

N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Université de Saida- Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ième Cycle

Spécialité : Technologies de Communications.

Filière : Télécommunications.

Par :

BELABBAS Mawloud

Thème :

**Etude ab-initio des composés et d'alliages III-N pour
l'optoélectronique infrarouge**



Thèse soutenue le : 01/07/2020

devant le jury composé de :

N)°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Djellouli Bouazza	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	ARBOUCHE Omar	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	DRISS KHODJA Fatima Zohra	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	ABID Hamza	Prof.	Université de sidi Bel Abbes Djillali Liabès	Examineur
05	SOUDINI Bel Abbes	Prof.	Université de sidi Bel Abbes Djillali Liabès	Examineur
06	CHERIFI Abdelhamid	MCA.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
07	SEKKAL Nadir	Prof.	Ecole National Polytechnique l'ENP d'Oran	Invité

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, humblement, je veux donner toute la louange à Allah, le Dieu Tout-Puissant pour Sa miséricorde en me donnant la force et le temps d'achever ce travail. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon superviseur, le professeur Arbouche Omar pour sa supervision et à mon Co-superviseur, le professeur Driss Khodja Fatima Zohra. Je leur suis reconnaissant pour les précieux conseils, idées, opinions et encouragements qu'ils m'ont prodigué.

J'ai également remercié mes parents et ma famille pour leur soutien continu, leur patience et leurs encouragements tout au long de cette recherche.

Merci également à tous mes amis et collègues pour leurs points de vue et leurs préoccupations.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous ceux et celles qui, directement ou indirectement, m'ont fait part de leur gratitude, ont donné un coup de main dans cette aventure.

Enfin, il n'y a pas des mots pour décrire la générosité et la gentillesse de ces personnes que j'ai vues et ressenties pendant mes études dans cette université.

Résumé

Les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite et plus spécialement pour les composés III-nitrurent. L'attrait pour ces composés binaires et ternaires provient de leur application potentielle dans les télécommunications et les dispositifs optoélectroniques. En premier lieu nous avons entrepris une étude théorique ab-initio sur la famille des III-Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge. La simulation numérique (FP-LAPW) basé sur le code Wien2k est capable de prédire l'effet de la pression sur ces composés, leur stabilité structurale, la nature de la bande interdite ainsi que le caractère ionique des liaisons entre constituants. La seconde partie de notre travail est consacrée à la détermination des propriétés structurales, électroniques et optoélectroniques de l'alliage ternaire. L'analyse de ce paramètre montre que la contribution essentielle provient du terme associé à la relaxation des positions atomiques.

Abstract

Wide band gap semiconductor materials and more specifically for III-nitride compounds. The attraction for these binary and ternary compounds comes from their potential application in telecommunications and optoelectronic devices. First, we performed an ab initio theoretical study on the family of III-Nitrides for infrared optoelectronics. Numerical simulation (FP-LAPW) based on the Wien2k code is able to predict the effect of pressure on these compounds, their structural stability, the nature of the band gap and the ionic nature of the bonds between components. The second part of our work is devoted to the determination of the structural and optoelectronic properties of the ternary alloy. Analysis of this parameter shows that the essential contribution comes from the term associated with the relaxation of atomic positions.

ملخص

المواد أشباه الموصلات ذات الفجوة الواسعة وبشكل أكثر تحديدا المركبات المشكلة من النيتريد وعناصر العمود الثالث. الجذب لهذه المركبات الثنائية والثلاثية يأتي من إمكانية تطبيقها في الاتصالات السلكية واللاسلكية والأجهزة الضوئية. أولا، أجرينا دراسة نظرية من البداية على عائلة المركبات المشكلة من النيتريد وعناصر العمود الثالث للأشعة تحت الحمراء للالكترونيات البصرية. المحاكاة العددية (FP-LAPW) وباعتماد على التطبيق Wien2k قادرة على التنبؤ بتأثير الضغط على هذه المركبات، الاستقرار الهيكلي، وطبيعة الفجوة وطبيعة الروابط الأيونية بين المركبات. الهدف في الجزء الثاني من عملنا هو تحديد الخصائص الهيكلية والبصرية الالكترونية للمركب الثلاثي وبيّن تحليل هذه العوامل أن المساهمة الأساسية تأتي من المصطلح المرتبط باسترخاء الذرات في مواقعها.

Table des matières

Problématique	01
Introduction générale	03
Chapitre I : Les semi-conducteurs et les processus de génération-recombinaison	
I.1 Généralité sur les semi-conducteurs	11
I.1.1 La structure électronique des cristaux	14
I.1.2 Mobilité des porteuses et la masse effective	17
I.1.3 Structure du cristal	18
I.2 Applications des semi-conducteurs du groupe III-V	19
I.3 Propriétés physiques des semi-conducteurs du Groupe III-V	20
I.3.1 Structure cristalline	20
I.3.2 Structures de bande électronique	21
I.4 Applications technologiques des semi-conducteurs III-V	22
I.5 Alliages semi-conducteurs III-V	23
I.6 Applications technologiques des alliages semi-conducteurs III-V	23
I.7 Les processus de génération et de recombinaison	25
I.7.1 Processus de Shockley-Read-Hall	26
I.7.2 Processus radiatifs	27
I.7.3 Processus non-radiative (l'effet d'Auger)	29
Conclusion	30
Chapitre II : Théorie Fonctionnelle de la densité	
II.1 Introduction	36
II.2 L'équation de Schrödinger	37
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	38
II.4 Approximation de Hartree	39
II.5 Approximation de Hartree Fock	39
II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité	40
II.6.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	41
II.6.2 Equation de Kohn et Sham	41
II.6.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation	42
II.6.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	42
II.6.3.2 L'approximation de gradient généralisé (GGA)	43
II.6.3.3 Fonctionnelle GGA PBE	43
II.6.3.4 Fonctionnelle GGA PBEsol	44
II.6.3.5 L'approximation (TB-mBJ)	45
II.7 La résolution des équations de Kohn et Sham	46
Conclusion	48

