

N° d'ordre :

Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar
Faculté de Technologie



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Spécialité : Technologies de la communication

Filière : Télécommunication

Par :

M^{elle}. Kafi Asmaa

Thème :

Calculs ab-initio des semi-conducteurs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Thèse soutenue le xx/03/2021 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 Belabbès	Prof.	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès	Examineur
05	Abid Hamza	Prof.	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès	Examineur
06	El Keurti Mohamed	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Examineur

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.

En toute complémentarité, Monsieur Arbouche Omar, Professeur à l'Université de Saïda, a co-dirigé ce travail. Il a suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour son attention, sa disponibilité et ses encouragements.

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 tiens à exprimer ma reconnaissance aussi à Abdelkadder Bentayeb et Saïd Chibani pour leurs aide.

Je suis reconnaissante 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 Monsieur M. EL Keurti, Professeur à l'Université Taher Moulay de Saïda, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et le 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-Assistante à l'Université de Saïda. Qu'elle en soit ici remerciée.

Enfin, j'adresse mes vifs remerciements à tous les enseignants des départements d'électronique et de physique qui ont contribué à ma formation.

Dédicaces

▢ *A Mes parents*

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

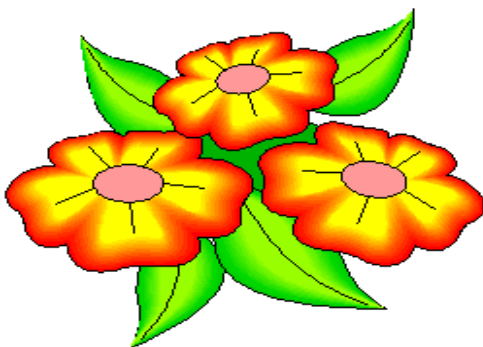
Aucune dédicace ne pourrait exprimer mes respects, ma considération et mes profonds sentiments envers eux.

▢ *A mes sœurs Fatima, Hadjer et mon frère Kada Mohammed*

Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour leurs soutien qu'ils n'ont cessé de m'a porter.

▢ *A toute ma famille, mes amis et mes collègues qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance et d'une amitié.*

▢ *A tous ceux qui m'a aidé de près ou de loin durant mes études.*



Kafi Asmaa

Résumé

Nous avons effectué une étude détaillée des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des semi-conducteurs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$) 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 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont mécaniquement stables. Les propriétés électroniques, calculées en utilisant le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ), montrent que les matériaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont des semi-conducteurs à large bande interdite, variant de 2.973 eV ($x = 0$) à 4.939 eV ($x = 1$). Les propriétés optiques calculées sont la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'absorption et la fonction de perte d'énergie. Compte tenu de la largeur de leur bande interdite, les matériaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont des candidats pour les applications optoélectroniques dans le domaine spectral UV-visible. L'étude des propriétés thermoélectriques montre que les matériaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 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 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont des candidats potentiels pour les applications thermoélectriques.

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

Abstract

A detailed study of the structural, electronic, elastic, optical and thermoelectric properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ and 1) semiconductors, was performed by applying the density functional theory within the full-potential linearized augmented plane wave method. The calculations of the structural and elastic properties were performed utilizing the generalized gradient approximation of Perdew-Burke and Ernzerhof to obtain reliable results of the lattice constant with the experimental values. Furthermore, the calculated elastic properties indicate that $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials are mechanically stable. The acquired electronic results, using the modified Becke-Johnson approach, show that $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials are wide bandgap semiconductors with an energy bandgap varies from 2.973 eV for GaN to 4.939 eV for AlN. Furthermore, the optical properties including the dielectric function, refractive index, reflectivity, absorption coefficient and energy loss function are presented and discussed in detail, the wide band gaps mean that these compounds can be used in the optoelectronic applications in the main parts of the ultraviolet and visible spectrum. Moreover, the thermoelectric properties were investigated based on a full iterative solution to the Boltzmann transport equation. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials have a large figure of merit, an important value of power factor, high Seebeck coefficient, maximum values of electrical conductivity and low values of thermal conductivity which indicate that our materials are potential candidates for thermoelectric applications.

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	06
	I.1.1 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	06
	I.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	07
	I.1.3 L'approximation de Hartree-Fock	08
I.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	09
	I.2.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	09
	I.2.2 Les équations de Kohn et Sham	10
	I.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	12
I.3	Approximations utilisées en DFT	12
	I.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	12
	I.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	13
	I.3.3 L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof (GGA-PBEsol)	14
	I.3.4 Approximation de Tran et Blaha modifiée de Becke et Jonhson (TB-mBJ)	14
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)	18
	I.4.3 Le concept de la méthode FP-LAPW	19
I.5	Le code WIEN2K	20
I.6	Théorie semi-classique de transport	22
	I.6.1 Introduction	22

I.6.2	Equation de transport de Boltzmann	22
I.6.3	Approximation de temps de relaxation	23
I.6.4	Généralités sur la thermoélectricité	24
I.6.5	Calcul des propriétés thermoélectriques	28
I.7	Théorie des propriétés optiques	30
I.7.1	Interaction rayonnement matière	31
I.7.2	La réflexion des ondes planes	31
I.7.3	Propriétés diélectriques	31
I.7.4	Calcul des propriétés optiques linéaires	33
I.8	Théorie des propriétés élastiques	35
I.8.1	Calcul de la température de Debye	35
I.8.2	Calcul des propriétés élastiques	36
I.9	Conclusion	39
	Références bibliographiques	40

Chapitre II : Intérêt et présentation des matériaux

II.1	Introduction	47
II.2	Présentation de la famille des III-V	47
II.3	Intérêt	48
II.4	Structure cristalline	49
II.5	Propriétés optiques des semi-conducteurs	52
II.6	Présentation des matériaux binaires GaN et AlN	53
II.7	Présentation des alliages ternaires AlGaIn	55
II.8	Les applications des semi-conducteurs AlGaIn dans l'optoélectronique	57
II.9	Les applications des semi-conducteurs dans la thermoélectricité	65
II.10	Conclusion	67
	Références bibliographiques	68

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Introduction	72
III.2	Détails de calcul	72
III.3	Propriétés structurales	74
III.3.1	Composé binaire GaN	75
III.3.2	Composé binaire AlN	77
III.3.3	Composés ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	78
III.4	Propriétés élastiques	84
III.4.1	Constantes élastiques	84
III.4.2	Calcul de la température de Debye	85
III.5	Propriétés électroniques	86
III.5.1	Structure de bande	86
III.5.2	La densité d'état (DOS)	91
III.6	Propriétés optiques	94
III.7	Propriétés thermoélectriques	102
III.8	Conclusion	107
	Références bibliographiques	108
	Conclusion générale	114
	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 zinc-blende et wurtzite du composé GaN	54
II.3	Caractéristiques des structures cristallines zinc-blende et wurtzite du composé AlN	55
III.1	Paramètres de calcul.	73
III.2	Rayons muffin-tin utilisés pour le calcul des paramètres à l'équilibre des composés binaires GaN et AlN	73
III.3	Propriétés structurales du composé GaN à l'équilibre	76
III.4	Propriétés structurales du composé AlN à l'équilibre	78
III.5	Les propriétés structurales de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à l'équilibre	81
III.6	Les constantes élastiques de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	84
III.7	Paramètres élastiques de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	85
III.8	La densité calculée (ρ en g/cm^3), les vitesses de propagation de l'onde acoustique longitudinale et transversale, la vitesse moyenne du son (v_l , v_t , v_m en 10^3 m/s) et la température de Debye (θ_D) en K pour les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	86
III.9	Les largeurs de la bande interdite des composés binaires GaN et AlN et de leurs alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	90
III.10	Les valeurs optiques statiques de $\epsilon_1(0)$ et n_0 pour les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	97
III.11	Maxima de réflectivité et spectre d'absorption des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	100

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

I.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	17
I.2	L'organigramme du programme wien2k	21
I.3	Schéma de principe de l'effet Seebeck	25
I.4	Schéma du fichier d'entrée case.intrans	30
I.5	Schéma des différentes étapes de calcul du constant diélectrique complexe	34
II.1	Energie de bande interdite (à 300K) en fonction du paramètre de maille pour les principaux semi-conducteurs III-V	48
II.2	Structure zinc blende du (a) GaN et (b) AlN	50
II.3	Structure wurtzite du (a) GaN et (b) AlN	51
II.4	L'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs	52
II.5	L'émission spontanée	53
II.6	L'émission stimulée	53
II.7	Variation du gap de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la composition x	56
II.8	Variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la composition x	57
II.9	Eléments optoélectroniques de la chaîne de transmission	58
II.10	Absorption (a), émission spontanée (b) et émission stimulée (c) d'un photon par un semi-conducteur.	58
II.11	Exemple d'épitaxie d'un transistor HEMT AlGaIn/GaN	64
II.12	Représentation schématique du coefficient Seebeck S , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique k , et de facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante	66
III.1	Structure cristalline du composé $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	74
III.2	Variations de l'énergie en fonction de $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ et du nombre de points k générés pour GaN et AlN	75
III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour GaN	76
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour AlN	77
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.125, 0.375, 0.625, \text{ et } 0.875$)	79
III.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.5 \text{ et } 0.75$)	80
III.7	Variation (a) du paramètre du réseau a (b) du module de compressibilité B en fonction de la concentration x pour l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	83
III.8	Structure de bande des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375 \text{ et } 0.5$) en utilisant l'approche TB-mBJ	88
III.9	Structure de bande des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.625, 0.75, 0.875 \text{ et } 1$) en utilisant l'approche TB-mBJ	89
III.10	Variation de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x des composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 \text{ et } 1$)	91

III.11	Densité d'état totale et partielles des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.5) en utilisant l'approche TB-mBJ	93
III.12	Densité d'état totale et partielles des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ	94
III.13	Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie (a) partie réelle (b) partie imaginaire pour les composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	96
III.14	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	98
III.15	Réflectivité $R(\omega)$ des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	99
III.16	Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	100
III.17	La fonction perte d'énergie $L(\omega)$ des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	101
III.18	Variation du coefficient Seebeck S ($\mu\text{V}/\text{K}$) en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	103
III.19	Variation de la conductivité électrique σ calculée en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	104
III.20	Variation de la conductivité thermique k calculée en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	105
III.21	Variation de facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	106
III.22	Variation de facteur de puissance PF calculée en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	107

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

Le développement de la technologie des semi-conducteurs a permis celui d'une multitude d'applications, essentiellement dans les domaines des télécommunications, de la défense et du spatial, nécessitant des densités de puissance élevées à des hautes fréquences. Ainsi, les domaines de l'optoélectronique et de l'électronique de puissance ont connu une évolution importante due à de nouvelles exigences de performance, d'intégration, de coût et de fiabilité des systèmes. Depuis ses débuts, le marché de l'électronique de puissance est grandement lié à la technologie basée sur le silicium (Si), en raison, d'une part, de la maturité de la technologie associée et, d'autre part, du faible coût et de l'abondance du silicium. Cependant, les limites physiques de cette technologie ne permettent pas de satisfaire tous les nouveaux besoins. Aussi, la communauté scientifique a anticipé ces problèmes et s'est efforcée d'élaborer de nouveaux matériaux semi-conducteurs, plus performants, pour l'électronique de puissance. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs à large bande interdite, tels que les nitrures III-V, ont permis une amélioration considérable des performances pour les applications optoélectroniques [1, 2].

Au cours des dernières années, les nitrures de gallium (GaN) et d'aluminium (AlN) et leurs alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (notés souvent AlGaN) sont devenus les semi-conducteurs phares de l'optoélectronique, en particulier dans la gamme des courtes longueurs d'onde allant du visible jusqu'à l'ultraviolet. Aujourd'hui, GaN est présent dans divers secteurs de l'industrie des semi-conducteurs, notamment dans la fabrication des diodes électroluminescentes (LED, pour *Light-Emitting Diode*) et des diodes lasers bleu-UV [3,13], couvrant tout le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet avec une gamme de longueurs d'onde d'environ 400 nm [4]. Ces diodes sont également utilisées dans la nouvelle génération de lecteurs de *disques Blu-ray*, proposée par Sony pour la première fois en 2003 [5].

Au cours des deux dernières décennies, les hétérostructures AlGaN/GaN [6, 7] ont permis d'atteindre des performances remarquables et une certaine maturité technologique, passant de la recherche à la production. Les transistors à haute mobilité électronique (HEMT, pour *High Electron Mobility Transistor*) AlGaN/GaN [8,9] sont utilisés dans les dispositifs à haute puissance en raison de leur capacité à fonctionner à des tensions élevées. Leur large bande interdite facilite le fonctionnement à des températures élevées [10]. Ainsi, les hétérostructures AlGaN/GaN peuvent être utilisées dans diverses applications optoélectroniques [11].

Le domaine des communications sans fil nécessite des systèmes de plus en plus performants. Les technologies dédiées aux communications sans fil (téléphonie mobile,

Introduction générale

communication spatiale, radars, réseau sans fil) nécessitent le développement de nouvelles technologies permettant d'obtenir de meilleures performances de puissance aux hautes fréquences. Les semi-conducteurs à large bande interdite, et en particulier les composés III-V tels que GaN, AlN et leurs alliages, sont de bons candidats pour produire des composants de puissance à haute fréquence d'utilisation [12]. En particulier, les hétérostructures à base d'alliages AlGaIn sont étudiées pour la réalisation de photodétecteurs UV en lumière visible (solaire-aveugle) [14].

La plupart des recherches concernent aujourd'hui les énergies renouvelables qui auront de larges applications et un grand impact sur notre société future [15]. Ces recherches se concentrent sur la conversion de la chaleur en énergie électrique, en particulier l'énergie qui provient des processus thermiques [16,17]. 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.

Certaines recherches se concentrent sur la réduction de la conductivité thermique du réseau, tandis que d'autres se concentrent sur l'élaboration de matériaux qui présentent des facteurs de puissance élevés [18, 19]. Cependant, l'objectif prioritaire dans l'industrie thermoélectrique est d'atteindre un facteur de mérite élevé [18,20]. Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique sont les propriétés thermoélectriques clés pour déterminer le facteur de mérite ZT [21].

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 [22, 23]. Les matériaux utilisés en technologie thermoélectrique sont essentiellement à base de Bi_2Te_3 ou de Sb_2Te_3 [24]. Ces matériaux comportent des éléments nocifs pour l'environnement. Ils ont des applications limitées en raison de leur faible température de fonctionnement. Il est donc nécessaire d'élaborer des matériaux thermoélectriques ayant un meilleur fonctionnement en température.

Les semi-conducteurs à large bande interdite GaN, AlN et leurs alliages ternaires AlGaIn possèdent des propriétés électroniques et thermoélectriques qui permettent la réalisation de dispositifs thermoélectriques et optoélectroniques performants [25]. Ces

Introduction générale

matériaux ont une large bande interdite qui couvre toute la région UV-visible. Ce sont des matériaux efficaces à haute température. Sztein *et al.* [26] proposèrent un dispositif intégré dans la technologie basée sur GaN qui peut être utilisé dans la production d'électricité. En raison de la conductivité thermique élevée de AlN, de son haut niveau de tension de claquage et de sa densité de courant élevée, des matériaux à base de AlN sont élaborés sur des substrats en silicium pour fabriquer des amplificateurs de téléphones portables, des récepteurs de transmission par satellite et des convertisseurs électriques à haut rendement [27]. Li *et al.* [28] ont étudié des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de type *p*, dopés au Mg, pour réaliser des émetteurs de lumière UV-bleue pour la détection d'agents biologiques ou chimiques.

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, GaN et leurs alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des nitrures AlN, GaN et leurs alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] R.F. Davis, *III-V nitrides for electronic and optoelectronic applications*, Proceedings of the IEEE **79**, 702 (1991).
- [2] C.J. Nuese, *III-V alloys for optoelectronic applications*, Journal of Electronic Materials **6**, 253 (1977).
- [3] S. Nakamura and S.F. Chichibu (Eds), *Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes*, CRC Press, 2000.
- [4] S.L. Ou, D.S. Wu, S.P. Liu, Y.C. Fu, S.C. Huang, and R.H. Horng, *Pulsed laser deposition of ITO/AZO transparent contact layers for GaN LED applications*, Optics Express **19**, 16244 (2011).
- [5] S. Uchida, M. Takeya, S. Ikeda, T. Mizuno, T. Fujimoto, O. Matsumoto, S. Goto, T. Tojyo, and M. Ikeda, *Recent progress in high-power blue-violet lasers*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **9**, 1252 (2003).
- [6] J.A. Del Alamo, *Nanometre-scale electronics with III–V compound semiconductors*, Nature **479**, 317 (2011).
- [7] O. Mitrofanov and M. Manfra, *Mechanisms of gate lag in GaN/AlGaIn/GaN high electron mobility transistors*, Superlattices and Microstructures **34**, 33 (2003).
- [8] S. Karmalkar and U.K. Mishra, *Enhancement of breakdown voltage in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors using a field plate*, IEEE Transactions on Electron Devices **48**, 1515 (2001).
- [9] U.K. Mishra, P. Parikh, and Y.-F. Wu, *AlGaIn/GaN HEMTs - an overview of device operation and applications*, Proceedings of the IEEE **90**, 1022 (2002).
- [10] B.U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, F.E.H. Hassan, M.B. Kanoun, and S. Goumri-Said, *Study of wurtzite and zincblende GaN/InN based solar cells alloys: First-principles investigation within the improved modified Becke–Johnson potential*, Solar Energy **107**, 543 (2014).
- [11] B.U. Haq, R. Ahmed, M. Mohamad, A. Shaari, J. Rhee, S. AlFaify, M.B. Kanoun, and S. Goumri-Said, *Engineering of highly mismatched alloy with semiconductor and semi-metallic substituent's for photovoltaic applications*, Current Applied Physics **17**, 162 (2017).
- [12] U.K. Mishra, L. Shen, T.E. Kazior, and Y.-F. Wu, *GaN-based RF power devices and amplifiers*, Proceedings of the IEEE **96**, 287 (2008).
- [13] N.M. Johnson, A.V. Nurmikko, and S.P. DenBaars, *Blue diode lasers*, Physics Today **53**, 31 (2000).
- [14] L. Van Schalkwyk, *Development and characterization of a tuneable AlGaIn-based solar-blind UV-sensitive Schottky photodiode*, Thesis for Master of Science, University of Pretoria, 2015.

- [15] N.K.M.A. Alrikabi, *Renewable energy types*, Journal of Clean Energy Technologies **2**, 61 (2014).
- [16] H.J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [17] A. Majumdar, *Thermoelectricity in semiconductor nanostructures*, Science **303**, 777 (2004).
- [18] N. Mingo, *Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires*, Applied Physics Letters **84**, 2652 (2004).
- [19] W. Liu, H.S. Kim, Q. Jie, and Z. Ren, *Importance of high power factor in thermoelectric materials for power generation application: A perspective*, Scripta Materialia **111**, 3 (2016).
- [20] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'quinn, *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*, Nature **413**, 597 (2001).
- [21] B.U. Haq, R. Ahmed, S. AlFaify, F.K. Butt, A. Shaari, and A. Laref, *Exploring thermoelectric materials for renewable energy applications: The case of highly mismatched alloys based on $\text{AlBi}_{1-x}\text{Sb}_x$ and $\text{InBi}_{1-x}\text{Sb}_x$* , Intermetallics **93**, 235 (2018).
- [22] 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**, 1 (2015).
- [23] T.M. Tritt and M.A. Subramanian, *Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view*, MRS Bulletin **31**, 188 (2006).
- [24] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, and N. El-Masry, *MOCVD of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications*, Journal of Crystal Growth **170**, 817 (1997).
- [25] B.U. Haq, R. Ahmed, F.E.H. Hassan, R. Khenata, M.K. Kasmin, and S. Goumri-Said, *Mutual alloying of XAs ($X = \text{Ga}, \text{In}, \text{Al}$) materials: Tuning the optoelectronic and thermodynamic properties for solar energy applications*, Solar Energy **100**, 1 (2014).
- [26] A. Sztein, H. Ohta, J. Sonoda, A. Ramu, J.E. Bowers, S.P. DenBaars and S. Nakamura, *GaN-based integrated lateral thermoelectric device for micro-power generation*, Applied Physics Express **2**, 111003 (2009).
- [27] F. Medjdoub, M. Zegaoui, D. Ducatteau, N. Rolland, and P.A. Rolland, *High-performance low-leakage-current AlN/GaN HEMTs grown on silicon substrate*, IEEE Electron Device Letters **32**, 874 (2011).
- [28] J. Li, T.N. Oder, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, *Optical and electrical properties of Mg-doped p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$* , Applied Physics Letters **80**, 1210 (2002).

CHAPITRE I

Méthodes de calcul

I.1 Introduction

La recherche dans le domaine des sciences des matériaux repose sur un développement des techniques expérimentales et de l'outil informatique. La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par divers approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Les méthodes ab-initio sont entièrement basées sur la mécanique quantique et les constantes physiques fondamentales, sont largement utilisées en chimie quantique et permettent de résoudre l'équation de Schrödinger associée à un Hamiltonien moléculaire.

I.1.1 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1] :

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

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 présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2] :

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

Avec :

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

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

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

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

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

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 $K^{\text{ème}}$ 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 (Eq.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. Pour cela, il faut faire des approximations.

I.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] ou adiabatique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (le rapport entre la masse d'un nucléon et la masse d'un électron est près de 2000), donc leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, et pour ces derniers les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou ils sont aux repos. Dans ce cas, les coordonnées $\vec{R}$ des noyaux apparaissent comme des paramètres notés $\vec{R}_0$, et compte tenu de cette hypothèse qui réduit le nombre de variables, l'équation de Schrödinger devient plus simple que l'équation (Eq.I.1). En effet, si les noyaux sont aux repos, leurs énergie cinétique s'annule ($T_n = 0$), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux V_{nn} devient une certaine constante.

Pour un choix convenable de l'origine d'énergie potentielle, on peut annuler V_{nn} . L'hamiltonien du système réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [5]:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{I.3})$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme [5]:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.4})$$

Où Ψ_e représente la fonction d'onde des électrons, et E_e leurs énergies. Ψ_e et E_e ne dépendent que paramétriquement des coordonnées des noyaux $\vec{R}_0$.

L'équation (Eq.I.4) décrit le système des électrons plongés dans un champ externe des noyaux aux repos V_{en} . Dans la suite, on pose: $H_e = H$, $T_e = T$, $E_e = E$ et $\Psi_e = \Psi$. L'hamiltonien et l'équation de Schrödinger auront donc les forme suivantes :

$$H = T + V_{ee} + V_{en} \quad (I.5)$$

$$H \Psi = E \Psi \quad (I.6)$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons (le nombre des variables reste très grand $\sim 10^{23}$). Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, on a recourt à d'autres approximations complémentaires.

I.1.3 L'approximation de Hartree-Fock

La résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Hartree-Fock [6] tient compte de l'effet du spin électronique «principe d'exclusion de Pauli». En 1930, Fock [46] a montré que la fonction d'onde de 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 :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (I.7)$$

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 (Eq.I.7) 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

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.8)$$

Cette équation a un terme supplémentaire par rapport à l'équation de Hartree, le dernier terme du membre de gauche, qui s'appelle le terme d'échange. Les calculs de Hartree-

Fock ont été effectués pour l'énergie de l'état fondamental des atomes, mais pour les solides, ces calculs sont très compliqués. De plus, les états électroniques et l'énergie totale de l'état fondamental des isolants et des semi-conducteurs donnent des valeurs insatisfaisantes car 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)

Thomas et Fermi proposent un modèle électronique à plusieurs corps basé sur la densité des électrons. La naissance de cette théorie est due aux travaux menés par Hohenberg et Kohn en 1964 [10], puis Kohn et Sham en 1965 [11], qui fondèrent ces bases. Ce modèle détermine la fonction d'onde et l'énergie totale de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons en interaction avec les noyaux.

I.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [12].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit [13] :

$$E = E[\rho(r)] \quad (I.9)$$

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

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.10)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I.11)$$

Où $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (I.12)$$

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

I.2.2 Les équations de Kohn- Sham

Le problème majeur pour traiter un système à N électrons provient de l'interaction entre les électrons. En fait, l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction est inconnue. Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham, en exploitant les propriétés du système d'électrons indépendants (sans interaction) qui admet une solution très simple, ont pu donner une forme générale et explicite pour $F_{HK}[\rho]$. Kohn et Sham ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique du système réel de N électrons en interaction $T[\rho]$, par un terme $T_s[\rho]$ d'un système fictif de N électrons indépendants, mais ayant la même densité que le système réel ($\rho_s(r) = \rho(r)$), formellement [12] :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.13)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de l'énergie cinétique d'électrons en interaction $T[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé d'écrire :

$$T[\rho] = T_s[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) \quad (I.14)$$

Où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique d'électrons sans interaction et de même densité.

On définit l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_c = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (I.15)$$

et comme l'approximation de Hartree-Fock est qualifiée de particules indépendantes, donc :

$$E_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (I.16)$$

Cette énergie provienne du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendants. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons [13,14].

On a :

$$V_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + E_x[\rho]$$

alors :

$$F_{KH}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{I.17})$$

Où $E_x[\rho] + E_c[\rho] = E_{xc}[\rho]$: est le terme d'échange et de corrélation.

Finalement, $F_{HK}[\rho]$ se sépare en trois parties :

$$F_{KH}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.18})$$

Le seul terme qui reste inconnu est le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ qui n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit devant les autres termes [14].

Ainsi l'énergie totale du système s'écrira :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{ke^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.19})$$

En utilisant le principe variationnel, on obtient finalement les équations de Kohn et Sham pour un électron :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.20})$$

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I.21})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.22})$$

où : $V_{eff}^{KS}(\vec{r})$ est le potentiel effectif de Kohn et Sham, $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree, $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel extérieur et $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

ϕ_i et ε_i sont appelés respectivement, orbitales et énergies de Kohn et Sham.

Les trois équations interdépendantes de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente (self-consistante), afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations.

I.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique [15].

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons [15].

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.3 Approximations utilisées en DFT

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

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{r}$
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (*LDA*) peut être écrite sous la forme [16]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.23)$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. La *LDA* suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (I.24)$$

où $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

À ce moment, on peut s'attendre que l'approximation *LDA*, ne donne des bons résultats que pour les systèmes ayant la densité qui varie lentement, or l'expérience montre que même pour la plupart des autres cas, elle donne des résultats plus précises que celle de l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique et les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogène et les interactions de Vander Waals) varient fortement.

Les principales défaillances de l'approximation *LDA* sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins [17].

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

Les méthodes *GGA* (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte la variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité et de son gradient. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation *GGA* comme [18] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (I.25)$$

En pratique, les méthodes de *GGA* traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew et al [19] et par Ernzerhof et al [20] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [21].

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [22].

I.3.3 L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof

(GGA- PBEsol)

Perdew-Burke-Ernzerhof [23] ont présenté une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques. Elle est caractérisée par la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre qui sont inclus dans son facteur d'amélioration. La forme du facteur d'amélioration, correspondante à l'énergie d'échange, choisie par Perdew-Burke-Ernzerhof [23] est:

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2 / k} \quad (I.26)$$

avec $k = 0.804$, $\mu = \beta (\pi^2 / 3) = 0.21951$ et $\beta = 0.066725$ sont des paramètres liés à l'expansion du gradient du seconde ordre.

L'équation I.26 retrouve la limite correcte du gaz d'électron uniforme ($F_x(0) = 1$), et satisfait les conditions aux limites de Lieb et Oxford [24].

($\varepsilon_x(\vec{r}) \geq -1.679\rho(\vec{r})^{3/4}$) c.à.d ($F_x(s) \leq 1.804$) en donnant $k \leq 0.804$. Perdew-Burke-Ernzerhof [23] ont choisi donc la valeur la plus grande qui est $k = 0.804$. Cette forme a été également proposée par d'autres auteurs [25, 26], mais avec en utilisant les valeurs empiriques de k et μ .

I.3.4. Approximation de Tran et Blaha modifiée de Beck et Johnson (TB-mBJ)

Un nouvel potentiel d'échange, proposé pour la première fois par Becke et Johnson [27], a été récemment publié par Tran et Blaha [28]. Il s'agit du potentiel mBJ (modified Becke Johnson potentiel) dit aussi le potentiel TB: Tran Blaha, qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k [29].

Tran et Blaha [30] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [27] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-à-d, le potentiel effectif optimisé (PEO: The optimized effective potentiel OEP). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne toujours des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [28] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [31, 32]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante [33]:

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BJ}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\left(\frac{5}{12}\right)} \sqrt{\left(\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}\right)} \quad (I.27)$$

Où $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique :

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (I.28)$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [34], qui a été proposé pour modéliser le potentiel Coulombien crée par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (Eq.I.28) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante:

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

L'indice σ est la notation de spin. Dans l'équation (Eq.I.27), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$ [28]:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (I.30)$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (Eq.I.27) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA (quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [35]. Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel d'échange de la LDA, et le second terme de l'équation (I.28) se réduit en $-\frac{1}{2} U_x^{LDA}$ puisque

$$t_\sigma = \left(\frac{3}{20} \right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}} \text{ pour une densité constante.}$$

Pour $c = 1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étends de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [36], Tran et Blaha ont utilisé l'équation (Eq.I.28) pour ajuster la valeur de c

par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (Eq.I.28) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange "exacte" est donnée par c .

I.4 La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)

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

En 1937, Slater [37] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [38-39]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s $\left[U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|) \right]$, est assumé constant à l'extérieur $\left[U(\vec{r}) = U_0 \right]$. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle $[U_0 = 0]$. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U_r = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{I.31})$$

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde ont la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I.1) [40].

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.32})$$

où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.33})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (Eq.I.33) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [41] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{I.34})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (Eq.I.34) 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. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

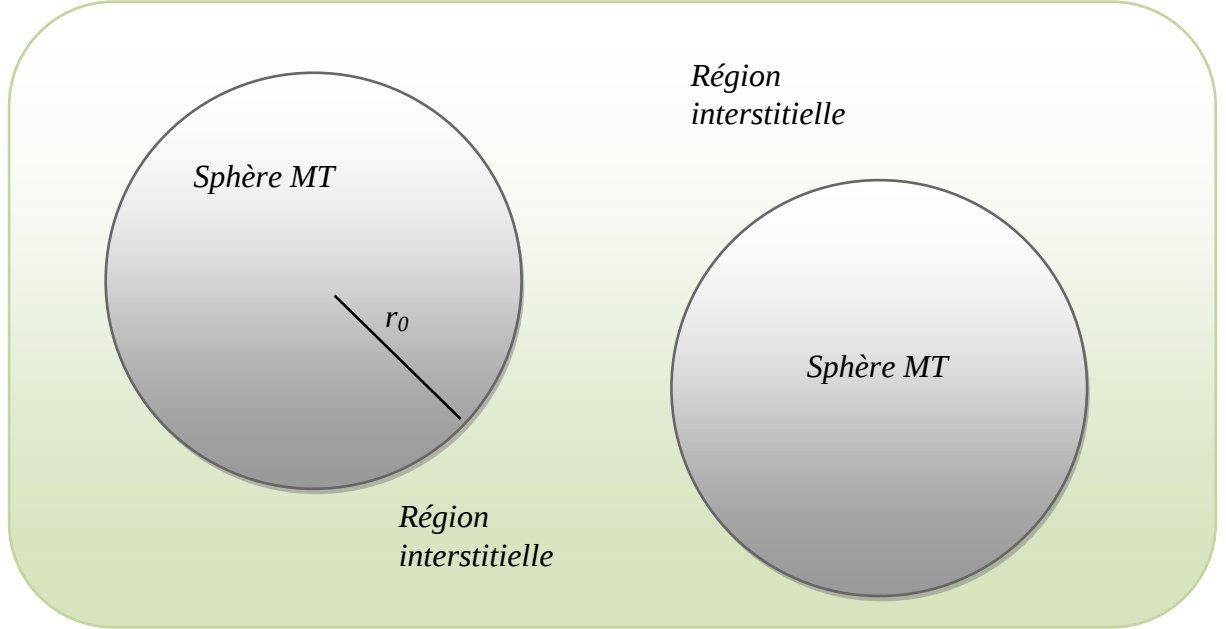


Figure I.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+g) \quad (\text{I.35})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées APW. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (Eq.I.35). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [42] et par Andersen [43]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

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

Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Et comme dans la méthode APW (Eq.I.35); Les fonctions U sont définies de même manière, et la fonction $\dot{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [44]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{I.36})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et $\dot{U}_l$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.37})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction $\dot{U}_l$ sont de la même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (I.38)$$

Où $O((E - E_l)^2)$ 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 FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul 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 en deux parties la fenêtre énergétique, 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. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [45] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [46] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

I.4.3 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [47] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom : Full-Potential.

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (I.39)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.40)$$

I.5 Le code WIEN2K

I.5.1 Introduction

Le code WIEN2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [29]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [48], les systèmes supraconducteurs à haute température [49], les minéraux [50], les surfaces des métaux de transition [51], les oxydes non ferromagnétiques [52].

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.2.

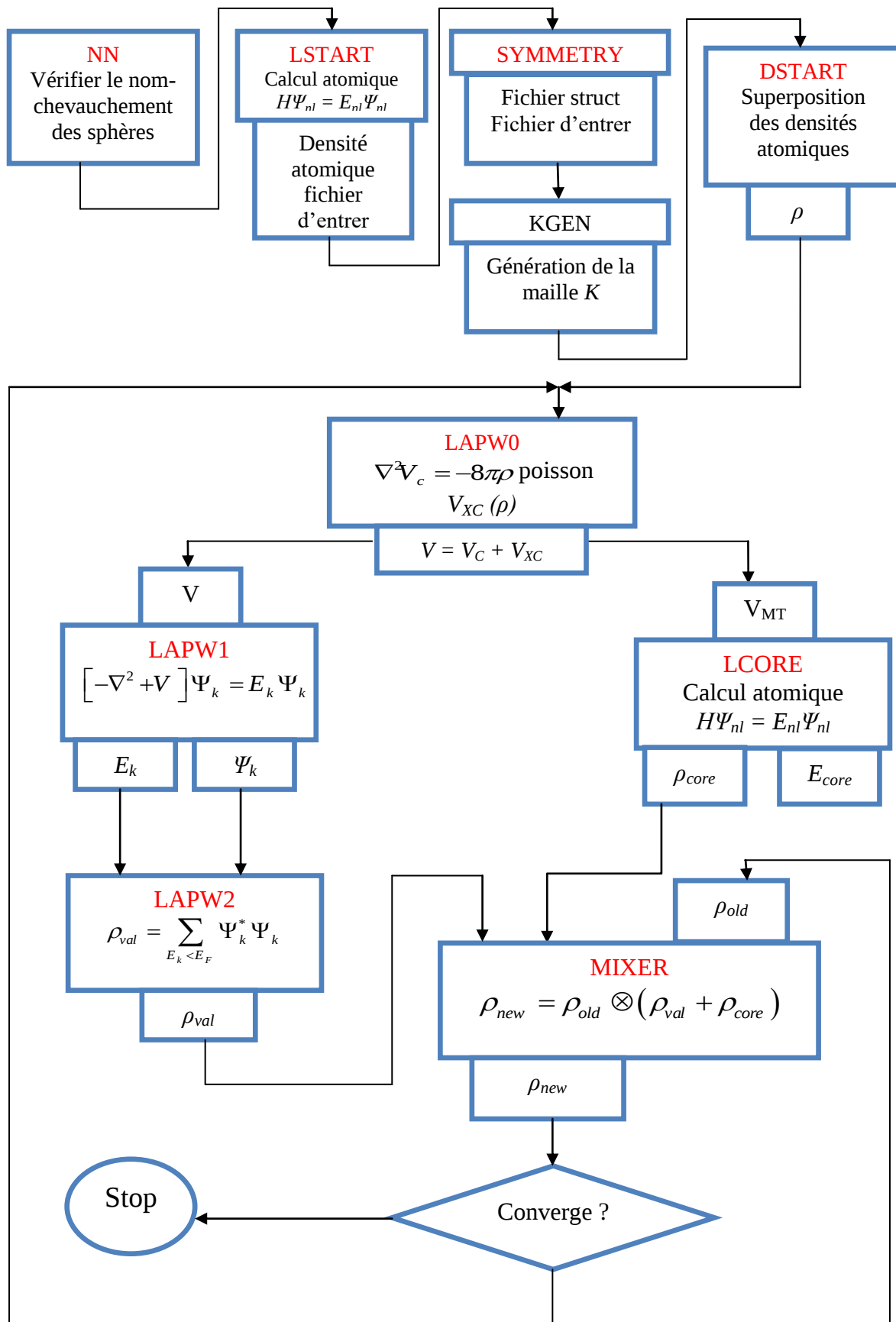


Figure I.2 : L'organigramme du programme wien2k.

I.6 Théorie semi-classique de transport

I.6.1 Introduction

Les phénomènes physiques déterminés par le mouvement des charges électriques sous l'action des champs intérieurs ou extérieurs ou sous l'action d'une différence de température sont appelés effets de transport. Les principaux effets de transport sont la conductivité électrique, la conductivité thermique et les effets thermoélectriques. Pour une description qualitative des effets de transports, il suffit de faire appel aux considérations générales concernant le mouvement d'une particule dans un champ de forces. Cependant, ce modèle simple ne saurait suffire pour arriver à une description quantitative des phénomènes. On n'arrive à établir des relations précises entre les grandeurs en question, qu'en faisant intervenir des méthodes d'étude plus générales permettant de tenir compte de l'importance relative des porteurs de charge se trouvant dans des états différents [53]. La méthode théorique la plus convenable pour procéder à une telle étude est la méthode fondée sur l'équation cinétique de Boltzmann [53,54] qui caractérise la modification de l'état des particules provoquée par différentes actions.

I.6.2 Equation de transport de Boltzmann

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximation de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution semi-classique $f(r, k, t)$. Elle donne la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r + dr)$ et $(k + dk)$ au temps t . Les moments de la fonction de distribution nous donnent l'information sur la densité de particules, la densité de courant et la densité d'énergie. La théorie de Boltzmann décrit le système d'électron par l'introduction de la fonction de distribution qui est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Dans les états hors équilibre, la fonction distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f(r, k, t)$. La fonction de distribution $f(r, k, t)$ au voisinage de r , peut changer en raison du mécanisme dû au phénomène de diffusion, champ électrique externe et les collisions (électrons-électron, électron phonon). Le taux total de la variation de la fonction de distribution est alors:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{diff} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{champ} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (I.41)$$

f est la nouvelle fonction de distribution

Dans l'état d'équilibre $\partial f / (\partial t) = 0$

La variation due au phénomène de diffusion:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{diff} = - \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v}(\vec{k}) \quad (I.42)$$

Variation due au champ électrique:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{champ}} = -\frac{1}{h} \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \quad (\text{I.43})$$

Variation due à la collision:

On suppose que $f_n(r, k, t)$ s'approche de la distribution d'équilibre, ainsi:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f^0}{\tau} \quad (\text{I.44})$$

L'équation (Eq.I.41) devient [55]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \vec{v}(\vec{k}) - \frac{1}{h} \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} + \frac{f - f^0}{\tau} \quad (\text{I.45})$$

I.6.3 Approximation de temps de relaxation

Si on choisit l'équation de Boltzmann pour écrire la réponse du système aux champs extérieurs, le calcul des coefficients nécessite la résolution de cette équation. Ceci est évidemment compliqué dans le cas général. La première simplification provient du fait que pour la plupart des mesures, on peut considérer que le système est dans un régime stationnaire, ainsi le premier terme de l'équation (Eq.I.45) disparaît.

Le terme de collision contient les informations concernant la diffusion des électrons. Globalement les collisions ont pour effet de ramener le système vers un équilibre local. Cet état est donc localement représenté par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \rightarrow f_0(\vec{r}, \varepsilon_p) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \quad (\text{I.46})$$

Le moyen le plus simple de décrire cette relaxation est de supposer que le nombre de particules dans chaque élément de volume, $f d\Omega$ relaxe vers $f_0 d\Omega$ selon un processus de Poisson de paramètre $\tau(\vec{r}, \vec{p})$, on a alors:

$$(f(t + dt) - f_0) = (f(t) - f_0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \right) \quad (\text{I.47})$$

Ainsi $\frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}$ représente la probabilité qu'un électron subisse une collision pendant dt , à partir de (Eq.I.47) on a:

$$df = \frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} dt \quad (I.48)$$

D'où:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = - \frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (I.49)$$

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 [56]. 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 [57] que l'on peut définir un temps de relaxation quand la variation de l'énergie d'un électron dans une collision est petite devant $k_B T$, $\Delta \varepsilon \ll k_B T$, 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 Généralité sur la thermoélectricité

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique.

I.6.4.1 Les effets thermoélectriques

A- Effet Seebeck

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [58]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure I.3). Un matériau thermoélectrique va donc

permettre de transformer directement la chaleur en électricité. L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

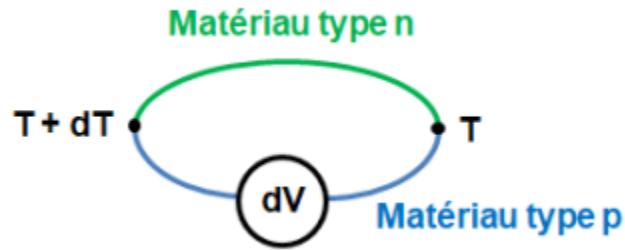


Figure I.3 : Schéma de principe de l'effet Seebeck.

B- Effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique [59]: une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

C- Effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés [60]. 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.

I.6.4.2 Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique

A- Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck S est le ratio de la tension créée suite à l'application d'un gradient thermique dans un matériau par rapport à ce même gradient thermique. Usuellement, ce coefficient est de l'ordre de quelques centaines $\mu\text{V/K}$ pour des matériaux semi-conducteurs et se définit par l'équation suivante pour des semi-conducteurs dégénérés selon le modèle de Boltzmann [61] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (\text{I.50})$$

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. Il vient de l'équation (Eq.I.50), pour une température et un type de charge donnés, le coefficient est inversement proportionnel à la concentration de porteurs (Eq.I.51).

$$S \approx \frac{m^*}{n^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{I.51})$$

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 ($n_{\text{métaux}} > n_{\text{semi-conducteurs}}$). On peut également augmenter la masse effective pour accroître le coefficient de Seebeck S .

B- Conductivité électrique

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique, elle est l'inverse de la résistivité électrique ρ . Cette grandeur s'exprime en S/m et elle est définie par l'équation (Eq.I.52) [62]. Pour un semi-conducteur, à température ambiante, la conductivité électrique peut varier de 10^{-6} à 10^4 S/m [63].

avec μ , la mobilité des porteurs de charge. La mobilité s'exprime en $m^2/V.s$ et dépend de la charge élémentaire, de la masse effective et du temps moyen τ entre deux collisions de charges selon la relation :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I.52})$$

Dans le cas des semi-conducteurs, la conduction électrique ne se fait que lorsque l'énergie est suffisante pour franchir la bande interdite. Cela peut être mis en relation avec la concentration de porteurs de charge et la largeur de la bande interdite :

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \quad (\text{I.53})$$

où N_0 est le nombre d'états possibles par unité de volume et E_G est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur. Il y a deux voies principales pour améliorer la conductivité électrique, soit en augmentant la concentration de porteurs de charge (en diminuant la largeur de la bande interdite par exemple), soit en augmentant largement la mobilité. Ces voies sont cependant contradictoires avec l'amélioration du coefficient Seebeck.

