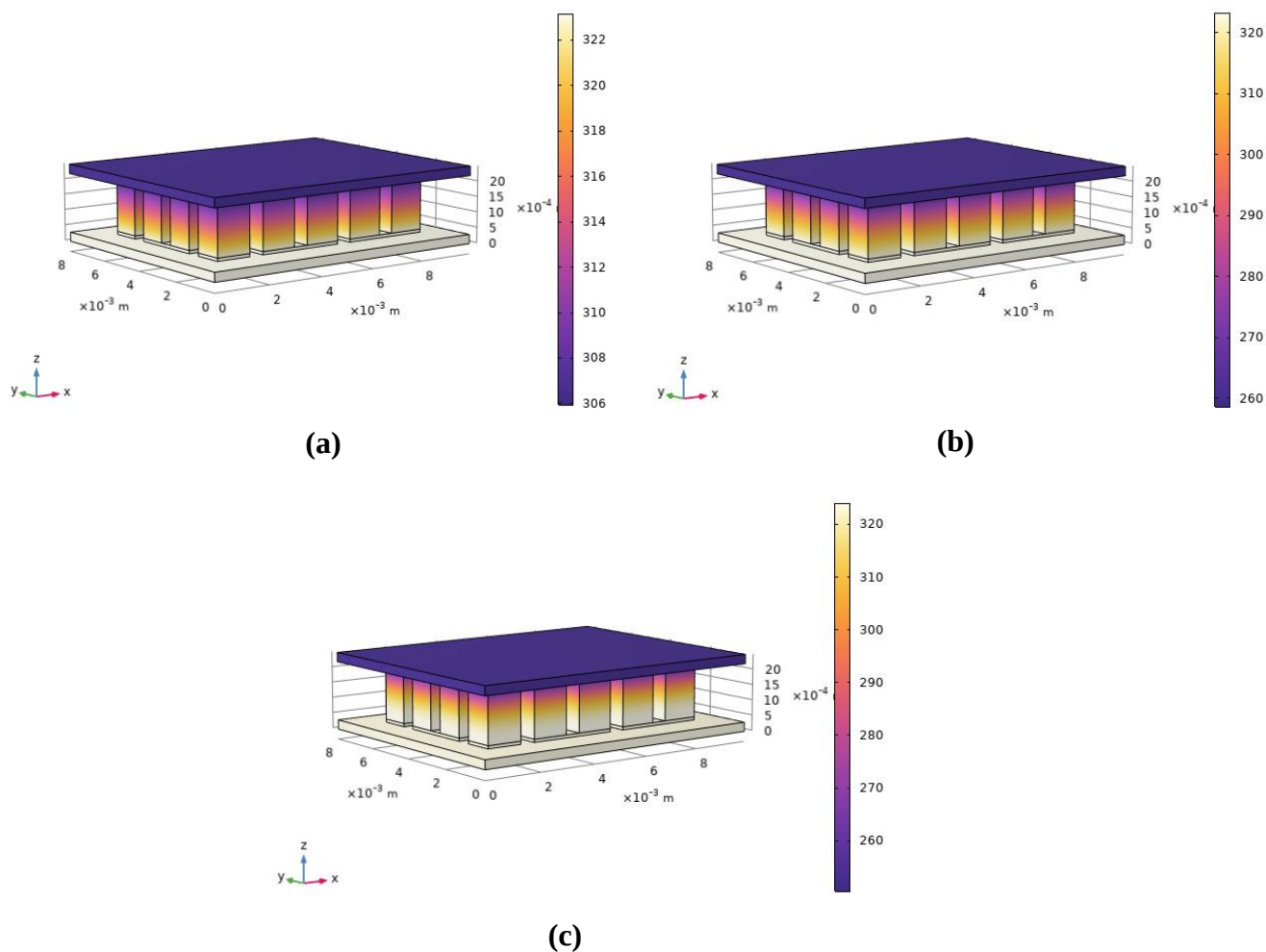


Figure III-37 : Représentation 3D de la répartition de la température le long du Module TEC (a) : 0.1A, (b) : 0.6A et (c) : 1.1A pour l'alliage $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$.

III.10.7 Etude de l'effet du courant électrique en fonction de la différence de température

La figure ci-dessous représente le diagramme de performance de la différence de température entre les plaques de céramique du dispositif thermoélectrique TEC par rapport au courant électrique.

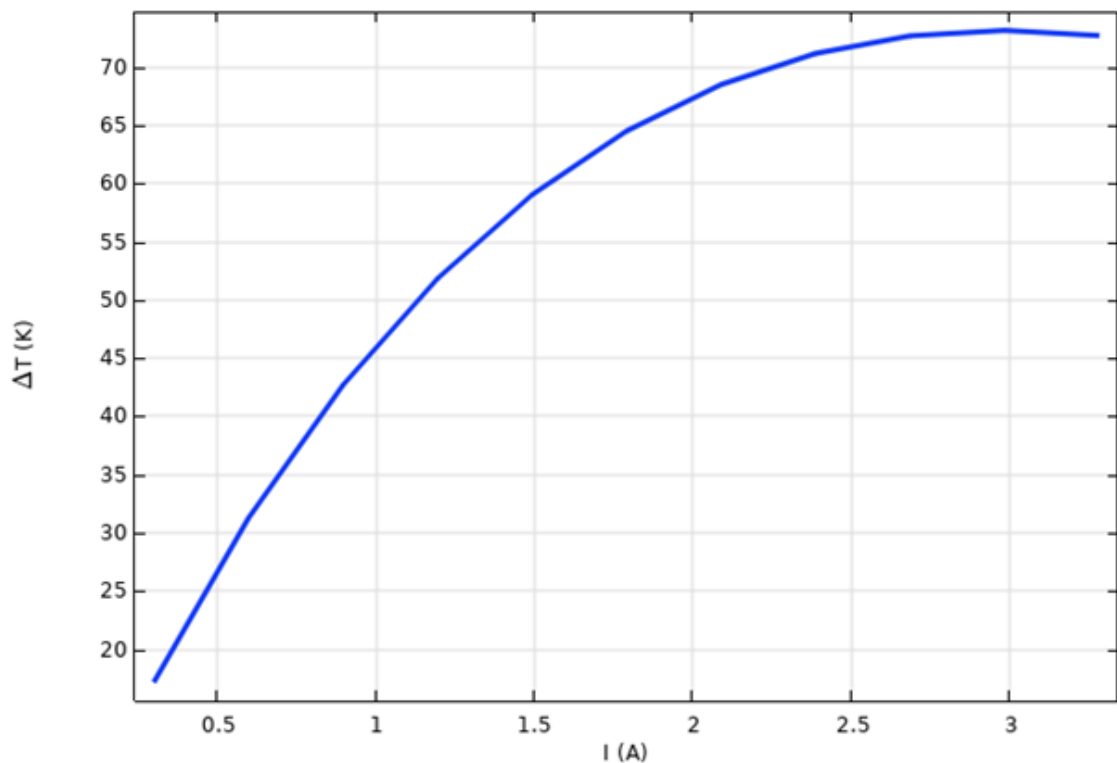


Figure III-38: Diagramme de performance de la différence de température entre les plaques de céramique par rapport au courant électrique.

On voit bien que l'augmentation de l'intensité du courant engendre une augmentation de la différence de température ΔT jusqu'à atteindre le rendement maximal. Cela signifie que les électrons et les trous se déplacent de la source chaude vers la source froide est donc on a l'effet thermoélectrique de Peltier (refroidisseur thermoélectrique).