Chapitre III : La méthode FP-LAPW	
III.1 Introduction	51
III.2 La méthode APW	51
III.3 La méthode LAPW	54
III.4 Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW	56
III.5 Mixage LAPW/APW+lo	57
III.6 Le concept de la méthode FP-LAPW	58
III.7 Le code Wien2k	58
Conclusion	60
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1 Introduction	62
IV.2 Détails de calcul	63
IV.3 Propriétés structurales	64
IV.4 Stabilité Thermodynamique	70
IV.4.1 Énergie de formation	70
IV.4.2 L'énergie de cohésion	71
IV.5 Propriétés électroniques	72
IV.5.1 Structure de bande	72
IV.5.2 Densité d'état	77
IV.5.3 La masse effective des électrons et des trous	81
IV.6 Propriétés optique	82
IV.6.1 Fonction diélectrique	83
IV.6.2 Coefficient d'absorption	85
IV.6.3 Réflexion	86
IV.6.4 L'indice de réfraction	87
IV.6.5 Fonction de perte EELS	88
IV.7 Application Photo-catalyse	90
Conclusion	93
Conclusions et perspectives	99

Liste des Figures

Figure I.1 : diagramme orbital moléculaire illustrant la formation de bandes d'énergie dans le silicium cristallin.	14
Figure I.2 : les 14 réseaux cristallin de bravais	19
Figure I.3 : Mécanismes de génération dominants dans les semi-conducteurs à bande étroite : (a) SRH, (b) radiatif, et (c) recombinaison d'Auger.	26
Figure I.4 : processus de l'émission spontanée et l'émission stimulée.	29
Figure I.5 : les trois types de transition d'Auger.	29
Figure II.1: illustration de cycle self-consistent (SCF) dans le calcul de la fonctionnelle de densité.	47
Figure III.1: Le potentiel cristallin d'un réseau tridimensionnel carré	52
Figure III.2 : Classification du réseau élémentaire : une des régions interstitielles et sphériques	52
Figure III.3: Organisation du programme dans le code Wien2k.	60
Figure IV.1: variation de l'énergie (Ryd) en fonction de volume ($a.u^3$) de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$).	65
Figure IV.2: structure cristalline de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$).	66
Figure IV.3: variation du paramètre de réseaux (a) et de module de compressibilité (b) en fonction de la concentration x de Thallium.	70
Figure IV.4 : Exemple d'une structure à l'équilibre et structure isolée de $Tl_{0.25}B_{0.75}N$.	72
Figure IV.5 : structure de bande du composé BN.	73
Figure IV.6 : structure de bande de l'alliage $Tl_{0.25}B_{0.75}N$.	73
Figure IV.7 : structure de bande de l'alliage $Tl_{0.50}B_{0.50}N$.	74
Figure IV.8 : structure de bande de l'alliage $Tl_{0.75}B_{0.25}N$.	74
Figure IV.9 : structure de bande du composé TiN.	75
Figure IV.10 : variation de gap direct, gap indirect et ΔSO en fonction de la concentration x.	76
Figure IV.11 : densité d'état électronique du composé BN.	78
Figure IV.12 : densité d'état électronique de l'alliage $Tl_{0.25}B_{0.75}N$.	78
Figure IV.13 : densité d'état électronique de l'alliage $Tl_{0.50}B_{0.50}N$.	79
Figure IV.14 : densité d'état électronique de l'alliage $Tl_{0.75}B_{0.25}N$.	79
Figure IV.15 : densité d'état électronique du composé TiN.	80
Figure IV.16 : La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	84
Figure IV.17 : Coefficient d'absorption de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	86
Figure IV.18 : Coefficient de réflexion de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	88
Figure IV.19 : Coefficient de réfraction de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	89
Figure IV.20 : Potentiel vs NHE pour l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$, avec le respect des potentiels de réduction et d'oxydation de H_2O .	93

Liste des Tableaux

Tableau IV.1 : paramètre de maille, module de compressibilité, premier dérivé de module de compressibilité, l'énergie de gap direct et indirect et l'énergie de split-off de l'alliage $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ à différentes compositions de Thallium.	67
Tableau IV.2 : l'énergie de formation et l'énergie de cohésion calculée de l'alliage $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ à différentes compositions de Thallium.	71
Tableau IV.3: les masses effectives des électrons m_e^* , des trous lourds m_{HH}^* , des trous légers m_{LH}^* et de split-off m_{SO}^* pour l'alliage ternaire $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$.	82
Tableau IV.4 : les potentiels de bords E_{CBM} et E_{VBM} pour $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$.	93

LISTE DES ABRÉVIATIONS

DFT	Density Functional Theory
Tl	Thallium
B	Boron
N	Nitride
cc	Centered cubic
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg Kohn
LDA	Local-density approximation
GGA	Generalized gradient approximation
BO	Born Oppenheimer
KS	Kohn Sham
FP-LAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave
TB-mBJ	Tran–Blaha modified Becke–Johnson exchange potential approximation
SOC	Spin Orbit Coupling
MT	Muffin Tin
IR	Interstitial Region
XC	Exchange Correlation
TDOS/PDOS	Total/Partial density of states
IR	Infrared Radiation
UV	Ultraviolet