C- Conductivité thermique

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur en réponse à un gradient thermique. Ce transfert de chaleur est permis grâce à deux contributions: la conductivité thermique électronique qui s'effectue par déplacement des charges et la conductivité thermique de réseau qui s'effectue par les vibrations du réseau appelées aussi phonons. La conductivité thermique k est la somme de ces deux contributions [62]:

$$k = k_e + k_r \quad (\text{I.54})$$

avec k_e et k_r respectivement sont les conductivités thermiques électronique et de réseau. La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz selon la relation suivante :

$$k_e = L_0 \sigma T = ne\mu L_0 T \quad (I.55)$$

Où L_0 est une constante appelée « nombre de Lorenz » et vaut entre $1.6.10^{-8}$ et $2.4.10^{-8}$ $J^2/K^2.C^2$ selon la dégénérescence du semi-conducteur [64]. Cette dernière équation montre la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration de porteurs de charge. La conductivité thermique et la conductivité électrique augmentent ou diminuent toutes deux avec une variation de la concentration de porteurs, or, ces deux grandeurs agissent de manière opposée sur le facteur de mérite ZT .

Pour sa part, la conductivité thermique due aux phonons k_r est donnée par :

$$k_r = \frac{C v_s l_{ph}}{3} \quad (I.56)$$

Où C est la chaleur spécifique des phonons par unité de volume, v_s est la vitesse moyenne des phonons et l_{ph} est le libre parcours moyen des phonons. Cette composante de la conductivité thermique ne dépend pas de la concentration de porteurs de charge, mais elle est influencée par plusieurs facteurs tels que la structure cristalline et les paramètres du réseau [65] : elle peut donc en principe être modifiée sans affecter le facteur de puissance. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques.

D- Facteur de mérite

Des effets thermoélectriques présentés dans la partie précédente, il est possible d'identifier l'influence de certaines propriétés. Ainsi, d'après l'équation de l'effet seebeck, à une différence de température donnée, la différence de potentiel sera d'autant plus importante que le coefficient Seebeck le sera également. De plus, la possibilité d'instaurer à l'intérieur du matériau un fort gradient de température n'est possible que si la conductivité thermique est faible. Enfin, il est également intéressant d'avoir une bonne conductivité électrique afin d'augmenter le courant produit par la différence de température. Et c'est en se basant sur ces trois propriétés de transport qu'au milieu du XX^{ème} siècle, A. Ioffe, physicien russe, introduisit la notion de « paramètre de qualité thermoélectrique » connu aujourd'hui comme le « facteur de mérite thermoélectrique » ZT , une grandeur sans dimension définie par la relation suivante [66,67] :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad (I.57)$$

Avec S , le coefficient Seebeck ; σ , la conductivité électrique ; k , la conductivité thermique et T , la température absolue. La partie du numérateur « σS^2 » est appelée le facteur de puissance. Il est possible de reformuler les équations correspondant pour un couple

thermoélectrique respectivement à l'efficacité η et au coefficient de performance COP, en fonction du cycle de Carnot et du facteur de mérite ZT.

Pour une meilleure compétitivité des systèmes thermoélectriques face aux systèmes plus conventionnels dans la génération d'électricité et le contrôle de la température, des ZT d'au moins 1.5 et 2 sont respectivement nécessaires [68,69]. Il est donc nécessaire de travailler sur le matériau afin de maximiser le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et de minimiser la conductivité thermique pour améliorer le facteur de mérite. Par la suite, ces différentes grandeurs sont explicitées en utilisant des approximations permettant ainsi de comprendre les paramètres les influençant. En toute rigueur, les expressions de ces grandeurs devraient être des intégrales sur les modes [70].

I.6.5 Calcul des propriétés thermoélectrique

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:

$$J = \sigma E + S \sigma \Delta T \quad (I.58)$$

$$J_Q = S \sigma T E + k \Delta T \quad (I.59)$$

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 [71]:

$$J = e \sum_k f(k) v(k) \quad (I.60)$$

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

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \quad (I.61)$$

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 (Eq.I.45). 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:

$$f(k) = f_0(\varepsilon_k) + e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau(k) v(k) \cdot E \quad (I.62)$$

Le courant électrique peut alors être formulé comme:

$$J = ef_0(e_k) \sum_k v(k) + e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau(k) v(k) v(k) \cdot E \quad (I.63)$$

Lorsqu'il n'y a pas de gradient de température, l'expression macroscopique du courant électrique (Eq.I.60) est réduite à sa contribution au champ électrique. La conductivité électrique peut alors être exprimée comme:

$$\sigma(k) = e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau(k) v(k) \cdot E \quad (I.64)$$

$$\sigma(k) = \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sigma(k) \quad (I.65)$$

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 :

$$\Xi = \sum_k \sigma(k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_k)}{d\varepsilon} \quad (I.66)$$

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 [71]:

$$\sigma(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \Xi(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (I.67)$$

$$S(T, \mu) = \frac{1}{\Omega e T \sigma(T, \mu)} \int \Xi(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (I.68)$$

$$k(T, \mu) = \frac{1}{\Omega T} \int \Xi(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (I.69)$$

❖ Description des variables inputs de BoltzTrap

Le code BoltzTrap [68] 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 contient la valeur du niveau de fermi E_f , le nombre d'électrons NE, la gamme de température et la gamme de dopage fournis [63].

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.4: Schéma du fichier d'entrée case.intrans

I.7 Théorie des propriétés optiques

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 [74].

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. 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 [75].

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 est donnée par [76] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{I.70})$$

I.7.2 La réflexion des ondes planes

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

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I.71})$$

$n(\omega)$ 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 :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (\text{I.72})$$

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

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (\text{I.73})$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [77].

I.7.3 Propriétés diélectriques

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, qui relie le vecteur champ électrique $\vec{E}$ à l'induction électrique dans le solide $\vec{D}$. Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelés relations de Kramers-Kronig . La constante diélectrique complexe est donnée par [78-81] :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 \quad (I.74)$$

Elle relie le vecteur champ électrique $\vec{E}$ au déplacement dans le solide $\vec{D}$ par la relation:

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (I.75)$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [82-84] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \left| \langle i | M | j \rangle \right|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (I.76)$$

Où les $\langle i | M | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initiaux et finals respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $\left| \langle i | M | j \rangle \right|^2 f_i (1 - f_j) P_{vc}$ est l'élément de matrice représentation la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours de transitions est représentée par la fonction de Dirac : $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendante, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Krnig [85,86] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (I.77)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (I.78)$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande

comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se produit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe : $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$.

Ces deux grandeurs sont liées par la relation: $\varepsilon = N^2$.

avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (I.79)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (I.80)$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [87-89] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2} \quad (I.81)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (I.82)$$

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

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (I.83)$$

α est relié à ε_2 par la relation :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 \omega}{cn} \quad (I.84)$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

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 et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ 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.5.

- La routine «optic» calcul 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 de 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 Δ_c . 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. en encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

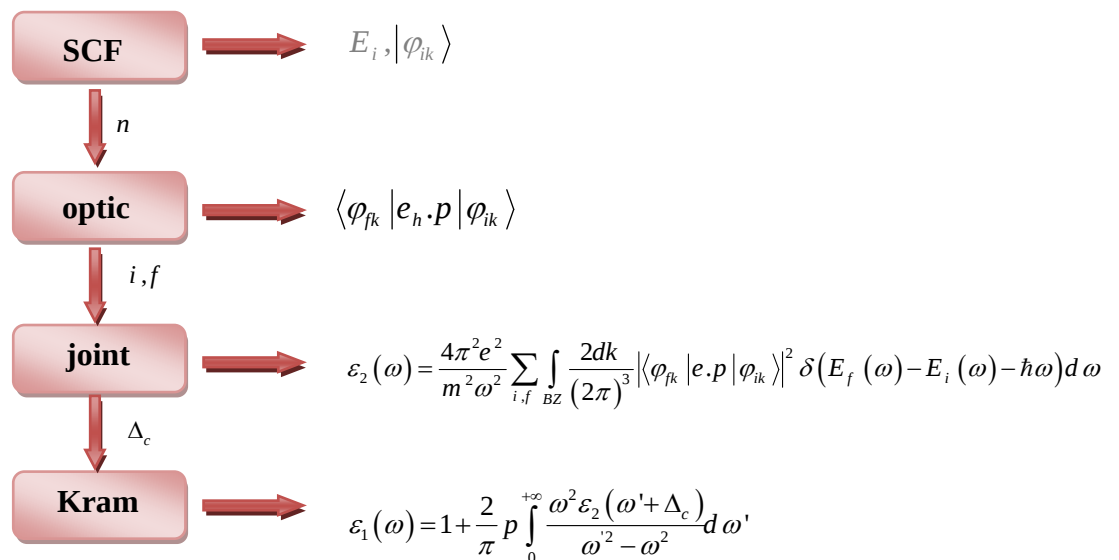


Figure I.5 : Schéma des étapes de calcul de la constante diélectrique complexe

I.8 Théorie des propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Sous l'action de forces appliquées, les corps solides se déforment [90]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Pour représenter les déformations que subit un matériau sous l'action d'une contrainte, supposons que trois vecteurs orthogonaux $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ de longueur unité soient liés au solide non déformés. Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes.

Considérons maintenant un cube dont les arêtes sont portées par les vecteurs de référence d'un système des coordonnées orthonormé. il est alors possible de donner une signification plus physique aux différentes du tenseur des contraintes.

En effet, σ_{xx} représente la contrainte normale appliquée au solide dans la direction $\vec{x}$, tandis que σ_{xy} et σ_{xz} sont les composantes de la contrainte tangentielle agissant sur cette même facette. D'une façon plus générale, les composantes σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} sont des contraintes normales tandis que les autres sont des contraintes tangentielles.

I.8.1 Calcul de la température de Debye

Dans un solide la température de Debye (θ_D) peut fournir des informations utiles sur: les vibrations du réseau, la chaleur spécifique, la température de fusion etc. A des températures très basses les excitations vibrationnelles du réseau apparaissent uniquement des vibrations acoustiques. De ce fait la température de Debye trouvée à basse température et à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée par les mesures de la chaleur spécifique.

La température de Debye (θ_D) est calculée à partir de la vitesse de propagation acoustique v_m en utilisant l'équation suivante [91]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_0} \right]^{1/2} v_m \quad (I.85)$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et V_0 est le volume atomique [92].

Dans la majorité des études où les méthodes ab initio ont été employées, le calcul de toutes les constantes élastiques n'est pas évident, de ce fait il est nécessaire de faire appel à des approximations. D'où, l'approximation suivante pour le calcul de la vitesse moyenne de propagation de l'onde acoustique dans les polycristaux est donnée par la relation suivante [93] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{I.86})$$

où v_t et v_l sont les vitesses de propagation des ondes acoustiques transversales et longitudinales d'un matériau poly-cristallin respectivement qui sont obtenues à leur tour par les relations suivantes:

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.87})$$

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.88})$$

où B représente le module de compressibilité, G le module de cisaillement et ρ la densité du matériau.

I.8.2 Calculs des propriétés élastiques

Le problème de base lorsqu'il s'agit de calculer les constantes élastiques par des méthodes ab-initio n'est pas seulement la demande de schémas de calculs précis pour évaluer l'énergie totale du solide, mais aussi les calculs qui sont nécessaires à l'estimation de l'ensemble (complet) des C_{ij} non équivalents. Ainsi, lorsque la symétrie du système décroît, le nombre de constantes élastiques indépendantes augmente et un grand nombre de distorsions est obligatoire pour le calcul de l'ensemble complet des C_{ij} [94]. Ces constantes peuvent être déduites de l'application de petites contraintes à la maille à l'équilibre suivie de la détermination des changements résultants dans l'énergie totale.

La contrainte exercée sur la maille, est traduite par la loi $\tilde{R} = R \cdot D$ où R est la matrice de translation de la maille initiale, D est la matrice de distorsion contenant les composantes des contraintes et $\tilde{R}$ la matrice de translation de la maille résultante. La matrice D peut également être exprimée de la manière suivante [95]:

$$D = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \delta \quad (\text{I.89})$$

où :

$$\delta = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I.90})$$

La matrice δ est, pour les calculs menés ici, une matrice symétrique ($e_{ij} = e_{ji}$). Pour rester en deçà de la limite élastique du cristal, seules des petites déformations de la maille doivent être appliqués.

Pour évaluer les valeurs des constantes élastiques non équivalentes d'un système cubique, on applique différents cisaillements à une maille afin de décrire la variation d'énergie. Ces variations peuvent être effectuées à volume constant, le déterminant de la matrice D étant égal à 1 pour tout cisaillement. Les valeurs sont ensuite déduites, directement ou indirectement (couplage), par lissage de la courbe $E(\delta)$ obtenue à l'ordre 2 (ou supérieur).

Pour déterminer C_{11} , on considère le cisaillement suivant, formalisé par la matrice D_1 :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{I.91})$$

La constante C_{12} étant couplée à C_{11} , on utilise une matrice D_2 de la forme suivante :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1\pm\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{I.92})$$

Enfin, la détermination de la constante élastique C_{44} s'effectue en utilisant la matrice D_3 :

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{I.93})$$

Le calcul de la différence des constantes élastiques $C_{11} - C_{12}$ utilise le tenseur :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{I.94})$$

L'énergie interne d'un cristal contraint en fonction de son volume et de la contrainte appliquée est déterminée par:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (\text{I.95})$$

où, V est le volume de la cellule unitaire et $E(0)$ l'énergie du réseau sans contrainte. Par ailleurs, le module de compressibilité est lié aux constants C_{ij} suivant l'équation [11, 96]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{I.96})$$

Le calcul de la constante élastique C_{44} utilise, quant à lui, le tenseur :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{I.97})$$

qui, une fois diagonalisé devient :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{I.98})$$

L'énergie totale est alors exprimée en fonction du déplacement par l'équation :

$$E(\delta) = E(-\delta) = \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (\text{I.99})$$

La stabilité de la structure d'un solide est requise à partir des quantités thermodynamiques et l'élasticité. Le besoin d'une stabilité mécanique dans un cristal cubique mène à des restrictions au niveau des constantes élastiques données par [11]:

$$C_{11} - C_{12} > 0; \quad C_{44} > 0; \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{I.100})$$

Les constantes élastiques de nos matériaux obtenues dans cette étude satisfont aux trois conditions ci-dessus qui montrent que sa structure cubique est mécaniquement stable à pression nulle. Puisque le module de compressibilité B est calculé à partir de la valeur moyenne des constantes élastiques C_{11} et C_{12} , cette condition nous mène à une nouvelle restriction concernant la valeur admise pour B [11] :

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{I.101})$$

D'après l'approximation de Voigt–Reuss–Hill, le calcul moyen aux limites de Voigt Reuss, nous permet d'écrire le module de cisaillement isotropique comme suit [11,96] :

$$G = (G_v + G_R) / 2 \quad (\text{I.102})$$

où :

$G_v = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5}$ est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure des valeurs de G .

$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]}$ est le module de cisaillement de Reuss correspondant à la limite inférieure des valeurs de G .

Le facteur d'anisotropie de Zener A , le rapport de Poisson ν et le module de Young Y , qui sont les propriétés élastiques les plus importantes, sont calculés en utilisant les relations suivantes [11, 96]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{I.103})$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - (2/3)G)}{(B + (1/3)G)} \right] \quad (\text{I.104})$$

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (\text{I.105})$$

I.9 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les différentes approximations utilisées pour le calcul d'énergie et du potentiel d'échange- corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à 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] F.A. Berezin and M. Shubin, *The Schrödinger Equation*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] F. Magri, *A simple model of the integrable Hamiltonian equation*, Journal of Mathematical Physics **19**, 1156 (1978).
- [3] A.E. Green, *Coulomb radius constant from nuclear masses*, Physical Review **95**, 1006 (1954).
- [4] S. Pisana, *Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene*, Nature Materials **6**, 198 (2007).
- [5] J. H. Shirley, *Solution of the Schrödinger equation with a Hamiltonian periodic in time*, Physical Review **138**, 979 (1965).
- [6] 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**, 665 (2003).
- [7] R. F. Prat and R. Lefebvre, *Etudes en méthode de Hartree-Fock avec projection... II. La fonction d'onde exacte d'un système de deux électrons dans un état 1S comme projection d'un déterminant de Slater*, International Journal of Quantum Chemistry **3**, 503 (1969).
- [8] W.M. Elsasser, *Sur le principe de Pauli dans les noyaux*, Journal de Physique et le Radium **4**, 549 (1933).
- [9] G. Srivastava and D. Weaire, *The theory of the cohesive energies of solids*, Advances in Physics **36**, 463 (1987).
- [10] M. Levy, *On the simple constrained-search reformulation of the Hohenberg–Kohn theorem to include degeneracies and more (1964–1979)*, International Journal of Quantum Chemistry **110**, 3140 (2010).
- [11] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, *IRelast package*, Journal of Alloys and Compounds **735**, 569 (2018).
- [12] P.E. Lammert, *In search of the Hohenberg-Kohn theorem*, Journal of Mathematical Physics **59**, 042110 (2018).
- [13] M. Moisan, R. Pantel, A. Ricard, V. Glaude, P. Leprince, and W. Allis, *Distribution radiale de la densité électronique et de la densité des atomes excités dans une colonne de plasma produite par une onde de surface*, Revue de Physique Appliquée **15**, 1383 (1980).

-
- [14] A. Anantharaman and E. Cancès, *Sur les modèles de type Kohn-Sham avec fonctionnelles d'échange-corrélation LDA et GGA*, Université de Paris-sud, 20 (2009).
- [15] M. Huix-Rotllant, *Improved correlation kernels for linear-response time-dependent density-functional theory*, Université de Grenoble, 2011.
- [16] A.D. Becke and M.R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*, Physical Review A **39**, 3761 (1989).
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller, and J. Hafner, *Theory of the crystal structures of selenium and tellurium: the effect of generalized-gradient corrections to the local-density approximation*, Physical Review B **50**, 13181 (1994).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996).
- [19] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*, Physical Review Letters **80**, 891 (1998).
- [20] M. Ernzerhof and G.E. Scuseria, *Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional*, The Journal of Chemical Physics **110**, 5029 (1999).
- [21] Z. Wu and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*, Physical Review B **73**, 235116 (2006).
- [22] Z. Wu, R. Cohen, and D.J. Singh, *Comparing the weighted density approximation with the LDA and GGA for ground-state properties of ferroelectric perovskites*, Physical Review B **70**, 104112 (2004).
- [23] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, L.A. Constantin, and J. Sun, *Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry*, Physical Review Letters **103**, 026403 (2009).
- [24] E.H. Lieb and S. Oxford, *Improved lower bound on the indirect Coulomb energy*, International Journal of Quantum Chemistry **19**, 427 (1981).
- [25] A.D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Physical Review A **38**, 3098 (1988).
- [26] Y. Zhang and W. Yang, *Comment on “Generalized gradient approximation made simple”*, Physical Review Letters **80**, 890 (1998).
- [27] A.D. Becke and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*, The Journal of Chemical Physics **124**, 221101 (2006).
- [28] F. Tran and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*, Physical Review Letters **102**, 226401 (2009).
-

-
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *wien2k An Augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Vienna 2001.
- [30] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, *Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential*, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 196208 (2007).
- [31] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, and R.L. Martin, *Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional*, The Journal of Chemical Physics **123**, 174101 (2005).
- [32] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, and J.G. Ángyán, *Screened hybrid density functionals applied to solids*, The Journal of Chemical Physics **124**, 154709 (2006).
- [33] G. Rehman *et al*, *Electronic band structures of the highly desirable III–V semiconductors: TB-mBJ DFT studies*, Journal of Electronic Materials **45**, 3314 (2016).
- [34] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, *How close are the Slater and Becke–roussel potentials in solids?*, Journal of Chemical Theory and Computation **11**, 4717 (2015).
- [35] J.C. Slater, *A simplification of the Hartree-Fock method*, Physical Review **81**, 385 (1951).
- [36] A.V. Krukau, G.E. Scuseria, J.P. Perdew, and A. Savin, *Hybrid functionals with local range separation*, The Journal of Chemical Physics **129**, 124103 (2008).
- [37] J.C Slater, *Wave functions in a periodic potential*, Physical Review **51**, 846 (1937).
- [38] S.E. Barnes, *New method for the Anderson model*, Journal of Physics F: Metal Physics **6**, 1375 (1976).
- [39] J.H. Wood, *Energy bands in iron via the augmented plane wave method*, Physical Review **126**, 517 (1962).
- [40] S. Zerroug, *Propriétés mécaniques optiques et électroniques des semi conducteurs II-X (X= S, Se et Te)*, Université Ferhat Abbas, Setif, 2018.
- [41] O.K. 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 **34**, 5253 (1986).
- [42] D.D. Koelling and G.O. 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**, 2041 (1975).
-

-
- [43] O. Jepson and O.K. Anderson, *The electronic structure of hcp Ytterbium*, Solid state communications **88**, 871 (1993).
- [44] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [45] T. Takeda and J. Kubler, *Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations*, Journal of Physics F: Metal Physics **9**, 661 (1979).
- [46] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D.J. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*, Solid State Communications **114**, 15 (2000).
- [47] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, and K. Schwarz, *Improving the efficiency of FP-LAPW calculations*, Computer Physics Communications **126**, 294 (2000).
- [48] Z. Ayat, *Calcul des propriétés électroniques de quelques d'hydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2K*, Université de Kasdi Merbah, Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingenieur, Ouargla, 2006.
- [49] M. Héritier, *Physique de la matière condensée: Des atomes froids aux supraconducteurs à haute température critique*. EDP sciences, 2013.
- [50] N. CHOUIT, *Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FP-LAPW*, Université Badji Mokhtar, Annaba, 1945.
- [51] F. Cyrot-Lackmann, *Sur le calcul de la cohésion et de la tension superficielle des métaux de transition par une méthode de liaisons fortes*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **29**, 1235 (1968).
- [52] A. Michel, G. Chaudron, and J. Bénard, *Propriétés des composés ferromagnétiques non métalliques*, Journal de Physique et Le Radium **12**, 189 (1951).
- [53] P. Kireev, *La physique des semiconducteurs*, 1975.
- [54] L. Chaput, *Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques*, Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2006.
- [55] G. M. Kremer, *An introduction to the Boltzmann equation and transport processes in gases*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [56] W. Jones and N. H. March, *Theoretical solid state physics*. Courier Corporation **35**, 1985.
- [57] A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnders, and J. Toboła, *Electronic structure and magnetism of Fe_{3-x}V_x (X= Si, Ga, and Al) alloys by the KKR-CPA method*, Physical Review B **60**, 13396 (1999).
-

-
- [58] A. Molki, *Simple Demonstration of the Seebeck Effect*, Science Education Review **9**, 103 (2010).
- [59] Y. Thouvenin, *Contribution a l'etude theorique et experimentale de l'effet peltier electrolytique*, Electrochimica Acta **8**, 529 (1963).
- [60] J.E. Sunderland and N.T. Burak, *The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric power generator*, Solid-State Electronics **7**, 465 (1964).
- [61] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*, Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group, 101 (2011)
- [62] T.M. Tritt, *Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 1 (2002).
- [63] R.E. Hummel, *Electronic properties of materials*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [64] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics.*, New York: Wiley **8**, 105 (1996).
- [65] G. Nolas, J. Yang, and H. Goldsmid, *Semiconductors and Thermoelectric Materials*, Thermal Conductivity: Springer, 123 (2004).
- [66] A. Ioffe, *Energetic basis of thermoelectrical cells from semiconductors*, Acad. Sci. USSR, Moscow, 1950.
- [67] M. Vedernikov and E. Iordanishvili, *AF Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion*, Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 (Cat. No. 98TH8365), 37 (1998).
- [68] L.E. Bell, *Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems*, Science **321**, 1457 (2008).
- [69] D. Kraemer et al., *High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration*, Nature materials **10**, 532 (2011).
- [70] A. Datta, A. Popescu, L. Woods, G.S. Nolas, *The bottom-up approach to bulk thermoelectric materials with nano-scale domains*, CRC handbook on thermoelectrics and its energy harvesting on materials, preparation and characterization, 2012.
- [71] G. Thunis, G.M. Rignanese, and G. Hautier, *Electronic transport properties of thermoelectric Zintl compounds $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ and Ca_3AlSb_3 : an ab initio study*, Université catholique de Louvain, 2016.
-

-
- [72] G. K. Madsen and D. J. Singh, *BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities*, Computer Physics Communications **175**, 67 (2006).
- [73] S. Chibani, *Contribution à l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectrique des matériaux demi-Heusler de la famille ABX*, Université de Saida, 2019.
- [74] J.M. Cases, F. Villiéras, L. Michot, *Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science **331**, 763 (2000).
- [75] 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 **61**, 4869 (1987).
- [76] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Dunod Paris 5, 2001.
- [77] S. Hadjer, *Etude des propriétés électroniques, optiques et diélectriques du semiconducteur ternaire $Al_xIn_{1-x}As$* , Université de Tébessa, 2012.
- [78] J. Bechhoefer, *Kramers–Kronig, Bode, and the meaning of zero*, American Journal of Physics **79**, 1053 (2011).
- [79] L. Landau and E. Lifshits, *Élektrodinamika sploshnykh sred (Electrodynamics of Continuous Media)*, Pergamon, Oxford, 1960.
- [80] H. A. Kramers, *Collected scientific papers*. North-Holland Publishing Company, 1956.
- [81] R. L. Kronig, *On the theory of dispersion of x-rays*, Josa **12**, 547 (1926).
- [82] F. Bassani and G. P. Parravicini, *Electronic states and optical transitions in solids*. Physics Today **29**, 58 (1975).
- [83] P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl, *Optical absorption spectra of semiconductors and insulators including electron-hole correlations: An ab initio study within the LAPW method*, Physical Review B **66**, 165105 (2002).
- [84] C. Ambrosch-Draxl and R. Abt, *The calculation of optical properties within WIEN97*, ICTP Lecture Notes, 1998.
- [85] A. Assali et al., *Optoelectronic properties of cubic $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ alloys matched to GaN for designing quantum well Lasers: First-principles study within mBJ exchange potential*, Materials Science in Semiconductor Processing **36**, 192 (2015).
-

- [86] M. Cardona, *Raman Scattering in High-T_c Superconductors: Phonons, Electrons, and Magnons*, Raman Scattering in Materials Science: Springer, 151 (2000).
- [87] A. Delin *et al.*, *Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds*, Physical Review B **54**, 1673 (1996).
- [88] A. Majumder and B. Müller, *Higher twist jet broadening and classical propagation*, Physical Review C **77**, 054903 (2008).
- [89] M. Dressel and G. Grüner, *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter*, The Press Syndicate of University of Cambridge, 2002.
- [90] W.E. Pickett, *Pseudopotential methods in condensed matter applications*, Computer Physics Reports **9**, 115 (1989).
- [91] A. Zarembovitch, *Étude des constantes élastiques de la blende et de leur variation avec la température*, Journal de Physique **24**, 1097 (1963).
- [92] W. Hume-Rothery, *Atomic diameters, atomic volumes and solid solubility relations in alloys*, Acta Metallurgica **14**, 17 (1966).
- [93] T. Richeton, *Dynamique et complexité de la déformation plastique: étude par émission acoustique*, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2006.
- [94] W.A. Brantley, *Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices*, Journal of Applied Physics **44**, 534 (1973).
- [95] G. Simmons, *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties*, Southern Methodist Univ Dallas Tex, 1965.
- [96] A. F. Wright, *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*, Journal of Applied physics **82**, 2833 (1997).



CHAPITRE II

Intérêt et présentation des matériaux



II.1 Introduction

Les matériaux sont présentés dans de multiples domaines, prennent une place plus importante dans le système que nous trouvons autour de nous. Elles sont subdivisées en trois classes : conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie [1], avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs ont un champ d'application très élargi, ils sont actuellement utilisés dans plusieurs composants électroniques très importants [2].

II.2 Présentation de la famille des III-V

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient très sensiblement sous l'influence des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression,...) de la présence des impuretés (dopage, défauts du réseau) et de la lumière [3].

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la troisième colonne et d'un élément de la cinquième colonne de la classification périodique de Mendeleïev [4]. Le tableau II.1 regroupe un extrait de cette classification, ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

III	IV	V
⁵ _{10.81} <i>B</i>	⁶ _{12.01} <i>C</i>	⁷ _{14.01} <i>N</i>
¹³ _{26.98} <i>Al</i>	¹⁴ _{28.09} <i>Si</i>	¹⁵ _{30.97} <i>P</i>
³¹ _{69.74} <i>Ga</i>	³² _{72.59} <i>Ge</i>	³³ _{74.92} <i>As</i>
⁴⁹ _{114.82} <i>In</i>	⁵⁰ _{118.69} <i>Sn</i>	⁵¹ _{121.75} <i>Sb</i>

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

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les composés contenant l'aluminium ou l'azote entrent dans cette catégorie, ils ont en général un peu d'intérêt pour l'électronique rapide, qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs. Pour l'optoélectronique, une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [5]. A l'autre extrémité, les éléments lourds à base de Gallium Ga dont les propriétés sont les plus intéressantes.

II.3 Intérêt

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. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires qui sont identifiés de la façon suivante : s'il y'a substitution de deux atomes sur l'un des sous réseaux, soit $A_x A'_{(1-x)} B$ exemple $(Al_x Ga_{1-x})N$.

Si l'on considère les applications à l'optoélectronique, les alliages semi-conducteurs III-V couvrent un très large domaine de compositions, de bandes interdites et de longueurs d'onde associées. Les semi-conducteurs III-V apparaissent plus adaptés à l'émission de lumière, grâce à leur gap direct et à leur fort rendement radiatif. De plus, la fabrication d'hétérojonctions présentant des états confinés en bande de conduction et en bande de valence est possible.

Enfin, la maturité des technologies III-V pour les télécommunications, le savoir faire développé en épitaxie de ces matériaux rendent leur utilisation largement répandue dans les composants optoélectroniques. La figure II.1 donne l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour les matériaux composés III-V binaires (points) et ternaires (lignes). Chaque filière, identifiée sur le diagramme, regroupe les matériaux qui peuvent être épitaxiés en accord de maille sur un substrat donné [6]. Le diagramme (figure II.1) montre la couverture spectrale des nitrures qui couvrent maintenant de l'ultraviolet lointain avec l'AlN (6.2 eV, soit 200 nm), en passant par l'ultraviolet proche avec le GaN (3.39 eV, soit 365 nm).

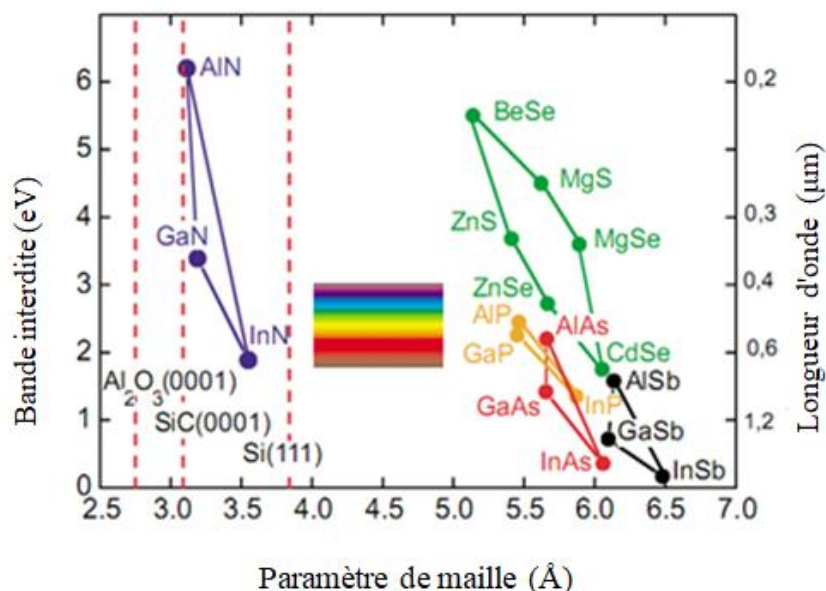


Figure II.1 : Energie de bande interdite (à 300K) en fonction du paramètre de maille pour les principaux semi-conducteurs III-V [6].

L'hétéro-épitaxie de films minces des matériaux semi-conducteurs sur des substrats monocristallins est actuellement une des techniques clés de la microélectronique d'optique et de l'optoélectronique. L'épitaxie permet l'obtention à l'échelle atomique d'interfaces cristallographiquement parfaites et chimiquement abruptes. La plupart des composants de l'optoélectronique sont fabriqués à partir d'hétéro-structures d'alliages III-V binaires, ternaires ou quaternaires de Gallium, Indium, Aluminium, Phosphore ou Arsenic, épitaxies sur des substrats de GaAs ou InP. L'épitaxie permet l'obtention à l'échelle atomique d'interfaces cristallographiquement parfaites et chimiquement abruptes. La plupart des composants de l'optoélectronique sont fabriqués à partir d'hétéro-structures d'alliages III-V binaires, ternaires ou quaternaires de Gallium, Indium, Aluminium, Phosphore ou Arsenic, épitaxies sur des substrats de GaAs ou InP. C'est pourquoi la combinaison de matériaux présentant des paramètres de mailles intrinsèques trop différents est en général prohibée car engendrant, lors de la croissance cristalline en épitaxie (croissance pseudo-morphique), trop de contraintes mécaniques et donc trop de défauts.

En effet, une différence de paramètre de maille même très faible en pourcentage entre la couche et le substrat est suffisante pour provoquer une forte densité de dislocations diminuant par la suite les performances électroniques du composant fabriqué. Une des conséquences est qu'un grand nombre de composants qui pourraient être potentiellement très performants ne peuvent être fabriqués faute de substrat approprié. En conséquence, même si les alliages semi-conducteurs III-V peuvent potentiellement couvrir un très large domaine de longueurs d'onde, seuls d'étroits domaines de composition de ces alliages peuvent être exploités, les autres domaines présentant un désaccord de maille trop fort vis à vis des substrats disponibles (figure II.1).

II.4 Structure cristalline

Les nitrures GaN et 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.

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 constituée 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-conducteur 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 GaN et AlN, les atomes d'azote forment un empilement cubique à faces centrées, dans lequel les atomes de gallium et 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 GaN ou 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.

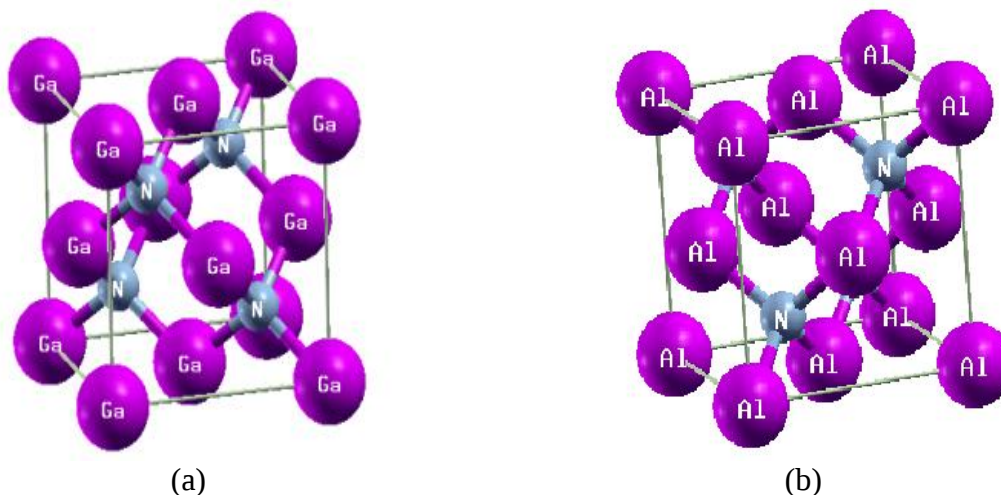


Figure II.2 : Structure zinc blende du (a) GaN et (b) AlN.

II.4.3 Structure wurtzite

Dans ce cas les atomes Ga (ou 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 Ga et 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].

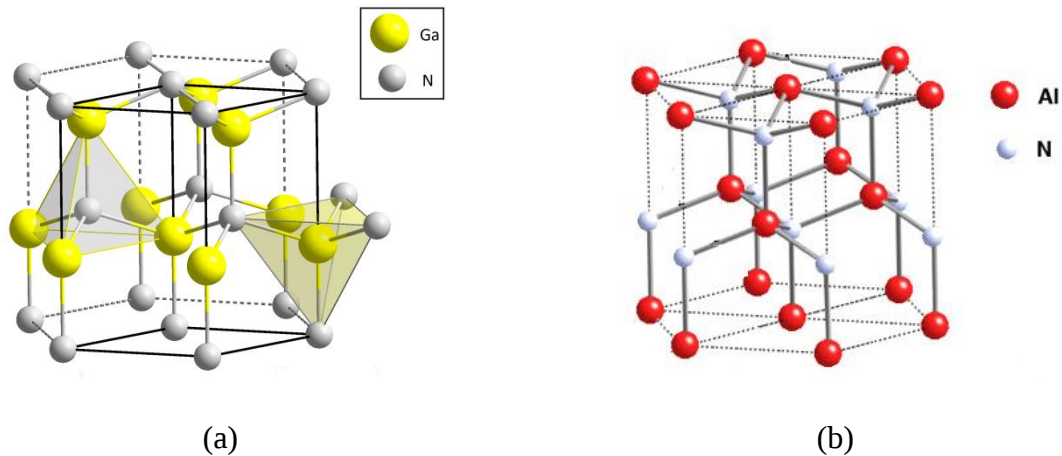


Figure II.3 : Structure wurtzite du (a) GaN et (b) AlN.

II.4.4 Réseau réciproque ‘ la zone de Brillouin’

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées [énergie -vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ caractérisant la propagation de l'onde considérée [12]. Le réseau réciproque associé au vecteur d'onde $\vec{k}$ de la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine ($\vec{k} = \vec{0}$) noté Γ et des axes de symétrie:

Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4(Δ)

Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6(Λ)

Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2(Σ)

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

Points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.

Points L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.

Points K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais [13], sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive du réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [14].

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 [15].

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 [16, 17].

II.5.1 Interaction rayonnement matière

La lumière interagit beaucoup avec la matière, elle peut être absorbée, réfléchie, 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 [18].

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. La figure II.4 illustre le phénomène.

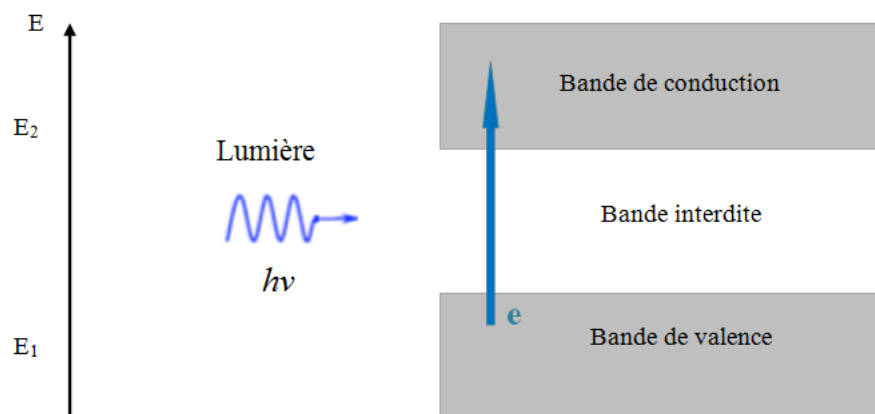


Figure II.4 : L'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs.

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 (voir figure II.5).

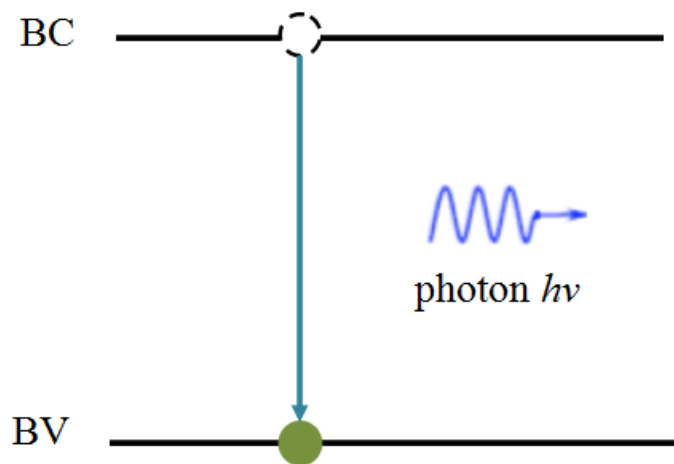


Figure II.5 : L'émission spontanée.

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 (figure II.6), l'émission est dite stimulée [19].

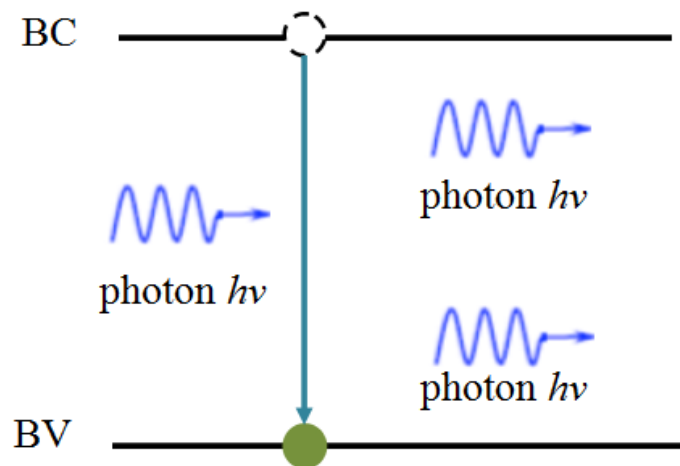


Figure II.6 : L'émission stimulée.

II.6 Présentation des matériaux binaires GaN et AlN

Les semi-conducteurs GaN et AlN se cristallisent dans la phase wurtzite qui est l'état la plus stable thermodynamiquement, mais peuvent se cristalliser dans la phase zinc blende qui est un état métastable.

II.6.1 Présentation des matériaux binaires GaN

Le GaN est un matériau à large gap direct (3.457 eV) très utilisé pour les applications de puissance grâce aux nombreux avantages et les différents domaines d'application [22]. Les différents paramètres du GaN à la température ambiante sont regroupés dans le tableau II.2

Propriétés	GaN (zinc Blende)	GaN (wurtzite)
Stabilité	Métastable	Stable
Groupe de symétrie [20]	$T_d^2 (F 43m)$	$C_{6v}^4 (P 6_3 mc)$
Paramètre de maille (Å) [21]	a= 4.50	a= 3.189 ; c= 5.185 c/a= 1.626
E_g (eV) [21]	3.299	3.457
Δ_{so} (eV) [21]	0.017	0.014
Affinité électronique χ (eV) [20]	/	4.1
Masse effective [21]	/	$m_e^* = 0.171$; $m_{lh}^* = 0.30$ $m_{hh}^* = 0.41$; $m_{so}^* = 0.62$
Densité (g/cm ³) [20]	6.10	6.095

Tableau II.2 : Caractéristiques des structures cristallines zinc-blende et wurtzite du composé GaN

A- Les avantages

- Une bonne conductivité thermique.
- Une bonne puissance de sortie des dispositifs à base des nitrures.
- Réduction de 80% en volume du système et le poids.
- Une très grande vitesse de commutation.
- Bruit électrique réduite de paquets du système plus petits.
- Très résistible à la température, supportée des températures jusqu'à 250°C.
- Résistant aux effets du rayonnement fort.
- Haute efficacité.