On peut dire que notre alliage AlNSb est considéré comme un dispositif thermoélectrique pour l'application dans le refroidissement

III.10.8 Etude du test de coefficient de performance du dispositif thermoélectrique TEC

La figure III.39 illustre la variation du courant électrique imposé en fonction du coefficient de performance (COP) du TEC qui a été réalisé à base de l'alliages AlNSb

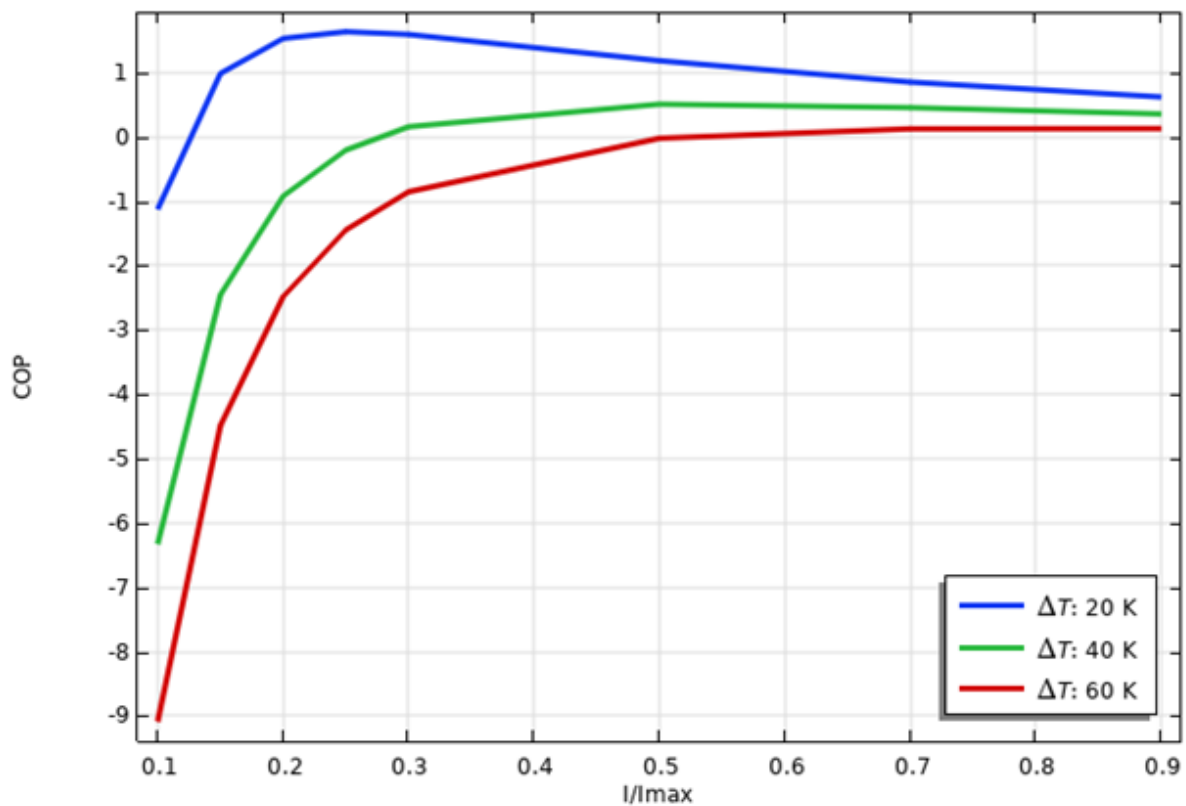


Figure III-39 : Coefficient de performance pour une différence de température entre des plaques de céramique de 20K, 40K et 60K.

On remarque que le COP atteint des rendements optimaux puis se dégrade avec l'augmentation de la tension appliquée et la différence de température entre les deux surfaces ΔT , parce que ΔT favorise le transport de chaleur à contre-courant du transport fait par effet Peltier donc plus la différence de température est grande plus le retour de chaleur est grand.

Le carré du courant intervient dans l'effet joule qui est une chaleur générée par la **résistance interne** du module TEC et a pour effet d'augmenter la température de la face froide donc un rendement et un coefficient de performance plus faible.

III.11 Conclusion

Nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$, en utilisant la méthode FP-LAPW.

Le potentiel d'échange-corrélation est calculé avec l'approche GGA-PBEsol combinée avec TB-mBJ, afin d'obtenir des résultats précis pour les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques. Les prédictions des propriétés élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont rapportées.

Nos résultats des propriétés optiques indiquent que les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont adaptés aux applications optiques dans le domaine UV-visible. L'efficacité thermoélectrique dépend du facteur de mérite ZT , à mesure que ZT augmente le matériau est de plus en plus efficace. Nous avons trouvé des valeurs élevées du facteur de mérite (ZT) autour de l'unité. Les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ont des valeurs élevées pour le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, le facteur de mérite et le facteur de puissance; ce qui pourrait promettre nos matériaux des excellents candidats pour des applications thermoélectriques.

Nous avons déterminé des propriétés thermodynamiques des composés binaires et ternaires en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, où nous avons montré les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés comme le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye, ainsi que les capacités calorifiques C_v , C_p et l'Entropie S). Nous avons constaté que C_v dépend de la température et de la pression lorsque $T < 300$ K. Ceci est dû aux approximations quasi-harmoniques. La capacité calorifique C_v obéit à la loi de Dulong et Petit et tend vers une valeur de saturation ($C_v(T) \sim 3R$) commune à toutes les matières solides à haute température.

Par la suite, nous avons étudié le module thermoélectrique (refroidisseur thermoélectrique) à base de l'alliage $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ à travers le logiciel Multiphysics et les résultats trouvés sont satisfaisante à savoir le coefficient de performance et le rendement thermique

On conclut que le module Peltier peut être le candidat idéal pour la réalisation du prototype, malgré son rendement faible comparé à une pompe à chaleur classique il a l'avantage d'être moins volumineux et absence de pièce mobile ainsi très pratique dans les petites applications.

Références bibliographiques

- [1] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations," *Computer physics communications*, vol. 126, no. 3, pp. 294-309, 2000.
- [2] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "" Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply," *Physical review B*, vol. 16, no. 4, p. 1748, 1977.
- [3] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [4] L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, and E. Wigner, "Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals," *Physical review*, vol. 50, no. 1, p. 58, 1936.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, vol. 60, 2001.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [8] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 4, p. 891, 1998.
- [9] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Improving the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 85, no. 15, p. 155109, 2012.
- [10] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 83, no. 19, p. 195134, 2011.
- [11] 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.
- [12] O. Andersen, Z. Pawłowska, and O. Jepsen, "Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si," *Physical Review B*, vol. 34, no. 8, p. 5253, 1986.
- [13] M. Jamal, S. J. Asadabadi, I. Ahmad, and H. R. Aliabad, "Elastic constants of cubic crystals," *Computational materials science*, vol. 95, pp. 592-599, 2014.
- [14] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, and S. Jalali-Asadabadi, "IRElast package," *Journal of alloys and compounds*, vol. 735, pp. 569-579, 2018.
- [15] F. Wooten, "Optical properties of solids," *American Journal of Physics*, vol. 41, no. 7, pp. 939-940, 1973.
- [16] H. Gzyl, "Integration of the boltzmann equation in the relaxation time approximation," *Journal of Statistical Physics*, vol. 29, no. 3, pp. 617-622, 1982.
- [17] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, and J. O. Sofo, "Transport coefficients from first-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 68, no. 12, p. 125210, 2003.
- [18] G. K. Madsen, "Automated search for new thermoelectric materials: the case of LiZnSb," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 37, pp. 12140-12146, 2006.
- [19] G. K. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities," *Computer physics communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67-71, 2006.