LISTE DES SYMBOLES

E	Energie (J)
E_F	Energie de Fermi
E_g	Energie de gap
ħ	Constante de Planck reduite
H	Hamiltonien
F	Force
Ψ	Valeur propre
T_n	Opérateur d'énergie cinétique de noyaux
T_e	Opérateur d'énergie cinétique d'électron
V_{en}	Attraction électrons-noyaux de Coulomb
V_{nn}	Répulsion nucléaire-nucléaire
n($\vec{r}$)	Densité d'électrons
∇	Opérateur Laplacien
m	Masse
e	Electron
h	trou
R	Rayon
Z	Noyaux
ν	Frequence
E_{xc}	Energie d'échange et de corrélation
V_{ext}	Potentiel externe
VH	Énergie Hartree (interaction électron-électron)
ρ	Densité
r	Rayon

Ψ	Fonction d'onde
U	Énergie potentielle
$E_{\text{HK}}[\rho]$	Densité fonctionnelle de Hohenberg-Kohn
$\phi_i(\mathbf{r})$	Fonctions d'onde mono-particule
ϵ_o	Energie
$\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$	Energie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique de densité uniforme.
R_{MT}	Rayon Muffin-tin
K_{MAX}	Énergie cinétique maximale
G_{MAX}	Énergie potentielle maximale

LISTE DES PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES

Publications :

[1] **M. Belabbas** et al. “Ab initio study of novel III-V nitride alloys $B_{1-x}Tl_xN$ for optoelectronic applications” / Computational Condensed Matter 16 (2018) e00309.

Conférences :

[1] S. Chibani, O. ARBOUCHE, Y. Benallou, **M. BELABBAS**, Structural, electronic, elastic and thermoelectric properties of half-Heusler compounds $HfIrX$ ($X = As$ and Sb) : An Ab initio study, 1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017), October 10-12, 2017, Mostaganem, Algeria. <https://sites.google.com/view/iw2m-2017>

[2] **M. BELABBAS**, O. ARBOUCHE, FZ. Driss Khodja, S. Chibani, Predicting structural, electronic and elastic properties of $HfXPb$ ($X : Ni, Pd$) from computational study, 1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017), October 10-12, 2017, Mostaganem, Algeria.

[3] **M. BELABBAS**, O. ARBOUCHE, A. Bentayeb, S. Chibani, First principle investigation of the structural, mechanical, electronic and thermal properties of $HfNiPb$ and $HfPdPb$ compound, 3rd International Workshop on Thermodynamic of Metallic Alloys "WITAM2017" November 28-30 2017, Batna, Algeria.

[4] **M. BELABBAS** et al "Structural, Electronic and Thermal properties of $TaIr(Ge, Sn)$ Half-Heusler compounds: First principle investigation" "INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOMATERIALS AND RENEWABLE ENERGIES" ICNRE 2018. Skikda, Algeria.

[5] **M. BELABBAS** et al “The new candidate materials for infrared optical

devices: the cubic ternary $\text{Al}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Bi}$ alloys” 15th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices “SSD2018” Hammamet, Tunisia.

[6] M. BELABBAS et al "First principle investigation of new half-Heusler compounds TaIrGe and TaIrSn for solar cell application” journée d’étude: Les Sciences Appliquées au service du Développement Durable 08-09 Décembre 2018 à Tlemcen (Algérie).

Autres formations:

[1] 48th spring school 2017 (Topological matter: Topological insulator, skyrmions and Majoranas) Jülich, Germany.

[2] 50th spring school 2019 (Scattering: soft, functional and quantum Materials) Jülich, Germany.

Problématique

Problématique

Les télécommunications sont l'échange d'informations à grandes distances par des moyens électroniques et se réfèrent à tous les types de transmission vocale, de données et de vidéo. Il s'agit d'un terme général qui englobe un large éventail de technologies de transmission de l'information telles que les téléphones (câblés et sans fil), les communications par micro-ondes, les fibres optiques, les satellites, la radiodiffusion et la télévision, l'Internet et les télégraphes.

Avec l'émergence de nouvelles avancées telles que l'Internet et la 5G, le monde a besoin d'un moyen plus pratique et plus rapide de communiquer des données, loin du spectre des radiofréquences. Les plus jeunes savent aujourd'hui que nous accédons à Internet via le WiFi, plus encore, il sert même d'approche marketing tactique pour attirer des clients dans tous les secteurs d'activité. Mais avec une telle capacité de données et le nombre croissant d'utilisateurs, le résultat final est l'encombrement et la saturation de la bande passante dans le spectre RF disponible. Comme le Wifi utilise les radiofréquences comme moyen de transmission de données, il interfère déjà avec les appareils électroniques et les installations courantes qui ralentissent le transfert.

Le monde est en train d'être initié à une technologie entièrement nouvelle ; une confluence entre deux des plus grandes inventions de l'homme au cours des derniers siècles - la lumière et l'Internet (Light Fidelity (Li-Fi)). Et comme il est indépendant des fréquences radio encombrées et des interférences des ondes électromagnétiques, il est capable de poursuivre 10 fois la vitesse de transmission de données. Comme la lumière ne peut pas pénétrer dans l'environnement physique, Li-Fi permet un passage sécurisé des données tout en préservant la confidentialité.