B- Les différents domaines d'application

- Electronique de puissance.
- La technologie Blue-Ray.
- Impression laser.
- Dans le domaine photovoltaïque (utilisé pour former des hétéro-structures AlGaIn/GaN) pour balayer plusieurs longueurs d'onde.
- Interrupteur d'alimentation rapide de mode (SPS switcher power supply) utilisé dans les avions.

II.6.2 Présentation des matériaux binaires AlN

AlN est un matériau à large bande interdite de (6.14 eV). Le nitrure d'aluminium trouve des applications potentielles en optoélectronique dans le domaine des ultraviolets [23]. Les différents paramètres des structures wurtzite et zinc Blende de AlN sont regroupées dans le tableau II.3.

Propriétés	AlN (zinc Blende)	AlN (wurzite)
Stabilité	Métastable	Stable
Groupe de symétrie [20]	$T_d^2 (F 43m)$	$C_{6v}^4 (P 6_3 mc)$
Paramètre de maille (Å) [21]	a= 4.38	a= 3.112 ; c= 4.982 c/a= 1.601
E_g (eV) [21]	4.9	6.23
Δso (eV) [21]	0.019	0.019
Affinité électronique $e\chi$ (eV) [20]	/	4.1
Masse effective [20]	$m_e^* = 0.25$	$m_e^* = 0.297$; $m_{lh}^* = 1.44$ $m_{hh}^* = 5.06$; $m_{so}^* = 0.62$
Densité (g/cm ³) [20]	6.15	6.147

Tableau II.3 : Caractéristiques des structures cristallines zinc-blende et wurtzite du composé AlN

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 AlGaN

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 $Al_xGa_{1-x}N$ est obtenu à partir des deux binaires AlN et GaN. 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 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction du taux d'aluminium x est donnée par :

$$E_{g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})} = E_{g(\text{GaN})}(1-x) + E_{g(\text{AlN})}x - x(1-x)b \quad (\text{II.1})$$

$$E_{g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})} = (1-x)3.299 + 4.5x - x(1-x)b \quad (\text{II.2})$$

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

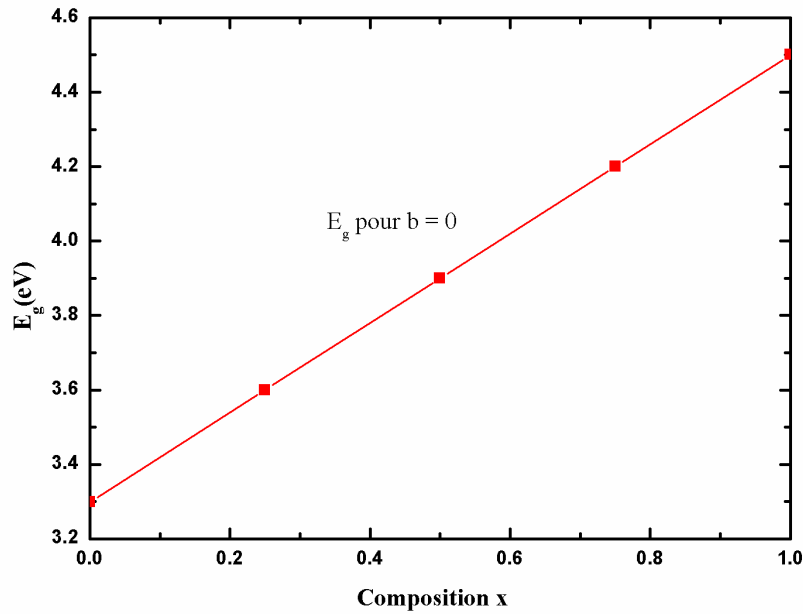


Figure II.7 : Variation du gap de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la composition x

II.7.2 Paramètre de maille

Le paramètre de maille a est donné par :

$$a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = a_{\text{GaN}}(1-x) + a_{\text{AlN}}x \quad (\text{II.3})$$

$$a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = (1-x)4.5 + 4.38x \quad (\text{II.4})$$

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

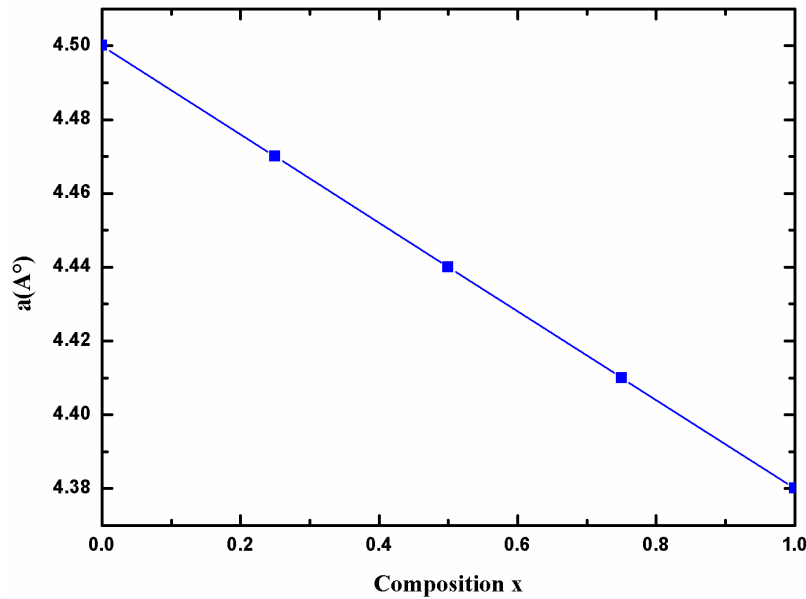


Figure II.8 : Variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la composition x

II.8 Les applications des semi-conducteurs AlGa_N dans l'optoélectronique

II.8.1 Introduction

L'optoélectronique est l'étude des composants qui interagissent avec de la lumière. Elle est généralement considérée comme une sous branche de la photonique [24]. Les interactions rayonnement électromagnétique – semi-conducteurs sont le principe des composants optoélectroniques dont le rôle est la conversion d'un signal optique en un signal électrique ou réciproquement. Ce sont donc des transducteurs électronique vers optique ou optique vers électrique.

L'électroluminescence, phénomène par lequel une excitation électrique donne lieu à l'émission d'une radiation électromagnétique, est expliquée par la théorie des semi conducteurs et par la recombinaison radiative des porteurs de charges injectés au voisinage d'une jonction PN. Parallèlement au développement des émetteurs, la technique des semi-conducteurs a permis de réaliser des photorécepteurs présentant des caractéristiques en parfaite concordance avec les émetteurs et de concevoir des associations optoélectroniques de qualité. Bien avant l'invention du téléphone par Graham Bell (1876) [25], les télécommunications existaient déjà à travers le télégraphe aérien (ou optique, 1792) puis le télégraphe électrique (1838). Puis, grâce à la découverte des ondes électromagnétiques (Maxwell 1895 puis Hertz), les informations ont emprunté la voie des airs (TSF). Par la suite, le développement, au cours des années 1970, du principe de la fibre optique (figure II.9) a révolutionné les télécommunications optiques.

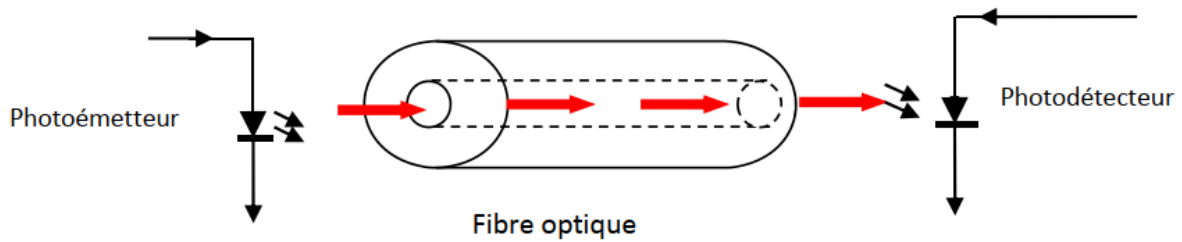


Figure II.9 : Eléments optoélectroniques de la chaîne de transmission.

II.8.2 Matériaux pour l'optoélectronique

Suivant leur mode opératoire, on distingue deux types de composants optoélectroniques : Les photo-détecteurs qui sont des composants qui convertissent le signal optique en un signal électrique, Les photoémetteurs qui convertissent le signal électrique en un signal optique.

Ces deux types de composants sont élaborés à partir de matériaux semi-conducteurs et leurs principes de fonctionnement sont basés sur les interactions rayonnement- semi-conducteur. Les trois processus d'interaction entre le rayonnement et le semi-conducteur d'énergie de gap E_g (bande interdite) étant :

- L'absorption du photon par un électron de la bande de valence et son passage vers la bande de conduction, entraînant l'apparition d'un trou dans la bande de valence (figure II.10-a).
- L'émission spontanée d'un photon par retour de l'électron excité de la bande de conduction vers la bande de valence et sa recombinaison avec le trou (figure II.10-b), dans le cas où l'énergie cédée par l'électron est de type radiatif.
- L'émission stimulée d'un photon avec retour de l'électron excité vers la bande de valence et sa recombinaison avec un trou (figure II.10-c). le photon émis est identique, en longueur d'onde et en phase, au photon incident, il est dans le même état de polarisation. Ce dernier processus est à la base de l'effet laser.

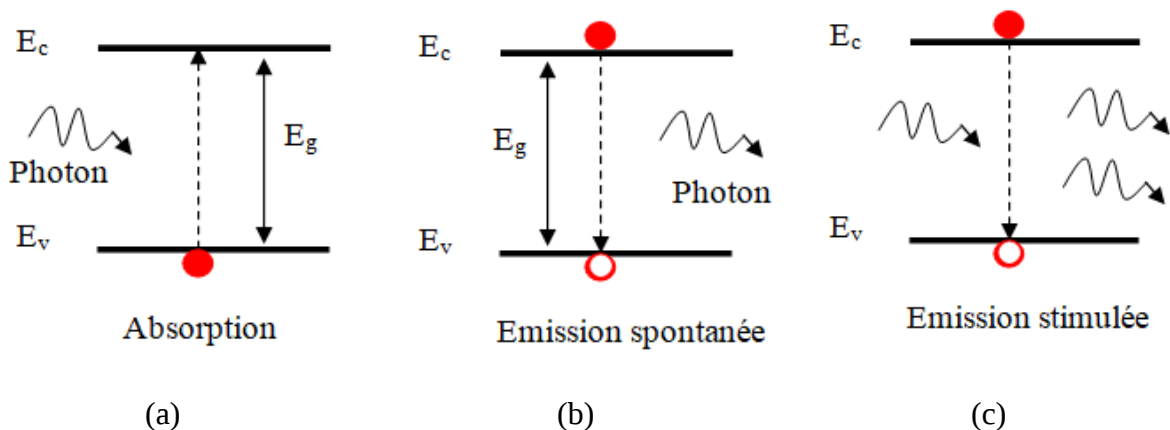


Figure II.10 : Absorption (a), émission spontanée (b) et émission stimulée (c) d'un photon par un semi-conducteur.

Le choix du matériau utilisé pour la fabrication des composants optoélectroniques est basé sur certaines propriétés suivant l'utilisation du composant [26] :

➤ **Pour un détecteur optique**

- ❖ L'absorption de la lumière.
- ❖ La création de porteurs en excès.
- ❖ Le rendement photoélectrique.
- ❖ la sensibilité spectrale.

➤ **Pour un émetteur de lumière**

- ❖ La longueur d'onde de la radiation émise.
- ❖ La recombinaison de porteurs en excès et la durée de vie.
- ❖ Le rendement d'électroluminescence.

II.8.2.1 Les émetteurs (les sources)

A- Diode électroluminescence (LED)

La diode luminescente, généralement connue sous le nom de LED, est une jonction de semi-conducteur PN. ; les différents métaux servants de base à la fabrication de ces diodes lumineuses sont choisis en fonction de la couleur de la lumière à produire, L'avancement significatif était rendu sur les matériaux à gap directs pour l'électroluminescence efficace [27] L'origine de l'émission de lumière dans la LED est la recombinaison spontanée des paires électrons/trous. On trouve des LEDs à usage générale dans les teintes bleu, verte, jaune orange, rouge et proche infrarouge ; on construit actuellement des LEDs à émission ultraviolette et à spectre blanc.

B- La diode laser

Le mot LASER est un acronyme : L (Lumière) A (Amplificateur) S (Stimulation) E (Emission) R (Radiation) : c'est à dire Amplification de Lumière par Emission Stimulée de Rayonnement. Le principe consiste à exciter les électrons d'atomes avec une source externe. Ces électrons vont à leur retour en orbite stable émettre un faisceau de lumière cohérente monochrome ce dernier appeler faisceau laser, le laser compose de trois éléments fondamentaux qui sont le milieu actif, le système de pompage et la cavité résonnante.

Dans des disques compacts (CD), des DVD et des disques magnéto-optiques, repose presque toujours sur une source laser, qui a une cohérence spatiale élevée et peut donc être utilisée pour adresser des taches très petites dans le support d'enregistrement [28]. On prend comme exemple un type de laser a semi-conducteur qui utilisée aux Disque optique. Laser GaN.

La diode laser est un dispositif à base de matériaux semi-conducteurs. Les candidats pour accéder aux courtes longueurs d'onde (bleu, violet), sont des semi-conducteurs à grande bande interdite comme le sélénure de zinc (ZnSe), le nitrure de gallium (GaN), ou encore le

carbure de silicium (SiC). Typiquement, un laser à semi-conducteur est formé d'un empilement de couches de compositions différentes que l'on fait croître sur un substrat. Dans un laser bleu à base de GaN, la région active (qui produit l'émission laser) est constituée de quelques puits quantiques de InGaN contenant 10% à 20% d'In et séparés par des barrières de GaN. Cette zone active est prise en sandwich entre des couches de GaN et AlGaN dopées n ou p, c'est-à-dire comprenant un excès de charges négatives ou positives (jonction PN). Ces couches jouent le double rôle de guide d'onde pour la lumière émise et de réservoirs d'électrons et de trous qui seront injectés dans la région active par le courant électrique d'alimentation. C'est la recombinaison des paires électrons trous qui va produire les photons de l'émission laser [29].

II.8.2.2 Photo -détecteur (photo réception)

Une photodiode est un composant semi-conducteur ayant la capacité de détecter un rayonnement du domaine optique et de le transformer en signal électrique, Ce mécanisme est également connu comme l'effet photoélectrique interne. Les photodiodes sont des dispositifs de conversion d'énergie de la lumière [30]. Un photon incident peut créer une paire électron-trou ; cette paire ne se recombine pas, car le champ E_i la sépare du courant créé ; cette séparation produit le courant inverse.

A- photodiode à base de nitrures

Les recherches entrepris ainsi que le développement des diodes à base de nitrures ont été considérable ces dix dernières années ; les familles de matériaux qui peuvent être utilisé dans cette fourchette de longueur d'onde sont (Al, Ga, In) N III -V matériaux et les (Zn, Cd, Mg) (Se, S) II-VI système de matériaux. Le GaN est apparu et utilisé bien avant 1990, les cristaux GaN ont était utilisé dans la croissance par deux méthodes HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) et MOCVD (Métal Organic Chemical Vapor Deposition) [31], la qualité de ce matériau a été suffisante pour les mesures de différents propriétés de base tels que les constantes du réseau, la bande gap, et l'indice de réfraction.

Malheureusement, le film GaN contient de grandes concentrations N rendant le dopage P-types une tâche difficile. Le Si (111) était parmi le premier substrat utilisé dans l'élaboration de telles structures ; en raison de sa disponibilité en haute qualité, le seul retard observé est du a la dislocation du substrat avec la partie active en haute température et au coefficient du Si qui a retardé le progrès de fabrication des différents dispositifs. Ainsi, les photo-détecteurs AlGaN ont généralement été fabriqués sur des substrats de saphirs par (MOCVD) [32, 33].

La structure photodiode épitaxiale doit contenir certains éléments essentiels, comme une région qui contient une certaine concentration de l'Al pour obtenir une bande interdite qui peut aller de 3.4 à 6.2 eV ; afin d'avoir des photo-détecteurs accordables avec une longueur d'onde de coupure de 200 à 365 nm [33]. Les premiers photo-détecteurs UV à base de GaN ont été rapportés par Khan et al. en 1992 [34]. Au milieu des années 90, les performances des photo-détecteurs UV à base de GaN ont été relativement pauvres. Au cours des cinq dernières années, les propriétés du matériau et donc les performances des photo-détecteurs à base de GaN ont été améliorées de manière significative.

Cependant le courant de fuite des photo-détecteurs AlGa_N tend à être plus grands que leurs homologues du Ga_N, due à la forte densité des défauts dans les AlGa_N. À ce jour, Les photo-détecteurs à base d'AlGa_N se composent d'un 1 µm d'épaisseur de la couche épitaxiale AlGa_N (Si), où deux contacts ohmiques sont déposés. Une faible polarisation est appliquée et une résistance de faible valeur est montée en série avec le dispositif. Ainsi le photo-courant induit est simplement déduit de la chute de tension dans la résistance de charge lorsque le photoconducteur est illuminé. Ce type de photoconducteur a un comportement indépendant de la longueur d'onde d'excitation ; la résistivité électrique de la couche est une fonction décroissante avec la température.

B- Les photodiodes Schottky à base AlGa_N

Les structures planaire ainsi que verticales sont couramment utilisées dans la fabrication de photodiodes Schottky, en caractéristiques théoriques elles sont similaires. La structure verticale est la plus intéressante pour la réalisation ces photodiodes ayant une valeur de sensibilité élevée. Toutefois, les limites actuelles des nitrures dus à la technologie de fabrication créent une dégradation des performances du dispositif, ce qui affecte le niveau de la bande passante et le bruit. Dans les dispositifs Ga_N, le facteur d'idéalité est d'environ 1.2 avec une résistance en série de la gamme de 20-50 Ω, et une résistance de fuite supérieure à 1 GΩ. Le courant de fuite augmente avec la teneur en aluminium, et le facteur d'idéalité est également plus élevé, atteignant des valeurs d'environ 4.

C- Photodiodes Schottky à base de Ga_N a croissance latéral

En dépit de ces caractéristiques prometteuses, la croissance hétéro épitaxie du Ga_N a permis de concevoir des structures à forte densité de dislocation de l'ordre de 10⁸ cm⁻², ce qui limite le contraste UV / visible dans Photo-détecteurs Ga_N. Le développement récent des structures (ELOG) Ga_N [35,36] a permis de réduire cette densité de dislocations par au moins deux ordres de grandeur ; et des photodiodes Schottky en vue le jour à partir de ce processus affichant une sensibilité de 130 mAW⁻¹.

D- Les photodiodes PN et PIN à base de Ga_N

Les performances des photodiodes Ga_N à base des jonctions PN ont été limitées en raison de la forte résistivité électrique de la couche P causée par des difficultés d'obtenir un bon dopage de type P, avec une forte résistivité des contacts ohmiques [37, 38].

Des photodiodes à base de jonction PN ont été obtenues avec des temps de réponse de 105 ns et un niveau de bruit 61 fw Hz^{-1/2} avec une tension de polarisation V_{inv} de l'ordre de -3V). Les performances ont même été améliorée par l'insertion de dopant non intentionnel (photodiodes PIN) [39] et par l'utilisation d' hétérostructures d'AlGa_N / Ga_N [40] dans la région P.

Cependant, l'optimisation de ces dispositifs demeure difficile en raison du niveau de dopage type P, et une haute résistivité du contact ohmique. Cela a une double conséquence: d'abord, le temps de réponse du photo-détecteur Al_xGa_{1-x}N ne

peut pas être réduit à une valeur suffisamment faible D'autre part, le niveau du bruit est élevé. Les valeurs de sensibilité typique des photodiodes homojonction PN et PIN se trouvent dans la gamme de $100\text{-}150\text{ mAW}^{-1}$, ce qui correspond à 30 à 44% de la valeur du rendement quantique externe. Ces résultats peuvent être sensiblement améliorés lorsqu'une couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (N ou P type) est utilisée dans la zone éclairée, afin de permettre aux photons correspondant à la longueur d'onde de 365 nm d'être directement absorbés au niveau de la jonction. Ainsi on évite les pertes des porteurs par diffusion. Par exemple on a une sensibilité élevée de l'ordre de 200 mAW^{-1} à $\lambda = 365\text{ nm}$ pour une structure $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$ (n) - GaN (i) - GaN (p) éclairé face arrière saphir [41].

Le temps de réponse des photodiodes PN et PIN à base de GaN est en général, limitée par le Produit RC. Ils présentent également une décroissance exponentielle du photo-courant.

E- Photodiodes à avalanche à base de GaN

Les Photodiodes à avalanche offrent des avantages combinés d'un fonctionnement rapide, une grande sensibilité et d'un gain optique élevé. Elles sont polarisées en inverse où la polarisation appliquée est proche de la tension de claquage [42]. Les porteurs photo générés traversent la structure avec une vitesse de saturation en raison de l'intense champ électrique appliqué, et ils sont capables de produire des seconds paires électron-trou par le moyen de collisions ionisant avec le réseau.

Ces nouveaux électrons et trous dérivent dans des directions opposées, et certains d'entre eux sont en mesure de produire des porteurs supplémentaires. Ce processus de génération est responsable sur l'augmentation du gain. Les calculs pour la détermination des paramètres d'ionisation des électrons et les trous dans GaN indiquent que les valeurs de champ électrique nécessaire doivent être importantes pour permettre une bonne multiplication des effets [43, 44]. Par ailleurs, concernant le bruit ; les effets négatifs se répercutent sur les performances des photodiodes à avalanche à base de GaN [45] Cependant, la répartition n'est pas homogène en raison d'une grande densité de défauts.

II.8.2.3 La cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant optoélectronique exposé au rayonnement solaire (photons) produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque [48]. Ce rayonnement est constitué de photons de longueur d'onde qui s'étend de l'ultraviolet ($0.2\text{ }\mu\text{m}$) à l'infrarouge lointain ($3\text{ }\mu\text{m}$). La cellule photovoltaïque est composée d'un composant à semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique; donc le principe de fonctionnement fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs.

Cette cellule photovoltaïque est composée d'une couche mince absorbante généralement d'Oxyde transparent isolant, d'un semi-conducteur de type n en contact avec un semi-conducteur de type p. Chacune des régions est reliée à un contacte métallique pour récupérer les porteurs de charge. Son fonctionnement est basé sur les trois phénomènes physiques :

- L'absorption de la lumière par le matériau.
- Le transfert d'énergie des photons aux électrons.

- La collecte des électrons (charge électrique).

Les photons incidents doivent avoir une énergie supérieure à l'énergie de gap pour être absorbés et transférer leurs énergies aux électrons pour créer des paires électrons-trous. Une jonction p-n va séparer les paires électrons-trous et éviter la recombinaison ce qui génère une circulation de trous dans un sens et d'électrons dans l'autre sens ce qui crée un courant électrique.

On utilise différents matériaux dans les cellules solaires pour obtenir des rendements différents, parmi ces matériaux nous avons le silicium, les semi-conducteurs binaires, ternaires et quaternaires et les matériaux organiques. Les semi-conducteurs III-V absorbent mieux la lumière, présentent des énergies de gap direct comme GaN, AlN et leur alliage ternaire AlGaIn. Les cellules solaires à base de ces matériaux ont un rendement de conversion qui varie entre 16-32% [49].

❖ Cellules à base des composés III-V

L'objectif des cellules à base des composés III-V est la réduction des deux principales causes de perte de rendement des cellules uni-jonction, les pertes résultant de la non absorption des photons d'énergie $h\nu < E_g$ et les pertes thermiques associées à la thermalisation des photo-porteurs chauds créés par les photons d'énergie $h\nu > E_g$.

Dans cette optique les semi-conducteurs III-V tels que le GaN et l'AlN, ainsi que leurs alliages, sont potentiellement plus performants que le silicium pour deux raisons évidentes, leur gap est direct et sa valeur est voisine de la valeur optimale. Le principal obstacle dans les applications terrestres reste leur coût, mais leur domaine de prédilection est incontestablement le domaine spatial où le coût est moins sensible au coût qu'aux performances. À cause de leurs propriétés, les composés III-V résistent mieux que le silicium aux rayonnements cosmiques et aux températures de fonctionnement en orbite ($\sim 50^\circ\text{C}$) [50, 51].

Les nitrures d'éléments III, GaN, AlN, InN et leurs alliages ternaires et quaternaires sont des matériaux semi-conducteurs ayant une forte importance en microélectronique grâce à leurs propriétés réfractaires qui permettent d'envisager leur application dans des environnements hostiles (hautes températures, hautes puissances) et pour l'optoélectronique du fait de leurs gaps directs qui couvrent l'ensemble du spectre visible et même au-delà.

II.8.2.4 Transistor HEMT AlGaIn/GaN

Les transistors HEMT sont aujourd'hui les composants ayant connu la plus grande évolution. Contrairement aux autres transistors à effet de champ, dans le HEMT le transfert de courant se fait grâce à la formation, à l'hétérojonction, d'un « puits de potentiel » qui tiendra le rôle de canal. L'hétérojonction permet la séparation des atomes donneurs ionisés (dopants) des électrons libres. Ces électrons sont alors confinés dans le puits sous forme d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG), où ils peuvent atteindre des mobilités importantes. Un point fort du HEMT AlGaIn/GaN est de réaliser un gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface avec une concentration d'électrons supérieure à 10^{13} cm^{-2} sans doper intentionnellement la couche AlGaIn (figure II.11). Cette forte densité s'obtient grâce aux polarisations spontanée et piézoélectrique. Ces concentrations d'électrons

dans le gaz 2D ne peuvent être atteintes avec les semi-conducteurs conventionnels comme le GaAs, même GaN si la couche donneuse est fortement dopée.

Un autre point fort de ce composant : la vitesse de saturation des porteurs libres dans GaN est beaucoup plus importante que dans GaAs, ce qui est parfaitement adapté pour des applications de puissance en hyperfréquence. Les transistors HEMTs AlGaN/GaN permettent de fournir une puissance importante jusqu'à bande Ka (Kurz-above: 40GHz) et au-delà.

Le point faible de ce type de composant par rapport aux autres filières est son prix. Les hétéro structures à base de GaN sont fabriquées sur des substrats en carbure de Silicium SiC (2000 \$ la palette 2 pouces) ou en saphir Al_2O_3 (70 \$ la palette 2 pouces) qui sont très coûteux. Ces dernières années, on a réalisé des couches d'AlGaN/GaN sur des substrats silicium de type Si (111) ou Si (001) qui sont moins chers. La société Nitronex vient d'annoncer un transistor HEMT GaN sur silicium destiné aux applications Wi Max dans la bande de fréquence 2.3 Ghz. Ce transistor franchirait la barre psychologique du dollar par watt [52].

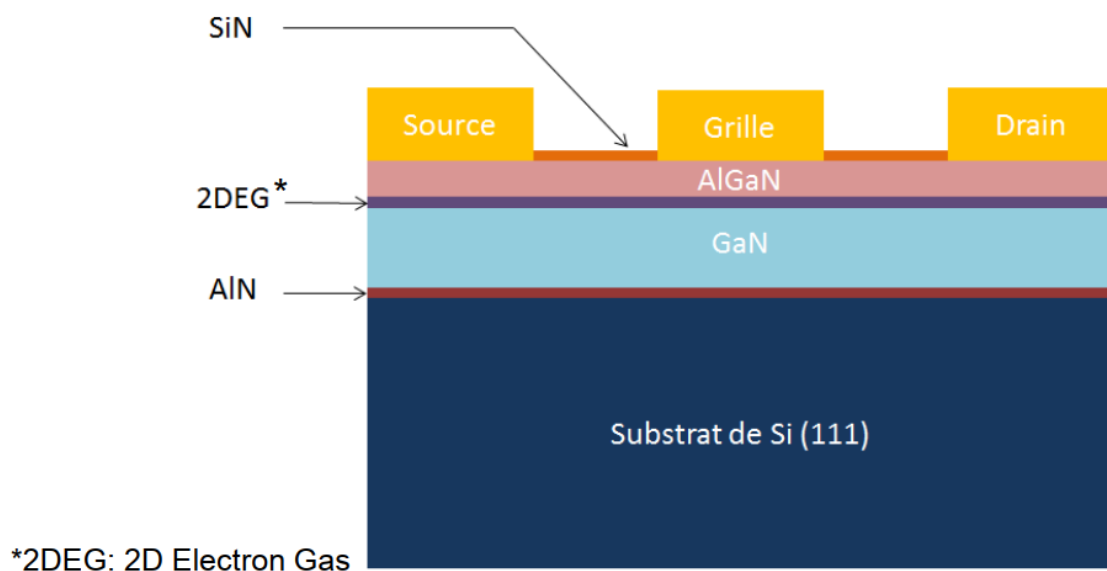


Figure II.11 : Exemple d'épitaxie d'un transistor HEMT AlGaN/GaN.

Parmi les avantages et ces inconvénients du transistor HEMT on peut citer [53] :

❖ Avantages

- Fonctionnement à des fréquences très hautes grâce à la haute mobilité des électrons.
- Courants de sortie importants ainsi que des transconductances et des résistances de sorties élevées.
- La barrière de Schottky est plus grande que dans le cas du MESFET car le dépôt du métal Schottky est réalisé sur l'AlGaAs à la place de l'GaAs.
- Des performances excellentes en bruit.
- Excellente conductivité thermique.

- Des performances en puissance adaptées surtout à des applications faibles tension d'alimentation mais forts courants telles que les communications mobiles.

❖ **Inconvénients**

- Technologie très couteuse puisque les couches à réaliser sont de très faibles épaisseurs et les performances du transistor exigent une qualité critique de l'hétéro-interface où se localise le gaz bidimensionnel.
- La concentration des porteurs dans le canal dépend fortement de l'épaisseur et du dopage de la zone de grand gap, ce qui rend difficile la maîtrise de la tension de commande.

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

Il existe des nombreux matériaux capables d'être utilisés pour la thermoélectricité. D'un côté, nous pouvons distinguer les matériaux dits conventionnels, ce qui sont étudiés depuis les débuts de la thermoélectricité. De l'autre, nous avons les nouveaux matériaux apparus au fil des années suite à la découverte de nouvelles approches pour améliorer les performances et récemment suite à des restrictions d'utilisation de certains éléments comme le plomb.

Les matériaux les plus aptes pour la thermoélectricité sont des semi-conducteurs ; ils sont dans un régime intermédiaire. A faible concentration de porteurs de charge, nous sommes dans le régime des isolants, à haute concentration, nous sommes dans le régime métallique et dans le régime intermédiaire nous avons les semi-conducteurs.

La plupart des semi-conducteurs implique plutôt des éléments de numéro atomique élevé. Pour un semi-conducteur, il est important de choisir un élément de numéro atomique supérieur et donc de masse atomique supérieure afin d'obtenir une conductivité thermique aussi faible que possible. Cela conduit sans doute à choisir un élément lourd critère de sélection. Ce qui permettra d'optimiser le facteur de mérite thermoélectrique ZT . Ce raisonnement a contribué fortement et fructueusement dans les années trente, quarante et cinquante par l'obtention de facteur de figure de mérite le plus élevé possible.

Il est nécessaire de mentionner que la bande d'énergie est le facteur le plus important dans la conception de nouveaux matériaux semi-conducteurs utilisés pour la conversion de l'énergie thermoélectrique. La largeur de la bande interdite d'énergie est cruciale pour les matériaux thermoélectriques. Un matériau avec une bande d'énergie étroite est indésirable; car ceci implique que le matériel deviendra dégénérer ou intrinsèque à une température relativement basse. Une large bande d'énergie au environ de 0,6 eV est suffisante pour la conversion d'énergie thermoélectrique propriété caractéristique d'un bon matériau thermoélectrique [46].

❖ **Choix des matériaux**

La performance d'un matériau thermoélectrique s'exprime au travers du facteur de mérite $ZT = (S^2 / \rho k) T$. 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 à travers la formule $j_v = -k \frac{dT}{dx}$. 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 [47].

- 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.12. Il apparaît alors clairement l'intérêt des semi-conducteurs et des semi-métaux comme matériaux thermoélectrique de grande potentialité.

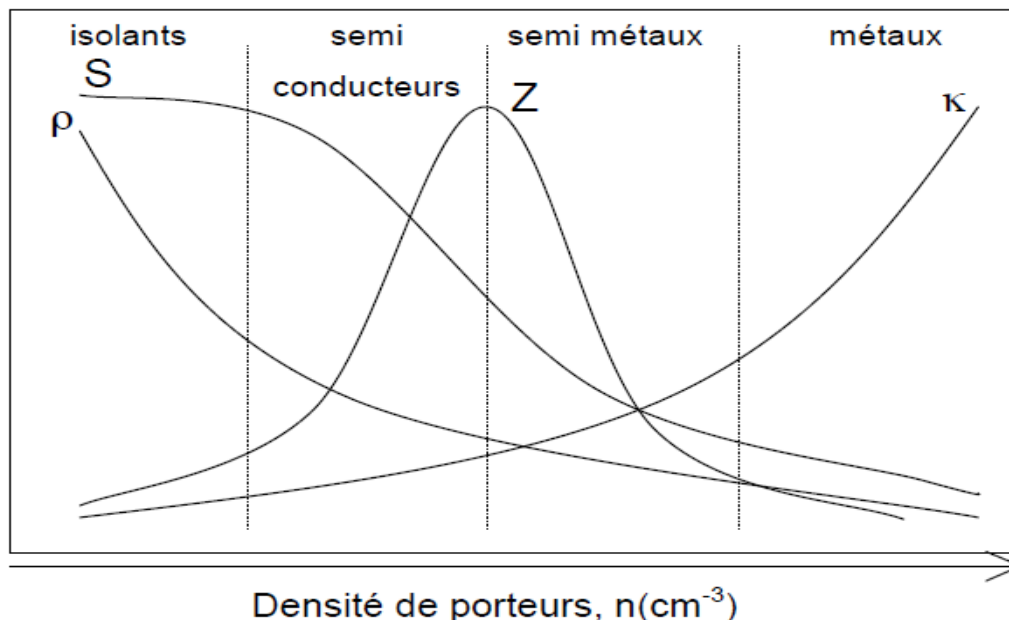


Figure II.12: Représentation schématique du coefficient de Seebeck de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique et de facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante

II.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les caractéristiques et les paramètres des semi-conducteurs GaN, AlN et de leurs alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 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. Ces matériaux ont donné naissance aux diodes (LED, Laser), aux transistors HEMT et aux cellules solaires qui sont formés à partir des techniques de croissance simples et métrisables avec un faible coût.

Références bibliographiques

- [1] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Dunod **5**, Paris, 2001.
- [2] F. Lévy, *Physique et technologie des semiconducteurs*, PPUR presses polytechniques **18**, 1995.
- [3] A.L. Henneghien, *Étude et optimisation de l'émission et de l'extraction de lumière des nanofils semiconducteurs grand gap: application à des dispositifs électroluminescents*, Université de Grenoble, 2010.
- [4] M.D. Gordin, *A well-ordered thing: Dmitrii Mendeleev and the shadow of the periodic table*, Princeton University Press, 2018.
- [5] G. KARIMA, *L'effet de la température sur les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs III-V*, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2016.
- [6] N. Grandjean and J. Massies, *Les nitrures d'éléments III: des semi-conducteurs III-V singuliers?*, Image de la physique-CNRS, 28 (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 P. Huong, *Spectres infrarouge et Raman des perovskites*, Annales de Chimie **9**, 19 (1974).
- [9] O. Krebs and P. Voisin, *Krebs and voisin reply*, Physical Review Letters **82**, 1340 (1999).
- [10] J. Pankove, E. Miller, and J. Berkeyheiser, *GaN electroluminescent diodes*, International Electron Devices Meeting, IEEE, 78 (1971).
- [11] L. Bergman *et al.*, *Raman analysis of phonon lifetimes in AlN and GaN of wurtzite structure*, Physical Review B **59**, 12977 (1999).
- [12] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Special points in the Brillouin zone*, Physical Review B **8**, 5747 (1973).
- [13] G. Friedel, *Etudes sur la loi de Bravais*, Bulletin de Minéralogie **30**, 326 (1907).
- [14] J. André, L. Gouverneur, and G. Leroy, *L'Étude Théorique Des Propriétés Conductrices Des Semi-Conducteurs Organiques*, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges **76**, 661 (1967).
- [15] C. Jung and M. Stoll, *Propriétés optiques et structure électronique de MnAu₂*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **41**, 161 (1980).

-
- [16] 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).
- [17] 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**, 115212 (2003).
- [18] J. P. Pocholle, *l'émission stimulée d'Einstein aux lasers aujourd'hui*, Einstein aujourd'hui, 129 (2005).
- [19] A. Küng, *L'émission laser par diffusion Brillouin stimulée dans les fibres optiques*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne EPFL, 1997.
- [20] H. Morkoç, *Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth* **1**, John Wiley & Sons, 2009.
- [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 **89**, 5815 (2001).
- [22] F. O. Olivier, *Etude des caractéristiques électro-optiques de micro-LED GaN pour application aux micro-écrans haute-luminance*, Université Grenoble Alpes, 2018.
- [23] 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*. Université Paris-Sud, 2006.
- [24] S. Berthier, *Photonique des morphos*, Springer, 2010.
- [25] A. G. Bell, *Telephone-circuit*, U.S Letters Patent, 1881.
- [26] I. Y. TALEB, *Développement Des Propriétés Optiques Et Electroniques Des Nitrures III-V, Amélioration Des Performances Des composants Optoélectroniques*, Université Abou Bekr Belkaid, Telemcen, 2019.
- [27] H.W.Huang, C. Kao, J. Chu, H.C Kuo, S. Wang, and C.C. YU, *Improuvement of InGaN-GaN light-emitting diode performance with a nano-roughened p-GaN surface*, Photonics Technology Letters **17**, 983 (2005).
- [28] J. W. Raring, D. F. Feezell, N. J. Pfister, and R. Sharma, *Optical device structure using GaN substrates for laser applications*, U.S. Patent, Washington, 2016.
- [29] P. Chavarkar, I. P. Smorchkova, S. Keller, U. Mishra, W. Walukiewicz, and Y. Wu, *Group-III nitride based high electron mobility transistor (HEMT) with barrier/spacer layer*, U.S. Patents, 2005.
- [30] P. Zanella, G. Rossetto, N. Brianese, F. Ossola, M. Porchia, and J. Williams, *Organometallic precursors in the growth of epitaxial thin films of III-V*
-

- semiconductors by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)*, Chemistry of Materials **3**, 225 (1991).
- [31] D. Walker, X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, S. Javadpour, J. Xu, and M. Razeghi, *AlGaN ultraviolet photoconductors grown on sapphire*, Applied Physics Letters **68**, 2100 (1996).
- [32] M. S. Shur and M. A. Khan, *GaN/AlGaN heterostructure devices: Photodetectors and field-effect transistors*, MRS Bulletin **22**, 44 (1997).
- [33] J. Pau, E. Monroy, E. Munoz, F. Naranjo, F. Calle, M. Sánchez-García, and E. Calleja, *AlGaN photodetectors grown on Si (1 1 1) by molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth **230**, 544 (2001).
- [34] M.A. Khan, J. Kuznia, D.Olson, J.Van Hove, M. Blasingame, and L.F Reitz, *High-resposivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayers*, Applied Physics Letters **60**, 2917 (1992).
- [35] H. Wang, C. Chen, Z. Gong, J. Zhang, M. Gaevski, M. Su, J. Yang, and M. A. Khan, *Anisotropic structural characteristics of (1120) GaN templates and coalesced epitaxial lateral overgrown films deposited on (1012) sapphire*, Applied Physics Letters **84**, 499 (2004).
- [36] D. Cherns, *The structure and optoelectronic properties of dislocations in GaN*, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, 10205 (2000).
- [37] F. Omnès, E. Monroy, E. Muñoz, and J.L. Reverchon, *Wide bandgap UV photodetectors: A short review of devices and applications*, Gallium Nitride Materials and Devices II **6473**, 64730E (2007).
- [38] K. Kim, Y. M. Sung, I.H. Lee, C. Lee, M. Kim, Y. Park, and T. G. Kim, *Visible-blind ultraviolet imagers consisting of 8×8 AlGaIn p-i-n photodiode arrays*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **24**, 641 (2006).
- [39] E. Monroy, M. Hamilton, D. Walker, P. Kung, F. Sánchez, and M. Razeghi, *High-quality visible-blind AlGaIn pin photodiodes*, Applied Physics Letters **74**, 1171 (1999).
- [40] M. A. Khan, X. Hu, G. Sumin, A. Lunev, J. Yang, R. Gaska, and M. Shur, *AlGaIn/GaN metal oxide semiconductor heterostructure field effect transistor*, IEEE Electron Device Letters **21**, 63 (2000).
- [41] A. Divay, O. Latry, C. Duperrier, and F. Temcamani, *Caractérisation de la diode d'un transistor HEMT en GaN sous illumination UV*, TELECOM'2015, 9^{ème} JFMMA, Meknès- Maroc, 2015.

- [42] R. D. Dupuis, J.H. Ryou, S.C. Shen, P. D. Yoder, Y. Zhang, H. J. Kim, S. Choi, and Z. Lochner, *Growth and fabrication of high-performance GaN-based ultraviolet avalanche photodiodes*, Journal of Crystal Growth **310**, 5217 (2008).
- [43] A. Meftah, T. Tibermacine, and R. Boumaraf, *Simulation de la reponse spectrale des photodiodes*. Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [44] E. Refka and B. Souad, *Etude et Optimisation d'une Photodiode dans une Chaîne de Transmission par Fibre Optique*, Université de Khemis Miliana, 2017.
- [45] Y. Robin, S. Bae, T. Shubina, M. Pristovsek, E. Evropeitsev, D. Kirilenko, V. Y. Davydov, A. Smirnov, A. Toropov, and V. Jmerik, *Insight into the performance of multi-color InGaN/GaN nanorod light emitting diodes*, Scientific Reports **8**, 1 (2018).
- [46] T.T.X. Vo, *Nanomatériaux pour applications thermoélectriques*, Université Paris Sud-Paris XI, 2015.
- [47] J.Callaway, and H.C. von Baeyer, *Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity*, Physical Review **120**, 1149 (1960).
- [48] A. Labouret, P. Cumunel, J.P. Braun, and B. Faraggi, *Cellules solaires-5e éd.: Les bases de l'énergie photovoltaïque*, Dunod, 2010.
- [49] S. Dubois, *Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin*, Aix-Marseille 3, 2007.
- [50] K. Ouali and R. Alkama, *Influence des facteurs météorologiques sur le rayonnement*, Université Abderahmane Mira de Béjaia, 2011.
- [51] M. Hadjab, *Développement des performances d'un système photovoltaïque*, Université El Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, 2011.
- [52] A. Mohammed, *Etude du comportement du transistor HEMT en HF*, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2017.
- [53] R. Touhami, M. C. Yagoub, and H. Baudrand, *Nouvelle approche de modélisation des transistors micro-ondes MESFET et HEMT*, Canadian Journal of Physics **79**, 1075 (2001).

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$). 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 GaN 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 de la densité locale (LDA) [8] et les versions GGA-PBE et GGA-PBEsol de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [10, 9] 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 [11,12]. 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 [13].