- [20] 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.
- [21] I. Vurgaftman, J. á. Meyer, and L. á. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," *Journal of applied physics*, vol. 89, no. 11, pp. 5815-5875, 2001.
- [22] S. Adachi, "Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb: Key properties for a variety of the 2–4- μ m optoelectronic device applications," *Journal of applied physics*, vol. 61, no. 10, pp. 4869-4876, 1987.
- [23] J. Edgar, "Properties of Group III Nitrides, published by INSPEC (the Institution of Electrical Engineers)," ed: London, 1994.
- [24] M. Benchehima, H. Abid, A. C. Chaouche, and A. Resfa, "Structural and optoelectronic properties of BxAl1-xSb ternary alloys: first principles calculations," *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 77, no. 3, p. 30101, 2017.
- [25] F. E. H. Hassan, A. Postnikov, and O. Pagès, "Structural, electronic, optical and thermal properties of AlxGa1-xAsySb1-y quaternary alloys: First-principles study," *Journal of alloys and compounds*, vol. 504, no. 2, pp. 559-565, 2010.
- [26] H. Salehi, H. A. Badehian, and M. Farbod, "First principle study of the physical properties of semiconducting binary antimonide compounds under hydrostatic pressures," *Materials science in semiconductor processing*, vol. 26, pp. 477-490, 2014.
- [27] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. Scolfaro, J. L. Castineira, A. Rosa, and J. R. Leite, "Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds," *Physical Review B*, vol. 63, no. 16, p. 165210, 2001.
- [28] M. Mbarki, R. Alaya, and A. Rebey, "Ab initio investigation of structural and electronic properties of zinc blende AlN1-xBix alloys," *Solid state communications*, vol. 155, pp. 12-15, 2013.
- [29] L. C. De Carvalho, A. Schleife, and F. Bechstedt, "Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN, GaN, and InN polytypes," *Physical Review B*, vol. 84, no. 19, p. 195105, 2011.
- [30] C. Stampfl and C. Van de Walle, "Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 59, no. 8, p. 5521, 1999.
- [31] R. Moussa *et al.*, "Structural, electronic, optical, thermodynamic and elastic properties of the zinc-blende AlxIn1-xN ternary alloys: A first principles calculations," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 119, pp. 36-49, 2018.
- [32] S. Wang and H. Ye, "A plane-wave pseudopotential study on III–V zinc-blende and wurtzite semiconductors under pressure," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 14, no. 41, p. 9579, 2002.
- [33] M. Levinshstein, S. Rumyantsev, and M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters: Ternary and quaternary A3B5 semiconductors*. World Scientific, 1996.
- [34] M. Sherwin and T. Drummond, "Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN, and InN on β -SiC," *Journal of applied physics*, vol. 69, no. 12, pp. 8423-8425, 1991.
- [35] G. Gökoğlu, "Theoretical investigation of zincblende AlSb and GaSb compounds," *Journal of alloys and compounds*, vol. 478, no. 1-2, pp. 653-656, 2009.
- [36] S. Wang and H. Ye, "First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds," *Physica status solidi (b)*, vol. 240, no. 1, pp. 45-54, 2003.

- [37] R. Weil, "Correction to the elastic constants of AISb," *Journal of applied physics*, vol. 43, no. 10, pp. 4271-4271, 1972.
- [38] T. Azuhata, T. Sota, and K. Suzuki, "Elastic constants of III-V compound semiconductors: modification of Keyes' relation," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 8, no. 18, p. 3111, 1996.
- [39] R. Weil and W. O. Groves, "The elastic constants of gallium phosphide," *Journal of applied physics*, vol. 39, no. 9, pp. 4049-4051, 1968.
- [40] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, "Erratum: Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN [Phys. Rev. B 53, 16310 (1996)]," *Physical Review B*, vol. 56, no. 11, pp. 7018-7018, 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.7018.2.
- [41] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, "First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN," *Journal of applied physics*, vol. 84, no. 9, pp. 4951-4958, 1998.
- [42] S. Daoud and N. Bouarissa, "Elastic, piezoelectric and thermal properties of zinc-blende AlN under pressure," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 138, no. 4, p. 49, 2019.
- [43] M. Kanoun, A. Merad, G. Merad, J. Cibert, and H. Aourag, "Prediction study of elastic properties under pressure effect for zincblende BN, AlN, GaN and InN," *Solid-State Electronics*, vol. 48, no. 9, pp. 1601-1606, 2004.
- [44] G. Grimvall, *Thermophysical properties of materials*. Elsevier, 1999.
- [45] W. Brantley, "Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices," *Journal of applied physics*, vol. 44, no. 1, pp. 534-535, 1973.
- [46] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, no. 367, pp. 823-843, 1954.
- [47] I. Frantsevich, "Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators," *Reference book*, 1982.
- [48] J. B. Levine, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, "Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3519-3533, 2009.
- [49] J. Haines, J. Léger, and G. Bocquillon, "ANNU REV MATER RES," *Annu Rev Mater Res*, vol. 31, no. 1, pp. 1-23, 2001.
- [50] L. Vitos, P. Korzhavyi, and B. Johansson, "Nature Mater. 2, 25 (2003)," ed.
- [51] L. Zuo, M. Humbert, and C. Esling, "Elastic properties of polycrystals in the Voigt-Reuss-Hill approximation," *Journal of applied crystallography*, vol. 25, no. 6, pp. 751-755, 1992.
- [52] 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.
- [53] D. R. Penn, "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors," *Physical review*, vol. 128, no. 5, p. 2093, 1962.
- [54] F. Pradal, C. Gout, and D. Fabre, "Les pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans les solides," *Journal de Physique*, vol. 26, no. 6, pp. 372-384, 1965.
- [55] M. Dresselhaus, "Solid state physics part ii optical properties of solids," *Lecture Notes (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA)*, vol. 17, 2001.
- [56] N. Djohan *et al.*, "The effect of annealing temperature variation on the optical properties test of LiTaO3 thin films based on Tauc Plot method for satellite technology," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, vol. 54, no. 1: IOP Publishing, p. 012093.

-
- [57] M. Bilal, B. Khan, H. R. Aliabad, M. Maqbool, S. J. Asadabadi, and I. Ahmad, "Thermoelectric properties of SbNCa_3 and BiNCa_3 for thermoelectric devices and alternative energy applications," *Computer physics communications*, vol. 185, no. 5, pp. 1394-1398, 2014.
- [58] H. Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration Plenum," *New York*, 1964.
- [59] P.-L. Dulong and A.-T. Petit, "Recherches Sur les Lois de Dilatation des Solides, des Liquides et des Fluides Élastiques et Sur la Mesure Exacte des Températures," *Ann. Chim. Phys*, vol. 2, pp. 240-263, 1816.
- [60] S. Priya and D. J. Inman, *Energy harvesting technologies*. Springer, 2009.
- [61] M. Beekman and G. Nolas, "Synthesis and thermal conductivity of type II silicon clathrates," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 383, no. 1, pp. 111-114, 2006.



CONCLUSION GÉNÉRALE



La découverte de nouveaux composés cristallins par simulation numérique est un défi majeur en science des matériaux. Les matériaux mixtes nitrures d'antimoniures III-N-Sb sont à faible incorporation d'azote et connaissent une diminution drastique du gap d'énergie, cette diminution a beaucoup d'effets intéressants car elle balaye toute la gamme de l'énergie.