Le rayonnement IR est très semblable à la lumière visible, sauf qu'elle a une longueur d'onde légèrement plus longue. La communication infrarouge est une technologie de communication sans fil courante, peu coûteuse et facile à utiliser. Les systèmes de transmission infrarouge sont largement utilisés pour les communications à courte portée.

Aujourd'hui, les applications industrielles de l'infrarouge sont nombreuses. Cette technologie est en effet aisément utilisable dans un grand nombre de secteurs industriels. Elle est également adaptable à des procédés de fabrication très divers. Les systèmes de transmission à courte distance se basent souvent sur des rayonnements infrarouges modulés. Ils ont l'avantage de rester confinés dans les locaux d'emploi, et contrairement aux ondes radio, ils n'interfèrent pas avec les autres signaux électromagnétiques comme les signaux de télévision.

Le choix du matériau utilisé pour la fabrication des composants optoélectroniques est basé sur certaines propriétés suivant l'utilisation du composant. L'étude préalable des matériaux constitue une étape importante dans ce processus et permet actuellement d'économiser beaucoup de temps et d'argent et de prédire avec une grande précision les propriétés recherchées et les applications possibles. L'alliage HgCdTe est le matériau bien connu pour les applications infrarouges, mais les matériaux à base de mercure Hg sont très coûteux. Pour cela, nous recherchons d'autres matériaux à faible coût et aux propriétés très similaires à celles de l'alliage à base de mercure Hg. C'est dans cet esprit que nous allons essayer d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux d'alliage TlBN.

Le choix de Nitrure de Bore (BN) est dû à ses propriétés qui sont proches de celles des nitrures d'éléments III traditionnels. Ces propriétés ont lui a donné un grand intérêt pour son utilisation dans de nouveaux alliages de nitrure et pour les solutions solides de Tl-B-N, principalement destiné aux applications optiques et électroniques. La méthode que nous avons utilisée est une méthode de premiers principes (ab-initio) qui consiste en une version récente de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations LDA et TB-mBJ proposée par Tran et Blaha. En plus, nous avons ajouté la correction du couplage spin-orbit (SOC) pour mener à la levée de dégénérescences car notre alliage contenait des éléments lourds. Ce travail consiste à évaluer théoriquement les propriétés du semi-conducteur $Tl_xB_{1-x}N$, afin d'obtenir un nouveau matériau pour l'infrarouge. Pour cela, nous avons étudié ses propriétés structurales (la constante du réseau correspondant à l'état fondamentale, le module de

compressibilité) et optoélectroniques (structure de bande, constantes optiques, absorption).

Dans ce domaine d'invention, nous avons découvert que ce matériau possède également d'autres propriétés telles que les applications de photo-catalyse. L'alliage Tl-B-N a des propriétés photo-catalytiques pour décomposer le CO_2 en oxygène et en d'autres formes de carbone qui dépendent de l'énergie des électrons générés dans ce semi-conducteur. La photo-catalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Le composé BN possède des bonnes propriétés pour la décomposition du CO_2 , mais il est actif sous un rayonnement UV. L'incorporation du thallium conduit à élargir l'intervalle d'absorption au visible pour fractionner le CO_2 .

L'alliage Tl-B-N possède également une propriété de séparation de H_2O pour la production d'hydrogène. A l'avenir, l'hydrogène pourrait également se joindre à l'électricité en tant que vecteur énergétique important. Les sources d'énergie renouvelables, comme le soleil et le vent, ne peuvent pas produire de l'énergie tout le temps. Mais ils pourraient, par exemple, produire de l'énergie électrique et de l'hydrogène, qui pourraient être stockés jusqu'à ce qu'on en ait besoin. Ces résultats sont très prometteurs pour diverses applications photo-catalytiques.

Introduction Générale

I. Introduction Générale :

La connaissance des propriétés physiques des différents matériaux pour leurs applications possibles dans la vie quotidienne a toujours été un domaine d'intérêt majeur de la civilisation humaine. Les scientifiques de la société technologiquement avancée d'aujourd'hui luttent encore pour des composés principaux et efficaces dans diverses applications technologiques. Le domaine de la physique de la matière condensée s'est énormément développé depuis la découverte de la jonction p-n. L'une des plus grandes réalisations de la physique de la matière condensée est le remplacement de nombreux circuits par une seule puce semi-conductrice, appelée circuit intégré. L'utilisation de semi-conducteurs a amélioré la qualité des appareils électroniques et réduit leur taille. Les semi-conducteurs et les matériaux magnétiques sont les deux principaux piliers de l'industrie électronique actuelle et sont les éléments de base des dispositifs électroniques à l'état solide [1-4].

La large utilisation des semi-conducteurs III-V et de leurs alliages dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques, ainsi que leurs applications possibles dans les dispositifs spintroniques futuristes en ont fait des composés idéaux pour les recherches. Ces semi-conducteurs ont des points de fusion élevés, des conductivités thermiques élevées, de grands modules de compressibilité et de grandes variations dans leurs bandes interdites, c'est-à-dire des UV aux IR. En raison de ses propriétés, ils sont utilisés efficacement dans les dispositifs optoélectroniques à haute puissance, haute température et haute fréquence comme les diodes électroluminescentes à haute fréquence, les détecteurs optiques et les diodes laser.

Les composés binaires tels que AlN, GaN, InN, ZnO, etc. ont des propriétés physiques limitées. p. ex. structurales, électroniques, optiques et magnétiques. En raison de la nature complexe des dispositifs photoniques, optoélectroniques et magnéto-électroniques de haute technologie, il est hautement souhaitable de rechercher des substances aux propriétés physiques variables. Afin d'accorder ces composés binaires, ils peuvent être modifiés par différentes méthodes, par exemple, en créant des imperfections ou en les alliant à un élément de propriétés connues.