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). La valeur de R_{MT} a été fixée à 2.5 u.a. pour Ga, Al et N. 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* $l_{\text{max}} = 10$, 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 $K_{\text{max}} = 8/R_{\text{MT}}$ [14]. 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 [15]. Ces calculs sont effectués en utilisant le package IRelast [15, 16].

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 ($\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$) [17]. 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) [18-20].

Afin d'obtenir des résultats précis pour les propriétés thermoélectriques, le code BoltzTrap [21] a été utilisé avec une grille de points k (43*43*43).

Phase	Réseau	Grille de points k	Nombre de points k générés
Zincblende (ZB)	Cubique à faces centrées (CFC)	10*10*10	73
Wurtzite (W)	Hexagonal	12*12*6	114

Tableau III.1: Paramètres de calcul.

Matériau	Eléments	R_{MT} (u.a.)
GaN (ZB)	Ga	1.87
	N	1.61
AlN (ZB)	Al	1.73
	N	1.65

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

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

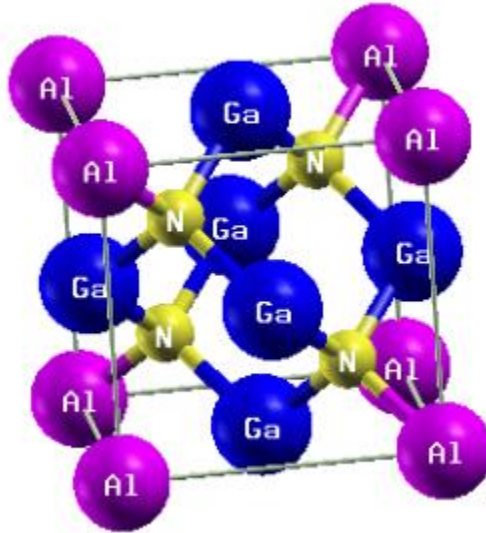


Figure III.1: Structure cristalline du composé $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$.

III.3 Propriétés structurales

Les composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ cristallisent dans les structures zinc blende et wurtzite. Nous nous sommes intéressés au calcul des propriétés des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 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 Murnaghan [22].

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 $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} \simeq 8$. Pour optimiser nos calculs, nous avons donc choisi $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$. De même, pour augmenter la précision des calculs, nous avons optimisé le nombre de points k (Fig. III.2). La comparaison des résultats de nos calculs avec les données expérimentales permet de vérifier la précision de nos calculs.

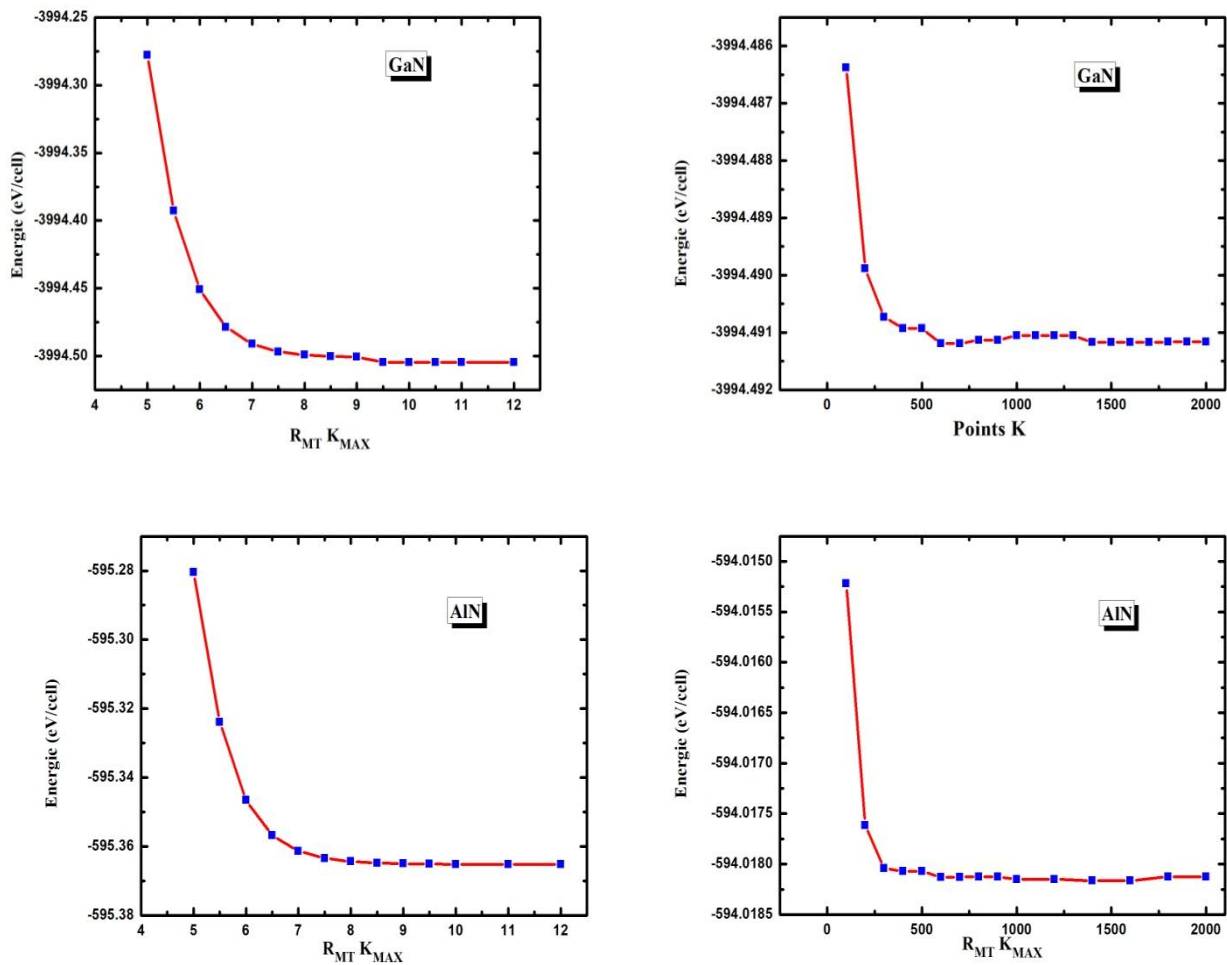


Figure III.2 : Variations de l'énergie en fonction de $R_{MT} K_{max}$ et du nombre de points k générés pour GaN et AlN.

III.3.1. Composé binaire GaN

Nous montrons dans la figure III.3 les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour le binaire GaN, dans la structure zincblende, en utilisant les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBESol. Dans le tableau III.3, nous avons reporté les résultats de nos calculs du paramètre de maille (a), du module de compression (B), de sa dérivée (B'), du volume (V) et de l'énergie totale minimale (E_{tot}) ainsi que les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature [23-29]. Nous remarquons que nos résultats pour le paramètre de maille a sont en bon accord avec la valeur empirique [23] et la valeur théorique de la référence [24] avec un écart de - 0.49 % pour l'approximation GGA-PBESol et un écart de 0.6 % pour l'approximation GGA. En plus, notre résultat obtenu pour l'approximation LDA est en très bon accord avec le résultat de la référence [25].

Nous remarquons que l'approximation LDA, à l'inverse de la GGA-PBESol, sous-estime les paramètres les paramètres de maille, on peut conclure que dans notre cas l'approximation GGA-PBESol est plus efficace que l'approximation LDA.

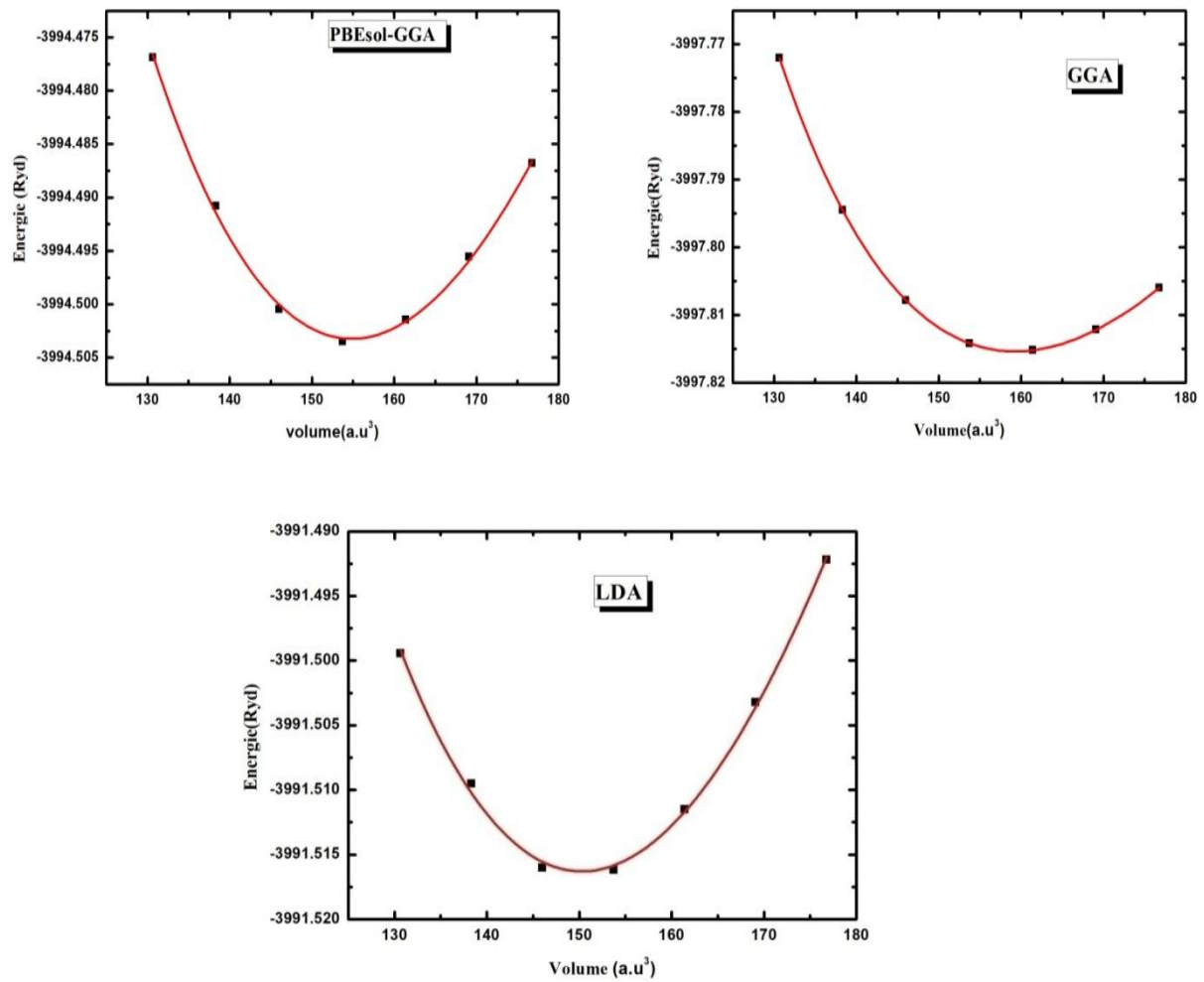


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour GaN.

Paramètres	a (Å)	B(GPa)	B'	E_{tot} (Ryd)	V ($a.u^3$)
LDA	4.463	204.439	4.489	-3991.516	150.000
GGA	4.553	173.212	4.460	-3997.815	159.267
PBEsol-GGA	4.504	189.964	4.495	-3994.504	154.147
Expériences	4.5 [23]	185 [23]			
Autres calculs	4.526 [24] ^{GGA}	-	-	-	-
	4.4751[26] ^{LDA}				
	4.479 [27] ^{GGA}				
	4.462 [25] ^{LDA}				
	4.48[28] ^{mBJLDA}				
	4.552 [29] ^{LDF}				

Tableau III.3 : Propriétés structurales du composé GaN à l'équilibre (a : constante du réseau en Å ; V : le volume en ($a.u^3$) ; B : module de compression en GPa ; B' : dérivée du module de compression par rapport à la pression ; E_{tot} : énergie totale minimale).

III.3.2 Composé binaire AlN

La figure III.4 représente la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour le composé AlN pour les différentes approximations (LDA, GGA, GGA-PBEsol). Dans le tableau III.4 sont reportés les résultats de nos calculs des paramètres structuraux. Ceux-ci nous seront utiles pour effectuer les calculs de la structure de bandes et de la densité d'états. Notre résultat obtenu par l'approximation GGA-PBEsol est en bon accord avec la valeur expérimentale de Vurgaftman *et al.* [23] et avec les résultats théoriques donnés dans les références [24, 30, 31]. Pour l'approximation GGA, les valeurs les plus proches de nos résultats sont celles des références [29, 32].

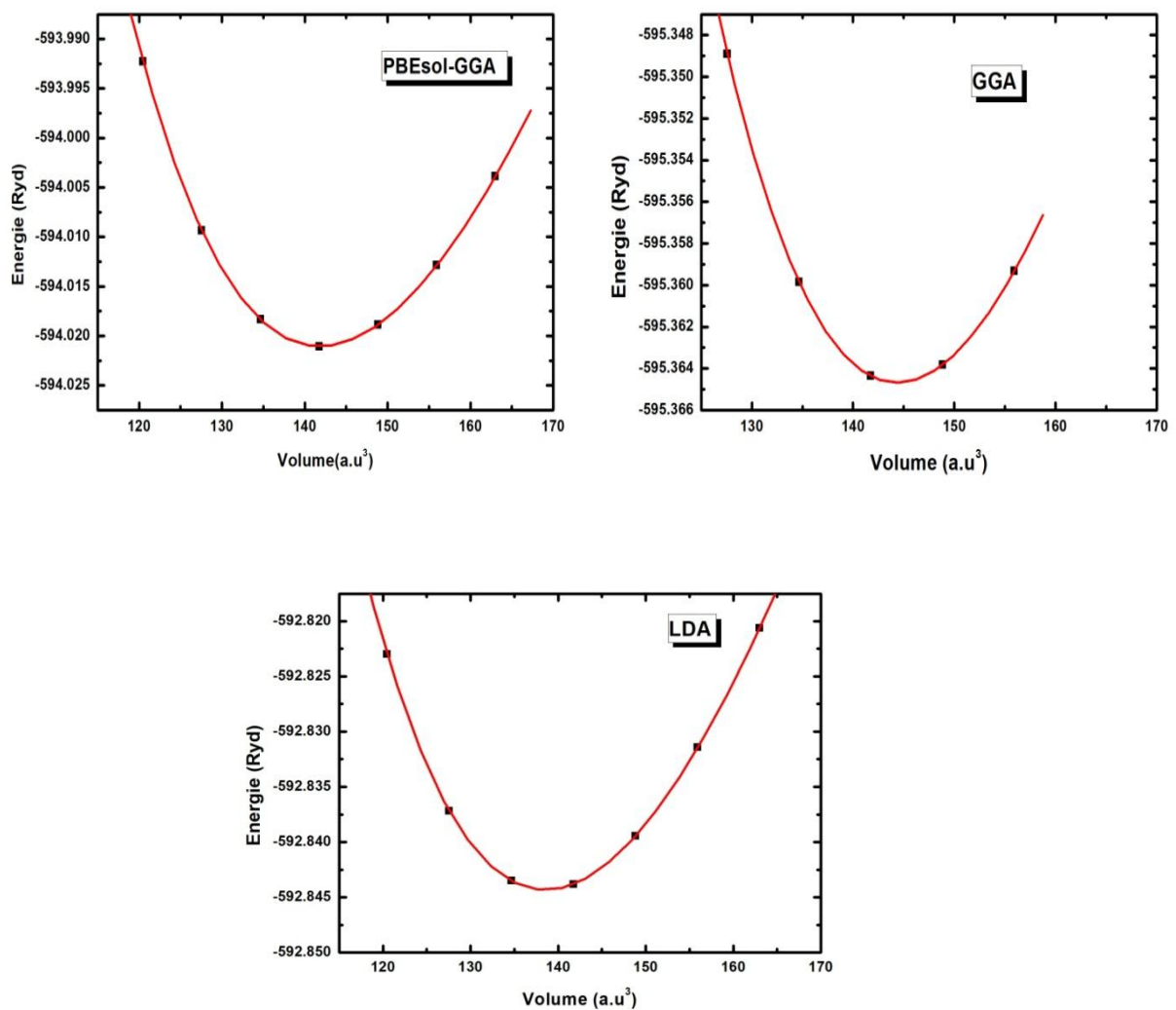


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour AlN.

Paramètre	$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_{\text{tot}}(\text{Ryd})$	$V(\text{a.u}^3)$
LDA	4.4371	211.635	3.975	- 592.844	138.551
GGA	4.4073	193.390	3.951	- 595.365	144.394
GGA-PBEsol	4.3809	201.386	3.955	- 594.021	141.849
Expérience	4.38[23]	190.000[23]	-	-	-
Autres calculs	4.394 [24] ^{GGA}				
	4.35217 [26] ^{LDA}				
	4.353 [27] ^{GGA}				
	4.349 [25] ^{LDA}				
	4.379 [30] ^{MD}				
	4.379 [31] ^{GGA-PBEsol}				
	4.59 [33] ^{mBJ-LDA}				
	4.40 [29] ^{LDF}				
	4.372 [34] ^{LDA}				
	4.374 [35] ^{GGA}				
	4.394 [36] ^{GGA}				
	4.407 [32] ^{WC-GGA}				

Tableau III.4 : Propriétés structurales du composé AlN à l'équilibre (a : constante du réseau en $\text{\AA}$; V : le volume en $(\text{a.u})^3$; B : module de compression en GPa ; B' : dérivée du module de compression par rapport à la pression ; E_{tot} : énergie totale minimale).

III.3.3 Composés ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Les paramètres structuraux tels que la constante de réseau d'équilibre (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'), l'énergie totale (E_{tot}) et le volume unitaire (V) de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour les valeurs de la concentration ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ et 0.875) ont été obtenu avec l'approximation GGA-PBEsol, en ajustant les énergies totales en fonction des volumes d'équilibre avec l'équation d'état de Murnaghan [22].

La variation de l'énergie en fonction du volume pour les différentes concentrations de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est représentée sur les figures III.5 et III.6.

Les paramètres structuraux obtenus par GGA-PBEsol et d'autres données théoriques pour l'alliage ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à différentes concentration ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ et 0.875) sont énumérés dans le tableau III.5. Il est à noter que les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature ne concernent que les composés binaires GaN et AlN. Les paramètres de maille calculés sont respectivement de 4.492 $\text{\AA}$, 4.475 $\text{\AA}$, 4.474 $\text{\AA}$, 4.460 $\text{\AA}$, 4.446 $\text{\AA}$, 4.413 $\text{\AA}$ et 4.411 $\text{\AA}$. Nous constatons que les valeurs des paramètres de réseau pour les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ diminuent lorsque la teneur en Al est augmenté, ceci est dû au fait que la taille de l'atome d'aluminium Al est plus petite que l'atome de galium Ga.

D'après le tableau III.5, nous remarquons que nos résultats pour les concentrations

$x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature. Malheureusement, dans notre recherche bibliographique, nous n'avons pas trouvé de données expérimentales à confronter pour les concentrations $x = 0.125, 0.375, 0.625$ et 0.875 .

Nos résultats restent prédictifs vu l'absence des travaux expérimentaux et théoriques sur ces alliages.

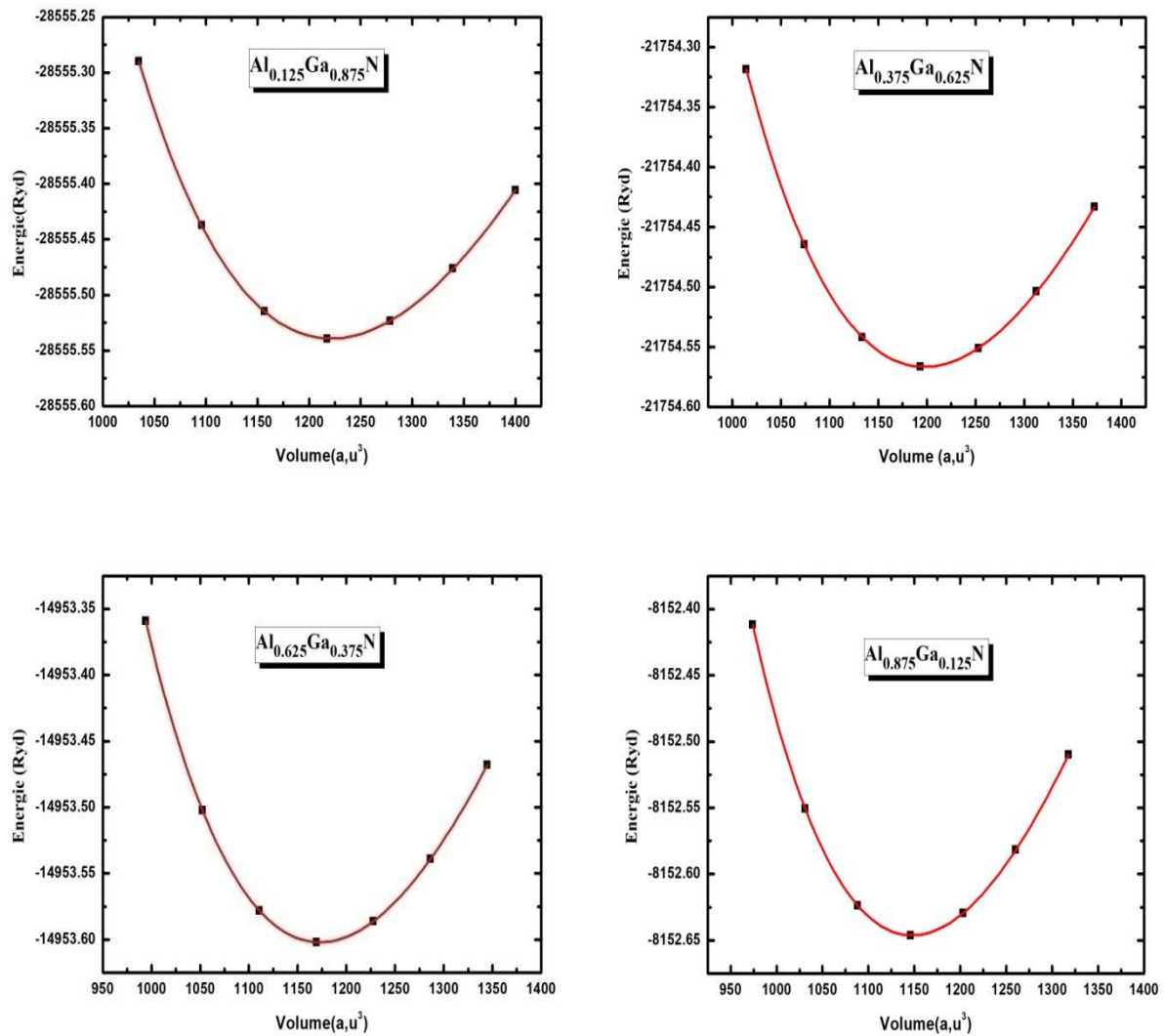


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $Al_xGa_{1-x}N$ ($x = 0.125, 0.375, 0.625$ et 0.875).

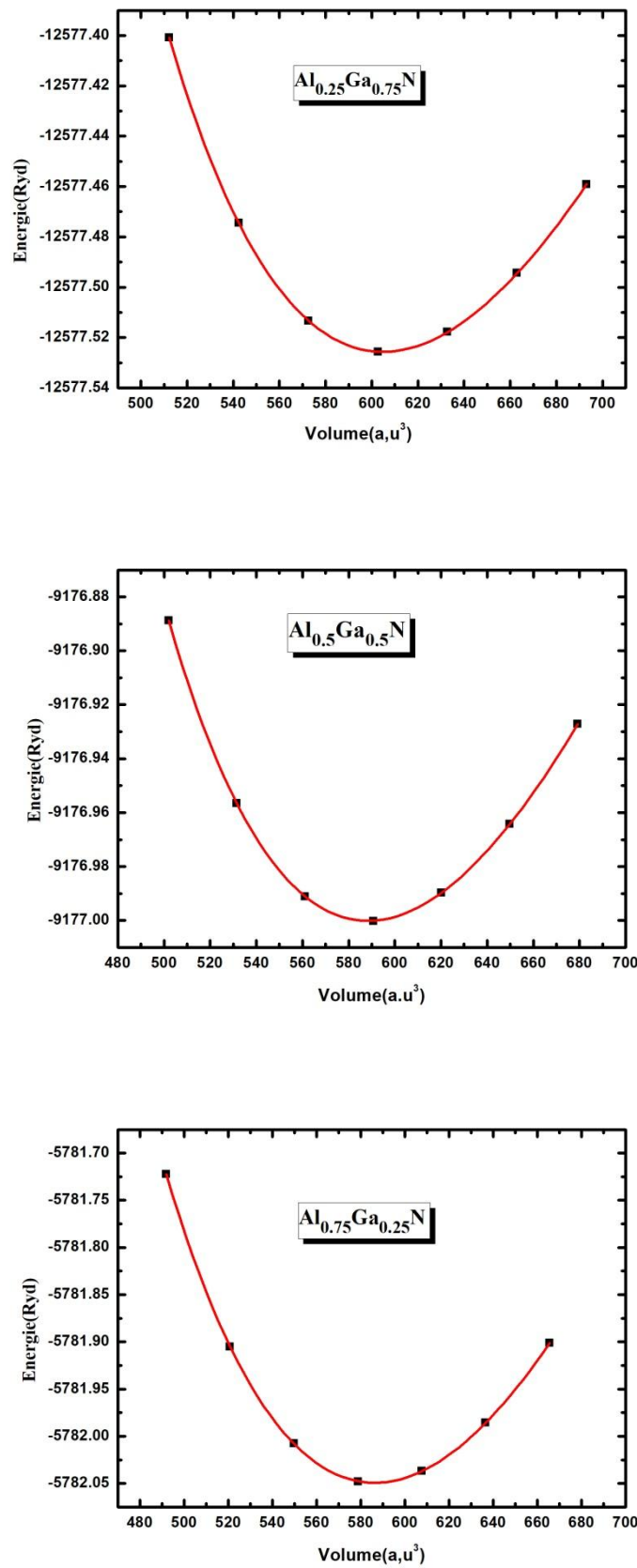


Figure III.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

Matériaux	Paramètres	Présent calculs	Autres calculs pour le paramètre a (Å)
<i>GaN</i>	a (Å)	4.504	4.526 [24] ^{GGA} , 4.475[26] ^{LDA} , 4.479[27] ^{GGA} 4.462 [25] ^{LDA} , 4.48[28] ^{mBJ-LDA} , 4.552 [29] ^{LDF}
	B (GPa)	189.964	
	B'	4.495	
	E_{tot} (Ryd)	-3994.504	
	V (a.u. ³)	154.147	
<i>Al_{0.125}Ga_{0.875}N</i>	a (Å)	4.492	
	B (GPa)	191.669	
	B'	4.418	
	E_{tot} (Ryd)	-2855.539	
	V (a.u. ³)	1221.230	
<i>Al_{0.25}Ga_{0.75}N</i>	a (Å)	4.475	4.496 [24], 4.446[26]
	B (GPa)	193.443	
	B'	4.336	
	E_{tot} (Ryd)	-12577.526	
	V (a.u. ³)	604.759	
<i>Al_{0.375}Ga_{0.625}N</i>	a (Å)	4.474	
	B (GPa)	195.028	
	B'	4.245	
	E_{tot} (Ryd)	-21754.567	
	V (a.u. ³)	1197.401	
<i>Al_{0.5}Ga_{0.5}N</i>	a (Å)	4.460	4.465 [24], 4.42[26]
	B (GPa)	94.3853	
	B'	-51.118	
	E_{tot} (Ryd)	-9177.025	
	V (a.u. ³)	1208.749	
<i>Al_{0.625}Ga_{0.375}N</i>	a (Å)	4.446	
	B (GPa)	197.670	
	B'	4.152	
	E_{tot} (Ryd)	-14953.602	
	V (a.u. ³)	1172.697	
<i>Al_{0.75}Ga_{0.25}N</i>	a (Å)	4.4133	4.429 [24], 4.387 [26]
	B (GPa)	198.914	
	B'	4.098	
	E_{tot} (Ryd)	-5776.561	
	V (a.u. ³)	580.085	
<i>Al_{0.875}Ga_{0.125}N</i>	a (Å)	4.411	
	B (GPa)	200.067	
	B'	4.020	
	E_{tot} (Ryd)	-8152.646	
	V (a.u. ³)	1147.383	
<i>AlN</i>	a (Å)	4.382	4.394 [24] ^{GGA} , 4.352 [26] ^{LDA} , 4.353 [27] ^{GGA}
	B (GPa)	201.386	4.349 [25] ^{LDA} , 4.379 [30] ^{MD} , 4.379 [31] ^{GGA-PBEsol}
	B'	3.955	4.59 [33] ^{mBJ-LDA} , 4.40 [29] ^{LDF} , 4.372 [34] ^{LDA}
	E_{tot} (Ryd)	- 594.021	4.374 [35] ^{GGA} , 4.394 [36] ^{GGA} , 4.407 [32] ^{WC-GGA}
	V (a.u. ³)	141.845	

Tableau III.5 : Propriétés structurales de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à l'équilibre (a : constante du réseau en Å ; V : le volume en (a.u.³) ; B : module de compression en GPa ; B' : dérivée du module de compression par rapport à la pression ; E_{tot} : énergie totale minimale).

Dans l'étude des propriétés structurales d'un alliage ternaire supposé uniforme, l'effet des fluctuations dues à la composition x est inévitable. Le ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ est composé des molécules AlN avec une fraction molaire x et des molécules GaN avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AlN et GaN. La valeur moyenne de la propriété physique étant :

$$\bar{F}(x) = xF_{AlN} + (1-x)F_{GaN} \quad (III.1)$$

La constante du réseau $a(x)$ de l'alliage ternaire sera donnée par la loi de Vegard [37] :

$$a(x) = xa_{AlN} + (1-x)a_{GaN} \quad (III.2)$$

où : a_{AlN} est la constante du réseau du composé AlN et a_{GaN} est la constante du réseau du composé GaN. Cependant, F s'exprime par une relation semi empirique quadratique, soit :

$$\bar{F}(x, k) = \bar{F}(x) + bx(1-x) \quad (III.3)$$

b étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est due à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire. D'après la loi de Vegard, il est supposé que les atomes sont situés aux sites idéals du réseau et la constante du réseau varie linéairement en fonction de la composition.

La figure III.7.a présente la variation du paramètre du réseau calculée en fonction de la composition x . Le paramètre du réseau diminue avec une concentration croissante d'Al, cette diminution remarquable est attribuée au fait que le rayon ionique de l'atome Ga est plus grand que celui de l'atome d'Al. Les calculs actuels montrent un paramètre de courbure égal à $-0.07472 \text{ \AA}$ avec un écart observé par rapport à la loi de Vegard [37]. Les résultats obtenus sont ajustés avec un polynôme donné par l'équation (Eq.III.4):

$$a^{GGA-PBEsol}(x) = 4.5014 - 0.04273x - 0.07472x^2 \quad (III.4)$$

La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ est présentée sur la figure III.7.b et comparée avec celle obtenue avec la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD). Une large déviation entre ces deux courbes avec un facteur de désordre négatif égal à -6.90476 GPa . On explique cela par la grande différence entre les valeurs du module de compressibilité des deux composés binaires AlN et GaN (201.1611 GPa pour AlN et 180.2731 GPa pour GaN). La décroissance du module de compressibilité en allant de GaN vers AlN signifie que le composé AlN est plus compressible que le composé GaN. Les résultats sont calculés en utilisant la fonction polynomiale (Eq.III.5):

$$B^{GGA-PBEsol}(x) = 188.77123 + 19.06705x - 6.90476x^2 \quad (\text{III.5})$$

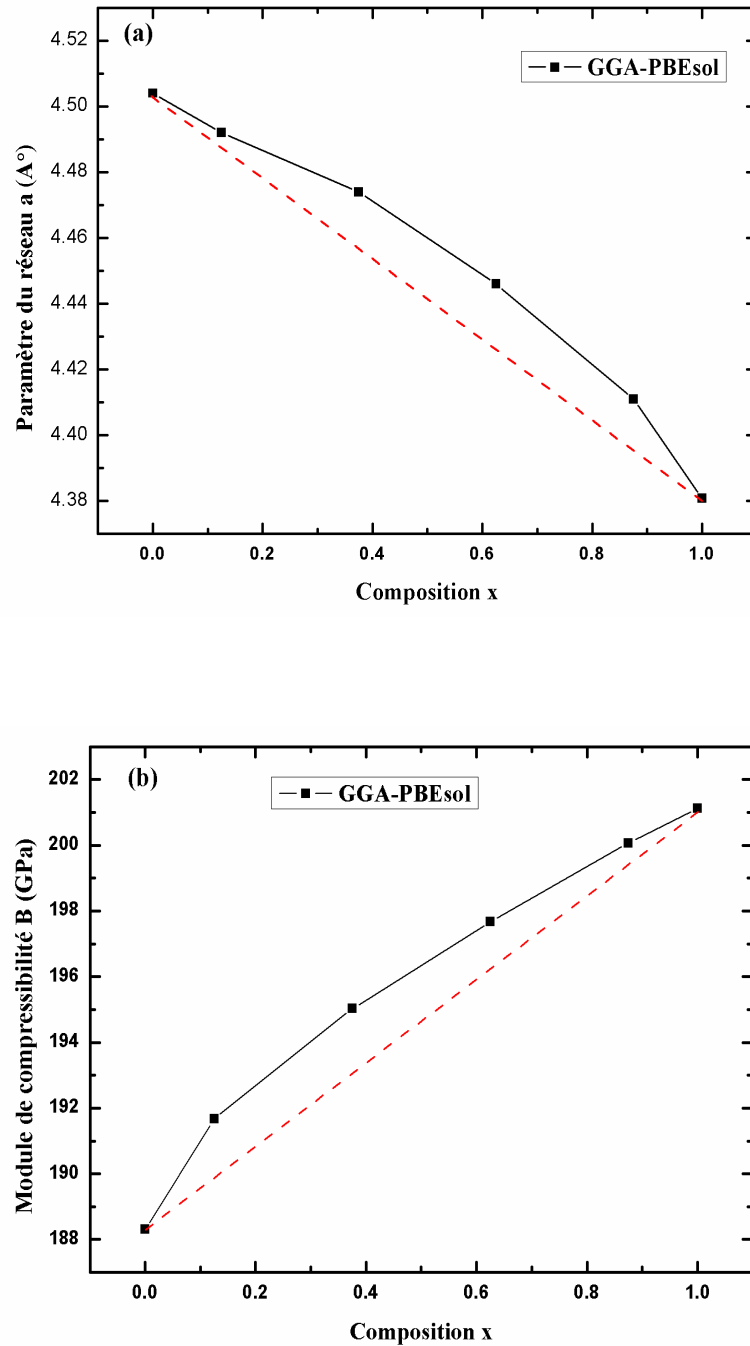


Figure III.7 : Variation (a) du paramètre du réseau a , (b) du module de compressibilité B en fonction de la concentration x pour l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

III.4 Propriétés élastiques

III.4.1 Constantes élastiques

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations [38]. Elles permettent donc 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.

A notre connaissance, les constantes élastiques des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 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 GaN, AlN et des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ par la méthode FP-LAPW. Les constantes élastiques [39] que nous avons calculées sont reportées dans le tableau III.6.

Notons que nos résultats pour les composés binaires AlN et GaN sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs [40,41]. Notons aussi que le module de compressibilité s'accorde bien avec celui obtenu à partir du fit de l'équation de Murnaghan [22] et pour les composés binaires et ternaires, les constantes élastiques vérifient les conditions de stabilité mécanique pour un cristal cubique : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{12} < B < C_{11}$.

Nos résultats pour les alliages ternaires peuvent être prédictifs pour les études ultérieures.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	$C_{11} - C_{12}$
GaN Présent calcul Autres calculs	270.734 274.2[25] 293.0[40]	149.851 166.1[25] 159[40]	193.734 199[25] 155[40]	190.145 202.133[25] 150.667[40]	120.884
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	273.157	148.971	201.489	190.367	124.186
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	279.403	154.948	200.831	196.433	124.455
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	277.465	148.253	204.876	191.324	129.213
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	264.415	142.679	137.717	183.258	121.736
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	275.524	155.721	210.742	195.655	119.804
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	284.475	157.862	215.151	200.066	126.613
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	290.314	154.312	219.914	199.646	136.001
AlN Présent calcul Autres calculs	288.510 313.24[41] 304[40] 310.4[30]	159.454 156.47[41] 160[40] 180[30]	223.226 202[41] 193[40] 96[30]	202.473 208.727[41] 208.000[40] 223.467[30]	129.055

Tableau III.6 : Les constantes élastiques de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Le facteur d'anisotropie A , le rapport de Poisson ν , le module de Young Y , le module de l'onde de cisaillement $C_s = (C_{11}-C_{12})/2$ et le rapport (B/G) pour les composés binaires AlN, GaN et leurs alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ sont reportés dans le tableau III.7.

Les valeurs élevées et faibles du critère de Pugh (B/G) [42] sont liées à la ductilité et à la fragilité, le comportement ductile est affiché dans les matériaux lorsque $B/G > 1.75$. Sinon, les matériaux se comportent de manière fragile. Dans notre cas, les valeurs de (B/G) sont inférieures à 1.75 ce qui signifie que nos matériaux sont fragiles (cassants).

	G	Y	ν	A	C_s	B/G
GaN	121.674	300.850	0.236	3.205	60.442	1.563
Al_{0.125}Ga_{0.875}N	125.945	309.567	0.229	3.245	62.093	1.512
Al_{0.25}Ga_{0.75}N	125.797	311.001	0.236	3.227	62.228	1.562
Al_{0.375}Ga_{0.625}N	127.162	312.766	0.229	3.171	64.606	1.505
Al_{0.5}Ga_{0.5}N	124.500	304.105	0.221	2.263	60.868	1.472
Al_{0.625}Ga_{0.375}N	130.277	319.481	0.226	3.518	59.902	1.502
Al_{0.75}Ga_{0.25}N	132.107	324.824	0.229	3.399	63.307	1.514
Al_{0.875}Ga_{0.125}N	134.274	329.399	0.226	3.234	68.000	1.487
AlN	136.135	333.630	0.225	3.459	64.528	1.487

Tableau III.7 : Paramètres élastiques de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ (module de cisaillement G (GPa), module de Young Y (GPa), rapport de Poisson ν , facteur d'anisotropie de Zener A , le module de l'onde de cisaillement C_s (GPa) et le rapport B/G).

Le module de cisaillement G reflète la résistance des matériaux au changement de forme [43]. Par conséquent, le module de cisaillement pour les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ augmente lors du passage de GaN à AlN. Le module de Young Y mesure la rigidité des matériaux et plus sa valeur est élevée, plus le matériau est rigide. Le module de Young Y calculé pour les composés $Al_xGa_{1-x}N$ augmente de 300.850 GPa à 333.630 GPa pour GaN et AlN respectivement. Le coefficient de Poisson ν calculé se situe entre 0.225 pour AlN et 0.236 pour GaN. En conséquence, dans nos composés, les forces interatomiques sont des forces centrales.

Le facteur d'anisotropie A calculé donne la dépendance des propriétés d'un matériau par rapport aux directions des mesures. La valeur de A doit être égale à 1 pour les cristaux isotropes et toute valeur de A plus petite ou plus grande que l'unité correspond au degré d'anisotropie élastique que possède le cristal. De plus, nos matériaux ont une valeur A qui s'écarte largement de l'unité qui indique que les composés $Al_xGa_{1-x}N$ sont des matériaux élastiquement anisotropes.

III.4.2 Calcul de la température de Debye

Nous avons calculé la température de Debye (θ_D) de AlN, GaN et de leurs ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ à partir de la vitesse de propagation acoustique v_m [44]. La vitesse de propagation du son, ainsi que la température de Debye et la densité pour l'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ sont reportées dans le tableau III.8. Nous remarquons que la température de Debye croît en allant de GaN vers AlN, de même pour les vitesses de propagation de l'onde acoustique

longitudinal, de l'onde acoustique transversale et la vitesse moyenne du son tandis que la densité calculée (ρ) décroît.

	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
GaN	6.089	7.609	4.470	4.956	655.166
Al_{0.125}Ga_{0.875}N	5.723	7.912	4.691	5.195	684.51
Al_{0.25}Ga_{0.75}N	5.415	8.201	4.820	5.343	710.924
Al_{0.375}Ga_{0.625}N	5.072	8.454	5.007	5.546	720.6
Al_{0.5}Ga_{0.5}N	4.663	8.673	5.188	5.741	764.091
Al_{0.625}Ga_{0.375}N	4.359	9.189	5.467	6.053	813.73
Al_{0.75}Ga_{0.25}N	3.993	9.707	5.752	6.371	859.534
Al_{0.875}Ga_{0.125}N	3.620	10.243	6.090	6.743	913.171
AlN	3.238	10.889	6.484	7.178	975.647

Tableau III.8 : La densité calculée (ρ en g/cm³), 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 10³ m/s) et la température de Debye (θ_D) en K pour les alliages Al_xGa_{1-x}N.

III.5 Propriétés électroniques

La structure de bande est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques des solides. Une des informations importantes fournies par la structure de bande est la largeur de la bande interdite (gap). En effet la connaissance de cette quantité permet de déterminer la nature du matériau par la suite le domaine de son application comme dispositif électronique ou bien optoélectronique.

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

III.5.1 Structure de bande

La structure de bande $E(k)$ est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k . Le calcul de la structure de bande des composés GaN et AlN et leurs alliages ternaires Al_xGa_{1-x}N (0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75 et 0.875) a été effectué par la

méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation GGA-PBE accompagnée de la TB-mBJ [11, 12] dans un but d'améliorer la valeur du gap et d'avoir des gaps plus proches de l'expérience.

Les figures III.8 et III.9 montrent la structure de bande des composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 et 1). Le haut de la bande de valence se situe au point de symétrie Γ pour tous les composés étudiés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, et le bas de la bande de conduction se situe au point de symétrie X pour le composé binaire AlN (Donnant à ceux binaire la nature du gap indirect suivant Γ -X) et au point de symétrie Γ pour le composé binaire GaN et les alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75 et 0.875) (Donnant à ces alliages ternaires la nature du Gap direct suivant Γ - Γ).

Les alliages ternaires formés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75 et 0.875) trouvent leurs places d'applications dans l'optoélectronique grâce à leurs natures directe du gap. Ce qui peut être expliqué par le fait que les électrons peuvent redescendre directement dans la bande de valence en émettant un photon (juste pour la conservation de l'énergie) sans avoir besoin de changer leurs quantités de mouvement.

Les résultats des gaps d'énergies sont rassemblés dans le tableau III.9 et comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement. Les résultats déterminés par l'approximation GGA-PBEsol sont sous-estimés par rapport à l'expérience, ce qui est prévisible et attendu, étant donné que les méthodes basées sur le formalisme DFT adoptent ce comportement.