Nous avons effectué dans le cadre de cette thèse une investigation théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques ; thermodynamiques et thermoélectriques des alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Les calculs ont été effectués en employant la méthode *ab initio* des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre contribution à l'investigation des alliages ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) est une première prédiction de leurs propriétés (structurales, élastiques, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques).

Nos valeurs des paramètres structuraux, à l'équilibre, des binaires AlSb ($x = 0$) et AlN ($x = 1$) sont en bon accord avec les résultats – théoriques et expérimentaux – disponibles dans la littérature. Pour $\text{AlN}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$, $\text{AlN}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ et $\text{AlN}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}$, nos résultats sont des premières prédictions et servent de référence pour de futurs travaux.

Le calcul de l'enthalpie de formation ΔH , nous a permis d'avoir une idée importante sur la stabilité globale des alliages, les résultats obtenus montrent clairement que nos alliages prennent des valeurs des énergies de signe négative. De plus, le calcul des constantes élastiques donne des valeurs répondant aux critères de stabilité de Born, ce qui confirme la stabilité thermodynamique-mécanique des alliages étudiés.

Les valeurs des constantes élastiques obtenues satisfont la condition de stabilité mécanique. Nos composés étudiés sont stables dans la phase zinc blende. Plusieurs paramètres élastiques ont été ainsi calculés, nous avons également calculé le module de compressibilité β , le module de cisaillement G , les coefficients d'anisotropie A , le module de Young E et le coefficient de Poisson σ . Nos valeurs des constantes élastiques des binaires AlSb et AlN sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature. Notre étude des propriétés élastiques indique que les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont des matériaux mécaniquement stables, fragiles et élastiquement anisotropes. Nos valeurs des constantes C_{ij} des ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont des premières prédictions.

L'étude des propriétés électroniques montre que les binaires AlSb et AlN ont un gap indirect ($\Gamma-X$) par contre les ternaires $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ont un gap direct, $\Gamma-\Gamma$, ce qui favorise leur usage dans les domaines optoélectronique et thermoélectrique. Les gaps calculés en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et le potentiel TB-mBJ sont en bon accord pour les binaires avec les gaps théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Pour $\text{AlN}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$, $\text{AlN}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ et $\text{AlN}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}$, nos calculs des gaps sont des premières prédictions.

Le calcul des densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des composés binaires et ternaires, nous a permis de connaître les états électroniques contribuant aux bandes de valence et de conduction de chaque matériau.

L'étude de ces propriétés optiques montre que la réflectivité est élevée dans la région UV jusqu'à 30 eV. Un comportement non linéaire est observé pour la variation de l'indice de réfraction. Cette déviation peut être attribuée au désordre dans les alliages. L'analyse de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Nous avons constaté la non linéarité de la dépendance des propriétés optiques ($\varepsilon_1(0)$, $n(0)$, $R(0)$) de ces alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ avec l'incorporation de l'azote N. Les valeurs importantes de la réflectivité et de l'absorption dans le domaine de l'ultraviolet permettent nos alliages à servir dans la conception des gaines protectrices contre les radiations et le filtrage des rayonnement des hautes fréquences, et la réalisation des dispositifs émetteur et absorbants optiques dans la région de l'ultraviolet.

Dans notre étude des propriétés thermodynamiques de l'alliage $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ (prototype), nous avons montré que le volume diminue lorsque la pression augmente et qu'il croît avec la température. Le module de compression augmente avec la pression et il diminue lorsque la température croît. Nous avons montré que la capacité calorifique dépend de la température et de la pression pour $T < 300$ K. Nous avons aussi vérifié que la capacité calorifique obéit à la loi de Dulong et Petit et tend vers une valeur de saturation ($C_v(T) \sim 3R$) à haute température. Nous avons également montré que le coefficient de dilatation thermique, α , décroît lorsque la pression augmente et qu'il croît avec la température, particulièrement à pression nulle, et tend progressivement à augmenter linéairement aux températures élevées. Quand la pression augmente, la variation de α avec la température devient plus faible. Nous avons constaté aussi que l'entropie S augmente fortement avec l'augmentation de la température à une pression donnée et diminue avec l'augmentation de pression à une température donnée.

L'étude des propriétés thermoélectriques montre que les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ont des valeurs élevées pour le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, le facteur de mérite et le facteur de puissance. La valeur estimée de ZT prouve que les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont de bons candidats pour les applications thermoélectriques.

Les alliages $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont donc des matériaux intéressants pour l'élaboration de dispositifs pour les applications thermoélectroniques.

Nos résultats pour les ternaires sont des premières prédictions pour toutes les propriétés.

TRAVAUX RÉALISÉS
DURANT LA FORMATION
DOCTORALE

ABDELKADER Bentayeb

Travaux réalisés durant la formation doctorale

Publications Internationales

- ❖ **A. Bentayeb**, F. D. Khodja, S. Chibani, N. Marbough, B. Bekki, B. Khalfallah, and M. Elkeurti
Structural, electronic, and optical properties of AlN_xSb_{1-x} alloys through TB-mBJ-PBEsol: DFT study.
Journal of Computational Electronics **18**, 791(May 2019).
<https://doi.org/10.1007/s10825-019-01338-y>
- ❖ A. Kafi, F. DrissKhodja, F. Saadaoui, S. Chibani, **A. Bentayeb**, M. DrissKhodja,
Structural, elastic, electronic and thermoelectric properties of $Al_xGa_{1-x}N$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1) semiconductor.
Materials Science in Semiconductor Processing **113**, 105049 (Jul 2020).
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105049>.
- ❖ A. Kafi, F. DrissKhodja, F. Saadaoui, S. Chibani, **A. Bentayeb**, M. DrissKhodja,
An ab initio study of the structural and optoelectronic properties of $Al_xGa_{1-x}N$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1) semiconductors.
Journal of Computational Electronics **19**, 26 (Dec 2019).
<https://doi.org/10.1007/s10825-019-01423-2>.
- ❖ B. Khalfallah, F. D. 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 **17**, 899 (May 2018).
<https://doi.org/10.1007/s10825-018-1188-7>.
- ❖ .F. Khelfaoui, A. Boudali, **A. Bentayeb**, L. El HachemiOmari, and Y. Si Abderrahmane
Investigations of Structural, Elastic, Electronic, Magnetic and Transport Properties of the Heusler Compounds Zr_2PdZ ($Z = Al, Ga$, and In): FP-LAPW Method.
Journal of ActaPhysicaPolonica, A **133**, 157 (Dec 2018) .
<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/133/app133z1p27.pdf>.
- ❖ A. Abada, N. Marbough, **A. Bentayeb**,
First-principles calculations to investigate structural, elastic, electronic and magnetic properties of novel d half metallic half Heusler alloys $XSrB$ ($X=Be, Mg$)
Journal of Intermetallics **140**, 107392 (Jan 2022).
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107392>

- ❖ N. Marbough, M. DrissKhodja, A. Boudali, S. Chibani, **A. Bentayeb**, ,
Structural, mechanical, electronic structure and thermoelectric properties of Dirac semimetallic SrIrO₃ compound: A first-principles study
 Journal of Computational Condensed Matter**21**, e00420 (Dec 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00420>.

- ❖ N. Marbough, M. D. Khodja, A. Abada, M. Belabbas, and **A. Bentayeb**
Theoretical prediction of structural stability, electronic, elastic, and magnetic properties of the new half metallic half-Heusler X₂SnC (X = Li and Na) alloys
 InSPIN.World Scientific Publishing Company(Nov 2022).
<https://doi.org/10.1142/S2010324722500278>.