L'alliage de composés binaires est une bonne technique pour atteindre une gamme complète de propriétés physiques. Le semi-conducteur III-V dopé avec élément de groupe IIIA est appelé alliage III-V.

Aperçu général :

En règle générale, $Tl_xB_{1-x}N$ peut être considéré comme un composé mixte de nitrure de thallium et de nitrure de bore avec des propriétés caractérisées par la proportion de thallium par rapport au bore. Ces deux blocs parents (TlN et BN) sont les suivants des exemples d'alliages binaires à base de III -nitrure. au cours des deux dernières décennies, en grande partie en raison de leurs propriétés distinctives telles que bande interdite unique, grande mobilité des électrons[5], bonne stabilité thermique[6] et faible sensibilité aux rayonnements ionisant[7]. Dans la production des dispositifs optoélectroniques, une bande interdite d'énergie particulière est souvent nécessaire pour l'absorption ou l'émission de photons à se produire. La caractéristique de bande interdite directe que l'on trouve dans la plupart des semi-conducteurs III-V en fait un candidat idéal pour la production des dispositifs optoélectroniques à haute résolution. L'efficacité de l'absorption ou de l'émission optique. D'autres découvertes de ces deux nouveaux systèmes linéaires et les substances non linéaires sont cruciales pour assurer la croissance continuent des domaines des télécommunications et du technique laser. Heureusement, les efforts déployés en la recherche, la synthèse et l'identification de nouveaux matériaux optiques sont très encourageants.

Motivation :

Malgré les pauvres recherches, le matériau $Tl_xB_{1-x}N$ reste une perspective séduisante, en raison de sa large couverture du spectre électromagnétique allant de l'ultraviolet profond au lointain infrarouge, d'autres facteurs clés comme l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption pour les propriétés optiques. Les composés $Tl_xB_{1-x}N$ sont supposés être des matériaux thermoélectriques potentiels[8]. Disposer d'un appareil thermoélectrique qui recycle efficacement l'énergie perdue serait une

véritable gourmandise, car non seulement il ouvre la voie au développement d'un système durable, mais il favorise également le concept d'énergie verte.

Bien que des études approfondies aient été menées sur les comportements thermoélectriques de la tétraédrite, les composées Half-Heusler [9-11] et les composés IV à base de tellurite [12], la recherche des matériaux aux propriétés multiples et intéressantes à conduire à un changement d'orientation pour les alliages de III-nitride.

Les matériaux thermoélectriques en III-nitride est flexibles en ce sens qu'ils peuvent être directement combinés avec la technique des dispositifs apparentés, ce qui permet une élimination thermique active et une amélioration de l'efficacité des instruments à haute densité de puissance à base de nitride [13]. L'amélioration de la figure de mérite a également été démontrée dans les matériaux III-nitride qui ont subi un réglage de l'alliage. La distinction entre la conductivité thermique et la fraction massique x a été mise en évidence dans les ternaire III-nitride tel que $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [14, 15] et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [16].

En raison du temps, de l'argent et des complications impliqués dans la croissance et la caractérisation des différents échantillons solides, il est impératif d'utiliser des techniques moins coûteuses, plus faciles et moins longues pour prédire les propriétés importantes des matériaux pour leurs applications possibles. La théorie fonctionnelle de la densité s'est avérée être un outil essentiel pour sonder et étudier de nombreuses propriétés physiques des métaux, des semi-métaux, des semi-conducteurs, des demi-métaux, des supraconducteurs et des isolants. La théorie réussit dans la prédiction des propriétés des matériaux en volumes, clusters, objets de taille quantiques, surfaces et interfaces, etc.

Dans cette thèse, nous présentons les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages semi-conducteurs III-V à base de nitride. Toutes les propriétés sont calculées théoriquement en utilisant la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) dans la théorie fonctionnelle de la densité

(DFT). Dans l'ancienne approximation muffin-tin, le potentiel était supposé être symétrique sphérique à l'intérieur de la sphère atomique et constante ailleurs. Dans le cadre du programme FP-LAPW, le potentiel est en général de forme. Les électrons du cœur sont traités de manière entièrement relativiste, tandis que les électrons de valence sont traités de façon semi-relativiste [17].

Compte tenu des contraintes susmentionnées, la nécessité de rechercher d'éventuelles structures cristallines stables et métastables dans le système Tl-B-N au moyen de prévisions théoriques est devenue extrêmement importante. En identifiant un ensemble de structures probables hypothétiquement, chacune ayant une décomposition de composition fiable et prometteuse. La caractérisation et la synthèse de $Tl_xB_{1-x}N$ pourraient devenir plus réalisables. Bien que l'optimisation de ces alliages ait été effectuée ultérieurement et que leurs énergies de formation et de cohésion correspondants aient été prévues par rapport aux critères de stabilité nécessaires, aucune information sur leur enthalpie de formation individuelle n'est disponible.

La structure à étudier doit être au moins métastable, si elles ne sont pas thermodynamiquement stables. Ceci peut être vérifié en effectuant une recherche approfondie pour toute la gamme de composition ($0 \leq x \leq 1$) et en comparant l'enthalpie de formation de chaque structure.