La défaillance de la théorie fonctionnelle de la densité relative aux gaps est récemment résolue avec l'apparence de l'approximation TB-mBJ, qui nous permet de calculer les énergies de gap avec précision et plus proche de l'expérience. En l'utilisant, le gap énergétique des composés binaires, a été amélioré et les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs expérimentales et avec d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature. L'énergie de bande interdite E_g se révèle être inférieure aux données expérimentales [23] pour le GaN et en bon accord avec la valeur expérimentale pour le composé AlN. De plus, pour les calculs théoriques qui utilisent la même approche, nous remarquons que nos valeurs obtenues pour GaN et AlN sont cohérentes avec les résultats des références [28, 45] pour le GaN et de la référence [32] pour le AlN.

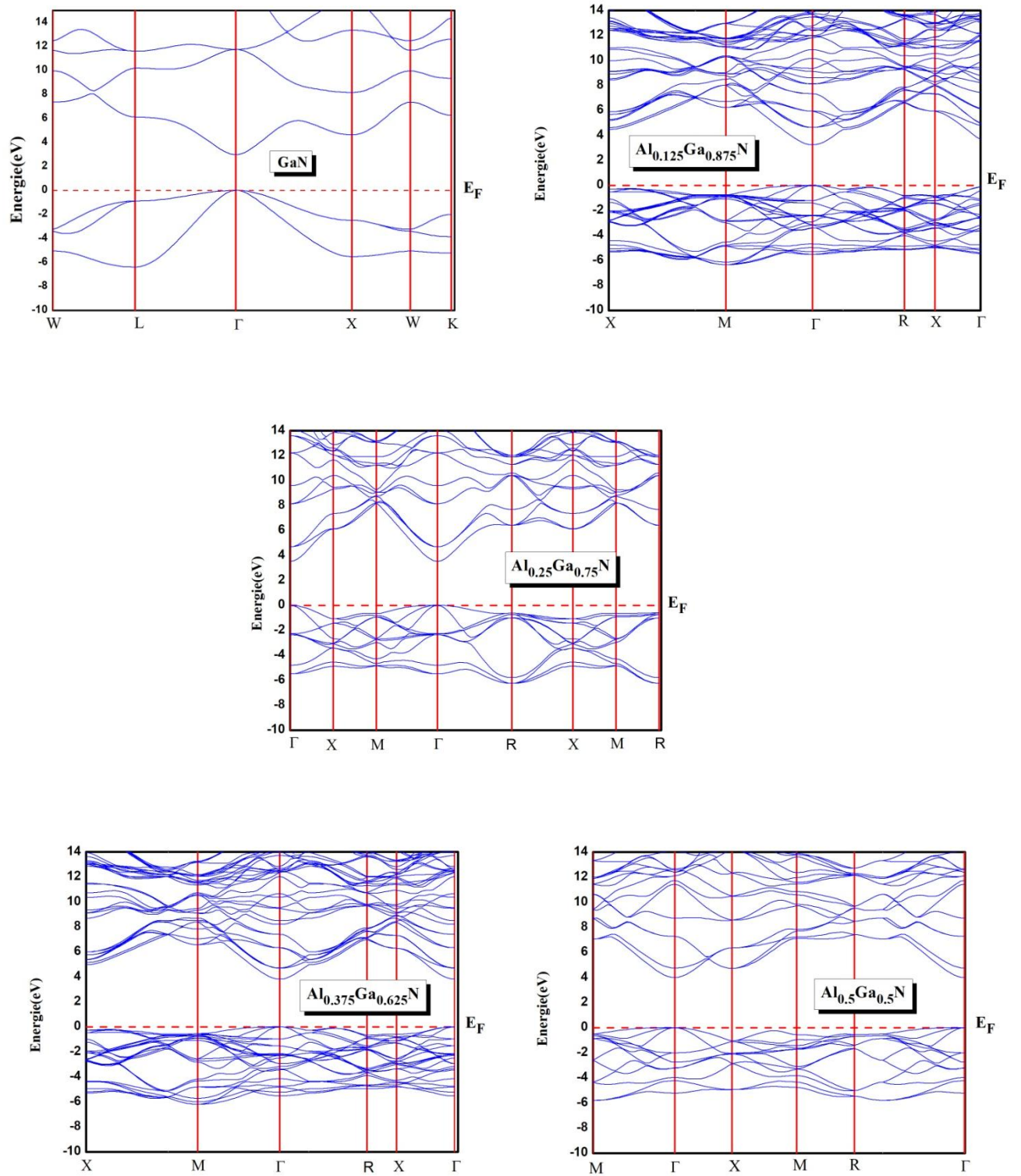


Figure III.8: Structure de bande des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.5) en utilisant l'approche TB-mBJ.

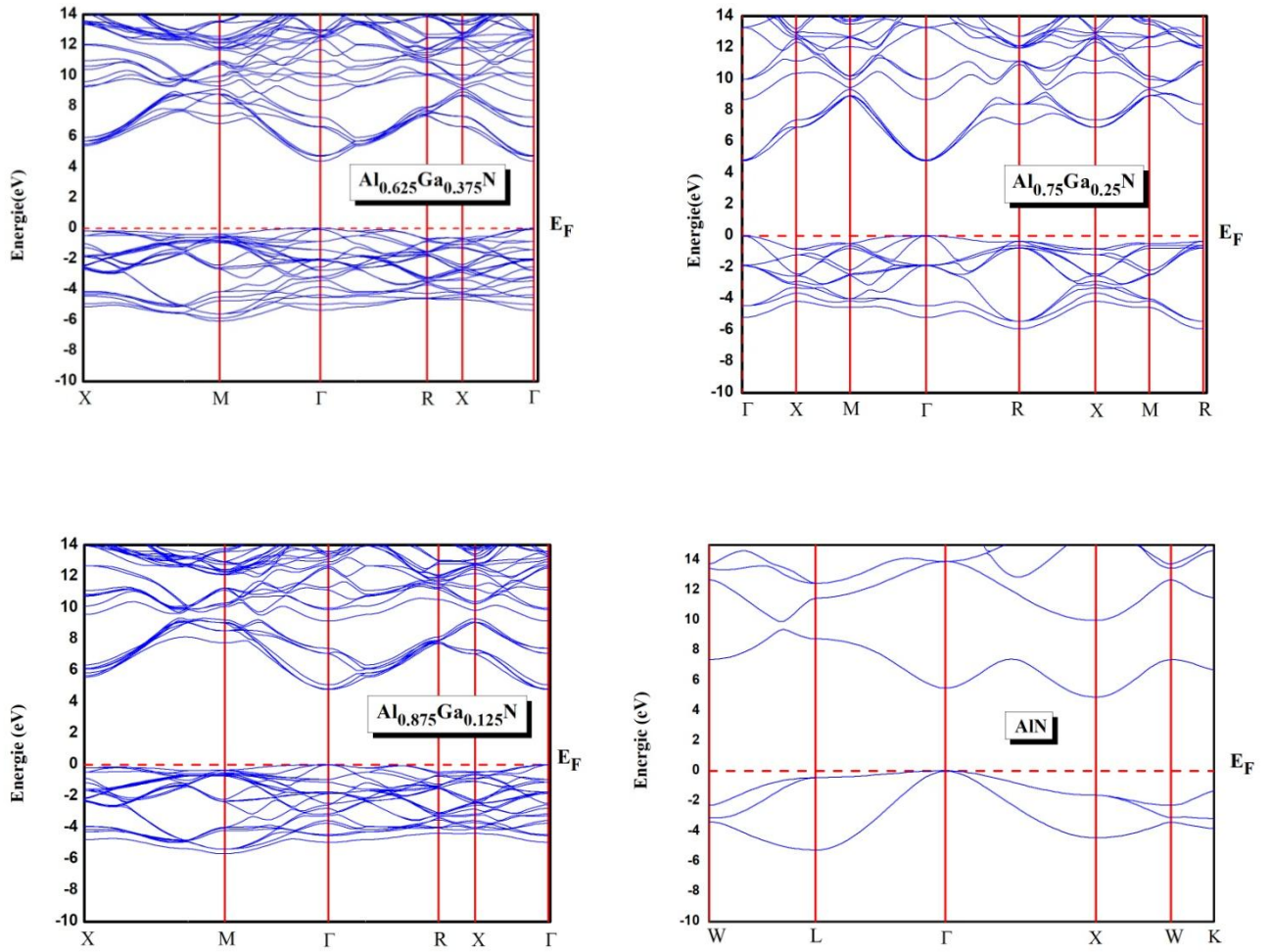


Figure III.9: Structure de bande des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.

Les alliages ternaires sont des semi-conducteurs à transition directe (Figures III.8 et III.9). Les valeurs des énergies de gap montrent une légère augmentation lorsque l'atome Al se déplace vers les concentrations 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75 et 0.875 dans l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Nos résultats déterminés à l'aide de l'approximation TB-mBJ pour les alliages $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ et $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans la référence [46]. Pour les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à des concentrations de $x = 0.125, 0.375, 0.625$ et 0.875 , aucune valeur expérimentale du gap n'est disponible dans la littérature, ni des valeurs théoriques. Nos résultats sont prédictifs.

Les gaps calculés 3.302 eV à $x = 0.125$, 3.867 eV à $x = 0.375$ et 4.441 eV à $x = 0.625$ sont en accord avec les valeurs expérimentales de 3.64 eV pour $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ [47], 4.33 eV pour $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ [48] et 4.72 pour $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}$ [47]. Nous constatons d'après le tableau III.9 que l'approche TB-mBJ donne des résultats proches à l'expérimental. Il faut noter que la modification apportée par l'approche TB-mBJ apparait surtout dans les bandes de conduction. Les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes.

Composés	E_g (eV)			
	Présent calculs		Autres calculs	Expérience
	GGA-PBEsol	TB-mBJ		
GaN	1.691	2.973	1.811 [24] ^{GGA} , 2.07[26] ^{LDA} 3.33 [27] ^{GGA} , 1.93 [25] ^{LDA} 3.0 [46] ^{GGA} , 3.38 [45] ^{LDA} 3.27 [28] ^{mBJ-LDA} , 1.95 [49] ^{GGA}	3.299 [23]
Al_{0.125}Ga_{0.875}N	2.039	3.302	-	-
Al_{0.25}Ga_{0.75}N	2.364	3.627	2.221[24] ^{GGA} , 2.57[26] ^{LDA} 2.2[27] ^{GGA} , 3.6[46] ^{GGA}	-
Al_{0.375}Ga_{0.625}N	2.579	3.867	-	-
Al_{0.5}Ga_{0.5}N	2.706	4.030	2.781[24] ^{GGA} , 3.107[26] ^{LDA} 2.4[27] ^{GGA} , 4.30[46] ^{GGA}	-
Al_{0.625}Ga_{0.375}N	3.109	4.441	-	-
Al_{0.75}Ga_{0.25}N	3.299	4.831	3.503[24] ^{GGA} , 3.682[26] ^{LDA} 2.7[27] ^{GGA} , 4.78[46] ^{GGA}	-
Al_{0.875}Ga_{0.125}N	3.192	4.824	-	-
AlN	3.256	4.939	4.283 [24] ^{GGA} , 4.296 [26] ^{LDA} 5.76 [27] ^{GGA} , 5.50 [46] ^{GGA} 3.299 [31] ^{GGA-PBEsol} 4.477[31] ^{PBEsol+TB-mBJ} 4.18 [33] ^{mBJ-LDA} , 5.94 [45] ^{LDA} 2.73 [49] ^{GGA} , 3.25 [50] ^{LDA} 4.316[35] ^{GGA} , 3.943[32] ^{GGA-PBEsol} 4.92 [32] ^{PBEsol+TB-mBJ}	4.9 [23]

Tableau III.9 : Les largeurs de la bande interdite des composés binaires GaN et AlN et leurs alliages ternaires Al_xGa_{1-x}N.

La variation de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x en utilisant les deux approximations GGA-PBEsol et TB-mBJ est représentée sur la figure III.10. Elle est aussi ajustée par une fonction polynomiale d'ordre 2 comme suit :

$$E_g^{GGA-PBEsol} = 1.67414 + 3.16342x - 1.58665x^2 \quad (III.6)$$

$$E_g^{GGA-PBEsol+TB-mBJ} = 2.96088 + 2.84265x - 0.84204x^2 \quad (III.7)$$

La valeur du paramètre du désordre « Bowing » trouvée est égale à - 1.58665 eV pour GGA-PBEsol et - 0.84204 eV pour TB-mBJ qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale - 0.8 eV [51] et en désaccord avec le résultat expérimental 1.33 eV [47] et le résultat théorique 1.11 eV [24].

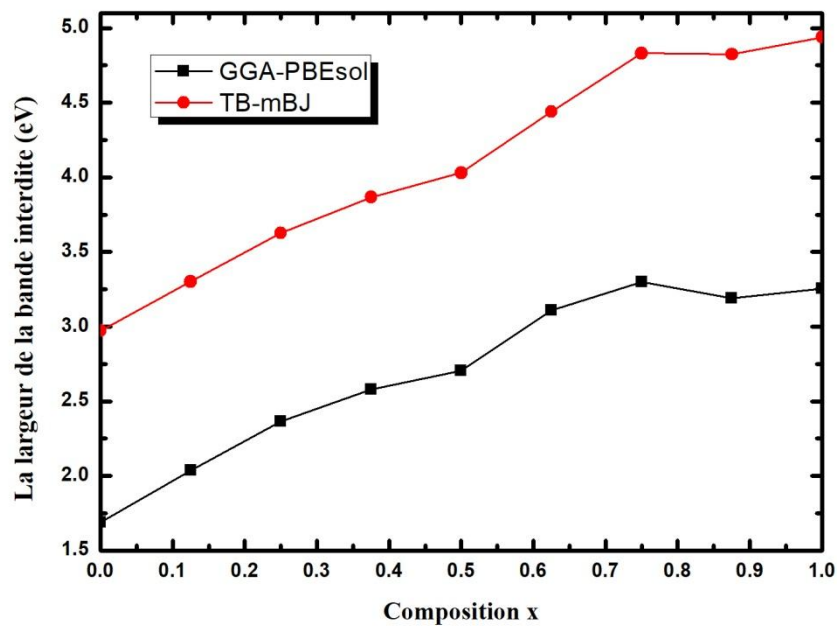


Figure III.10 : Variation de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x des composés $Al_xGa_{1-x}N$ (0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 et 1).

III.5.2 La densité d'état (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent, le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Nous avons porté sur les figures III.11 et III.12 les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des composés binaires et ternaires. Le haut de la bande de valence est choisi comme origine de l'échelle des énergies. L'examen de ces figures permet de connaître les

états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la courbe TDOS de chaque matériau.

D'après la figure III.11 pour la densité d'état de GaN, nous observons que les états de l'atome de Ga et les états de l'atome N de même contribution forment les bandes de conduction, par contre dans les bandes de valence, nous distinguons deux régions, la région supérieure est due essentiellement par les états de l'atome N, par contre, la région inférieure est formée par les états de l'atome Ga. Les densités d'états partielles montrent que la bande de valence est dominée par les états de Ga, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de N.

Pour la densité d'état de AlN (figure III.12) les densités d'états partielles pour les atomes Al et N, montrent que la bande de valence est dominée par les états de N, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de Al, ce qui suggère la contribution forte de la nature ionique dans la liaison entre Al et N. la partie supérieure de la bande de valence localisée entre - 6 eV et 0 eV résulte principalement par la contribution des états de N (2p) avec une faible contribution des états de Al (3s) et de Al (3p). Il y a une faible hybridation entre Al et N dans cette région, ce qui suggère la contribution faible de la liaison covalente dans AlN. La première bande de conduction est due principalement à des états de Al (3p), avec des contributions significatives des états de Al (3s) et faibles des états de N (2p).

Afin d'illustrer mieux les contributions principales des orbitales dans les structures de bandes électroniques pour les composés ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ et 0.875). Nous remarquons que les densités d'états calculés pour les composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont très semblables.

Nous distinguons pour chaque densité d'état partielle de ces matériaux deux régions importantes, une région de la bande de valence et l'autre de la bande de conduction. Les densités d'états partielles PDOS pour les atomes Al, Ga et N montrent que la bande de valence est dominée par les états de Ga et N, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de l'Al.

La partie supérieure de la bande de valence qui est localisée entre -6 eV et 0 eV résulte principalement par la contribution des états de N-p. La bande de conduction est due principalement à des états de Al-p avec des contributions significatives des états de Al-s. De plus, le PDOS des états N-p et Al-p est la principale amélioration de la densité d'états totale, suivi par des états N-s et Al-s. Cependant, les états d'électrons de l'atome Ga ont de faibles contributions par rapport aux atomes Al et N dans ces régions (figures III.11 et III.12). Notons que la bande de valence est considérablement rétrécie avec l'introduction d'atomes de Al.

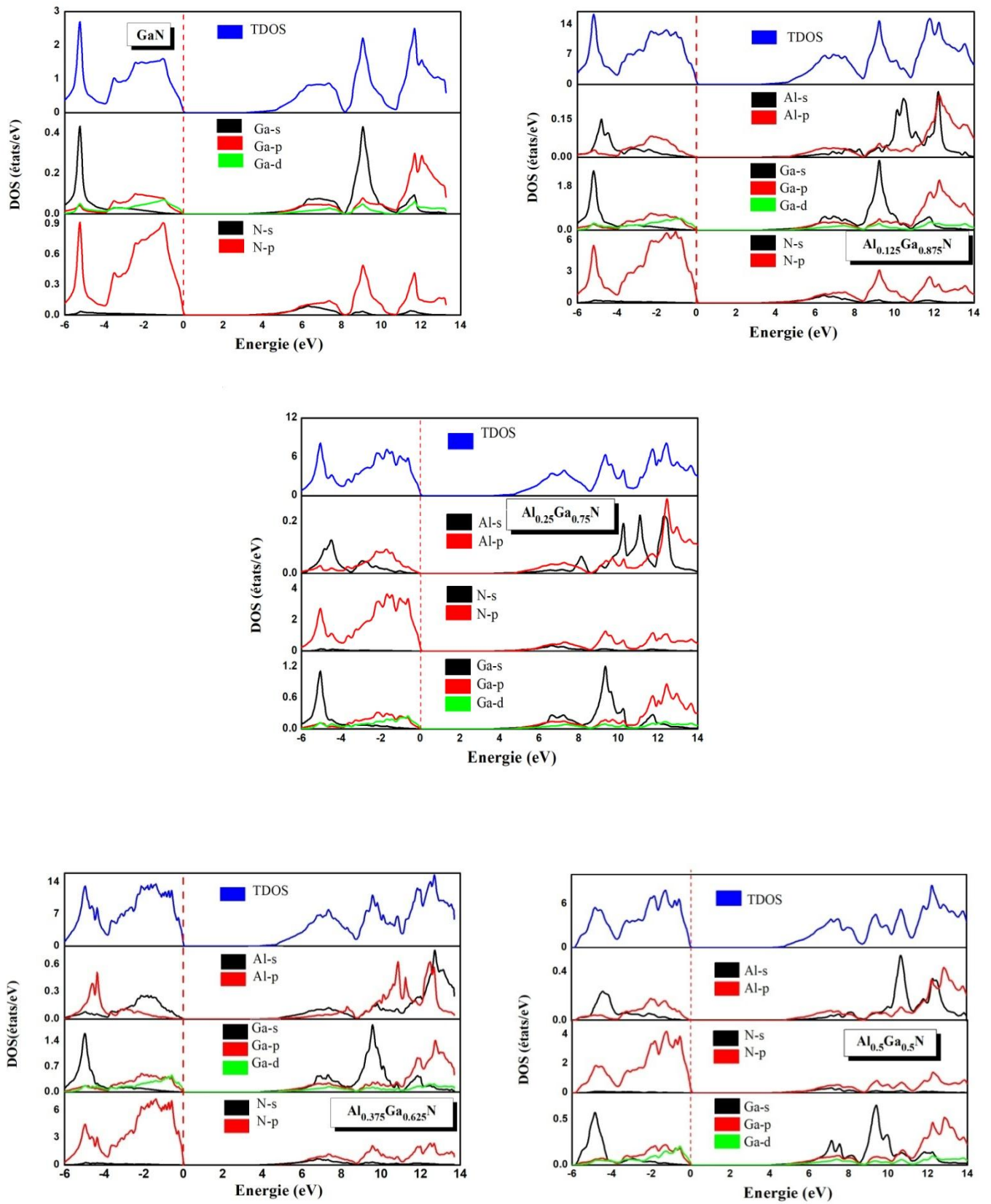


Figure III.11 : Densité d'état totale et partielles des alliages Al_xGa_{1-x}N ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.5) en utilisant l'approche TB-mBJ.

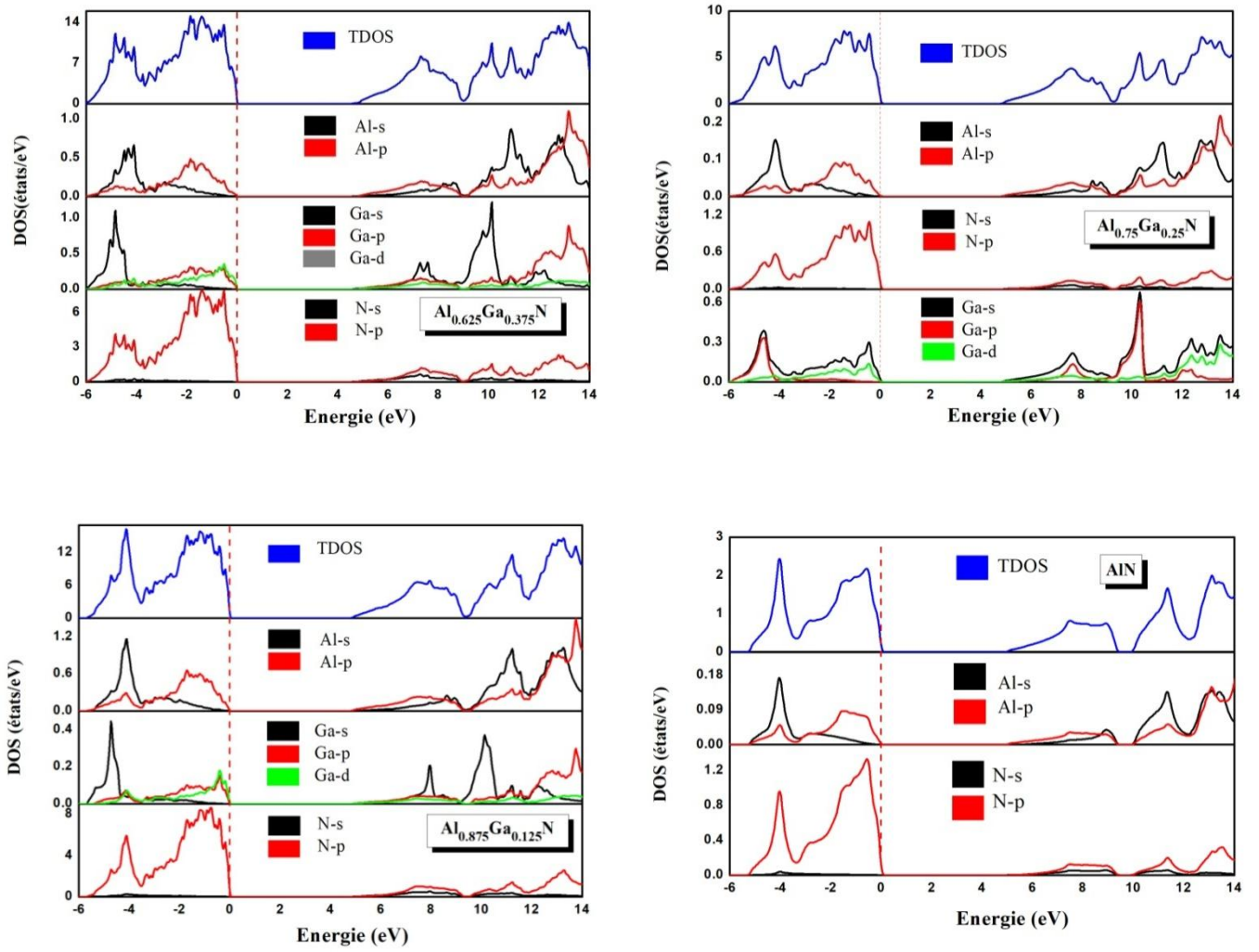


Figure III.12 : Densité d'état totale et partielles des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) en utilisant l'approche TB-mBJ.

III.6 Propriétés optiques

Les propriétés optiques, en particulier, renseignent sur l'utilisation potentielle d'un matériau dans les dispositifs optoélectroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ [52, 53-55], qui représente la réponse à un champ électromagnétique externe. Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin à 4000 points k . Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBESol et TB-mBJ dans une gamme d'énergie allant de 0 à 25 eV pour ε_1 , ε_2 et de 0 à 30 eV pour n [55-57].

Dans cette partie, nous avons calculé la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ [58, 59], 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 30 eV.

III.6.1 Fonction diélectrique

Les deux parties de la fonction diélectrique des composés ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 sont calculées et illustrées clairement sur la figure III.13. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ fournit des informations sur les transitions électroniques des états occupés aux états inoccupés. Les courbes de la figure III.13.b montrent que les transitions optiques commencent à 1.92 eV, 3.33 eV, 3.65 eV, 3.85 eV, 4.29 eV, 4.42 eV, 5.05 eV, 5.21 eV et 4,23 eV pour GaN, $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ et AlN respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les largeurs des bandes interdites (gaps) dérivées de la structure de bande (tableau III.9).

Trois pics sont prédominants. Le pic le plus élevé indique que $\varepsilon_2(\omega)$ atteint une valeur maximale de 8.458 à 8.993 eV, 7.016 à 10.789 eV, 7.29 à 10.84 eV, 6.424 à 7.741 eV, 7.038 à 7.69 eV, 6.539 à 7.986 eV, 6.71 à 8.15 eV, 6.259 à 8.394 eV et 8.539 e à 7.878 eV pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 respectivement. Ce pic est le résultat de la diminution du chevauchement entre la bande de conduction et les états Ga-3d et N-2s. Evidemment, nous pouvons voir que l'intensité de ce pic devient très faible lorsque Ga est complètement substitué par Al. Le troisième pic introduit en particulier à partir du mouvement des N-2 croisés avec des électrons de valence métalliques dans la bande de valence vers la bande de conduction passe à une énergie plus élevée en raison du décalage vers le bleu du bord de la bande de conduction lors de l'introduction d'Aluminium. De plus, les résultats obtenus dans [24] indiquent que les valeurs maximales de $\varepsilon_2(\omega)$ sont obtenues de 6.5 à 7.45 eV et de 9.12 à 10.11 eV pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 qui concordent avec nos résultats.

La figure III.13.a montre la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ qui atteint une valeur maximale de 8.297 à 5.56 eV, 7.679 à 7.031 eV, 7.89 à 7.088 eV, 7.784 à 7.17 eV, 7.47 à 7.034 eV, 7,169 à 7.14 eV, 6,99 à 7.034 eV, 6.778 à 6.87 eV et 8,10 à 5,32 eV pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 respectivement. Après ces plages d'énergie, $\varepsilon_1(\omega)$ devient négatif et atteint une valeur minimale à 12.04 eV, 13.62 eV, 13.62 eV, 13.70 eV, 14.14 eV, 14.10 eV, 14.52 eV, 15.55 eV et 12.97 eV pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 respectivement. Ces gammes d'énergie indiquent que nos matériaux ont un comportement métallique. Les valeurs de la constant diélectrique statique calculé $\varepsilon_1(0)$ sont: 5.86, 4.28, 4.18, 4.09, 4.02, 3.90, 3.81, 3.73 et 4.68 pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 respectivement. Ces valeurs correspondent aux valeurs calculées 5.55, 5.16, 4.87, 4.57 et 4,29 pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 obtenues dans [24] et sont conformes à la constante diélectrique statique calculée 5.24, 5.58 et 4.56 pour $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 [60].

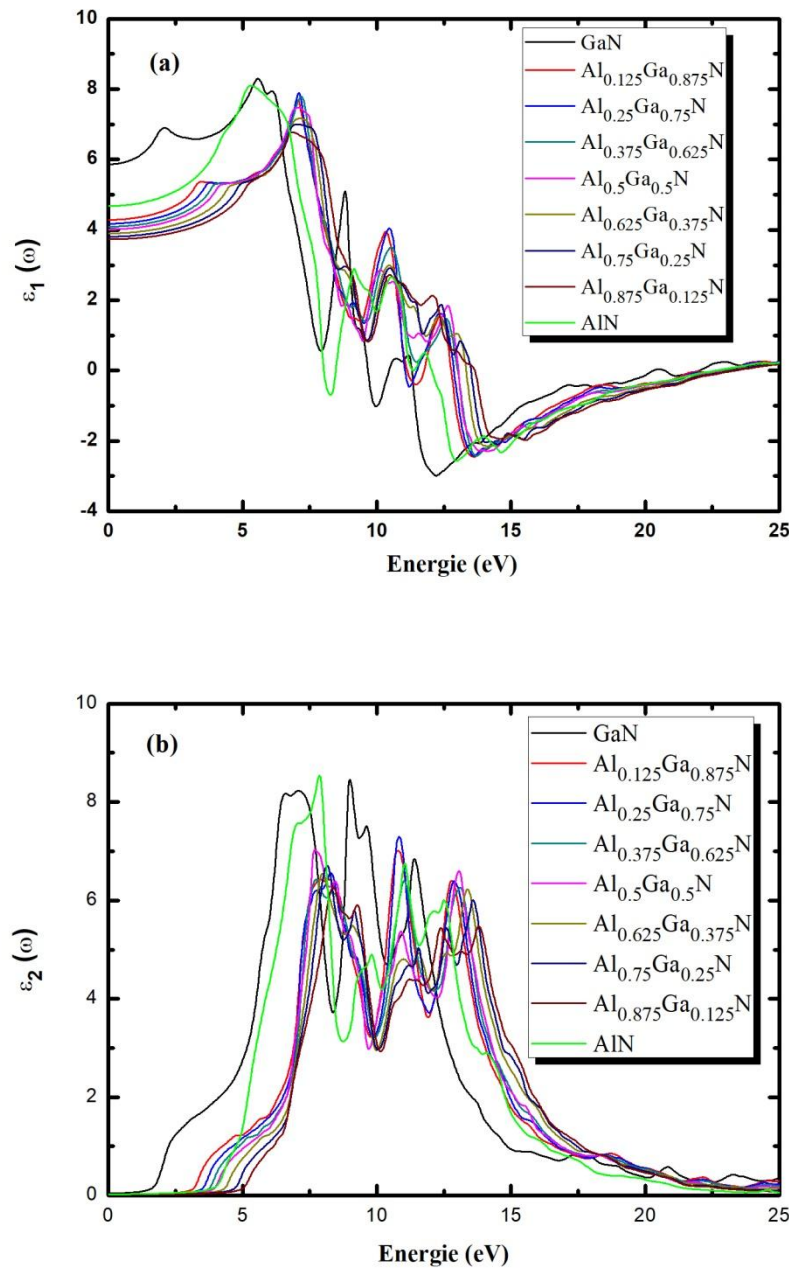


Figure III.13 : Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie
(a) partie réelle (b) partie imaginaire pour les composés Al_xGa_{1-x}N.

III.6.2 Indice de réfraction

L'évaluation des indices de réfraction des semi-conducteurs est d'une importance considérable pour les applications dans les dispositifs optiques intégrés, où l'indice de réfraction du matériau est le paramètre clé pour la conception des dispositifs [58]. Les indices de réfraction calculés de Al_xGa_{1-x}N à $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 sont présentés sur la figure III.14. L'indice de réfraction $n(\omega)$ est attaché et dépend de la constante diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ [54-56]:

$$n_0 = n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (\text{III.8})$$

L'indice de réfraction statique pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 est $2.42, 2.07, 2.04, 2.02, 2.004, 1.98, 1.95, 1.93$ et 2.16 respectivement qui confirme la relation (Eq.III.8) entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique (tableau III.10). Ces valeurs sont en accord avec les résultats expérimentaux de [61] qui ont révélé que l'indice de réfraction est d'environ $2.22, 2.18, 2.12, 2.11$ et 1.98 pour $x = 0, 0.18, 0.34, 0.38$ et 1 .

Composés	$\varepsilon_1(0)$		n_0	
	Présent calcul	Autres calculs	Présent calcul	Expérience
GaN	5.86	5.55 [24]	2.42	2.22 [61]
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	4.28	-	2.07	-
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	4.18	5.16 [24], 5.24 [60]	2.04	-
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	4.09	-	2.02	-
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	4.02	4.87 [24], 5.58 [60]	2.00	-
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	3.90	-	1.98	-
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	3.81	4.57 [24], 4.56 [60]	1.95	-
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	3.73	-	1.93	-
AlN	4.68	4.29 [24]	2.16	1.98 [61]

Tableau III.10 : Les valeurs optiques statiques de $\varepsilon_1(0)$ et n_0 pour les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Le GaN pur avec $x = 0$ a le spectre le plus large de $n(\omega)$ avec une valeur maximale de l'indice de réfraction statique autour de 2.42 (figure III.14). Quelques bosses deviennent clairs aux énergies moyennes et soudaines, aux énergies supérieures, les courbes disparaissent. L'argument pour ces disparitions est que, à des énergies plus élevées, le matériau devient plus épais, nous ne pouvons pas voir à travers et il absorbe les photons de haute énergie. Peut-être que la large bande de AlN le rend transparent jusqu'à une gamme d'énergie et de fréquences élevée [62]. Cependant, en diminuant la concentration d'Al, les bosses apparents de Al se transforment en pics aigus. Les pics sont clairs en GaN pur. À ce stade, l'indice de réfraction atteint sa valeur maximale de 3.01 à 6.19 eV. Au-delà de ce pic, la valeur de $n(\omega)$ se dissipe rapidement. Le GaN absorbe la plupart des photons à haute et à moyenne énergie et est transparent dans la région à faible énergie en raison de la bande interdite plus petite de GaN que d'AlN [10, 62].

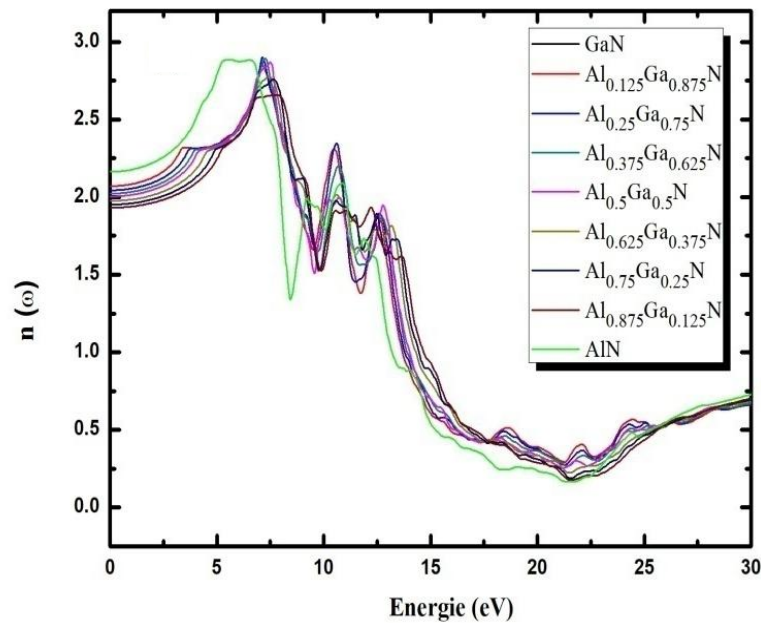


Figure III.14 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

III.6.3 La réflectivité

La réflectivité calculée pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) est illustrée sur la figure III.15. Il est clair que les spectres de réflectivité pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ commencent à 17.3% pour GaN, 12.15% pour $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, 11.76% pour $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, 11.45% pour $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, 11.17% pour $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, 10.74% pour $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, 10.39% pour $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, 10.09% pour $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ et 13.52% pour AlN. On peut voir que chaque concentration a une valeur maximale de réflectivité ces valeurs sont: 54.58% à 14.76 eV, 49.01% à 14.87 eV, 49% à 15.06 eV, 47.96% à 16.26 eV, 49.5% à 15.91 eV, 50.82% à 21.40 eV, 56.46% à 21.48 eV, 59.05% à 21.46 eV et 59.07% à 18.14 eV pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 respectivement.

Ainsi, notre matériau acquiert des valeurs maximales de réflectivité dans une large gamme d'énergie de 14 à 22 eV. De plus, une réflectivité de 96% et 99% a été atteinte dans les résultats expérimentaux [31, 63]. Nous avons noté sur la figure III.15 un aspect intéressant qui est la variation de la valeur de crête plus élevée vers des énergies plus élevées avec l'augmentation de la concentration en Al. Par conséquent, la réflectivité de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ varie avec la fraction molaire de Al. Cette caractéristique du composé le rend approprié pour le réflecteur de Bragg dans différentes longueurs d'onde [57, 63].

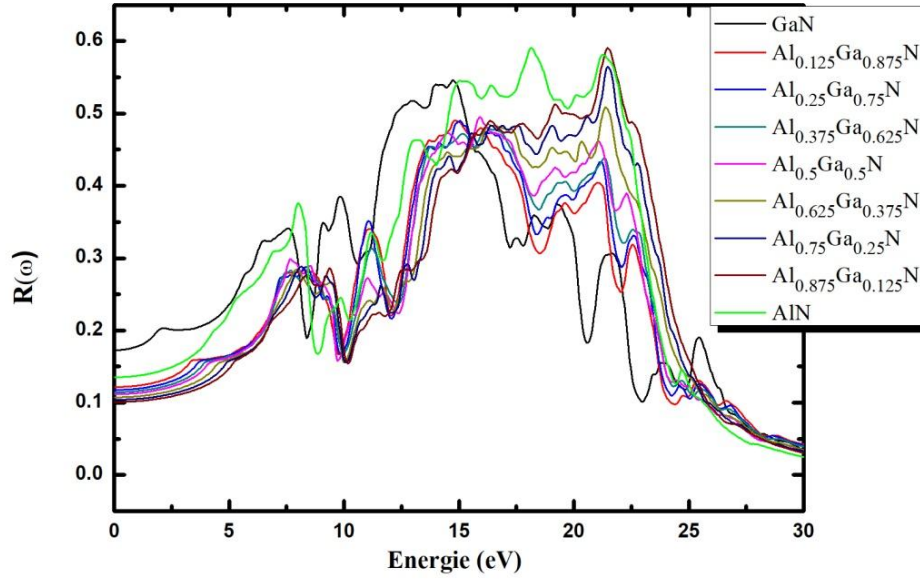


Figure III.15 : Réflectivité $R(\omega)$ des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

III.6.4 L'absorption

L'absorption est produite lorsque l'énergie photonique du faisceau incident est supérieure à la bande interdite d'énergie E_g [58, 54]. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) est calculé en utilisant l'approche TB-mBJ puis il est exprimé et montré sur la figure III.16 en termes de plage d'énergie de 0 à 30 eV. L'absorption commence à environ 3.03 eV, 3.17 eV, 3.44 eV, 3.52 eV, 3.96 eV, 4.31 eV, 4.69 eV, 4.93 eV et 5.10 eV pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 respectivement, qui concordent avec les résultats obtenus dans [61] qui indiquent que l'absorption commence à 3,4 eV, 3.8 eV, 4.1 eV, 4.4 eV et 5.6 eV pour $x = 0, 0.27, 0.34, 0.38$ et 1 respectivement. Il est remarquable d'après la figure III.16 que le coefficient d'absorption nul est observé pour les énergies inférieures à la bande interdite d'énergie dans la région infrarouge.

Les spectres de $\alpha(\omega)$ montrent que le pic correspondant au coefficient d'absorption maximum est déplacé vers des énergies plus élevées lorsque la concentration en Al augmente. Ces valeurs maximales de $\alpha(\omega)$ sont $(264.30, 263.66, 265.56, 264.03, 263.53, 263.16, 268.53, 264.28 \text{ et } 266.60) \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 13.13 eV, 13.35 eV, 13.32 eV, 13.62 eV, 13.64 eV, 13.67 eV, 13.92 eV, 14.14 eV et 15.49 eV pour GaN, $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ et AlN respectivement. Les résultats expérimentaux indiquent que le coefficient d'absorption est supérieur à $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans [64] et supérieur à $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans [61]. Les courbes affichent évidemment deux pics différents, ce qui donne une raison pour la limite supérieure de l'absorption de la lumière à deux longueurs d'onde différentes, l'autre pic disparaît avec l'augmentation de la concentration en Al. Il n'est pas observé dans la courbe AlN. Cette diminution est due à la variation des

énergies de bande interdite. Cette caractéristique du matériau montre que $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ peut être utilisé comme composants d'absorption de la région ultraviolette.

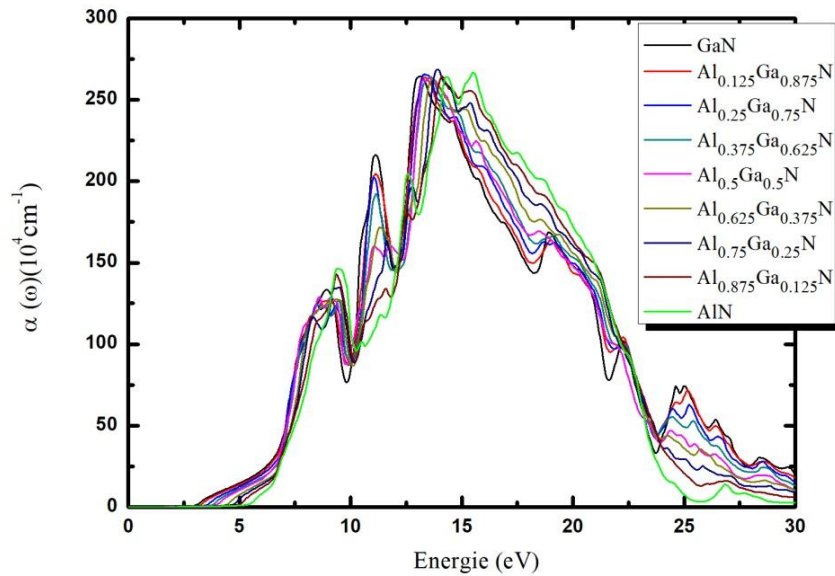


Figure III.16 : Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Les énergies (positions) et les valeurs des maximales de la réflectivité $R(\omega)$ sont reportées dans le tableau III.11

Composés	Les pics de la réflectivité				Les pics d'absorption	
	R (ω) (%)	Positions (eV)	R (ω) (%)	Positions (eV)	Positions (eV)	Positions (eV)
GaN	54.6	14.8	37	19.3	11.12	13.13
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	49	14.9	40.4	21.08	11.12	13.35
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	49	15	43.3	21.2	11.06	13.32
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	47.9	16.2	43.9	21.3	11.14	13.62
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	49.5	15.9	46.1	21.07	11.80	13.64
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	48.5	16.3	50.8	21.4	11.33	13.67
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	48.3	19.1	56.5	21.48	12.78	13.92
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	51.3	19.2	59	21.46	14.14	15.36
AlN	59	18.1	58	21.27	14.33	15.49

Tableau III.11 : Maxima de réflectivité et spectre d'absorption des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

III.6.5 La perte d'énergie

La perte d'énergie est un paramètre très important de divers aspects d'un matériau [58]. Il joue un rôle précieux dans la conception des matériaux diélectriques. La fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 est représentée sur la figure III.17 dans la plage d'énergie de 0 à 30 eV. Nous remarquons sur la figure III.17 qu'il n'y a pas de perte d'énergie sous 8 eV pour toutes les concentrations. La courbe GaN montre quatre pics différents à 20.18 eV, 22.14 eV, 24.09 eV et 25.54 eV, ces pics sont liés à l'excitation d'une seule particule. Lorsque la concentration en Al augmente, ces pics sont réunis en un seul pic à 23.08 eV pour $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, 23.25 eV pour $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, 23.09 eV pour $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, 22.84 eV pour $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, 23.19 eV pour $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, 23.28 eV pour $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, 23.52 eV pour $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ et 22.65 eV pour AlN.