- ❖ N. Marbough M. Belabbas, N. Marbough, F. Khelfaoui, B. Khalfallah, **A. Bentayeb**, and, M. D. Khodja
Computational study of the structural, elastic, electronic and thermoelectric properties of the orthorhombic perovskite CaIrO₃ compound
 Journal of Computational Condensed Matter**29**, e00594 (Dec 2021).
<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00594>

- ❖ M. Tabti, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Boudali, M. Khodja, **A. Bentayeb**, and H. Moujri,
Improved Electronic Properties with New Half-Metallic Ferromagnetic Behavior of ZnCrO₂ and ZnMnO₂ from TB-mBJ Exchange Potential.
 Journal of ActaPhysicaPolonica, A **136**, 6 (Dec 2019) ..
<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/136/app136z6p07.pdf>

- ❖ S. Chibani, O. Arbouche, M. Zemouli, K. Amara, Y. Benallou, Y. Azzaz, B. Belgoumène, **A. Bentayeb**, and M. Ameri,
Ab initio prediction of the structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of half-Heusler ternary compounds TiIrX (X= As and Sb).
 Journal of Journal of Electronic Materials **47**, 196 (Aug 2018).
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5761-9>.

- ❖ B. BekkiK. Amara, N. Marbough, F. Khelfaoui, Y. Benallou, M. Elkeurti, and **A. Bentayeb**,
Theoretical study of structural, elastic and thermodynamic properties of Cu₂MgSnX₄ (X= S, Se and Te) quaternary compounds
 Journal of Computational Condensed Matter**18**, e00339 (Mar 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00339>

Communications internationales

- ❖ **A. Bentayeb**, F-Z. Driss-khodja , F. khelfaoui.
structural, electronic and thermodynamic properties of $InN_{0.125}Sb_{0.875}$ alloy: 3rd International Workshop on Thermodynamic of Metallic Alloys "WITAM2017", 28-30 November 2017-Batna, Algeria.
- ❖ **A. Bentayeb**, F-Z. Driss-khodja , S. Chibani.
thermoelectric and electronic properties of $InAs_{0.125}Sb_{0.875}$ alloy: Séminaire International de mécanique SIM1- 2017 Le 14 et 15 Novembre 2017 Rélizane ,Algeria.
- ❖ **A.Bentayeb**, F.Saadaoui, N. Marbough, K.Bouhafs, F-Z Driss-Khodja, O.Arbouche *Modified Becke-Johnson potential investigation of $InAs_xSb_{1-x}$ semiconductors*: 2èmes Journées Internationales de Physique JIPC2 Le 14-15 Décembre 2016, Université des Frères Mentouri - Constantine 1, Algérie.
- ❖ N. Marbough, **A. Bentayeb**, K.Bouhafs, A.Boudali, M. Elkeurti, M. Driss-Khodja.
Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, et optoélectroniques du pérovskite $CsPbCl_3$: Le 3èmes Journées Maghrébines des sciences des Matériaux JMSM 2020 le 9-11 Mars 2020 à l'Université Oran1 Ahmed BenBella, Oran, Algérie.
- ❖ N. Marbough, **A. Bentayeb**, B. Belkacemi
Ab-initio study of the thermoelectric performance of perovskite $Zrbeo_3$ compound: the first international conference on renewable materials and energies ICRME 2022 october 26-27, 2022 ,Ouargla, Algeria
- ❖ M. Belabbas, O. Arbouche, **A. Bentayeb**, S. Chibani.
investigation of the structural, mechanical, electronic and thermal properties of $HfNiPb$ and $HfPdPb$ compound: 3rd International Workshop on Thermodynamic of Metallic Alloys "WITAM2017" November 28-30 2017, Batna, Algeria.
- ❖ N. Marbough, M. Driss-Khodja, A.Boudali, **A. Bentayeb**.
structural, electronic and thermoelectric properties of semimetallic $CaIrO_3$ compound: ab-initio study: 50 thIFF Spring 2019, "Scattering!soft, Functional and Quantum Materials", held at forschungszentrumJulichGmbh, Germany, from 11 to 22 March 2019.
- ❖ F.Saadaoui, F-Z Driss-Khodja, M.Zemouli, A.Boudali, **A. Bentayeb**, N. Marbough..
First principales study of the structural, elastic, electronic and optical properties of semiconductor materials $CoSb_3$, $IrSb_3$, $CoAs_3$: the international conference optics and photonics Algeria OPAL 2018 le 5-7may 2018 Oran,Algeria.

Communications nationales

- ❖ **A.Bentayeb**, F-Z. Driss-khodja , N. Marbough.,
Thermoelectric and thermodynamic properties of novel AlN_xSb_{1-x} alloys: Materials for Futuristic thermoelectric devices and power generation, 1st national online conference in materials physics. CNLPM'22 9 Juin 2022, Eltarf, ALGERIA.
- ❖ N. Marbough, **A.Bentayeb**, B. Khalfallah,
“Structural, electronic and thermoelectric properties of perovskite $NaIrO_3$ compound via density functional theory., 1st national online conference in materials physics. CNLPM'22 9 Juin 2022, Eltarf, ALGERIA.
- ❖ **A.Bentayeb**, F-Z. Driss-khodja , O. Arbouche, and F. Saadaoui
Etudes des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de $InAs_{0.25}Sb_{0.75}$, 4ème Journée Doctorale de Physique, Université de Saïda, 04 juin 2016.
- ❖ **A.Bentayeb**, F-Z. Driss-khodja , O. Arbouche, and F. Saadaoui
Etudes des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de $InAs_xSb_{1-x}$, 5ème Journée Doctorale de Physique, Université de Saïda, 26 décembre 2016..
- ❖ **A.Bentayeb**, F-Z. Driss-khodja , O. Arbouche, and F. Saadaoui
Etudes des propriétés thermoélectronique de $InAs_xSb_{1-x}$, 6ème Journée Doctorale de Physique, Université de Saïda, 08 juillet 2017.



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:

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

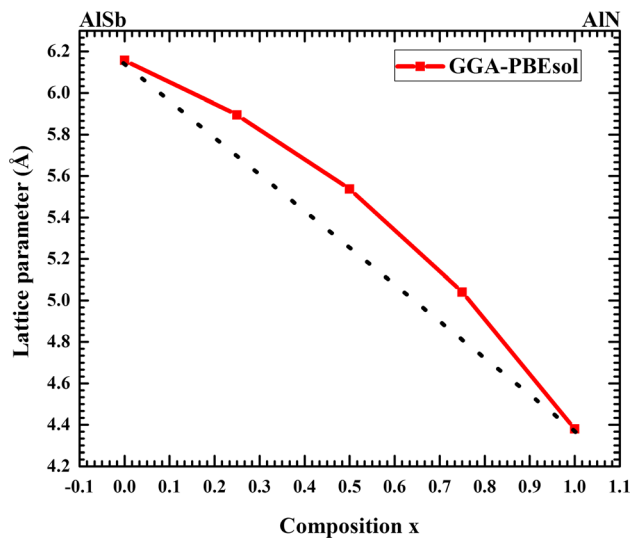
Furthermore, the bulk modulus as a function of composition for AlSb, AlN, and their ternary alloys is shown in Fig. 2. We notice that the bulk modulus increases with the increase in nitride composition x . We also remark a significant deviation from linear concentration dependence (LCD) relation, with 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:

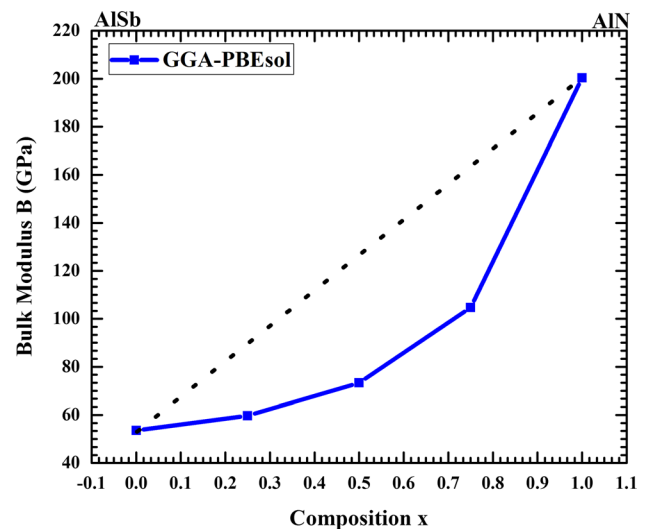
Table 1 Lattice constant ($\text{\AA}$), Bulk modulus (B) and first derivative of the bulk modulus (B') for $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1)

	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

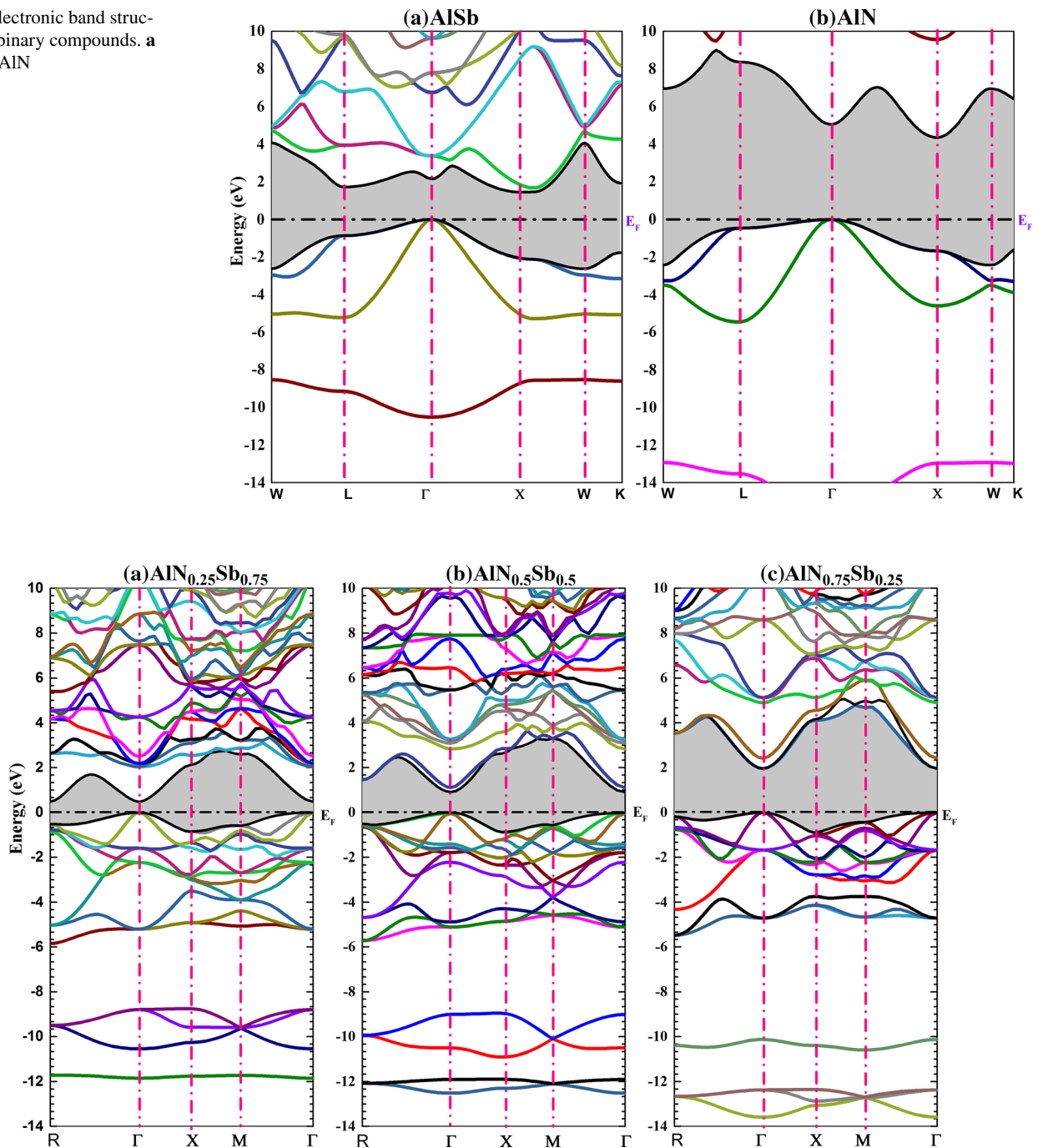


Fig. 4 Electronic band structures of ternary alloys $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) calculated using TB–mBJ approach. **a** $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, **b** $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, **c** $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$

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].

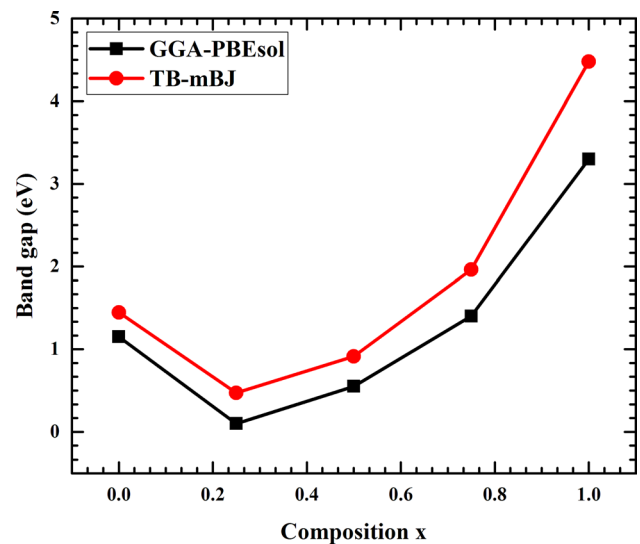
In ternary alloys, the band structures transform from indirect to direct band gap semiconductors (Γ – Γ) with a band gaps values of 0.472, 0.915 and 1.962 eV for $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, $\text{AlN}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$ and $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$, respectively (shown Fig. 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.