Objectifs de l'étude :

En résumé, les objectifs de recherche de ce travail sont doubles. Dans la section primaire, l'objet d'une étude de la stabilité thermodynamique du nouvel alliage ternaire $Tl_xB_{1-x}N$ à l'aide de DFT. Ensuite, les propriétés fondamentales de cette phase stable de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$, comme les propriétés optiques et électriques. Et avec l'application à grande échelle des dispositifs semi-conducteurs dans le transfert de données sans fil, la coordination des contrôles industriels et l'étude scientifique, les demandes urgentes d'appareils électroniques autonomes hautement

polyvalents et efficaces devraient pousser les chercheurs à explorer des matériaux multifonctionnels qui possèdent de multiples propriétés exceptionnelles.

Dans les propriétés structurales, nous nous concentrons sur les énergies de l'état fondamental, les volumes optimaux, le module de compressibilité et leur dérivé pour ces composés. Tandis que dans les propriétés électroniques, nous étudions la structure de bande, la densité des états et la masse effective des électrons. Afin d'étudier les propriétés optiques de divers composés et leur utilisation pour des applications photo-catalytique, nous calculons des constants diélectriques complexes, indices de réfraction, réflectivités, conductivités optiques et coefficients d'absorption.

Grâce à ce travail, on espère que les recherches théoriques sur les composites stables $Tl_xB_{1-x}N$ et leurs diverses caractéristiques naturelles pourront servir de fondation à la création des dispositifs multifonctionnels dans lesquels les propriétés électroniques, optique, thermoélectrique, piézoélectrique et autres pourront être couplées les unes aux autres.

Aperçu de la thèse :

La présente thèse sur les propriétés physiques des alliages semi-conducteurs III-V à base de nitrure est divisée en quatre chapitres. Nous donnons une introduction générale et un bref résumé de notre travail. Dans le chapitre I, nous expliquons les différentes propriétés physiques et l'importance technologique des semi-conducteurs III-V et leurs alliages. Le chapitre II et III décrit les informations de base sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW, le logiciel (wien2k) utilisé pour les présents calculs. Dans le chapitre IV, nous présentons les propriétés structurelles, électroniques et optiques des semi-conducteurs III-V et de leurs alliages. À une conclusion générale sur les résultats est donnée. Un plan d'avenir est présenté à la fin de la thèse.

References:

- [1] G. A. Prinz, "Magnetoelectronics," *science*, vol. 282, pp. 1660-1663, 1998.
- [2] R. De Paiva, R. Nogueira, and J. Alves, "Electronic structure and magnetic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ alloys," *Journal of applied physics*, vol. 96, pp. 6565-6568, 2004.
- [3] T. Dietl, J. König, and A. MacDonald, "Magnetic domains in III-V magnetic semiconductors," *Physical Review B*, vol. 64, p. 241201, 2001.
- [4] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, "(Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 363-365, 1996.
- [5] Y.-F. Wu, A. Saxler, M. Moore, R. Smith, S. Sheppard, P. Chavarkar, T. Wisleder, U. Mishra, and P. Parikh, "30-W/mm GaN HEMTs by field plate optimization," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 25, pp. 117-119, 2004.
- [6] L. I. Berger, *Semiconductor materials*: CRC press, 1996.
- [7] A. Lidow, J. B. Witcher, and K. Smalley, "Enhancement Mode Gallium Nitride (eGaN TM) FET Characteristics under Long Term Stress," *Proc. GOMAC Tech*, 2011.
- [8] M. Belabbas, O. Arbouche, M. Zemouli, Y. Benallou, M. Benchehima, and M. Ameri, "Ab initio study of novel III–V nitride alloys $\text{B}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ for optoelectronic applications," *Computational Condensed Matter*, vol. 16, p. e00309, 2018.
- [9] J.-W. G. Bos and R. A. Downie, "Half-Heusler thermoelectrics: a complex class of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 433201, 2014.
- [10] D. Wang and G. Wang, "First-principles study the elastic constant, electronic structure and thermoelectric properties of $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{NiPb}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)," *Physics Letters A*, vol. 381, pp. 801-807, 2017.
- [11] S.-D. Guo, "Thermoelectric properties of half-Heusler ZrNiPb by using first principles calculations," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 47953-47958, 2016.
- [12] Y. Gelbstein, O. Ben-Yehuda, E. Pinhas, T. Edrei, Y. Sadia, Z. Dashevsky, and M. Dariel, "Thermoelectric properties of (Pb, Sn, Ge) te-based alloys," *Journal of electronic materials*, vol. 38, pp. 1478-1482, 2009.
- [13] S. Mokkapati and C. Jagadish, "III-V compound SC for optoelectronic devices," *Materials today*, vol. 12, pp. 22-32, 2009.
- [14] W. Liu and A. A. Balandin, "Thermal conduction in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys and thin films," *Journal of applied physics*, vol. 97, p. 073710, 2005.
- [15] W. Liu and A. A. Balandin, "Temperature dependence of thermal conductivity of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin films measured by the differential 3ω technique," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 5230-5232, 2004.
- [16] B. Pantha, R. Dahal, J. Li, J. Lin, H. Jiang, and G. Pomrenke, "Thermoelectric properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 042112, 2008.

- [17] K. Schwarz, "DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 176, pp. 319-328, 2003.

Chapitre I

les

semiconducteurs et les processus de génération-
recombinaison

I. Généralité sur les semi-conducteurs :

En s'écartant brièvement de l'examen général de la structure électronique, on observe que dans le tableau périodique, les métaux apparaissent à gauche et les non-métaux à droite ; entre les deux, les éléments ont des propriétés intermédiaires à celles des métaux et des non-métaux. C'est donc précisément là que se trouvent les semi-conducteurs élémentaires, en particulier le silicium et le germanium (Si et Ge). De plus, bien que le germanium ait été le premier qui doit être commercialisé avec succès, son volume d'utilisation a rapidement été dépassé par le silicium, qui est aujourd'hui dominant dans l'industrie électronique et qui devrait le rester dans un avenir prévisible. Le silicium et le germanium sont des éléments du groupe IVB et ont tous deux la même structure cristalline cubique avec des paramètres de réseau de 0.543 et 0.566 nm, respectivement.