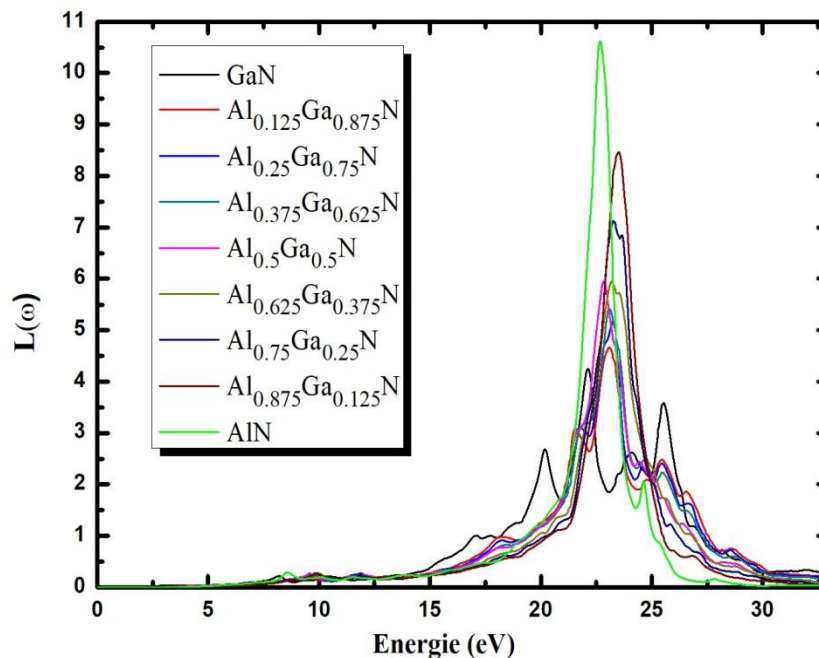


Figure III.17 : La fonction perte d'énergie $L(\omega)$ des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Remarque

À notre connaissance, il n'y a pas encore de résultats théoriques sur la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'absorption et la fonction de perte d'énergie pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour les concentrations $x = 0.125, 0.375, 0.625$ et 0.875 . Nous espérons donc que nos résultats pourront servir de référence pour de futures études.

III.7 Propriétés thermoélectriques

III.7.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons et analysons les résultats des propriétés de thermoélectriques de la structure zinc-blende des composés binaires et leurs alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75 et 0.875), pour trouver des matériaux avec des performances thermoélectriques élevées. Il est bien connu que les propriétés thermoélectriques sont très sensibles aux détails de la structure de la bande.

Nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des composés GaN et AlN et leurs alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à différentes températures (300 K, 600 K et 900 K) en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et la théorie de Boltzmann mise en œuvre dans le code Boltztrap [21] ; pour obtenir le coefficient Seebeck S , le facteur de mérite ZT , le facteur de puissance PF , la conductivité électrique σ et la conductivité thermique k . Ces paramètres sont calculés à l'aide des tenseurs de conductivité [21,65].

III.7.2 Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck (S) positif est lié au porteur de charge de type P, et le coefficient de Seebeck négatif représente le support de charge 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.18.

Nous remarquons que le coefficient Seebeck atteint des valeurs maximales de $1566 \mu\text{VK}^{-1}$, $1736 \mu\text{VK}^{-1}$, $1945 \mu\text{VK}^{-1}$, $2178 \mu\text{VK}^{-1}$, $2303.63 \mu\text{VK}^{-1}$, $2706.67 \mu\text{VK}^{-1}$, $2608 \mu\text{VK}^{-1}$, $2670 \mu\text{VK}^{-1}$ et $2709 \mu\text{VK}^{-1}$ pour les concentrations ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) respectivement pour le type P de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à 600 K. Tandis que pour le type N, la valeur la plus élevée est acquise à $-1327 \mu\text{VK}^{-1}$, $-1493 \mu\text{VK}^{-1}$, $-1716.22 \mu\text{VK}^{-1}$, $-1935 \mu\text{VK}^{-1}$, $-2071.09 \mu\text{VK}^{-1}$, $-2453 \mu\text{VK}^{-1}$, $-2582.39 \mu\text{VK}^{-1}$, $-2532 \mu\text{VK}^{-1}$ et $-2568 \mu\text{VK}^{-1}$ pour les concentrations ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) respectivement à 600 K.

Les résultats obtenus illustrent que les matériaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ peuvent donner de meilleures performances dans la région de type P que le type N [15, 66, 67]. De plus, nous observons que le coefficient Seebeck augmente avec l'augmentation de la concentration en Al 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.

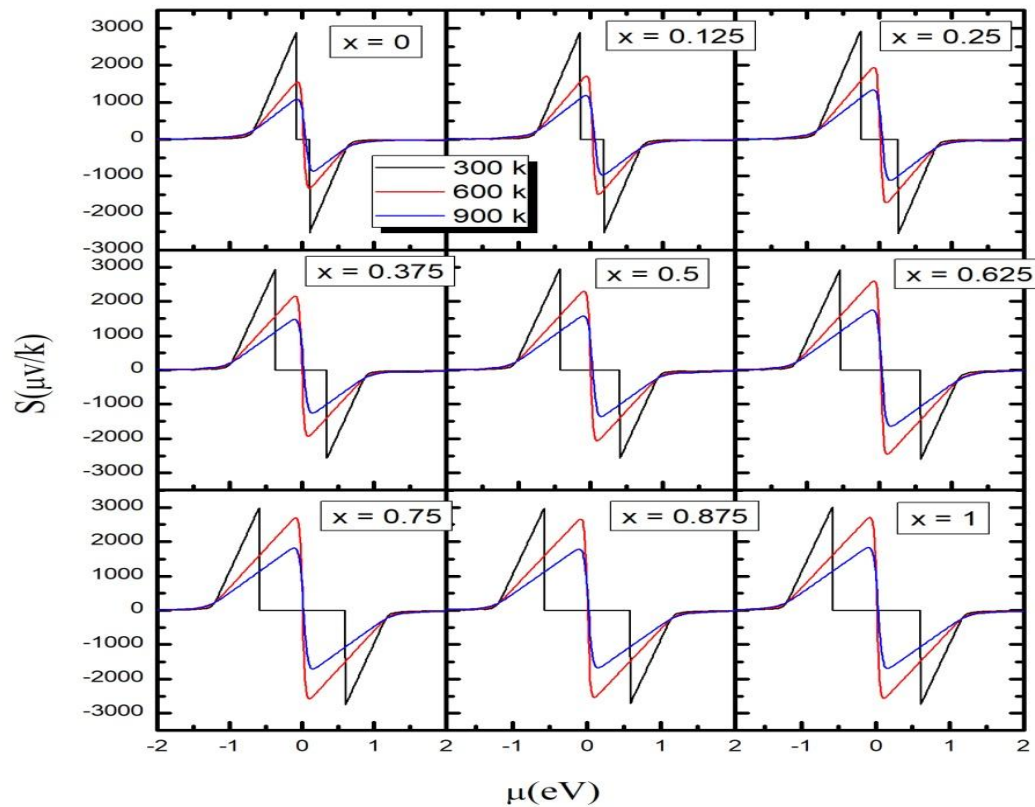


Figure III.18: Variation du coefficient Seebeck S ($\mu\text{V/K}$) en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

III.7.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) du composé doit être maximale pour réduire l'effet Joule [68] afin d'avoir pour une bonne efficacité des dispositifs thermoélectriques. La figure III.19 présente la variation de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique (μ) à différentes températures (300 K, 600 K et 900 K) des composés GaN et AlN et leurs alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Les courbes montrent que le type p a la meilleure conductivité électrique par rapport au type n. Cependant, GaN atteint la valeur la plus élevée, ce qui indique que GaN a la plus petite bande interdite d'énergie et la plus forte concentration de porteurs par rapport aux autres composés. Notons que, la variation de la température n'a pas d'effet sur la conductivité électrique de nos matériaux.

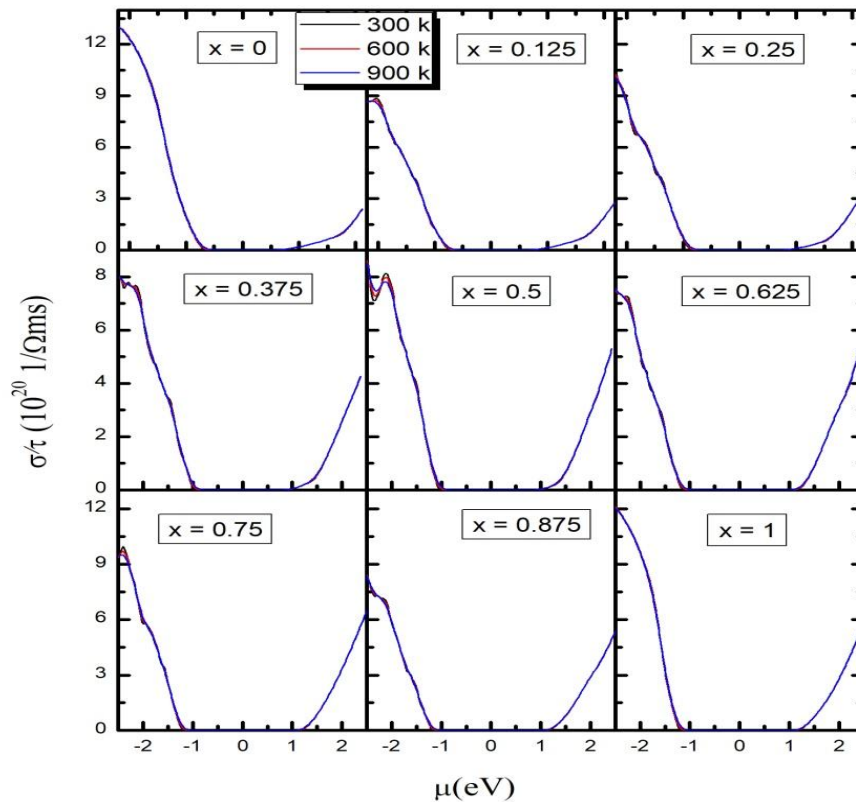


Figure III.19 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

III.7.4 Conductivité thermique

La conductivité thermique (k) caractérise la capacité du matériau à transférer la chaleur sous l'influence de la température. Elle est causée par les électrons et les vibrations du réseau. La faible valeur de la conductivité thermique indique une meilleure performance pour le dispositif thermoélectrique. La conductivité thermique électronique (κ_e / τ) pour les composés binaires GaN et AlN et leurs alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ et 0.875) en fonction du potentiel chimique (μ) à des températures (300 K, 600 K et 900 K) est représentée sur la figures III.20.

Nous constatons que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la température. Pour les alliages $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ et $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, les valeurs des conductivités thermiques sont faibles par rapport aux autres composés étudiés, ce qui indique que ces composés sont de bons dispositifs thermoélectriques, en raison de leurs faibles conductivités thermiques et que le gradient de température soit maintenu.

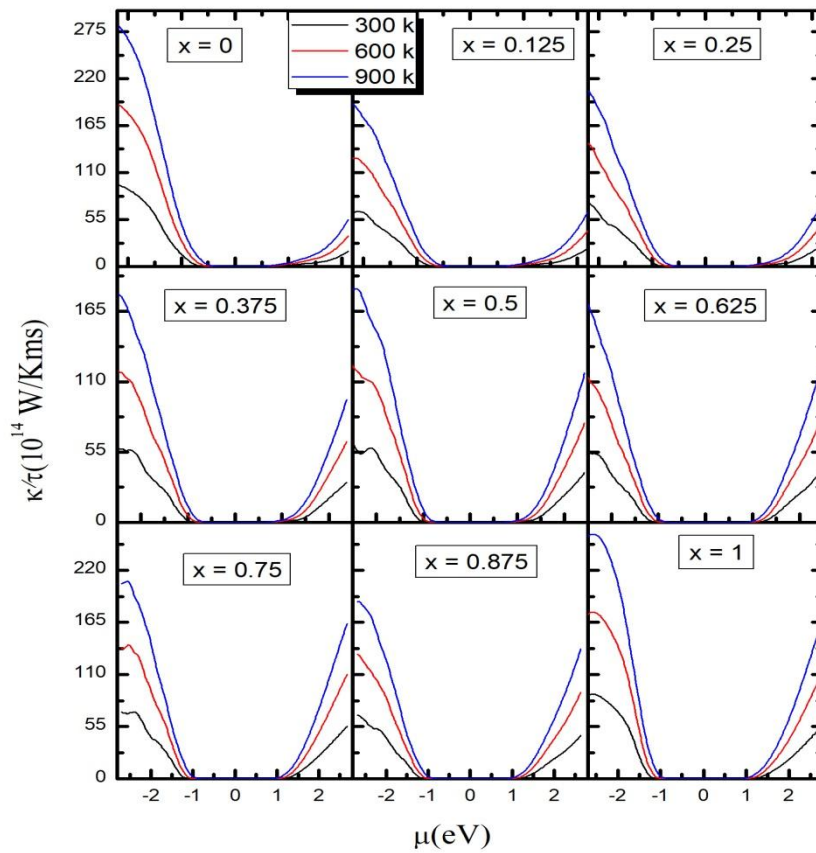


Figure III.20: Variation de la conductivité thermique k en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

III.7.5 Facteur de mérite

Pour le dispositif thermoélectrique, l'efficacité de tous les matériaux peut être déterminée par le facteur de mérite ZT sans dimension, qui est liée au coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique [69,70]. Un facteur de mérite ZT supérieur ou égal à l'unité donne un bon dispositif thermoélectrique. L'obtention d'un facteur de mérite ZT puissant repose sur un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique importante, et une faible conductivité thermique en même temps.

La figure III.21 indique les courbes de ZT pour les composés binaires GaN et AlN et leurs alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ et 0.875) en fonction du potentiel chimique (μ) à des températures (300K, 600 K et 900K). Le ZT augmente considérablement à la fois dans les régions de type n et type p. Nous remarquons clairement que nos matériaux ont des courbes de même allure. La valeur de ZT est autour de l'unité, ce qui indique que nos matériaux sont considérés comme de bons dispositifs thermoélectriques, en raison de leurs conductivités électrique et thermique élevées. Pour le type p et le type n, la valeur du facteur mérite atteint sa valeur maximale de 0.99 à -0.25 eV et $+0.25$ eV, qui est attachée à la faible conductivité thermique qui réduit la transition de

chaleur entre les jonctions. Tandis que la conductivité électrique est élevée dans ces régions, ce qui diminue le chauffage par joule et augmente la tension thermoélectrique générée [71]. Ces résultats font de nos matériaux meilleurs pour les applications thermoélectriques.

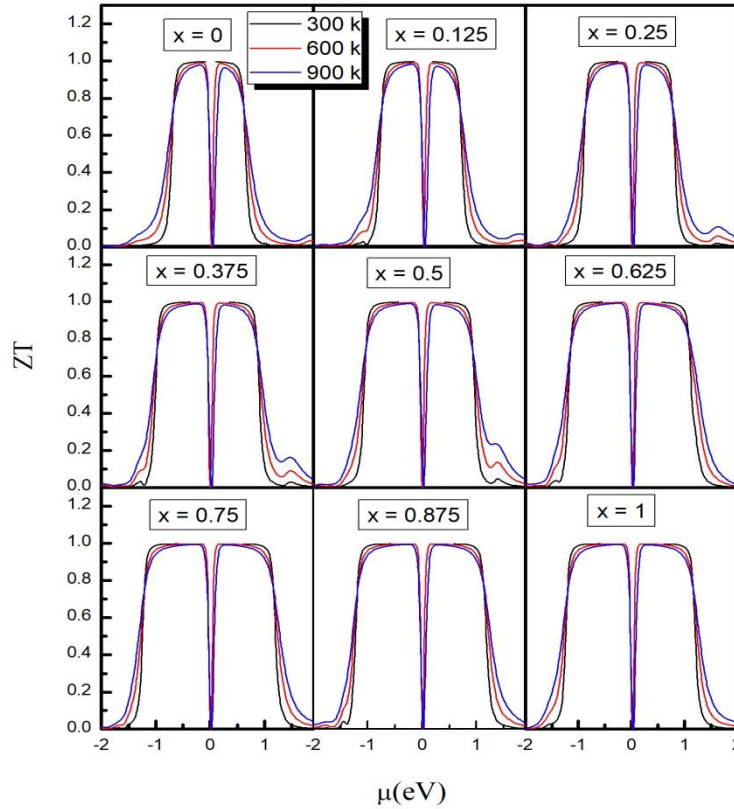


Figure III.21: Variation de facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

III.7.6 Facteur de puissance thermique

Le facteur de puissance PF est calculé à partir du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique ($\text{PF} = S^2\sigma / \tau$) [69,72], il 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. Le facteur de puissance en fonction du potentiel chimique μ (eV) est représenté dans la figure III.22 à des températures (300K, 600 K et 900K) pour les composés binaires GaN et AlN et leurs alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ et 0.875).

Nous constatons d'après la figure III.22 que le facteur de puissance augmente avec l'augmentation de la température. De plus, les valeurs maximales du facteur de puissance sont de $107.98 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $92.40 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $122.20 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $101.81 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $135.46 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $103.83 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $156.77 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $121.21 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$ et $197.95 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$ pour

$x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 respectivement à la température 900 K. Les résultats obtenus montrent que le type p a un meilleur facteur de puissance par rapport au type n. Cela indique que le type p est plus excellent que le type n et a une meilleure efficacité en raison de leur conductivité électrique et coefficient de Seebeck élevés.

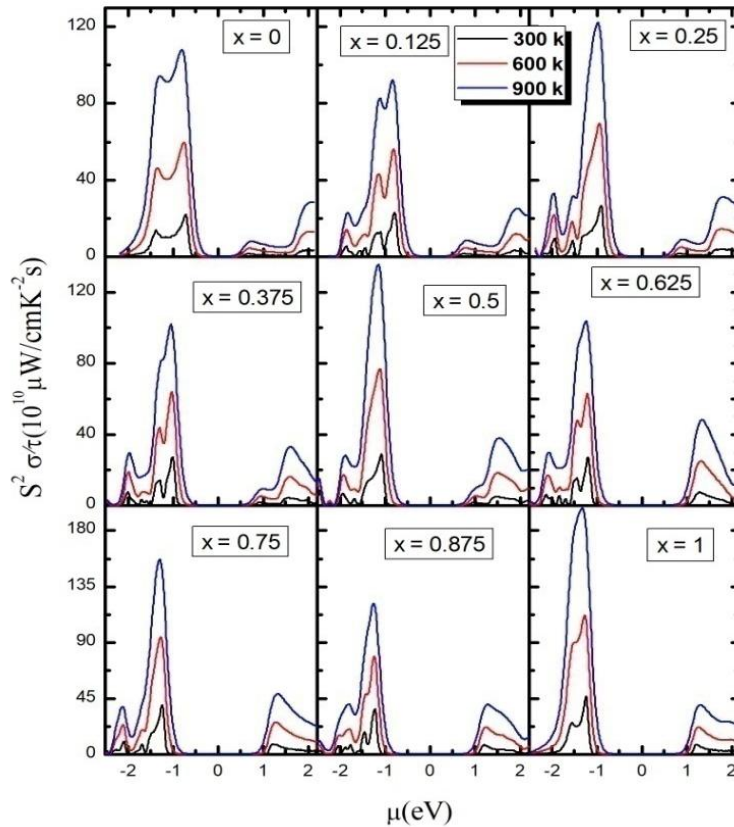


Figure III.22: Variation de facteur de puissance PF en fonction du potentiel chimique μ (eV) à trois températures différentes des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

III.8 Conclusion

Nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, 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 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont rapportées.

Nos résultats des propriétés optiques indiquent que les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 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 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 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.

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 **126**, 294 (1999).
- [2] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "*Special points for Brillouin-zone integrations*"—a reply, Physical Review B **16**, 1748 (1977).
- [3] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Physical Review B **13**, 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 **50**, 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*, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Physical Review **140**, A1133 (1965).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review **136**, B864 (1964).
- [8] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*, Physical Review A **39**, 3761 (1989).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996).
- [10] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*, Physical Review Letters **80**, 891 (1998).
- [11] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Improving the modified Becke-Johnson exchange potential*, Physical Review B **85**, 155109 (2012).
- [12] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential*, Physical Review B **83**, 195134 (2011).
- [13] F. Tran and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*, Physical Review Letters **102**, 226401 (2009).
- [14] 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 **34**, 5253 (1986).
- [15] M. Jamal, S. J. Asadabadi, I. Ahmad, and H. R. Aliabad, *Elastic constants of cubic crystals*, Computational Materials Science **95**, 592 (2014).

-
- [16] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, and S. Jalali-Asadabadi, *IRElast package*, Journal of Alloys and Compounds **735**, 569 (2018).
- [17] F. Wooten, *Optical properties of solids*, American Journal of Physics **41**, 939 (1973).
- [18] H. Gzyl, *Integration of the Boltzmann equation in the relaxation time approximation*, Journal of Statistical Physics **29**, 617 (1982).
- [19] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, and J. O. Sofo, *Transport coefficients from first-principles calculations*, Physical Review B **68**, 125210 (2003).
- [20] G. K. Madsen, *Automated search for new thermoelectric materials: the case of LiZnSb*, Journal of the American Chemical Society **128**, 12140 (2006).
- [21] G. K. Madsen and D. J. Singh, *BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities*, Computer Physics Communications **175**, 67 (2006).
- [22] R. Jeanloz, *Universal equation of state*, Physical Review B **38**, 805 (1988).
- [23] I. Vurgaftman, J. Á. Meyer, and L. Á. Ram-Mohan, *Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys*, Journal of Applied Physics **89**, 5815 (2001).
- [24] D. Li, X. Zhang, Z. Zhu, and H. Zhang, *First-principles calculation of structural, electronic, and optical properties of zinc-blende $Al_xGa_{1-x}N$ alloys*, Solid State Sciences **13**, 1731 (2011).
- [25] M. Kanoun, A. Merad, J. Cibert, H. Aourag, and G. Merad, *Properties of strained zinc-blende GaN: first-principles study*, Journal of alloys and compounds, Journal of Alloys and Compounds **366**, 86 (2004).
- [26] R. De Paiva, J. Alves, R. Nogueira, C. De Oliveira, H. Alves, L. Scolfaro, and J. Leite, *Theoretical study of the $Al_xGa_{1-x}N$ alloys*, Materials Science and Engineering: B **93**, 2 (2002).
- [27] A. Beloufa, Z. Bensaad, B.A. Soudini, N. Sekkal, A. Bensaad, and H. Abid, *First-principles calculations of the structural and electronic properties of AlN, GaN, InN, AlGaIn and InGaIn*, International Journal of Nanoelectronics and Materials **2**, 11 (2009).
- [28] A. Laref, A. Altujar, and S. Luo, *The electronic and optical properties of InGaIn-based solar cells alloys: First-principles investigations via mBJLDA approach*, The European Physical Journal B **86**, 475 (2013).
-

-
- [29] L. Ramos, L. Teles, L. Scolfaro, J. Castineira, A. Rosa, and J. Leite, *Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds*, Physical Review B **63**, 165210 (2001).
- [30] S. Goumri-Said, M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, and H. Aourag, *Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende AlN: molecular dynamics simulation*, Chemical Physics **302**, 135 (2004).
- [31] A. Bentayeb, F. Driss Khodja, S. Chibani, N. Marbough, B. Bekki, B. Khalfallah, and M. Elkeurti, *Structural, electronic, and optical properties of $\text{AlN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys through TB-mBJ-PBEsol: DFT study*, Journal of Computational Electronics **18**, 791 (2019) .
- [32] R. Moussa, A. Abdiche, R. Khenata, X. Wang, D. Varshney, X. W. Sun, S. B. Omran, A. Bouhemadou, and D. Rai, *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*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **119**, 36 (2018).
- [33] S. Kumar, S. Joshi, B. Joshi, and S. Auluck, *Thermodynamical and electronic properties of $\text{BxAl}_{1-x}\text{N}$ alloys: A first principle study*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **86**, 101 (2015).
- [34] M. Mbarki, R. Alaya, and A. Rebey, *Ab initio investigation of structural and electronic properties of zinc blende $\text{AlN}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys*, Solid State Communications **155**, 12 (2013).
- [35] 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 **84**, 195105 (2011).
- [36] 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 **59**, 5521 (1999).
- [37] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Vegard's law*, Physical Review A **43**, 3161 (1991).
- [38] G. Simmons, *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties*, Southern Methodist Univ Dallas Tex, 1965.
- [39] W. Brantley, *Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices*, Journal of Applied Physics **44**, 534 (1973).
- [40] A. Wright, *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*, Journal of Applied Physics **82**, 2833 (1997).
-

-
- [41] 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 **48**, 1601 (2004).
 - [42] 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 **45**, 823 (1954).
 - [43] L. Zuo, M. Humbert, and C. Esling, *Elastic properties of polycrystals in the Voigt-Reuss-Hill approximation*, Journal of Applied Crystallography **25**, 751 (1992).
 - [44] A. Zarembovitch, *Étude des constantes élastiques de la blende et de leur variation avec la température*, Journal de Physique **24**, 1097 (1963).
 - [45] W. Fan, M. Li, T. Chong, and J. Xia, *Electronic properties of zinc-blende GaN, AlN, and their alloys $Ga_{1-x}Al_xN$* , Journal of Applied Physics **79**, 188 (1996).
 - [46] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, and R. Ahmad, *Ab initio study of the bandgap engineering of $Al_{1-x}Ga_xN$ for optoelectronic applications*, Journal of Applied Physics **109**, 023109 (2011).
 - [47] W. Shan, J. Ager III, K. Yu, W. Walukiewicz, E. Haller, M. Martin, W. McKinney, and W. Yang, *Dependence of the fundamental band gap of $Al_xGa_{1-x}N$ on alloy composition and pressure*, Journal of Applied Physics **85**, 8505 (1999).
 - [48] W. Shan, J. Ager III, W. Walukiewicz, E. Haller, B. Little, J. Song, M. Schurman, Z. Feng, R. Stall, and B. Goldenberg, *Near-band-edge photoluminescence emission in $Al_xGa_{1-x}N$ under high pressure*, Applied Physics Letters **72**, 2274 (1998).
 - [49] R. Beiranvand and S. Valedbagi, *Electronic and optical properties of advance semiconductor materials: BN, AlN and GaN nanosheets from first principles*, Optik-International Journal for Light and Electron Optics **127**, 1553 (2016).
 - [50] E. Ruiz, S. Alvarez, and P. Alemany, *Electronic structure and properties of AlN*, Physical Review B **49**, 7115 (1994).
 - [51] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *Properties of $Al_xGa_{1-x}N$ films prepared by reactive molecular beam epitaxy*, Journal of Applied Physics **53**, 6844 (1982).
 - [52] M. O'Donnell, E. Jaynes, and J. Miller, *Kramers-Kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity*, The Journal of the Acoustical Society of America **69**, 696 (1981).
 - [53] K. Bougherara, F. Litimein, R. Khenata, E. Uçgun, H. Ocak, Ş. Uğur, G. Uğur, A. H. Reshak, F. Soyalt, and S. B. Omran, *Structural, elastic, electronic and optical*
-

- properties of Cu₃TMSe₄ (TM= V, Nb and Ta) sylvanite compounds via first-principles calculations*, Science of Advanced Materials **5**, 97 (2013).
- [54] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, *Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃*, Physical Review B **62**, 8828 (2000).
- [55] A. Kuzmenko, *Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra*, Review of Scientific Instruments **76**, 083108 (2005).
- [56] R. R. Coifman, A. McIntosh, and Y. Meyer, *L'intégrale de Cauchy définit un opérateur borné sur L₂ pour les courbes lipschitziennes*, Annals of Mathematics, 361-387 (1982).
- [57] A. Bhattacharyya, S. Iyer, E. Iliopoulos, A. Sampath, J. Cabalu, T. Moustakas, and I. Friel, *High reflectivity and crack-free AlGa_N/Al_N ultraviolet distributed Bragg reflectors*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena **20**, 1229 (2002).
- [58] D. R. Penn, *Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors*, Physical Review **128**, 2093 (1962).
- [59] S. Hosseini, *Optical properties of cadmium telluride in zinc-blende and wurzite structure*, Physica B: Condensed Matter **403**, 1907 (2008).
- [60] U. Özdemir, S. Korcak, A. Gültekin, and M. Öztürk, *Investigation of structural, electronic, elastic, optical and dynamical properties of Ga_{1-x}Al_xN alloys*, Materials Research Express **6**, 096318 (2019).
- [61] J. Muth, J. D. Brown, M. Johnson, Z. Yu, R. Kolbas, J. Cook, and J. Schetzina, *Absorption coefficient and refractive index of GaN, AlN and AlGa_N alloys*, Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research **4**, 502 (1999).
- [62] M. Maqbool, I. Ahmad, H. Richardson, and M. Kordes, *Direct ultraviolet excitation of an amorphous AlN: praseodymium phosphor by codoped Gd³⁺ cathodoluminescence*, Applied Physics Letters **91**, 193511 (2007).
- [63] T. Someya and Y. Arakawa, *Highly reflective GaN/Al_{0.34}Ga_{0.66}N quarter-wave reflectors grown by metal organic chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **73**, 3653 (1998).
- [64] X. Li, S. Sundaram, P. Disseix, G. Le Gac, S. Bouchoule, G. Patriarche, F. Réveret, J. Leymarie, Y. El Gmili, and T. Moudakir, *AlGa_N-based MQWs grown on a thick relaxed AlGa_N buffer on AlN templates emitting at 285 nm*, Optical Materials Express **5**, 380 (2015).

-
- [65] H. R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, and M. Saeed, *Ab initio calculations of structural, optical and thermoelectric properties for CoSb₃ and ACo₄Sb₁₂ (A= La, Tl and Y) compounds*, Computational Materials Science **65**, 509 (2012).
- [66] B. U. Haq, R. Ahmed, F. E. H. Hassan, R. Khenata, M. K. Kasmin, and S. Goumri-Said, *Mutual alloying of XAs (X= Ga, In, Al) materials: Tuning the optoelectronic and thermodynamic properties for solar energy applications*, Solar Energy **100**, 1 (2014).
- [67] H. Tong, H. Zhao, V. A. Handara, J. A. Herbsommer, and N. Tansu, *Analysis of thermoelectric characteristics of AlGa_N and InGa_N semiconductors*, Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XVII **7211**, 721103 (2009).
- [68] H. R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, and M. J. C. m. s. Saeed, *Ab initio calculations of structural, optical and thermoelectric properties for CoSb₃ and ACo₄Sb₁₂ (A= La, Tl and Y) compounds*, Computational Materials Science **65**, 509 (2012).
- [69] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, and J. Sofo, *Transport coefficients from first-principles calculations*, Physical Review B **68**, 125210 (2003).
- [70] T. Takeuchi, *Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials*, Materials Transactions **50**, 2359 (2009).
- [71] G. J. Snyder and T. S. Ursell, *Thermoelectric efficiency and compatibility*, Physical Review Letters **91**, 148301 (2003).
- [72] 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 Electronic Materials **47**, 196 (2018).



CONCLUSION GÉNÉRALE



Conclusion générale

Nous avons effectué dans le cadre de cette thèse une investigation théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$). 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).

Nos valeurs des paramètres structuraux, à l'équilibre, des binaires GaN ($x = 0$) et AlN ($x = 1$) sont en bon accord avec les résultats – théoriques et expérimentaux – disponibles dans la littérature. Pour $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ et $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, nos résultats sont des premières prédictions. La variation du paramètre de maille avec la composition (x) montre une faible déviation par rapport à la loi de Vegard (variation linéaire). On peut expliquer ce comportement par le fait que les paramètres cristallins des binaires GaN ($x = 0$) et AlN ($x = 1$) sont très voisins. Le module de compressibilité augmente non linéairement avec x .

Nos valeurs des constantes élastiques des binaires GaN et AlN sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature. Notre étude des propriétés élastiques indique que les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont des matériaux mécaniquement stables, fragiles et élastiquement anisotropes. Nos valeurs des constantes C_{ij} des ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont des premières prédictions.

L'étude des propriétés électroniques montre que GaN et les ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ont un gap direct, Γ - Γ , alors que AlN a un gap indirect, Γ -X. Les gaps calculés en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et le potentiel TB-mBJ sont en bon accord avec les gaps expérimentaux disponibles dans la littérature. Pour $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ et $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, nos calculs des gaps sont des premières prédictions. Les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont des semi-conducteurs à large bande interdite qui peuvent être utilisés dans l'élaboration de dispositifs pour des applications à des températures, des tensions et/ou des fréquences élevées.

L'étude de ces propriétés optiques montre que la réflectivité est élevée dans la région UV jusqu'à 30 eV. Les variations importantes des paramètres optiques dans la plage d'énergie de 3 à 15 eV indiquent que les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont adaptés aux applications optiques dans le domaine UV-visible.

L'étude des propriétés thermoélectriques montre que les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ont des valeurs élevées pour le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, le facteur de mérite et le facteur de puissance. Les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont donc des matériaux intéressants pour l'élaboration de dispositifs pour les applications thermoélectroniques.

TRAVAUX RÉALISÉS
DURANT LA FORMATION
DOCTORALE

Asmaa KAFI

Travaux réalisés durant la formation doctorale

Publications Internationales

- ❖ **A. Kafi**, F. Driss Khodja, F. Saadaoui, S. Chibani, A. Bentayeb, M. Driss Khodja, *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. Driss Khodja, F. Saadaoui, S. Chibani, A. Bentayeb, M. Driss Khodja, *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>.
- ❖ S. Chibani, N. Chami, O. Arbouche, K. Amara', and **A. Kafi**, *Structural, elastic, electronic and transport properties of $CoVX$ ($X = Ge$ and Si) compounds: A DFT prediction*.
Computational Condensed Matter **24**, (September 2020).
<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00475>.

Communications internationales

- ❖ S. Hamada, **A. Kafi**, F. Saadaoui, F.Z. Driss Khodja, A. Boudali, and M. Driss Khodja, *Structural, elastic, and electronic properties of cubic Ge_3N_4 and Sn_3N_4 : a first principles study*, XIII^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux - JMSM'2020, Oran, 9-11 mars 2020.
- ❖ **A. Kafi**, F. Driss Khodja, F. Saadaoui, *Ab-initio calculations of optoelectronic properties of $Al_xGa_{1-x}N$ semiconductors*, 8ème journées de Chimie, Ecole Militaire polytechnique Chahid Abderrahmane Taleb, 26-27 Mars, Borj El-Bahri, Alger, 2019.

- ❖ **A. Kafi**, F. Driss Khodja, F. Saadaoui, *Thermoelectric properties of $Al_xGa_{1-x}N$ semiconductors*, Second International Conference on Electrical Engineering, University Mohamed Khider, Biskra, December 2-3, 2018.
- ❖ **A. Kafi**, F. Driss Khodja, and F. Saadaoui, *Ab-initio calculation of electronic and optical properties of zinc blende AlN and GaN semiconductors*, The International Conference Optics and Photonics Algeria (OPAL'2018), Oran, may 5-7, 2018
<http://www.opal2015.dz/telechargement/Program%20OPAL%202018%20%20USTO.pdf>
- ❖ **A. Kafi**, F. DRISS KHODJA, F. SAADAOU, *Ab-initio calculation of the structural and electronic properties of zinc-blende AlN and GaN semiconductors*, Seminaire International de Mécanique, Centre Universitaire Ahmed Zabana, Relizane, 14 et 15 Novembre 2017.

Communications nationales

- ❖ F. Saadaoui, F.-Z. Driss Khodja, **A. Kafi**, M. Driss Khodja, H. Mokhtari, *First-principles study of the structural, elastic, and electronic properties of materials $CoAs_3$, and CoP_3* , 1^{er} Atelier National sur WIEN2k, Mostaganem, 22-26 décembre 2019.
- ❖ F. Saadaoui, F.-Z. Driss Khodja, M. Zemouli, M. Driss Khodja, **A. Kafi**, *Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des matériaux semi-conducteurs $CoSb_3$ et $IrSb_3$* , 8^{ème} Journée Doctorale de Physique, Saïda, 14 juillet 2018.
- ❖ **A. Kafi**, F-Z. Driss-Khodja, O. Arbouche, and F. Saadaoui, *Theoretical study on the electronic and the optical properties of $Al_xGa_{1-x}N$ alloys for optoelectronics*, 7^{ème} Journée Doctorale de Physique, Saïda, 30 décembre 2017.
- ❖ **A. Kafi**, F-Z. Driss Khodja, F. Saadaoui, and O. Arbouche, *Structural and electronic properties of the zinc blende $Al_xGa_{1-x}N$ alloys*, 6^{ème} Journée Doctorale de Physique, Saïda, 8 juillet 2017.
- ❖ **A. Kafi**, F. Saadaoui, A. Boudali, F-Z. Driss Khodja and O. Arbouche, *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des composés binaires GaN et AlN*, 5^{ème} Journée Doctorale de Physique, Saïda, 26 décembre 2016.



An ab initio study of the structural and optoelectronic properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1) semiconductors

A. Kafi¹ · F. Driss Khodja² · F. Saadaoui² · S. Chibani¹ · A. Bentayeb¹ · M. Driss Khodja²

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

Abstract

The structural and optoelectronic properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1) semiconductors are studied in detail by applying the full-potential linearized augmented plane-wave method in density functional theory in WIEN2k software. The lattice parameter, the bulk modulus, and its pressure derivative are calculated using the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation and by fitting the calculated total energy to the Murnaghan equation. These parameters are found to be in excellent agreement with experimental and theoretical results for both the GaN and AlN compounds. For the $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, and $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ alloys, because of the lack of the theoretical and experimental data, our results can be considered as first predictions. The Tran–Blaha modified Becke–Johnson approach (TB-mBJ) is applied to determine the optoelectronic properties. The results demonstrate that GaN and the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys with $x=0.125, 0.375, 0.625$, and 0.875 have a direct Γ – Γ bandgap, whereas the binary AlN compound has an indirect Γ –X bandgap. Furthermore, the optical properties, such as the dielectric function, refractive index, reflectivity, absorption coefficient, and energy loss function, are presented and discussed in detail; their wide bandgap means that these compounds can be applied in optoelectronic devices for application in the main parts of the ultraviolet and visible spectrum.

Keywords Semiconductors · Optoelectronics · GGA-PBESol · FP-LAPW · TB-mBJ

1 Introduction

Group III–V compounds and their alloys are considered to be very promising materials for the realization of optoelectronic devices. Early research on semiconductors with a large gap was directed at optoelectronic applications [1, 2] because blue light-emitting diodes (LEDs) were not available on the market [3] before GaN-based LEDs became available. Using the system of nitride alloys, LEDs emitting at wavelengths ranging from ultraviolet (UV) to blue–green with very good efficiency can be realized. There has also been interest in optoelectronics devices such as GaN-based UV–blue lasers with wavelengths around 400 nm [4]. UV-induced fluorescence is used in medical fields such as dermatology, gynecology, and tumor treatment, as well as in

the new generation of DVD players (called Blu-ray Disk), first used by Sony in 2003 [5]. In the field of microelectronics, most applications are directed toward the development of high-frequency and high-power devices. Today, the biggest potential market is for base stations intended for communications (satellites, telephone, and mobile). In view of their advantages, GaN-based devices can compete with silicon-based laterally diffused metal oxide semiconductors (SLMOS) and pseudomorphic high-electron-mobility transistors (HEMTs) [6]. Information and communication technologies as well as power electronics require the introduction of new technologies to improve system performance. Interest in group III–V compounds has resulted from the remarkable properties of nitrides, such as a wide forbidden band, strong breakdown field, high saturation rate (particularly for GaN), and the possibility of producing AlGaIn/GaN-type heterostructures with good structural and electronic quality [7]. The field of wireless communications requires increasingly efficient systems. Thus, technologies dedicated to wireless communications (mobile telephony, space communication, radar, and wireless network) require the development of new technologies that enable better performance in terms

✉ A. Kafi
Kafi.asma@yahoo.fr

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

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

of power at high frequencies. Wide-bandgap semiconductors and particularly group III–V compounds such as GaN, AlN, and their alloys are good candidates for producing such power components for use at high frequencies [8]. Use of semiconductors from the (Al,Ga)N family has recently enabled production of violet laser diodes operating at around 400 nm [9]. Thanks to their forbidden band, nitrides are of great interest for the realization of UV detection devices, with applications in fire detection, chemical and biological analysis, and intersatellite communications at $\lambda = 280$ nm. In particular, AlGaN-based heterostructures are studied for the realization of visible light/UV (solar-blind) photodetectors [10]. Much research has been carried out to understand the structure of alloys, especially ordered alloy and alloys including disorder phases. Alloys are ordered at low temperatures, whereas upon heating, they undergo one or several phase transitions into less ordered states. The study of these alloys including disordered phases is of great importance and will be the subject of future investigations. However, this study focuses on ordered alloys.

This work presents ab initio calculations of the structural and optoelectronic properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1) semiconductors, organized into four sections as follows: In Sect. 2, the methodology adopted is discussed. The results are discussed in Sect. 3, whereas Sect. 4 summarizes the conclusions that can be drawn from this work.