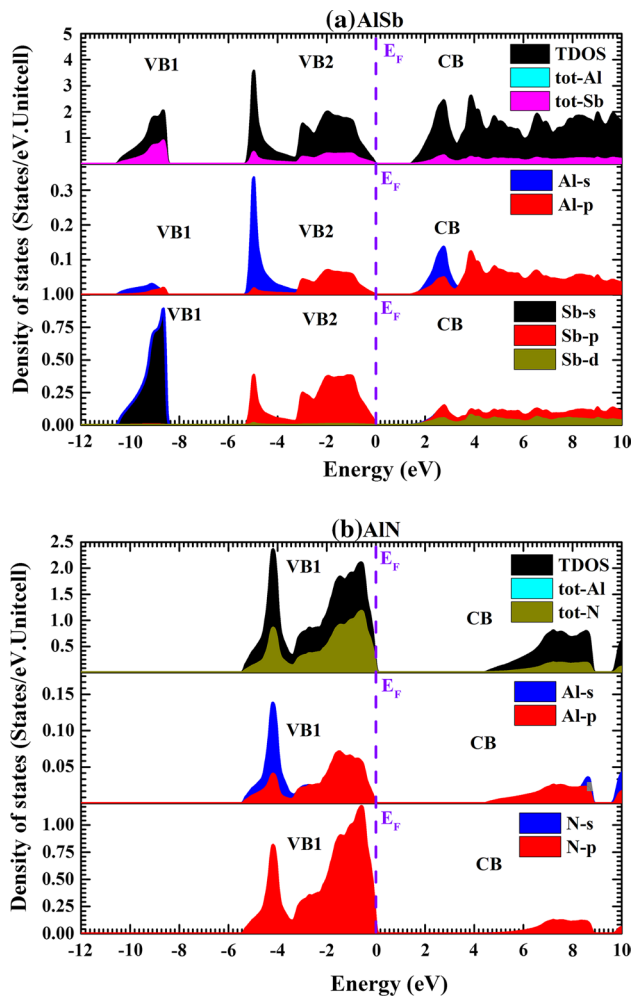


Fig. 6 Partial and total Density of states for **a** AlSb, **b** AlN using TB-mBJ+PBEsol

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.

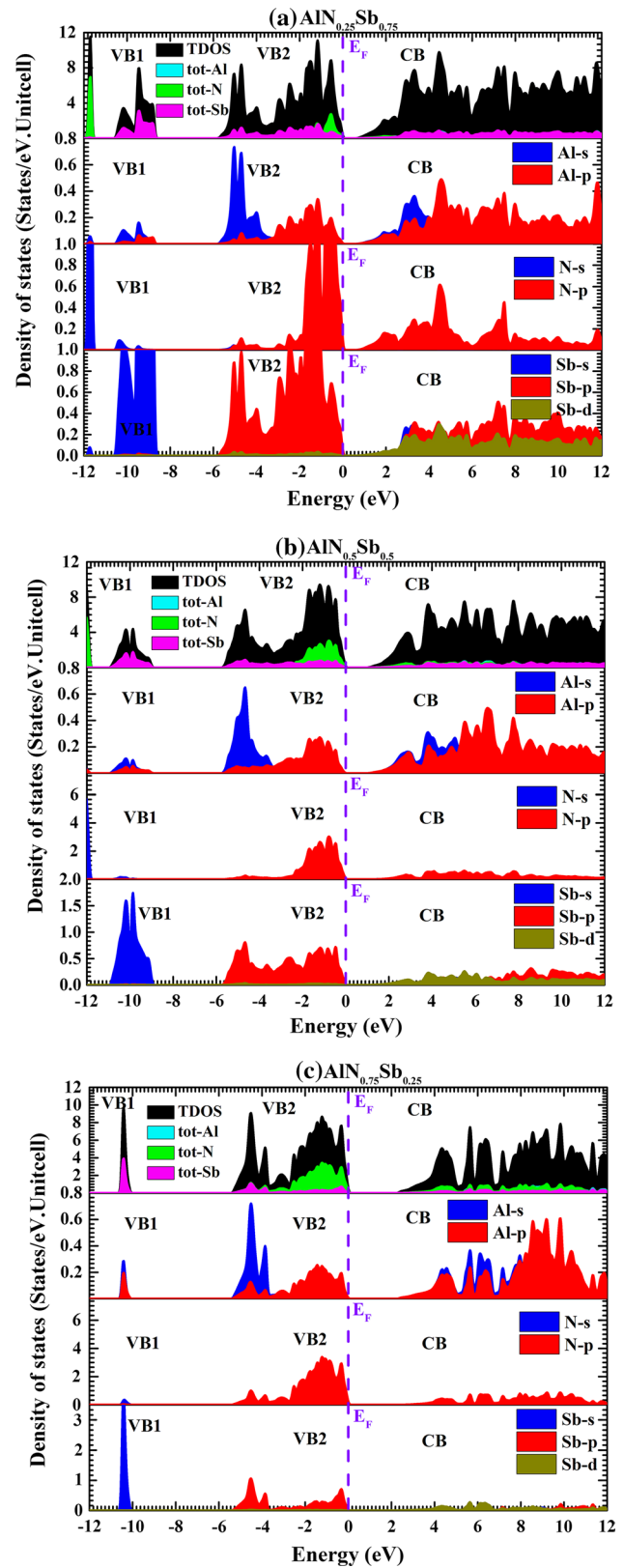


Fig. 7 Partial and total Density of states for ternary alloys. **a** $\text{AlN}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, **b** $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, and **c** $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ using TB-mBJ+PBEsol

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

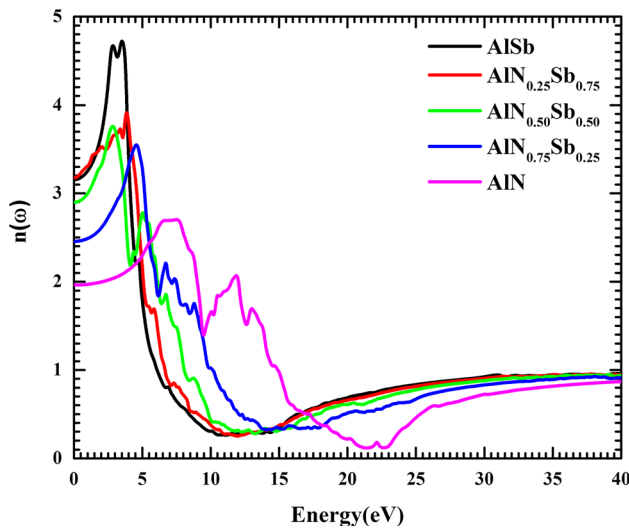
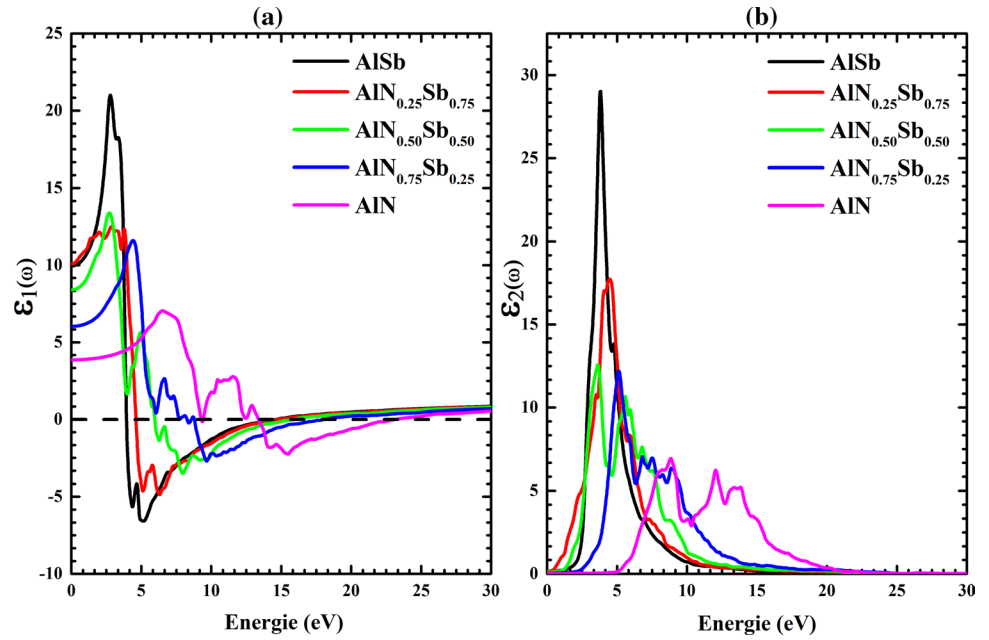