En outre, en plus des *semi-conducteurs élémentaires*, il existe aussi des *semi-conducteurs composés*. L'arséniure de gallium (GaAs) est le plus important sur le plan commercial, bien que plus récemment le phosphure d'indium (InP) et le nitrure de gallium (GaN) aient gagné en importance. L'arséniure de gallium, le phosphure d'indium, le nitrure de gallium et d'autres matériaux tels que l'antimoniure d'indium (InSb), l'arséniure d'aluminium (AlAs), etc. sont des exemples de semi-conducteurs composés III-V. L'origine de cette désignation est très claire : un élément provient du groupe IIIB du tableau périodique et l'autre du groupe VB. De plus, la liaison dans les composés III-V est très similaire à celle des semi-conducteurs élémentaires puisque la "déficiency" d'un électron de l'élément du Groupe IIIB est exactement compensée par un électron "supplémentaire" associé à l'élément du Groupe VB. Par conséquent, les semi-conducteurs III-V ont sensiblement la même structure électronique que les semi-conducteurs élémentaires correspondants. Dans ce contexte, il semble plausible d'étendre davantage un tel régime.

En effet, c'est possible et d'autres matériaux appelés semi-conducteurs composés II-VI existent également. Évidemment, cette désignation indique la combinaison d'éléments du Groupe IIB avec des éléments du Groupe VIB, auquel cas l'élément du Groupe IIB est considéré comme déficient par deux électrons, cette déficience étant compensée par deux électrons supplémentaires de l'élément du Groupe VIB. Des exemples de semi-conducteurs II-VI sont le sélénure de cadmium (CdSe), le tellure de mercure (HgTe), etc. Un examen plus approfondi des semi-conducteurs composés ne sera pas envisagé dans le présent contexte ; cependant, il devrait être évident que les matériaux semi-conducteurs sont généralement composés d'éléments du Groupe IVB ou de groupes symétriques par rapport au Groupe IVB dans le tableau périodique. En outre, bien que des matériaux tels que le carbone (C) sous forme de diamant, le nitrure de bore ("BN"), le carbure de silicium (SiC), etc. peuvent agir comme isolant à température ambiante, ils deviennent aussi semi-conducteurs à température élevée.

Il est évident d'après la structure du silicium que son numéro de coordination atomique est quatre. Ceci découle directement de la configuration des électrons, qui pour le silicium est caractérisée par quatre électrons de valence dans la couche atomique externe. De plus, on pourrait s'attendre à ce que la base de la configuration atomique primitive des électrons, que le silicium devrait être caractérisé par une orbite 3s remplie, deux orbites 3p à moitié remplies et une orbite 3p vide. Toutefois, comme précédemment, les orbites ne doivent pas être considérées comme absolues, mais simplement comme des descriptions provisoires du mouvement électronique.

Dans un sens mathématiquement précis, les orbites représentent finalement des solutions particulières d'une équation aux dérivées partielles linéaires dans l'espace et le temps, par exemple une équation de Schrödinger à un électron. Comme il est bien connu de la théorie mathématique des équations différentielles linéaires, la somme (ou différence) de deux solutions particulières de l'équation est elle-même une "nouvelle" solution particulière. C'est ce qu'on appelle le Principe de superposition. Par conséquent, si l'on construit quatre lignes linéaires indépendantes combinaisons

d'un seul 3s et de trois orbitales 3p, alors on obtient mathématiquement un groupe équivalent de quatre nouvelles orbitales appelées hybrides sp^3 . Ces orbitales hybrides ne sont pas caractérisées par des valeurs exactes du moment ou de l'énergie angulaire électronique ; Cependant, elles présentent une coordination tétraédrique et, en tant que telles, sont particulièrement utiles pour la description de la liaison dans un cristal de silicium. Par ailleurs, on observe que chacune des orbitales sp^3 est exactement à moitié pleine.

Ainsi, le chevauchement d'orbitales sp^3 singulièrement occupées à partir de deux atomes de silicium adjacents résulte en la formation d'une orbite de liaison doublement occupée en analogie complète avec le cas élémentaire de la molécule d'hydrogène. Ainsi, la structure cristalline du silicium liée par covalence émerge naturellement. Le cas du germanium est identique, sauf que les orbitales 4s et 4p doivent être considérées au lieu des orbitales 3s et 3p. De même, l'arséniure de gallium a une structure complètement analogue. Dans ce cas, cependant, la situation est un peu plus compliquée. Pour les atomes de gallium, l'une des orbitales sp^3 peut être considérée comme vide, les trois autres étant à moitié remplies. Inversement, pour les atomes d'arsenic, l'une des orbitales sp^3 peut être considérée comme complètement remplie, encore une fois, les trois autres étant à moitié remplies. Bien sûr, cette description est purement formelle puisque par toutes les orbitales sp^3 sont mathématiquement équivalentes.