2 Calculation methods

The calculations are performed in the framework of density functional theory (DFT) [11, 12] using the accurate full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [13] as implemented in the WIEN2k [14] simulation package developed by the Vienna University of Technology. The generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBEsol) [15] is used in all the calculations. For the electronic and optical properties, in addition to the GGA-PBEsol approximation, the modified Becke–Johnson exchange potential developed by Tran and Blaha and modified by Becke and Johnson (TB-mBJ) is also applied [16, 17]. The wavefunctions in the interstitial field are expanded in plane waves with a cutoff of $K_{\text{max}} = 8.0/R_{\text{MT}}$. The partial waves inside the atomic sphere have a maximum value of $I_{\text{max}} = 10$, while the charge density is Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 14$, where G_{max} is the largest vector in the Fourier expansion. The charge density is determined self-consistently using 1500 and 4000 $\mathbf{k}$ -points in the irreducible wedge of the first Brillouin zone for the electronic and optical properties, respectively [18]. The total energy criterion for convergence is set at 10^{-7} Ry. The variation of the total energy as a function of the equilibrium volume is fit

using Murnaghan's empirical equation of state [19] to determine the equilibrium lattice constant for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with different Al concentrations. The values of the theoretical lattice parameters are then applied in the calculations of the optoelectronic properties of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ compounds. The lattice parameter of the studied binary compounds follows Vegard's law [20]. Therefore, there is a linear relationship between the bandgap and the composition x . For $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, the bandgap energy E_g can be written as

$$E_{g\text{AlGa}} = xE_{g\text{AlN}} + (1 - x)E_{g\text{GaN}}. \quad (1)$$

However, this linear relationship is not sufficiently accurate in all cases. We therefore added a second term to account for the curvature of the bandgap energy as a function of composition x , defined using the bowing parameter b as follows:

$$E_{g\text{AlGa}} = xE_{g\text{AlN}} + (1 - x)E_{g\text{GaN}} - bx(1 - x). \quad (2)$$

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

To study the structural properties of the ternary $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys with composition $x = 0.125, 0.375, 0.625$, and 0.875 , the structural properties of the binaries GaN and AlN are first calculated. The binaries GaN and AlN have zincblende cubic structure in space group 216 ($F\bar{4}3m$), where the Ga and Al atoms are positioned at (0, 0, 0) and the N atom at (1/4, 1/4, 1/4) with experimental lattice constants of 4.5 Å for GaN and 4.38 Å for AlN [21]. The $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ compounds with concentration $x = 0.125, 0.375, 0.625$, and 0.875 are obtained by substituting one Ga atom site at position (0, 0, 0) by one Al atom in a supercell of 16 atoms, yielding a $(2 \times 1 \times 1)$ supercell of 16 atoms for $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, and $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$. For all the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ compounds, structural optimization is performed by minimizing the total energy with respect to the unit cell volume using Murnaghan's equation of state. The lattice constant, the bulk modulus B , and its first-order pressure derivative B' for different Al concentrations are presented in Table 1. The calculated values of the lattice constant, B , and B' for zincblende GaN and AlN are very close to the theoretical values and in close accordance to experimental data [21]. To the best of the authors' knowledge, neither experimental nor theoretical values of the lattice constant of the ternary $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys with concentration $x = 0.125, 0.375, 0.625$, and 0.87 are available for comparison with the results presented herein. These are therefore the first prediction results for these ternary alloys. Other theoretical results of 4.496 Å, 4.465 Å, and 4.429 Å have been obtained at cubic concentrations of $x = 0.25, x = 0.5$,

Table 1 The calculated structural parameters of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys

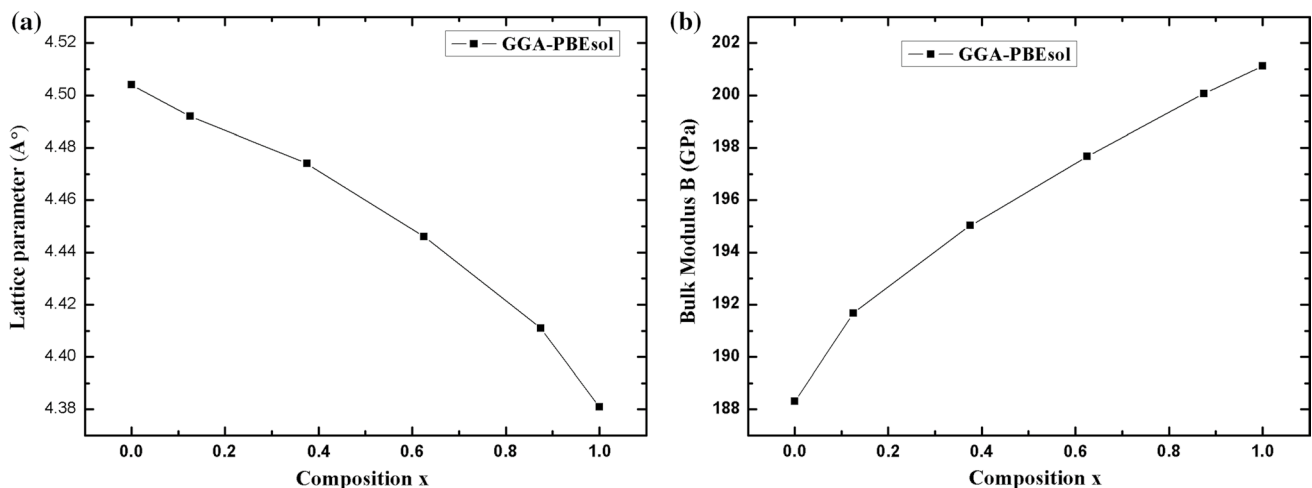
Compound	a (Å)			B (GPa)	B'
	This work	Other calculations	Experimental		
GaN	4.504	4.526 [22] GGA 4.47513 [23] LDA 4.4794 [24] GGA 4.4615 [25] LDA 4.48 [26] mBJ-LDA 4.552 [27] LDF	4.5 [21]	180.2731	1.7380
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	4.492	—	—	191.6685	4.4178
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	4.474	—	—	195.0281	4.2445
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	4.446	—	—	197.6704	4.1516
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	4.411	—	—	200.0671	4.0202
AlN	4.3809	4.394 [22] GGA 4.35217 [23] LDA 4.353 [24] GGA 4.349 [25] LDA 4.379 [28] MD 4.379 [29] GGA-PBEsol 4.59 [30] mBJ-LDA 4.40 [27] LDF 4.372 [31] LDA 4.374 [32] GGA 4.394 [33] GGA 4.407 [34] WC-GGA	4.38 [21]	201.1611	4.3809

and $x=0.75$, respectively [22], in fair agreement with our calculated lattice constants of 4.492 Å at $x=0.125$, 4.474 Å at $x=0.375$, and 4.411 Å at $x=0.875$. Figure 1a presents the variation of the calculated lattice constant as a function of the composition x . The lattice parameter decreases with increasing Al concentration; this remarkable decrease can be ascribed to the fact that the ionic radius of Ga is larger than that of Al. The present calculations suggest a bowing parameter of -0.07472 Å with an observed deviation from Vegard's law [20]. This value of the bowing parameter agrees with the literature results of -0.01714 Å [22] and -0.01933 Å [23]. These

results are obtained by fitting to the polynomial represented by the equation

$$a^{\text{PBEsol}}(x) = 4.5014 - 0.04273x - 0.07472x^2. \quad (3)$$

Furthermore, Fig. 1b presents the bulk modulus as a function of the Al concentration. The bulk modulus increases with increasing Al concentration. A substantial deviation from a linear dependence on composition is also observed, with a bowing parameter of -6.90476 GPa; this deviation occurs because the AlN compound is more compressible

**Fig. 1** The calculated **a** lattice constant and **b** bulk modulus of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ as functions of the Al concentration x

than the GaN compound. These results are calculated by fitting to the polynomial function

$$B^{\text{PBEsol}}(x) = 188.77123 + 19.06705x - 6.90476x^2. \quad (4)$$

3.2 Electronic properties

Various applications of materials are directly or indirectly connected to their electronic properties, such as the band structure and density of states (DOS). The electronic band structures calculated for GaN, AlN, and the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.125, 0.375, 0.625$, and 0.875) alloys using both the GGA-PBEsol and TB-mBJ approaches are presented in Fig. 2 along the high-symmetry directions. It is clear that the title compounds are semiconductors. The highest part of the valence band lies at the high-symmetry Γ point for all the studied compositions. However, the bottom of the conduction band lies at X for AlN but Γ for GaN and the ternary alloys, indicating that, for the AlN compound, the bandgap is of indirect X- Γ type, while GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ have a direct Γ - Γ bandgap. The calculated energy bandgaps are presented in comparison with experimental and other calculations in Table 2. The TB-mBJ method in combination with GGA-PBEsol was applied to obtain a correct value for the energy gap, because the TB-mBJ approach yields bandgap values that are closer to experiment [21]. The band structure calculations using the TB-mBJ approach for the binary compounds AlN and GaN yielded values of 2.973 eV and 4.939 eV, respectively, in good agreement with experimental data [21] and theoretical values [34]; calculation of the bandgap using the same approach also provides better results compared with the GGA-PBEsol approximation. For the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys with concentrations of $x=0.125, 0.375, 0.625$, and 0.875 , neither experimental nor theoretical calculations of the bandgap energy are available for comparison with the results presented herein. The calculated energy bandgaps of 3.302 eV at $x=0.125$, 3.867 eV at $x=0.375$, and 4.441 eV at $x=0.625$ are in fair agreement with the experimental values of 3.64 eV for $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ [35], 4.33 eV for $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ [36], and 4.72 for $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ [35]. The calculated energy bandgap is shown as a function of the Al concentration in Fig. 3, clearly revealing that the bandgap energy rises with increase of the Al mole fraction. When the Al concentration is high, the electron aggregation is lower, which will lead to shift of the conduction edge to higher energy, which leads to the increase in the bandgap energy of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ as the aluminum composition is increased. The bandgap bowing parameter was calculated to be -1.58665 eV and -0.84204 eV using the GGA-PBEsol and TB-mBJ approach, respectively, in very good agreement with the experimental value of -0.8 eV obtained from data in Ref. [37] but in disagreement with the experimental result

of 1.33 eV obtained in Ref. [35] and the results of 1.03 eV and 0.306 eV obtained in Refs. [22] and [23], respectively. The bowing of the bandgap is fit using the equations

$$E_g^{\text{GGA-PBEsol}} = 1.67414 + 3.16342x - 1.58665x^2, \quad (5)$$

$$E_g^{\text{GGA-PBEsol+TB-mBJ}} = 2.96088 + 2.84265x - 0.84204x^2. \quad (6)$$

To reveal the major contributions to the investigated electronic properties of the binary compounds GaN and AlN as well as the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.125, 0.375, 0.625$, and 0.875) alloys, Fig. 4 illustrates the partial and total density of states (PDOS and TDOS) calculated for the title compounds with different Al concentrations. For each concentration, the DOS was calculated by using both the GGA-PBEsol and TB-mBJ approach to establish a good description of the electronic structure of the materials. Remarkably, the TDOS for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys can be divided into two important regions: The first one, in the valence band from -6 to 0 eV, mostly originates from the contribution of N p -states, whereas the second region, in the conduction band from 3 to 18 eV, originates from N p - and Al p -states, with significant contributions from the Al s -states. Furthermore, the PDOS of the N p - and Al p -states makes the principal contribution to the total density of states, followed by the N s - and Al s -states. However, the electron states of the Ga atom make weak contributions in comparison with the Al and N atoms in these regions. It is interesting that the valence band is narrowed significantly on the introduction of Al atoms.

3.3 Optical properties

The optical properties of a material must be calculated to determine its applicability for optoelectronic applications. Indeed, the response in the infrared, visible, and ultraviolet spectral regions is particularly important for optoelectronic and photovoltaic applications. The other optical properties, for instance the refractive index $n(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, and loss function $L(\omega)$, can be determined from the frequency-dependent dielectric function. The dielectric function is subdivided into real and imaginary parts [41, 42]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (7)$$

The knowledge of the electronic band structure of a solid can be used to compute the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function. In the limit of linear optics and in the case of no spin polarization, the following well-known equation [41, 42] can be used:

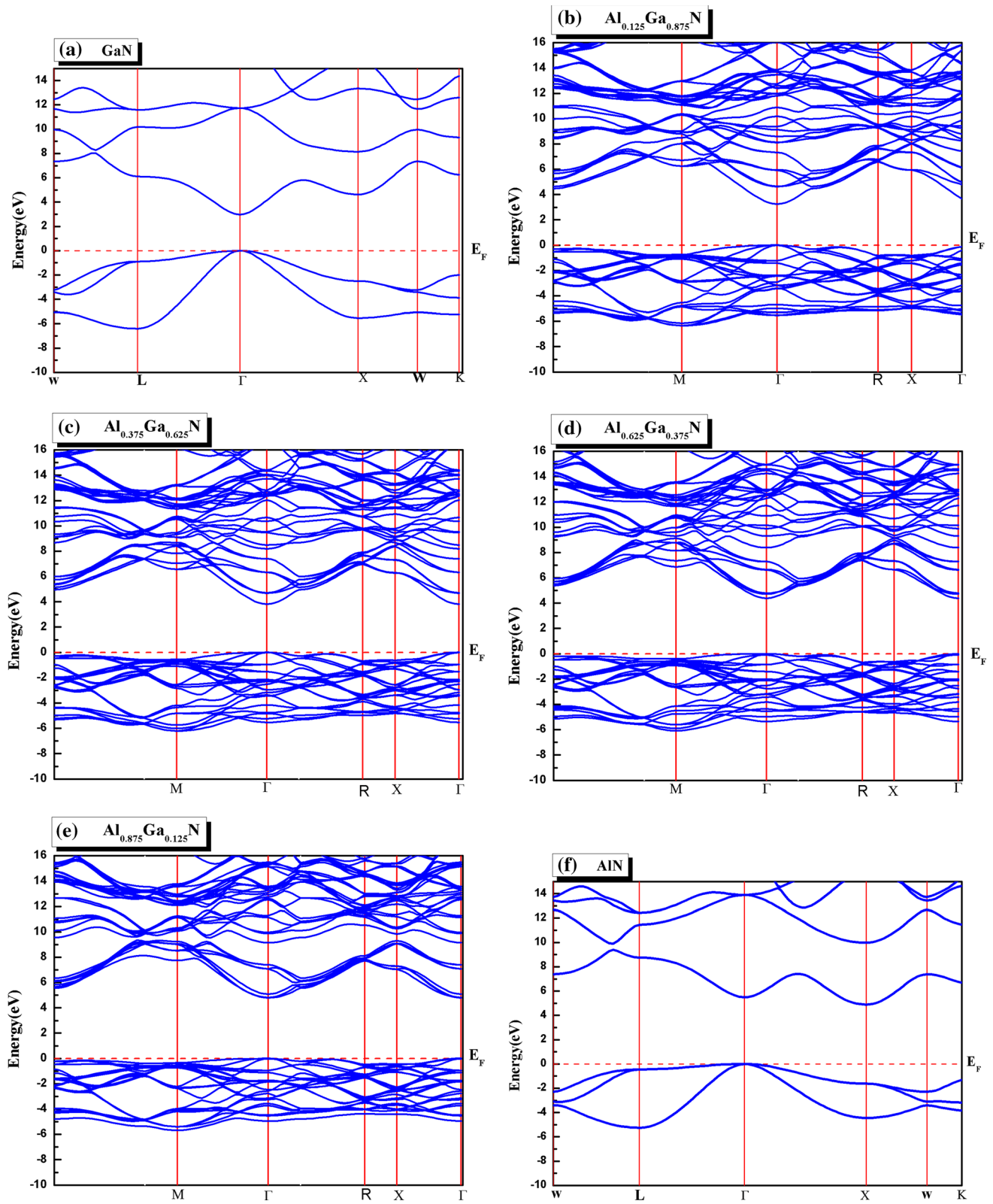
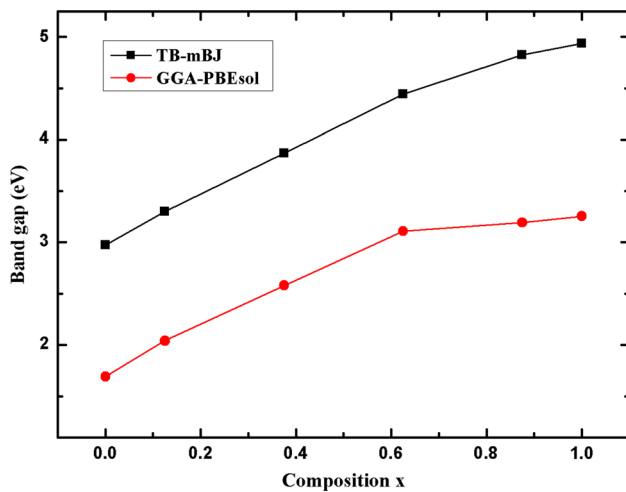


Fig. 2 The electronic band structure of GaN, AlN, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.125, 0.375, 0.625$ and 0.875): **a** GaN, **b** $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, **c** $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, **d** $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, **e** $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, and **f** AlN using the TB-mBJ + GGA-PBESol method

Table 2 The energy bandgaps calculated for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1)

Compound	E_g (eV)		Other calculations	Experimental
	Present work			
	GGA-PBEsol	TB-mBJ		
GaN	1.691	2.973	1.811 [22] GGA 2.07 [23] LDA 3.33 [24] GGA 1.93 [25] LDA 3.0 [38] GGA 3.38 [39] LDA 3.27 [26] mBJ-LDA 1.95 [40] GGA	3.299 [21]
Al _{0.125} Ga _{0.875} N	2.039	3.302	—	—
Al _{0.375} Ga _{0.625} N	2.579	3.867	—	—
Al _{0.625} Ga _{0.375} N	3.109	4.441	—	—
Al _{0.875} Ga _{0.125} N	3.192	4.824	—	—
AlN	3.256	4.939	4.283 [22] GGA 4.296 [23] LDA 5.76 [24] GGA 5.50 [38] GGA 3.299 [29] GGA-PBEsol 4.477 [29] PBEsol + TB-mBJ 4.18 [30] mBJ-LDA 5.94 [39] LDA 2.73 [40] GGA 3.25 [31] LDA 4.316 [32] GGA 3.943 [34] GGA-PBEsol 4.92 [34] PBEsol + TB-mBJ	4.9 [21]

**Fig. 3** The calculated bandgap energy E_g of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ as a function of the Al concentration x

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} \left| \varphi_K^C |uxr| \varphi_K^V \right|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega), \quad (8.)$$

where e is the electric charge, ω is the frequency of the light, Ω is the volume of the unit cell, V is the vector that characterizes the polarization of the incident electric field, and φ_K^C

and φ_K^V are the crystal wavefunctions corresponding to the valence and conduction bands with crystal wavevector K , respectively. According to the Kramers–Kronig transformation [43–45], the imaginary part can then be used to obtain the real part of the dielectric function as follows:

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

The obtained variation in the bandgap of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ is promising for use of such materials in optoelectronic devices, covering a full spectrum of wavelengths from visible to ultraviolet. To the best of the authors' knowledge, the use of more $\mathbf{k}$ -points in the Brillouin zone is very important for optical calculations. Therefore, 4000 $\mathbf{k}$ -points are used for the simulations of these properties. The two parts of the dielectric function of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1 are calculated and shown in Fig. 5. Furthermore, Fig. 5a shows the real part $\varepsilon_1(\omega)$, which attains a maximum value of 8.297, 7.679, 7.784, 7.146, 6.779, and 8.093 at 5.59 eV, 7.061 eV, 7.170 eV, 7.006 eV, 6.870 eV, and 5.265 eV for $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1, respectively. Above these energy ranges, $\varepsilon_1(\omega)$ becomes negative and reaches a minimum value at 12.232 eV, 13.510 eV,

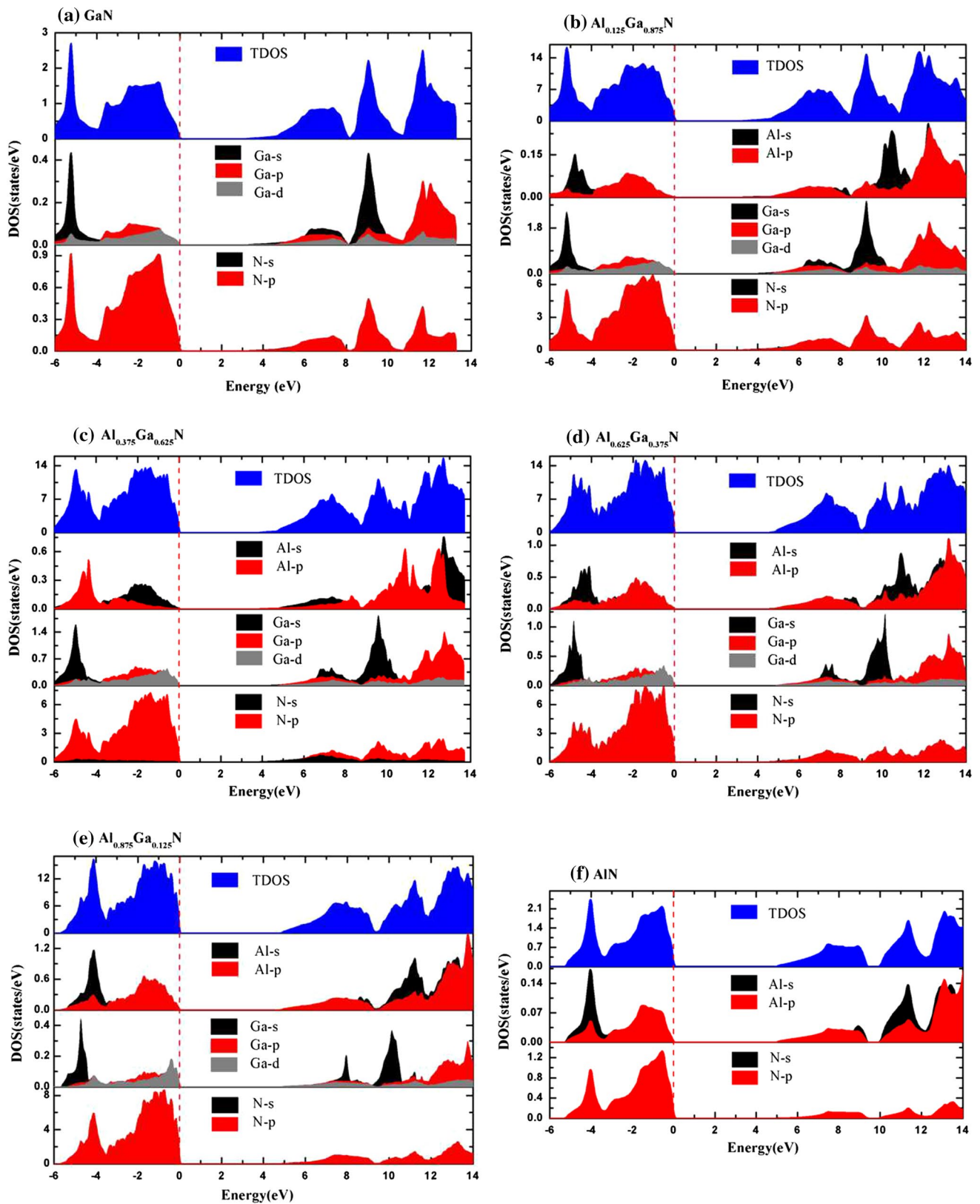


Fig. 4 The total and partial density of states of GaN, AlN, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: **a** GaN, **b** $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, **c** $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, **d** $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, **e** $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, and **f** AlN calculated using the TB-mBJ + GGA-PBESol approach

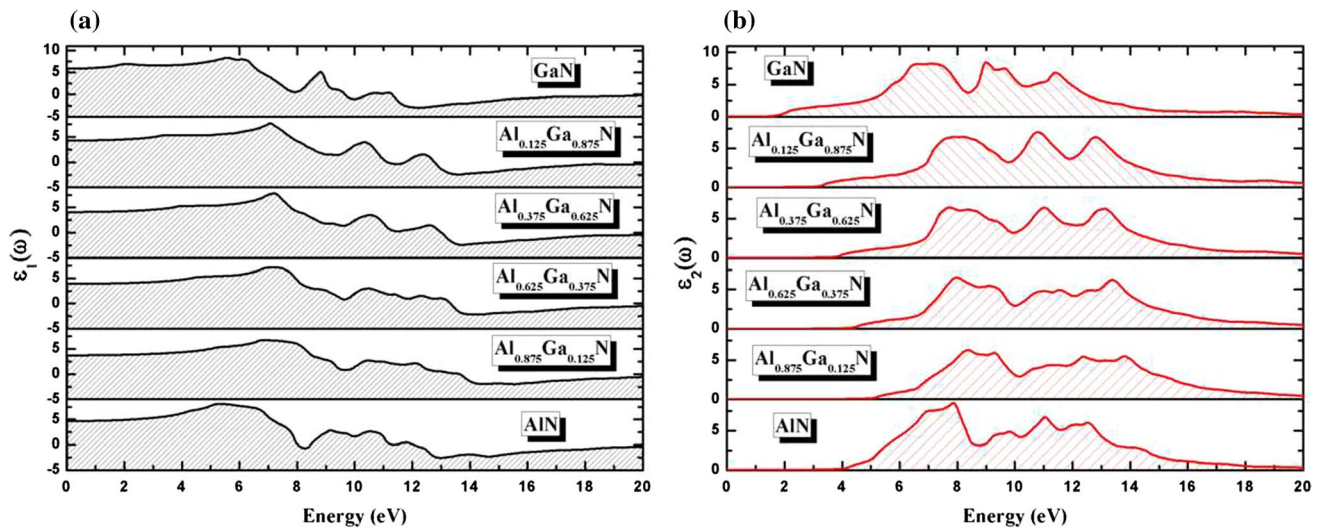


Fig. 5 The calculated **a** real part $\varepsilon_1(\omega)$ and **b** imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1)

13.701 eV, 14.218 eV, 15.442 eV, and 13.102 eV for $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1, respectively. These energy ranges indicate that the title materials exhibit metallic behavior. The calculated values of the static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ are 5.86, 4.28, 4.09, 3.90, 3.73, and 4.68 for $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1, respectively, in agreement with the values of 5.55, 5.16, 4.87, 4.57, and 4.29 calculated for $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1 in Ref. [22] and with the values of 5.24, 5.58, and 4.56 calculated for $x=0.25, 0.5$, and 0.75 in Refs. [46]. Therefore, the calculated values of $\varepsilon_1(0)$ decrease with increasing Al concentration. Note that $\varepsilon_1(0)$ decreases as the energy gap increases, confirming the Penn model [41]:

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

where ω_p is the plasma frequency at which $\varepsilon_1(\omega)$ passes through zero. The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function is illustrated in Fig. 5b. The absorption of the material can be represented by $\varepsilon_2(\omega)$. Note from these curves that absorption begins at 1.92 eV, 3.33 eV, 3.85 eV, 4.42 eV, 5.21 eV, and 4.23 eV for GaN, $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, and AlN, respectively. Furthermore, there are three prominent peaks. The highest peak indicates that $\varepsilon_2(\omega)$ reaches a maximum value of 8.458 at 8.993 eV, 7.016 at 10.789 eV, 6.424 at 7.741 eV, 6.539 at 7.986 eV, 6.259 at 8.394 eV, and 8.539 at 7.878 eV for $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1, respectively. This peak is a result of the decreasing overlap between the conduction band and the Ga 3d- and N 2s-states. Obviously, it can be seen that the intensity of this peak becomes

very weak when Ga is completely substituted by Al. The third peak introduced especially from the movement of N-2s interbred with metal valence electrons in the valence to the conduction band shifts to higher energy due to blue-shift of conduction band edge with the introduction of Al. Moreover, the results obtained in Ref. [22] indicate that the maximum values of $\varepsilon_2(\omega)$ are obtained from 6.5 to 7.45 eV and from 9.12 eV to 10.11 eV, in agreement with the results above.

Evaluation of the refractive index of a semiconductor is of considerable importance for applications in integrated optic devices, where the refractive index of the material is the key parameter for device design. The calculated refractive indices of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1 are presented in Fig. 6. A broad spectrum for $n(\omega)$ over a wide energy is noted for these compounds. The following equation can be used to calculate the refractive index [41, 44]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2}. \quad (11)$$

Accordingly, the refractive index $n(\omega)$ depends on the dielectric constant $\varepsilon_1(\omega)$. The static refractive index for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1 is 2.42, 2.07, 2.02, 1.98, 1.93, and 2.16, respectively. These values agree well with the experimental results in Ref. [47], where the refractive index was found to be about 2–2.24 for $x=0, 0.18, 0.34, 0.38$, and 1. Pure GaN with $x=0$ has the broadest $n(\omega)$ spectrum, with a maximum value of the static refractive index of around 2.42. A few bumps become clear at intermediate energies, while the curves disappear suddenly at higher energies. The

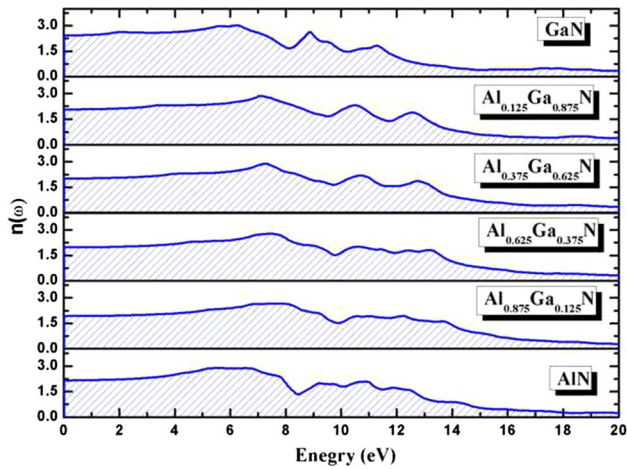


Fig. 6 The refractive index $n(\omega)$ of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1)

explanation for this disappearance is that, at higher energies, the material becomes thicker and opaque, absorbing high-energy photons. Perhaps, the wide band of AlN makes it transparent up to the high energy and frequency range [48]. However, when decreasing the concentration of Al, the bumps that appear for AlN change to sharp peaks. The peaks are clear in pure GaN. At this point, the refractive index reaches its maximum value of 3.01 at 6.19 eV. Beyond this peak, the value of $n(\omega)$ decreases rapidly. GaN absorbs most of the high- and intermediate-energy photons and is transparent in the low-energy region due to the narrower bandgap of GaN compared with AlN [15, 48].

The real part of the dielectric function can be used to obtain the reflectivity $R(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, and energy loss function $L(\omega)$ as follows [41, 44, 49]:

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega)} + 1} \right]^2, \quad (12)$$

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2}, \quad (13)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}. \quad (14)$$

The reflectivity $R(\omega)$ is one of the most essential parameters describing the optical properties of a material. The calculated reflectivity for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1) is shown in Fig. 7. It is clear that the reflectivity spectra for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ start at 4.08% for GaN, 12.15% for $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, 11.45% for $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, 10.74% for $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, 10.09% for $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, and

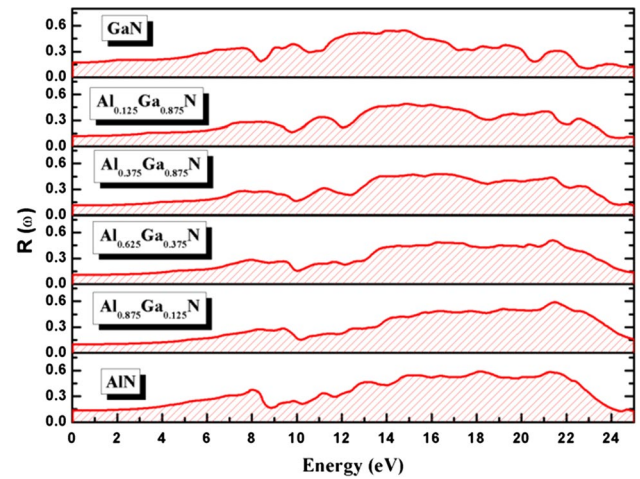


Fig. 7 The reflectivity coefficient $R(\omega)$ of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1)

13.52% for AlN. It can be seen that a maximum reflectivity is observed for each Al concentration, viz. 54.58% at 14.76 eV, 49.01% at 14.87 eV, 47.96% at 16.26 eV, 50.82% at 21.40 eV, 59.05% at 21.46 eV, and 59.07% at 18.14 eV for $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1 , respectively. Thus, these materials exhibit the maximum reflectivity over a wide range of energy from 14 to 22 eV. Furthermore, reflectivity values of 96% and 99% have been achieved experimentally [29, 50]. An interesting aspect to note from the figure is the variation of the higher peak value toward higher energies with increasing Al concentration. Hence, the reflectivity of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ varies with the Al mole fraction. This characteristic of the compound makes it suitable for use in Bragg's reflectors of various wavelengths [49, 50], where the desired wavelength could be tailored by altering the Al concentration. The studied materials also show minimum reflectivity values, which are due to the collective plasma resonance. The imaginary part of the dielectric function determines the depth of the plasma resonance [41, 42].

Absorption occurs when the energy of the incident photon is greater than the energy bandgap E_g . The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1) is calculated using the TB-mBJ approach and shown in Fig. 8 in the energy range from 0 to 30 eV. Absorption starts at about 3.03 eV, 3.17 eV, 3.52 eV, 4.31 eV, 4.93 eV, and 5.10 eV for $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1 , respectively, in agreement with the results in Refs. [47, 51], which indicate that absorption starts at about 3.5 eV, 4 eV, and 5.5 eV. It is remarkable to note from this figure that a zero absorption coefficient is found for energies below the energy bandgap, in the infrared region. The $\alpha(\omega)$ spectra reveal that the peak corresponding to the maximum absorption coefficient is shifted toward higher energies as the Al concentration is increased. The maximum values of $\alpha(\omega)$ are

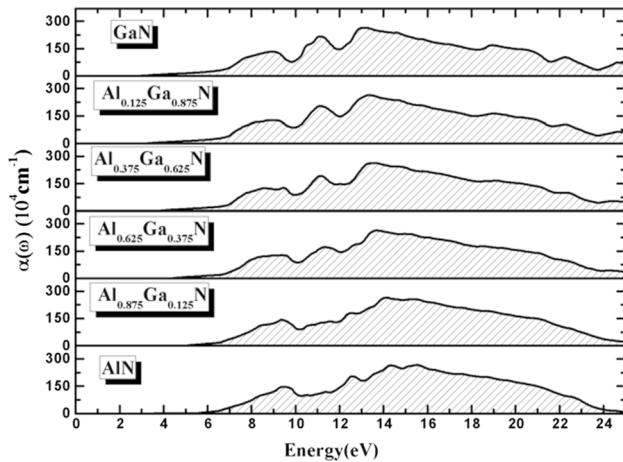


Fig. 8 The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1)

264.30, 263.66, 264.03, 263.16, 264.28, and $266.60 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at 13.13 eV, 13.35 eV, 13.62 eV, 13.67 eV, 14.14 eV, and 15.49 eV for GaN, $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, and AlN, respectively. Experimental results indicate that the absorption coefficient is found to be $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [51] or above $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [47]. The curves obviously display two different peaks, which can explain these two different upper limits for the absorption of light; the other peak vanishes with increase of the Al concentration, not being observed in the AlN curve. This decrease is due to the variation of the bandgap energy, and this characteristic of the material reveals that $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ can be applied to fabricate absorption components for use in the ultraviolet region.

The energy loss is a very important parameter of a material in various regards [41], having a valuable role in dielectric materials design. The electron energy loss function $L(\omega)$ of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1 is shown in Fig. 9 in the energy range of 0–30 eV. Note from this figure that there is no energy loss below 8 eV for all the studied concentrations. The curve for GaN shows four different peaks, at 20.18 eV, 22.14 eV, 24.09 eV and 25.54 eV, which are related to single-particle excitation. When the Al concentration is increased, these peaks unite into a single peak at 23.08 eV for $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, 23.09 eV for $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, 23.19 eV for $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, 23.52 eV for $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, and 22.65 eV for AlN. The peak in the $L(\omega)$ function becomes sharper due to plasmon excitation. The energy of this plasmon peak corresponds to the so-called plasmon frequency. To the best of the authors' knowledge, no theoretical results on the dielectric function, refractive index, reflectivity, absorption coefficient or energy loss function of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with $x=0.125, 0.375, 0.625$, and 0.875 have been presented to date. It is therefore hoped that these results will serve as a reference for future study.

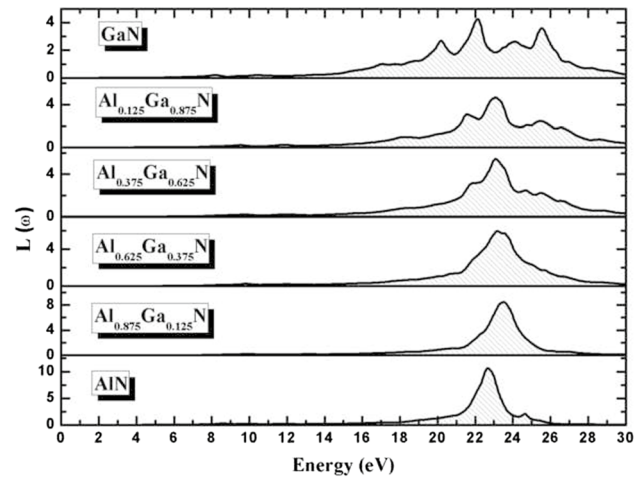


Fig. 9 The energy loss function $L(\omega)$ of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1)

4 Conclusions

The structural and optoelectronic properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with $x=0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$, and 1 are studied in detail. The FP-LAPW method including the generalized gradient approximation (GGA-PBESol) and the modified Becke–Johnson approach (TB-mBJ) are used to determine the optoelectronic properties. The bandgap energy E_g and lattice parameter calculated for the compounds GaN and AlN are in excellent agreement with empirical data and other theoretical calculations. However, for $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, and $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, no theoretical or experimental results are available for comparison, thus the results of this study can be considered as first predictions. The optical properties, including the real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index, reflectivity, absorption coefficient, and energy loss, are discussed in detail. Study of these optical properties reveals that the reflectivity and absorption are high in the ultraviolet region up to 30 eV. The prominent variations in the optical parameters in the energy range of 3–15 eV indicate that such $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials would be suitable for application in optical devices for operation in the major parts of the visible and ultraviolet spectrum.

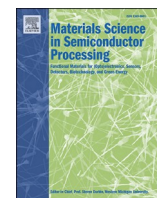
References

1. Davis, R.F.: III–V nitrides for electronic and optoelectronic applications. *Proc. IEEE* **79**(5), 702–712 (1991)
2. Nuese, C.: III–V alloys for optoelectronic applications. *J. Electron. Mater.* **6**(3), 253–293 (1977)
3. Nakamura, S., Chichibu, S.F.: *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*. CRC Press, Boca Raton (2000)

4. Ou, S.L., Wu, D.S., Liu, S.P., Fu, Y.C., Huang, S.C., Horng, R.H.: Pulsed laser deposition of ITO/AZO transparent contact layers for GaN LED applications. *Opt. Express* **19**(17), 16244–16251 (2011)
5. Uchida, S., Takeya, M., Ikeda, S., Mizuno, T., Fujimoto, T., Matsumoto, O., Goto, S., Tojyo, T., Ikeda, M.: Recent progress in high-power blue-violet lasers. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **9**(5), 1252–1259 (2003)
6. Del Alamo, J.A.: Nanometre-scale electronics with III–V compound semiconductors. *Nature* **479**(7373), 317 (2011)
7. Mitrofanov, O., Manfra, M.: Mechanisms of gate lag in GaN/AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. *Superlattice Microstruct.* **34**(1–2), 33–53 (2003)
8. Mishra, U.K., Shen, L., Kazior, T.E., Wu, Y.-F.: GaN-based RF power devices and amplifiers. *Proc. IEEE* **96**(2), 287–305 (2008)
9. Johnson, N.M., Nurmikko, A.V., DenBaars, S.P.: Blue diode lasers. *Phys. Today* **53**(10), 31–36 (2000)
10. Van Schalkwyk, L.: Development and Characterization of a Tunable AlGaIn-Based Solar-Blind UV-Sensitive Schottky Photodiode. University of Pretoria, Pretoria (2015)
11. Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**(4A), A1133 (1965)
12. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**(3B), B864 (1964)
13. Petersen, M., Wagner, F., Hufnagel, L., Scheffler, M., Blaha, P., Schwarz, K.: Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. arXiv preprint cond-mat/9902277 (1999)
14. Blaha, P.: WIEN2k (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria). ISBN 3950103112 (2001)
15. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865 (1996)
16. Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. *Phys. Rev. B* **85**(15), 155109 (2012)
17. Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. *Phys. Rev. B* **83**(19), 195134 (2011)
18. Bouckaert, L.P., Smoluchowski, R., Wigner, E.: Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals. *Phys. Rev.* **50**(1), 58 (1936)
19. Liu, A.Y., Cohen, M.L.: Prediction of new low compressibility solids. *Science* **245**(4920), 841–842 (1989)
20. Denton, A.R., Ashcroft, N.W.: Vegard's law. *Phys. Rev. A* **43**(6), 3161 (1991)
21. Vurgaftman, I., Meyer, J., Ram-Mohan, L.: Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.* **89**(11), 5815–5875 (2001)
22. Li, D., Zhang, X., Zhu, Z., Zhang, H.: First-principles calculation of structural, electronic, and optical properties of zinc-blende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Solid State Sci.* **13**(9), 1731–1734 (2011)
23. De Paiva, R., Alves, J., Nogueira, R., De Oliveira, C., Alves, H., Scolfaro, L., Leite, J.: Theoretical study of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Mater. Sci. Eng. B* **93**(1–3), 2–5 (2002)
24. Beloufa, A., Bensaad, Z., Soudini, B.-A., Sekkal, N., Bensaad, A., Abid, H.: First-Principles Calculations of the Structural and Electronic Properties of AlN, GaN, InN, AlGaIn and InGaIn, *IJNeaM* (2009)
25. Kanoun, M., Merad, A., Cibert, J., Aourag, H., Merad, G.: Properties of strained zinc-blende GaN: first-principles study. *J. Alloys Compd.* **366**(1–2), 86–93 (2004)
26. Laref, A., Altujar, A., Luo, S.: The electronic and optical properties of InGaIn-based solar cells alloys: first-principles investigations via mBJLDA approach. *Eur. Phys. J. B* **86**(11), 475 (2013)
27. 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**(16), 165210 (2001)
28. Goumri-Said, S., Kanoun, M.B., Merad, A.E., Merad, G., Aourag, H.: Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende AlN: molecular dynamics simulation. *Chem. Phys.* **302**(1–3), 135–141 (2004)
29. Bentayeb, A., Khodja, F.D., Chibani, S., Marbouh, N., Bekki, B., Khalfallah, B., Elkeurti, M.: Structural, electronic, and optical properties of $\text{Al}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys through TB-mBJ-PBEsol: DFT study. *J. Comput. Electron.* **18**, 1–11 (2019)
30. Kumar, S., Joshi, S., Joshi, B., Auluck, S.: Thermodynamical and electronic properties of $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys: a first principle study. *J. Phys. Chem. Solids* **86**, 101–107 (2015)
31. 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)
32. 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**(19), 195105 (2011)
33. Stampfl, C., Van de Walle, C.: Density-functional calculations for III–V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **59**(8), 5521 (1999)
34. 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)
35. Shan, W., Ager III, J., Yu, K., Walukiewicz, W., Haller, E., Martin, M., McKinney, W., Yang, W.: Dependence of the fundamental band gap of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on alloy composition and pressure. *J. Appl. Phys.* **85**(12), 8505–8507 (1999)
36. Shan, W., Ager III, J., Walukiewicz, W., Haller, E., Little, B., Song, J., Schurman, M., Feng, Z., Stall, R., Goldenberg, B.: Near-band-edge photoluminescence emission in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* **72**(18), 2274–2276 (1998)
37. Yoshida, S., Misawa, S., Gonda, S.: Properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films prepared by reactive molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **53**(10), 6844–6848 (1982)
38. Amin, B.: Goumri-Said, R. Ahmad. *J. Appl. Phys.* **109**, 023109 (2011)
39. Fan, W., Li, M., Chong, T., Xia, J.: Electronic properties of zinc-blende GaN, AlN, and their alloys $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. *J. Appl. Phys.* **79**(1), 188–194 (1996)
40. Beiranvand, R., Valedbagi, S.: Electronic and optical properties of advance semiconductor materials: BN, AlN and GaN nanosheets from first principles. *OPTIK* **127**(3), 1553–1560 (2016)
41. Penn, D.R.: Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.* **128**(5), 2093 (1962)
42. Hosseini, S.: Optical properties of cadmium telluride in zinc-blende and wurzite structure. *Phys. B* **403**(10–11), 1907–1915 (2008)
43. 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_3TMS_4 (TM = V, Nb and Ta) sulvanite compounds via first-principles calculations. *Sci. Adv. Mater.* **5**(1), 97–106 (2013)
44. Saha, S., Sinha, T., Mookerjee, A.: Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 . *Phys. Rev. B* **62**(13), 8828 (2000)
45. Kuzmenko, A.: Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra. *Rev. Sci. Instrum.* **76**(8), 083108 (2005)

46. Özdemir, U., Korkak, S., Gültekin, A., Öztürk, M.: Investigation of structural, electronic, elastic, optical and dynamical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ alloys. *Mater. Res. Express* **6**(9), 096318 (2019)
47. Muth, J., Brown, J.D., Johnson, M., Yu, Z., Kolbas, R., Cook, J., Schetzina, J.: Absorption coefficient and refractive index of GaN, AlN and AlGaIn alloys. *Mater. Res. Soc. Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4**(S1), 502–507 (1999)
48. Maqbool, M., Ahmad, I., Richardson, H., Kordesch, M.: Direct ultraviolet excitation of an amorphous AlN: praseodymium phosphor by codoped Gd^{3+} cathodoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **91**(19), 193511 (2007)
49. Bhattacharyya, A., Iyer, S., Iliopoulos, E., Sampath, A., Cabalu, J., Moustakas, T., Friel, I.: High reflectivity and crack-free AlGaIn/AlN ultraviolet distributed Bragg reflectors. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**(3), 1229–1233 (2002)
50. Someya, T., Arakawa, Y.: Highly reflective GaN/Al 0.34 Ga 0.66 N quarter-wave reflectors grown by metal organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **73**(25), 3653–3655 (1998)
51. Li, X., Sundaram, S., Disseix, P., Le Gac, G., Bouchoule, S., Patriarche, G., Réveret, F., Leymarie, J., El Gmili, Y., Moudakir, T.: AlGaIn-based MQWs grown on a thick relaxed AlGaIn buffer on AlN templates emitting at 285 nm. *Opt. Mater. Express* **5**(2), 380–392 (2015)

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



Review

Structural, elastic, electronic and thermoelectric properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1) semiconductorsA. Kafi^{a,*}, F. Driss Khodja^b, F. Saadaoui^b, S. Chibani^a, A. Bentayeb^a, M. Driss Khodja^b^a Technology Laboratory of Communication, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000, Saïda, Algeria^b Laboratory of Physic-Chemical Studies, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000, Saïda, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

FP-LAPW

Semiconductors

Thermoelectric

TB-mBJ

AlGaIn alloys

ABSTRACT

A detailed study of the structural, electronic, elastic and thermoelectric properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1) semiconductors, was performed by applying the density functional theory within the full-potential linearized augmented plane wave method. The calculations of the structural and elastic properties were performed utilizing the generalized gradient approximation of Perdew-Burke and Ernzerhof to obtain reliable results of the lattice constant with the experimental values. Furthermore, the calculated elastic properties indicate that $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials are mechanically stable. The acquired electronic results, using the modified Becke-Johnson approach, show that $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials are wide bandgap semiconductors with an energy bandgap varies from 2.973 eV for GaN to 4.939 eV for AlN. Moreover, The thermoelectric properties were investigated based on a full iterative solution to the Boltzmann transport equation. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials have a large figure of merit, an important value of power factor, high Seebeck coefficient, maximum values of electrical conductivity and low values of thermal conductivity which indicate that our materials are potential candidates for thermoelectric applications.