Fig. 9 Refractive index $n(\omega)$ of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

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

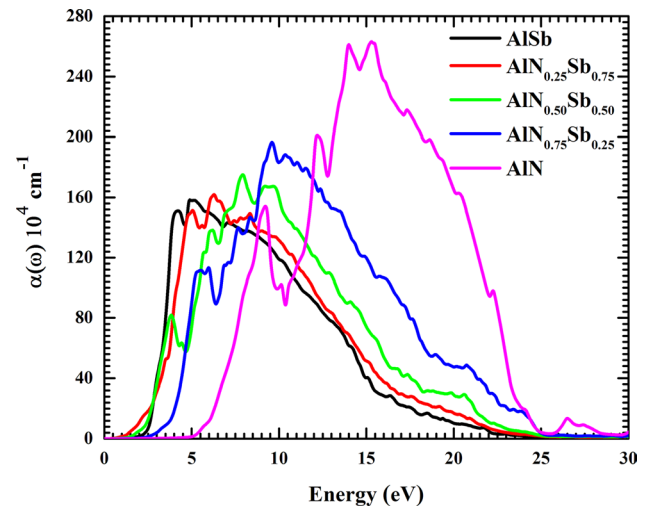


Fig. 10 Absorption coefficient of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

(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:

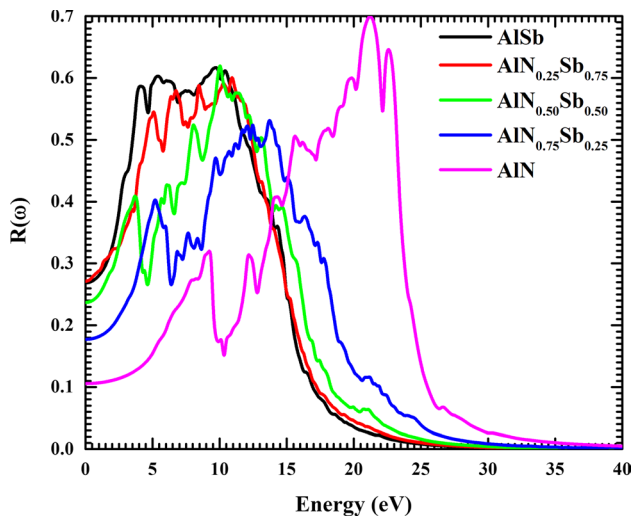


Fig. 11 Reflectivity coefficient of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

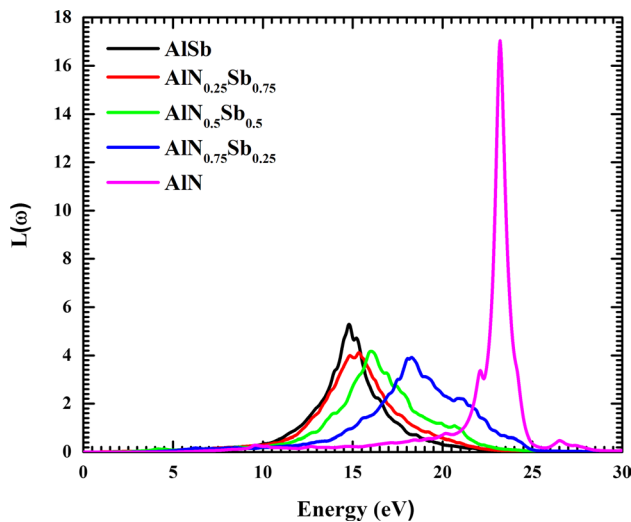


Fig. 12 Energy-loss function of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys

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

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 for $\text{AlN}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, 11.59 at 4.42 for $\text{AlN}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ and, 7.03 at 6.544 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

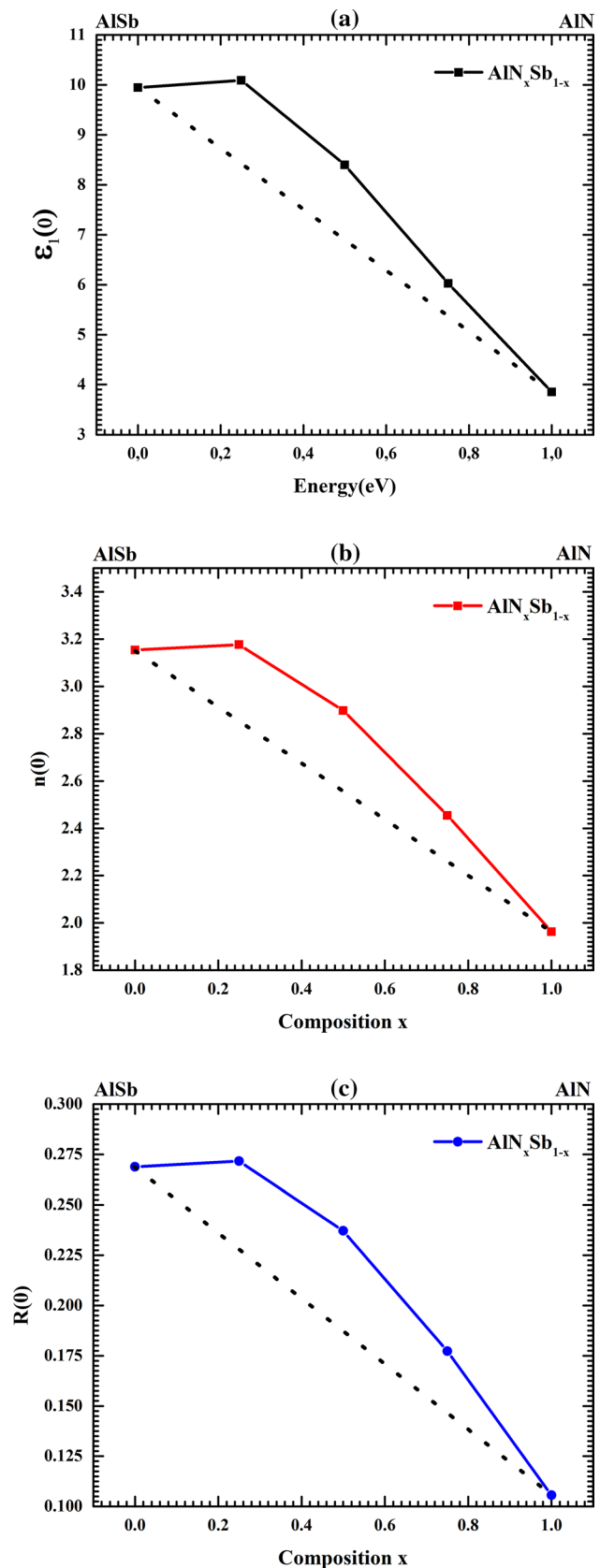


Fig. 13 The variation of the static values of **a** the static real part of dielectric function $\epsilon_1(0)$, **b** the refractive index $n(0)$, and **c** the static reflectivity $R(0)$ of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ as a function of nitride composition

$\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ 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 Ga $1-x$ Al x Sb band structure. *Phys. Rev. B* **27**, 4946 (1983)
- Benchehima, M., Abid, H., Chaouche, A.C., Resfa, A.: Structural and optoelectronic properties of BxAl $1-x$ 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 Ga 0.75 Al 0.25 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 Al x Ga $1-x$ As y 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.