1. Introduction

Most research nowadays focus on renewable energy which will have wide applications and great impact on our future society [1], these research concentrate on converting heat into electrical energy in particular energy that comes from thermal processes [2,3]. Thermoelectric effects have pulled more attention these days due to environmental and economic reasons; the competence of the thermoelectric technology is still confined by currently available thermoelectric materials due to their wide applications in optoelectronics. In particular III-V semiconductors. Some of the research concentrate on reducing the lattice thermal conductivity, while other research concentrates on materials that exhibit large power factors [4,5]. However, the priority aim in the thermoelectric industry is to reach a higher figure of merit [4,6]. Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity are the key thermoelectric properties to determine the efficiency ZT [7]. The most interest in the thermoelectric field is the need for more efficient materials in particularly wide bandgap semiconductors such as III-V-Nitride alloys. Their high rise Seebeck coefficient, the raised value of electrical conductivity, and low-lying thermal conductivity make them the

most suitable for thermoelectric applications [8,9]. Bi_2Te_3 based materials are mainly used in thermoelectric technology [10], these materials have a limited applications because of their low operating temperature; therefore it was necessary the search of thermoelectric materials that have highly improved temperature operation. Wide band gap GaN, AlN and their ternary alloys AlGaIn possess several electronic and thermoelectric properties that permit the realization of better thermoelectric and optoelectronic devices [11]. These materials have a wide bandgap which covers the entire visible and ultraviolet region. Therefore, they are efficiency materials in high temperatures. Alexander Szein et al. [12] propose an integrated device into GaN-based technology that can be employed in power generation. AlN based devices are used on silicon substrates to fabricate cell phone amplifiers, satellite transition receivers, and high-efficiency electricity converters, due to its high rise thermal conductivity and high grade of breakdown voltage and high current density [13]. J. Li et al. [14] studied the Mg-doped p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ to realize nitride based ultraviolet (UV)/blue light emitters for Chem-bio-agent detections. Furthermore, AlGaIn alloys are used to manufacture light-emitting diodes operating in blue to ultraviolet regions. They are also used in AlGaIn/GaN HEMTs transistors [15,16].

* Corresponding author.

E-mail address: kafi.asma@yahoo.fr (A. Kafi).<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105049>

Received 5 October 2019; Received in revised form 9 February 2020; Accepted 4 March 2020

Available online 7 March 2020

1369-8001/© 2020 Published by Elsevier Ltd.

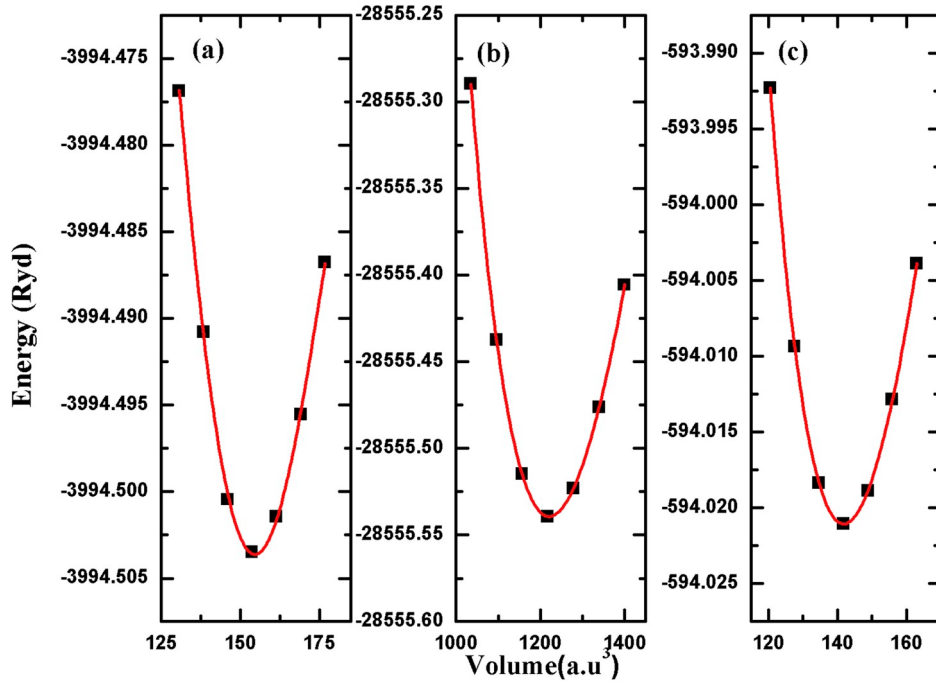


Fig. 1. The calculated total energy as a function of the unit-cell volume for (a) GaN (b) $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ and (c) AlN.

Therefore, AlGaIn/GaN HEMTs [16,17] are used for application in high power devices due to their ability to work at high voltages, their wide band gap facilitates the high rise temperature operation [18]. This creates various optoelectronic and thermoelectric applications [19]. We present our study in four different sections: section two illustrates the computational method, while in section three we discuss the obtained results. Section four epitomizes our conclusion.

2. Computational method

The present study is performed in the groundwork of the density functional theory DFT [20,21] and the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW [22] method as implemented in WIEN2K code [23]. The generalized gradient approximation of Pedrew-burke and Ernzerhof GGA-PBEsol [24] was applied for the structural and elastic properties. However, for the electronic properties, the modified Becke-Johnson approach of Tran and Blaha TB-mBJ [25, 26] is used. The wave function in the interstitial field to plane waves was widened using a cutoff of $K_{\text{max}} = 8.0/R_{\text{MT}}$. The maximum value of the partial waves inside the Muffin-tin spheres [27] was $I_{\text{max}} = 10$. The charge density was given by Fourier is up to $G_{\text{max}} = 14$. We have used 1500 k-point for all calculations in the irreducible Brillion zone [28] in order to attain the self-consistency. We have set 10^{-7} Ry for the convergence of the total energy criterion. The thermoelectric properties were calculated using the Boltzmann theory as implemented in the Boltztrap code [29] to obtain the Seebeck coefficient S , the figure of merit ZT , the power factor PF , the electrical conductivity σ and the thermal conductivity k_{el} . These parameters are calculated using the conductivity tensors [29,30]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})}{\delta(\epsilon)} \quad (1)$$

where N presents the number of k-point inspected, while $\sigma_{\alpha\beta}(i, k)$ can be defined as [30]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, \vec{k}) = e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, \vec{k}) v_{\beta}(i, \vec{k}) \quad (2)$$

where v is the group velocity component and τ is the relaxation time. The

thermoelectric coefficients are calculated as a function of temperature T and chemical potential μ [29,30]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (3)$$

$$v_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (4)$$

where Ω is the volume of the unit cell and f is the Fermi-Dirac distribution function. The calculations of the elastic constants are carried out based on the second order derivative of energy as function of the strain at zero-strain [32]. These calculations are performed using IRelast package [31,32] combined to the WIEN2k code using the FP-LAPW method. Our compounds have a cubic zinc blende structure with a space group 216 ($F\bar{4}3m$), we obtain the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys by replacing one atom of Gallium by one atom of Aluminum in a $(2 \times 1 \times 1)$ supercell of 16 atoms.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

For the purpose of obtaining the structural parameters of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys for semiconductors, a calculation of the structural parameters of the binary compounds has been performed to obtain the equilibrium lattice constants. This parameter is acquired by minimizing the total energy depending on the optimized volume fitted by the Murnaghan's equation [33] and plotted in Fig. 1. Our obtained results are presented clearly in Table 1. The lattice constants a (GaN) and a (AlN) are in excellent accord with the empirical values [34]. Furthermore, by comparing our obtained lattice constant with other theoretical calculations we can notice that it is more excellent than other results [36–38, 42] for GaN, while for AlN the closer values to our results are obtained in Ref. [39,40] with a discrepancy of 0.04%. For the calculated bulk modulus, it was found that AlN shows better hardness than the other compounds. Concerning the ternary alloys $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ for $x = 0.125, 0.375, 0.625$ and 0.875 there are no empirical neither theoretical values for the comparison.

Table 1

The calculated lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys.

Material	a(Å)		
	This work (GGA-PBEsol)	Other calculations	Experimental
GaN	4.504	4.526 ^a (GGA) 4.47513 ^b (LDA) 4.4794 ^c (GGA) 4.4615 ^d (LDA) 4.48 ^e (mBJ-LDA) 4.552 ^f (LDF)	4.5*
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	4.492	—	—
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	4.474	—	—
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	4.446	—	—
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	4.411	—	—
AlN	4.3809	4.394 ^a (GGA) 4.35217 ^b (LDA) 4.353 ^c (GGA) 4.349 ^d (LDA) 4.379 ^e (MD) 4.379 ^f (GGA-PBEsol) 4.59 ^g (mBJ-LDA) 4.40 ^h (LDF) 4.372 ⁱ (LDA) 4.374 ^k (GGA) 4.394 ^l (GGA) 4.407 ^m (WC-GGA)	4.38*

*Ref. [34].

^a Ref. [35].

^b Ref. [36].

^c Ref. [37].

^d Ref. [38].

^e Ref. [25].

^f Ref. [41].

^g Ref. [40].

^h Ref. [42].

ⁱ Ref. [43].

^j Ref. [44].

^k Ref. [45].

^l Ref. [46].

^m Ref. [47].

3.2. Elastic properties

To study the stability of our materials, a detailed calculation is executed by applying the IRelast method [31] as performed in the WIEN2K program to obtain the elastic properties and to determine the

elastic constants. It is important to notice that there are three independent elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} for the cubic materials [48,49]. These constants are used to calculate the bulk modulus B , the anisotropy factor A , the shear modulus G , Young's modulus E and Poisson's ratio ν as follows [31,50]:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (5)$$

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (6)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (7)$$

$$G = \frac{G_v + G_R}{2} \quad (8)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (9)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (10)$$

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

Table 2 presents the elastic constants of GaN, AlN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.125, 0.375, 0.625$ and 0.875) alloys in comparison with other theoretical values. It is observed that our values for the two binary compounds are in great accord with the other theoretical results [51,52]. There are no theoretical values of the elastic properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ in literature; our results can be considered as a predictive study. Moreover, the obtained elastic constants of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials satisfy the mechanical stability criteria for cubic crystals: $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ [31], which indicates that their cubic structure is stable mechanically at zero pressure. The calculated elastic constants versus the composition x are presented in Fig. 2. The figure indicates that the elastic constants C_{ij} increase with the increase in Al composition. The bulk modulus assures the inequality $C_{12} < B < C_{11}$ which indicates that these materials are resistant against the volume change. In addition, this inequality gives information on the crystal hardness, the biggest B is, the higher the crystal hardness. Consequently, the hardness of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ increases from 190.145 GPa for GaN to 202.471 GPa for the AlN compound. The calculated Shear modulus G increases when passing from GaN to AlN which indicates that $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials are resistant against shape change. The stiffness of materials is measured using the Young's modulus E . the larger is E , the stiffer the material. The

Table 2

Calculated elastic constants C_{ij} (GPa), bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), Poisson's ratio ν , anisotropy factor A and B/G ratio at equilibrium volume for GaN, AlN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.125; 0.375; 0.625$ and 0.875).

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
GaN									
This work	270.7343	149.8508	193.7342	190.1453	121.6756	300.854	0.236	3.205	1.563
Others	274.2 ^a	166.1 ^a	199 ^a	202.133 ^a	118.5145 ^a	297.391 ^a	0.255 ^a	3.682 ^a	1.706 ^a
	293 ^c	159 ^c	155 ^c	150.667 ^c	110.707 ^c	266.779 ^c	0.205 ^c	2.313 ^c	1.361 ^c
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	273.1573	148.9714	201.4892	190.3667	125.9452	309.567	0.229	3.245	1.512
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	277.4652	148.2526	204.8761	191.3235	129.209	316.401	0.224	3.171	1.481
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	275.5243	155.7206	210.7415	195.6552	127.6980	314.642	0.232	3.518	1.532
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	290.3138	154.3124	219.9138	199.6462	137.6421	335.764	0.220	3.234	1.450
AlN									
This work	288.5095	159.4542	223.2245	202.4726	136.1363	333.634	0.225	3.459	1.487
Others	313.24 ^b	156.47 ^b	202 ^b	208.727 ^b	138.2095 ^b	339.659 ^b	0.229 ^b	2.577 ^b	1.510 ^b
	304 ^c	160 ^c	193 ^c	208 ^c	130.0075 ^c	322.774 ^c	0.241 ^c	2.681 ^c	1.599 ^c
	310.4 ^d	180 ^d	96 ^d	223.467 ^d	82.2115 ^d	219.684 ^d	0.336 ^d	1.472 ^d	2.718 ^d

^a Ref. [38].

^b Ref. [51].

^c Ref. [52].

^d Ref. [53].

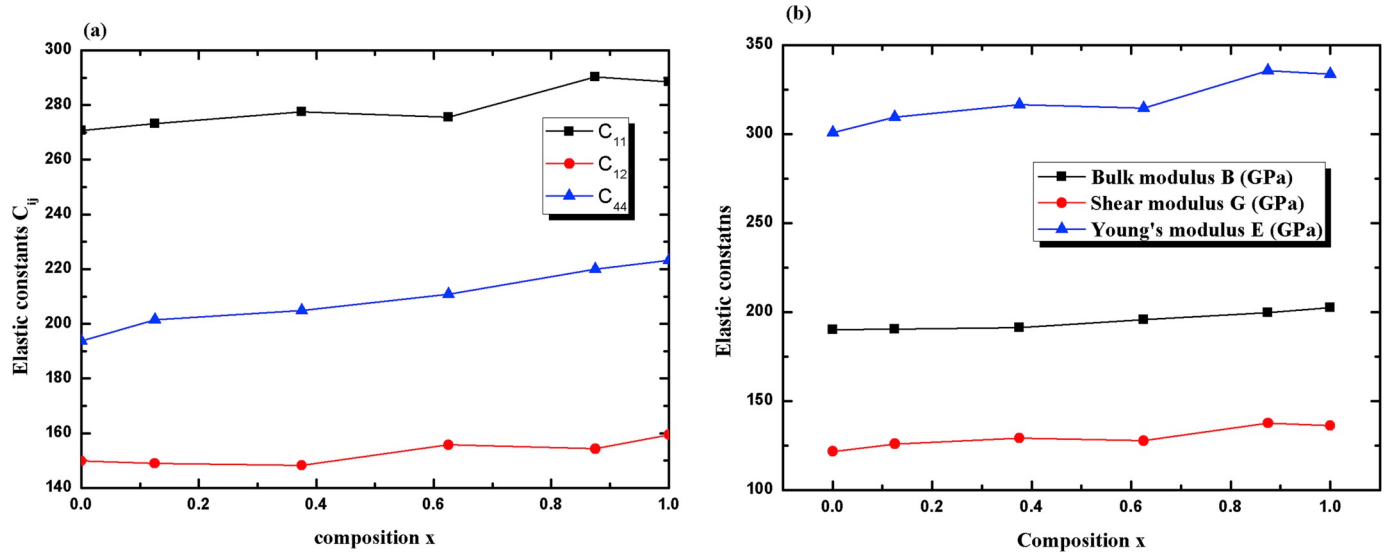


Fig. 2. The calculated elastic constants (a) C_{ij} (GPa) (b) bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa) and Young's modulus E (GPa) for GaN, AlN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.125; 0.375; 0.625$ and 0.875).

calculated E for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ compounds increases from 300.850 GPa to 333.630 GPa for GaN and AlN respectively. Fig. 2 (b) shows that the hardness, the resistance and the stiffness of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ increases from $x = 0$ to $x = 1$. The calculated Poisson's ratio ν ranges from 0.220 ($\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$) to 0.236 (GaN). As a consequence in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ compounds, the interatomic forces are central forces. The high and low values of Pugh's criterion B/G [54] are linked to ductility and brittleness, ductile behavior is shown in materials when $B/G > 1.75$. Otherwise, the materials act in a brittle manner. In our case, the calculated values of B/G are less than 1.75 which means that our materials are brittle. The calculated anisotropy factor A gives the dependence of the properties of a material with respect to the directions of measurements. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ compounds have an A value deviates largely from the unity which indicates that $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ are elastic anisotropic materials.

3.3. Electronic properties

The electronic properties are investigated using TB- mBJ approach to obtain better results that are in complete agreement with the theoretical and experimental values as illustrated in Table 3. TB-mBJ is significant for calculations because it is used to correct the value of E_g to be similar to the experimental value [55,56]. The bandgap energy E_g is found to be 9.88% smaller than the experimental data [34] for the GaN and 0.79% higher than the experimental value for the AlN compound. Furthermore, for the theoretical calculations that use the same approach, we notice that our obtained values for GaN and AlN are consistent with previous results in Ref. [47]. On the other hand, it differs from previous results reported in Ref. [52]. Moreover, the experimental and the theoretical results for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys are not found in the literature. Fig. 3 clarifies the calculated TDOS and the matching band structure for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. The results exhibit that the deepest part of the conduction band lies at X-point for AlN and at Γ -point for the other compounds. Further, the top of the valence band lies at Γ -point, which signifies that our materials are semiconductors with a direct bandgap for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625$ and 0.875) alloys, while AlN has an indirect bandgap. Besides, the results show that our materials are semiconductors with a wide bandgap that varies from 2.973 eV for GaN to 4.939 eV for AlN. Consequently, our materials permit to operate at higher voltages, frequencies and higher temperatures and they are used to make green and blue LEDs and lasers. The total density of states indicates that the conduction band is mostly contributed by Al and Ga atoms. As for the upper part of the valence band is mainly formed by the

Table 3

The calculated energy band gaps of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys.

Compounds	E_g (eV)		
	Present work GGA-PBESol + TB- mBJ	Other calculations	Experimental
GaN	2.973	1.811 ^a (GGA) 2.07 ^b (LDA) 3.33 ^c (GGA) 1.93 ^d (LDA) 3.0 ^e (GGA) 3.38 ^h (LDA) 3.27 ⁱ (mBJ-LDA) 1.95 ^j (GGA)	3.299*
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	3.302	—	—
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	3.867	—	—
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	4.441	—	—
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	4.824	—	—
AlN	4.939	4.283 ^a (GGA) 4.296 ^b (LDA) 5.76 ^c (GGA) 5.50 ^e (GGA) 3.299 ^f (GGA-PBESol) 4.477 ^f (PBESol + TB- mBJ) 4.18 ^g (mBJ-LDA) 5.94 ^h (LDA) 2.73 ⁱ (GGA) 3.25 ^k (LDA) 4.316 ^l (GGA) 3.943 ^m (GGA-PBESol) 4.92 ^m (PBESol + TB- mBJ)	4.9*

*Ref. [34].

^a Ref. [35].

^b Ref. [36].

^c Ref. [37].

^d Ref. [38].

^e Ref. [39].

^f Ref. [41].

^g Ref. [40].

^h Ref. [57].

ⁱ Ref. [42].

^j Ref. [58].

^k Ref. [44].

^l Ref. [45].

^m Ref. [47].

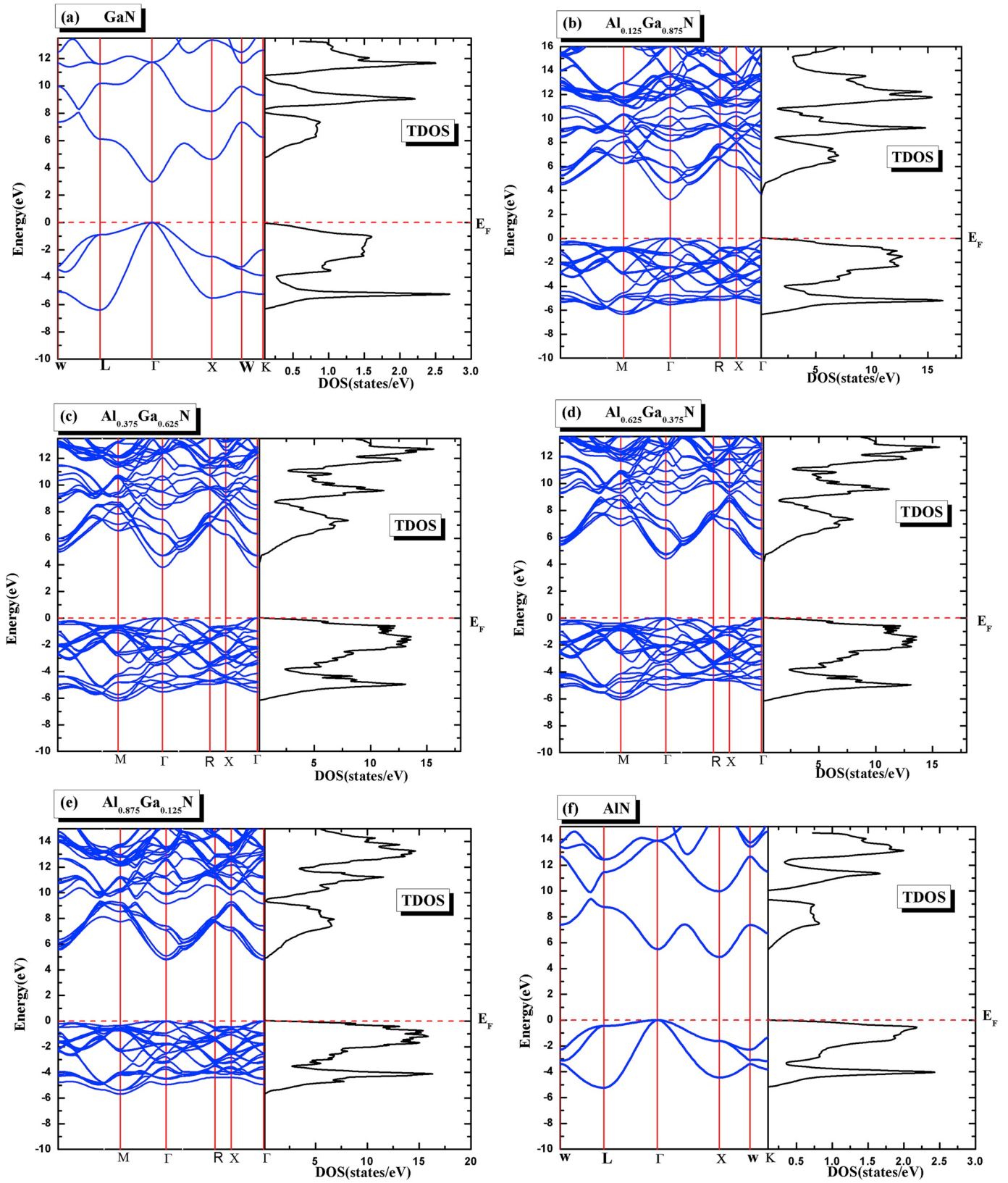


Fig. 3. The calculated TDOS and band structure of (a) GaN (b) $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ (c) $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$ (d) $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ (e) $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ and (f) AlN using GGA-PBEsol + TB-mBJ.

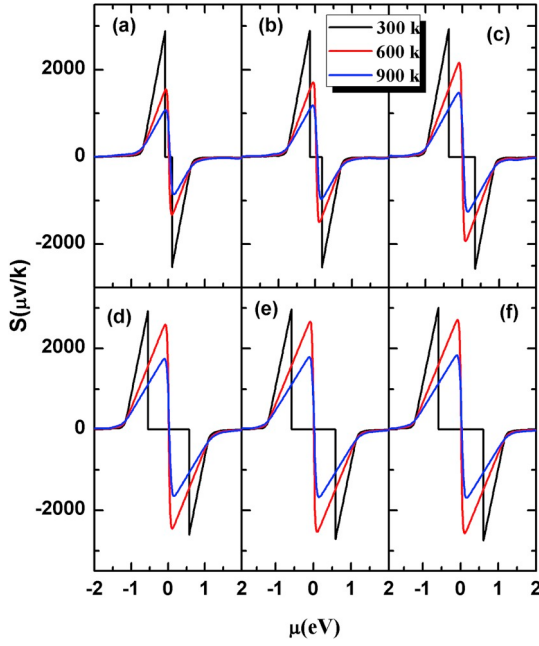


Fig. 4. The calculated seebeck coefficient for (a) GaN (b) $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ (c) $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$ (d) $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ (e) $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ (f) AlN at 300 K, 600 K and 900 K.

N atoms.

3.4. Thermoelectric properties

The thermoelectric properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ for $x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1 such as Seebeck coefficient, the figure of merit, the power factor, electrical and thermal conductivity are calculated using the Boltztrap code [29] within the Boltzmann theory. Fig. 4 illustrates clearly the calculated Seebeck coefficient as a function of chemical potential for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. The Seebeck coefficient is given by Ref. [29]:

$$S_{ij} = E_i (\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{ai} \nu_{aj} \quad (12)$$

We notice from the figures that the Seebeck coefficient reaches maximum values of $1566 \mu\text{VK}^{-1}$, $1736 \mu\text{VK}^{-1}$, $2178 \mu\text{VK}^{-1}$, $2608 \mu\text{VK}^{-1}$, $2670 \mu\text{VK}^{-1}$ and $2709 \mu\text{VK}^{-1}$ for $x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1 respectively for the p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, while for the n-type the highest value is acquired at $-1327 \mu\text{VK}^{-1}$, $-1493 \mu\text{VK}^{-1}$, $-1935 \mu\text{VK}^{-1}$, $-2453 \mu\text{VK}^{-1}$, $-2532 \mu\text{VK}^{-1}$, and $-2568 \mu\text{VK}^{-1}$ from $x = 0$ to $x = 1$ respectively. The obtained results illustrate that $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ materials can give better performance in the p-type region than the n-type [31,59,60]. Further, we observe that the Seebeck coefficient increases with the increase in Al concentration and decreases with the increase in temperature. The large values of the Seebeck coefficient indicate that our materials have high effective mass and low carrier concentration. Fig. 5 presents the electrical conductivity of our material for different concentrations. The curves show that the p-type part has the best electrical conductivity comparing with the n-type part. However, GaN reaches the highest value which indicates that GaN has the smallest energy bandgap and the highest carrier concentration compared with the other compounds. Furthermore, the changing temperature has no effect on the electrical conductivity for our materials. The electronic thermal conductivity is calculated at zero electric current, it can be defined as [61]:

$$K_{el} = k_0 - T\sigma S^2 \quad (13)$$

where k_0 is giving by Ref. [26]:

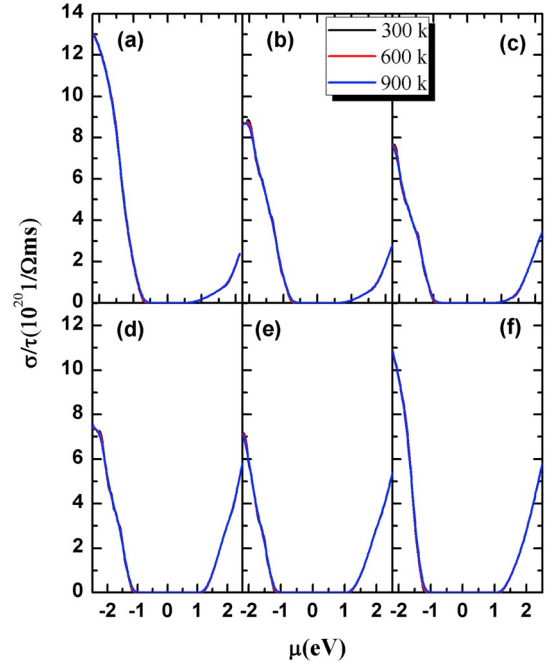


Fig. 5. The calculated electrical conductivity for (a) GaN (b) $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ (c) $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$ (d) $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ (e) $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ (f) AlN at 300 K, 600 K and 900 K.

$$k_{ab}^0(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T} \int \sigma_{ab}(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \left\{ \frac{-\partial f_\mu(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right\} d\epsilon \quad (14)$$

The thermal conductivity characterizes the capability of the material to transfer heat under the temperature influence. It contains two different forms linked to the transfer of heat through the electrons or the phonon vibrations. Fig. 6 illustrates obviously the calculated thermal conductivity of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1). It can be seen that the thermal conductivity decreases with the increase of

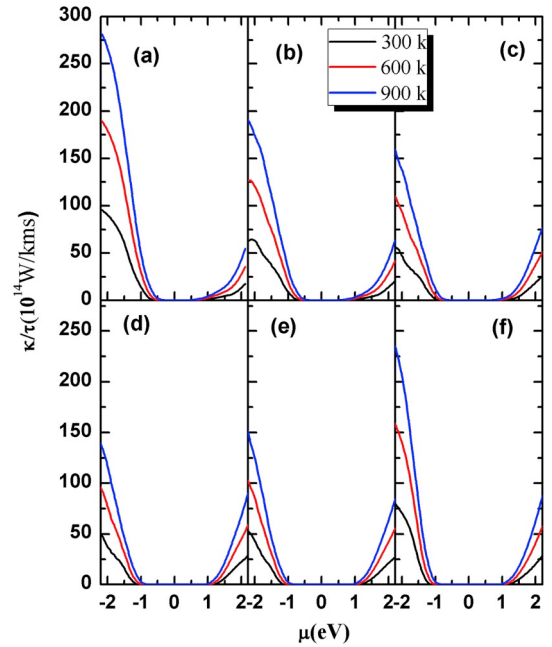


Fig. 6. The calculated thermal conductivity for (a) GaN (b) $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ (c) $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$ (d) $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ (e) $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ (f) AlN at 300 K, 600 K and 900 K.

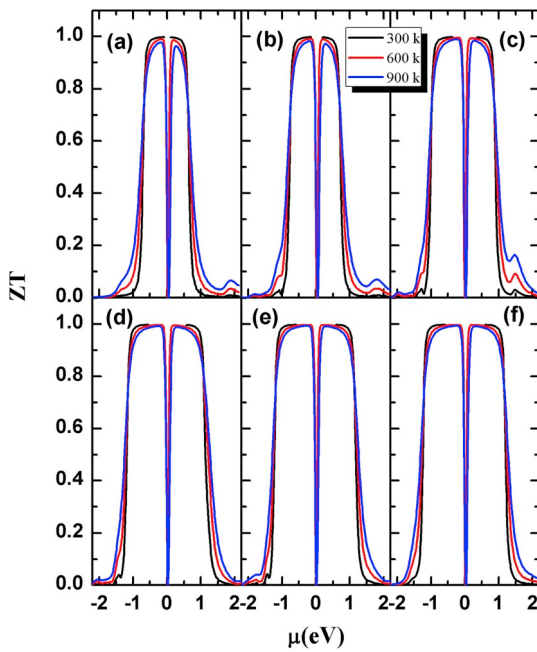


Fig. 7. The figure of merit for (a) GaN (b) $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ (c) $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$ (d) $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ (e) $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ (f) AlN at 300 K, 600 K and 900 K.

temperature. Furthermore, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$ and $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ have the lowest values of thermal conductivity compared with the other studied compounds which indicates that these compounds are good thermoelectric devices because of their small thermal conductivity so that temperature gradient could be maintained. The performance evaluation of thermoelectric materials is depending on the figure of merit which is defined by Ref. [61,62]:

$$ZT_e = \sigma S^2 T / k_{el} \quad (15)$$

Thus, the figure of merit depending on the Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity. Fig. 7 clarifies the calculated figure

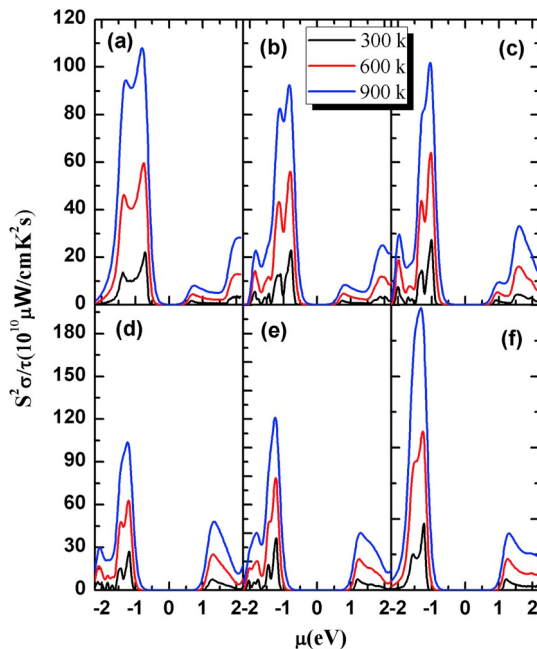


Fig. 8. The power factor for (a) GaN (b) $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ (c) $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$ (d) $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$ (e) $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$ (f) AlN at 300 K, 600 K and 900 K.

of merit as a function of chemical potential for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1) alloys at 300 K, 600 K and 900 K. We notice clearly that our materials have the same behavior curves with a value of ZT around unity which indicate that our materials are considered as good thermoelectric devices because of their high electrical conductivity and high thermos power. For both p-type and n-type the figure of merit reaches its maximum value of 0.99 at -0.25 eV and $+0.25$ eV, that is attached to the low thermal conductivity which reduces the transition of heat between the junctions, while the electrical conductivity is high in this regions which decreases the joule heating and increases the thermoelectric voltage generated [63]. These results make our materials the best for thermoelectric applications. The interest of material in thermoelectric devices and applications is determined from the power factor PF which is calculated from the Seebeck coefficient and the electrical conductivity ($PF = S^2\sigma/\tau$) [61,64]. Fig. 8 presents clearly the calculated power factor of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1) alloys at 300 K, 600 K and 900 K. It can be seen from the curves that the power factor increases with the increasing temperature. Furthermore, the maximum values of power factor are $59.69 \times 10^{10} \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$, $55.51 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$, $64.04 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$, $63.13 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$, $78.62 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ and $112.04 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for GaN, $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$, $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$, $\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$, and AlN respectively at 600 K. The obtained results show that p-type doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ has a better power factor compared to n-type doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and that indicates that p-type is more excellent than n-type and has better efficiency as a result of their high electrical conductivity and Seebeck coefficient.

4. Conclusion

In summary, this paper is an overall study about $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ for $x = 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875$ and 1 semiconductors which are used as thermoelectric devices. Our calculated lattice constant and energy bandgap are in great compact with experimental values and some theoretical calculations using the same approach. The obtained results of the elastic properties indicate that our materials are brittle and elastic anisotropic materials which are stable mechanically. Furthermore, the obtained results of the electronic properties indicate that the studied materials are wide band gap semiconductors, which permit their applications in higher temperatures, higher voltage and high frequencies. Moreover, we have obtained interesting results for thermoelectric properties, very high Seebeck coefficient, maximum values of conductivity, and large values of the figure of merit and power factor. These important results have led us to conclude that our materials are good thermoelectric devices and the most suitable for thermoelectric applications.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] N. Alrikabi, *Journal of Clean Energy Technologies* 2 (2014) 61.
- [2] H.J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, 2010.
- [3] A. Majumdar, *Science* 303 (2004) 777.
- [4] N. Mingo, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2652.
- [5] W. Liu, H.S. Kim, Q. Jie, Z. Ren, *Scripta. Mater.* 111 (2016) 3.
- [6] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'quinn, *Nature* 413 (2001) 597.
- [7] B.U. Haq, R. Ahmed, S. AlFaify, F.K. Butt, A. Shaari, A. Laref, *Intermetallics* 93 (2018) 235.
- [8] W. He, G. Zhang, X. Zhang, J. Ji, G. Li, X. Zhao, *Appl. Energy* 143 (2015) 1.
- [9] T.M. Tritt, M. Subramanian, *MRS. Bull.* 31 (2006) 188.
- [10] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry, *J. Cryst. Growth* 170 (1997) 817.
- [11] B.U. Haq, R. Ahmed, F.E.H. Hassan, R. Khenata, M.K. Kasmin, S. Goumri-Said, *Sol. Energy* 100 (2014) 1.

- [12] A. Szein, H. Ohta, J. Sonoda, A. Ramu, J.E. Bowers, S.P. DenBaars, S. Nakamura, *APEX* 2 (2009) 111003.
- [13] F. Medjdoub, M. Zegaoui, D. Ducatteau, N. Rolland, P. Rolland, *IEEE Electron. Device Lett.* 32 (2011) 874.
- [14] J. Li, T. Oder, M. Nakarmi, J. Lin, H. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1210.
- [15] S. Karmalkar, U.K. Mishra, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 48 (2001) 1515.
- [16] O. Mitrofanov, M. Manfra, *Superlattice. Microsc.* 34 (2003) 33.
- [17] U.K. Mishra, P. Parikh, Y.-F. Wu, *Proc. IEEE* 90 (2002) 1022.
- [18] B.U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, F.E.H. Hassan, M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, *Sol. Energy* 107 (2014) 543.
- [19] B.U. Haq, R. Ahmed, M. Mohamad, A. Shaari, J. Rhee, S. AlFaify, M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 162.
- [20] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [22] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, *arXiv Preprint Cond-Mat/9902277*, 1999.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, 2001.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [25] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 155109.
- [26] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195134.
- [27] O. Andersen, R. Woolley, *Mol. Phys.* 26 (1973) 905.
- [28] L.P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, *Phys. Rev.* 50 (1936) 58.
- [29] G.K. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [30] H.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, M. Saeed, *Comput. Mater. Sci.* 65 (2012) 509.
- [31] M. Jamal, S.J. Asadabadi, I. Ahmad, H.R. Aliabad, *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592.
- [32] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 569.
- [33] A.Y. Liu, M.L. Cohen, *Science* 245 (1989) 841.
- [34] I. Vurgaftman, J. Meyer, L. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5815.
- [35] D. Li, X. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1731.
- [36] R. De Paiva, J. Alves, R. Nogueira, C. De Oliveira, H. Alves, L. Scolfaro, J. Leite, *Mater. Sci. Eng. B* 93 (2002) 2.
- [37] A. Beloufa, Z. Bensaad, B.-A. Soudini, N. Sekkal, A. Bensaad, H. Abid, *Int. J. Toronto* 3 (5) (2009).
- [38] M. Kanoun, A. Merad, J. Cibert, H. Aourag, G. Merad, *J. Alloys Compd.* 366 (2004) 86.
- [39] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, R. Ahmad, *J. Appl. Phys.* 109 (2011), 023109.
- [40] T. Someya, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3653.
- [41] A. Bentayeb, F. D. Khodja, S. Chibani, N. Marbough, B. Bekki, B. Khalfallah, and M. Elkeurti, *J. Comput. Electron.*, 1..
- [42] W. Fan, M. Li, T. Chong, J. Xia, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 188.
- [43] R. Beiranvand, S. Valedbagi, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. 127 (2016) 1553.
- [44] M. Mbarki, R. Alaya, A. Rebey, *Solid State Commun.* 155 (2013) 12.
- [45] L. Ramos, L. Teles, L. Scolfaro, J. Castineira, A. Rosa, J. Leite, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165210.
- [46] C. Stampfl, C. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5521.
- [47] L.C. De Carvalho, A. Schleife, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 195105.
- [48] Z. Li, R.C. Bradt, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2557.
- [49] J. Hornstra, W. Bartels, *J. Cryst. Growth* 44 (1978) 513.
- [50] S. Wang, H. Ye, *Phys. Status Solidi* 240 (2003) 45.
- [51] M. Kanoun, A. Merad, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Solid State Electron.* 48 (2004) 1601.
- [52] A. Wright, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2833.
- [53] S. Goumri-Said, M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, H. Aourag, *Chem. Phys.* 302 (2004) 135.
- [54] S. Pugh, *The london, edinburgh, and dublin philosophical magazine and, J. Sci.* 45 (1954) 823.
- [55] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoén, B. Partoens, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 205503.
- [56] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [57] S. Kumar, S. Joshi, B. Joshi, S. Auluck, *J. Phys. Chem. Solid.* 86 (2015) 101.
- [58] A. Laref, A. Altujar, S. Luo, *Eur. Phys. J. B* 86 (2013) 475.
- [59] B.U. Haq, R. Ahmed, J.Y. Rhee, A. Shaari, S. AlFaify, M. Ahmed, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 1020.
- [60] H. Tong, H. Zhao, V.A. Handara, J.A. Herbsommer, N. Tansu, in: *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XVII*, International Society for Optics and Photonics, 2009, p. 721103.
- [61] T. Scheidemann, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, J. Sofo, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 125210.
- [62] T. Takeuchi, *Mater. Trans.* 50 (2009) 2359.
- [63] G.J. Snyder, T.S. Ursell, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 148301.
- [64] S. Chibani, O. Arbouche, M. Zemouli, K. Amara, Y. Benallou, Y. Azzaz, B. Belgoumène, A. Bentayeb, M. Ameri, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 196.