De toute évidence, lorsque ces orbitales se chevauchent pour former un cristal en volume, le nombre total d'électrons et d'orbitales est le même que dans le cas des semi-conducteurs élémentaires correspondants. D'un point de vue formel, on peut considérer cela comme une conséquence du chevauchement spécifique des orbitales vides de gallium sp^3 et des orbitales remplies d'arsenic sp^3 . Bien entendu, les autres orbitales à demi remplies d'atomes de gallium et d'arsenic se chevauchent également, tout comme dans le cas du silicium ou du germanium.

I.1.1. La structure électronique des cristaux

Jusqu'à présent, on s'est limité à la structure électronique des atomes et à la formation de liaisons covalentes entre paires d'atomes. Un cristal solide est, bien sûr, un assemblage d'atomes beaucoup plus grand et plus étendu. Néanmoins, les principes de mécanique quantique régissant la formation des molécules ne sont pas fondamentalement différents lorsqu'ils sont étendus à des cristaux entiers et sont illustrés pour le silicium dans la figure I.1:

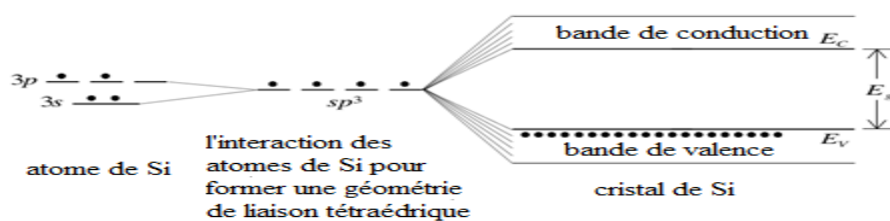


Figure I.1 : diagramme orbital moléculaire illustrant la formation de bandes d'énergie dans le silicium cristallin

C'est ce qu'on peut appeler "l'approche orbitale moléculaire" de la structure électronique des cristaux. Bien que les mathématiques soient assez compliquées et ne seront pas examinées plus avant, on observe que les orbitales d'un cristal entier peuvent être obtenues, en principe, en combinant toutes les orbitales atomiques, par exemple, les hybrides sp^3 , des atomes constituant de la même manière que les orbitales atomiques de deux atomes sont combinées pour former une liaison et anti liaison moléculaire, à savoir, une liaison chimique.

Cependant, dans le cas d'un cristal, la combinaison linéaire d'orbitales atomiques permet d'obtenir des orbitales de bande dont les énergies se situent dans une gamme ou une bande d'énergie essentiellement continue. De plus, les orbitales de bande sont généralement délocalisées sur l'ensemble du cristal. C'est-à-dire que les orbitales d'un cristal sont non plus longtemps nécessairement identifiées avec des atomes individuels ou des liaisons covalentes individuelles mais existent généralement dans tout le corps du solide.

Malgré tout, la structure de la bande du cristal, au moins au sens large, correspond encore à la formation de liaisons et d'antioxydants liant des orbitales moléculaires. Pour être plus précis, la bande d'énergie ou de valence inférieure correspond à la liaison. En effet, d'un point de vue simpliste, les orbitales à bande de valence peuvent être considérées comme des combinaisons linéaires formées à partir de toutes les orbitales de liaison construites entre paires d'atomes constitutifs du cristal. De même, la bande d'énergie ou de conduction la plus élevée est l'analogue anti-adhérent et, encore une fois, les orbitales de bande de conduction peuvent être primitivement considérées comme des combinaisons linéaires de toutes les orbitales anti-adhérentes associées à des satellites atomiques paires. En outre, les orbitales à bande de conduction se distinguent par le fait qu'elles sont nettement plus délocalisées que les orbitales de bande de valence correspondantes.

Par conséquent, si un électron subit une transition de la bande de valence à la bande de conduction, par exemple par excitation thermique ou photoélectrique, il devient alors essentiellement libre de se déplacer dans le corps du cristal, c'est-à-dire qu'il devient un porteur mobile de courant électrique. Cependant, il faut savoir que cette image est très simplifiée. Dans un cristal réel, plus de deux bandes sont généralement formées lorsque toutes les orbitales atomiques pertinentes se chevauchent. Dans ce cas, la structure de bande résultante est généralement assez complexe et peut avoir un caractère mixte de liaison et d'anti-adhérence. Heureusement, pour comprendre le comportement des dispositifs électroniques à l'état solide ainsi que de nombreuses autres caractéristiques des semi-conducteurs, une simple image uniforme à deux bandes est généralement suffisante.

Une conséquence évidente de la construction de la structure électronique d'un cristal entier à partir d'orbitales de liaison et d'anti-liaison est l'apparition possible d'un écart d'énergie E_g . Bien sûr, la taille de l'écart dépend non seulement de l'énergie de liaison du cristal, mais aussi des "largeurs" (mesurées sur une échelle énergétique) des bandes de valence et de conduction. Dans les matériaux isolants, cet écart est assez important, généralement plusieurs électrons-volts. Ainsi, les électrons sont

promus de la bande de valence à la bande de conduction seulement par la dépense d'une grande quantité d'énergie, donc si très peu de porteurs mobiles sont présents à l'intérieur d'un isolateur à des températures ordinaires.

En revanche, pour certains conducteurs électriques, c'est-à-dire les semi-métalliques, les bandes de valence et de conduction peuvent se chevaucher, de sorte qu'il n'y a pas d'écart énergétique. Dans ce cas, les transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction nécessitent peu ou pas d'énergie. Dans d'autres types de conducteurs, à savoir les métaux classiques, la bande de valence n'est que partiellement remplie, ce qui, là encore, entraîne une concentration interne importante d'opérateurs mobiles. Bien sûr, les métaux se caractérisent en général par de grandes densités de porteurs mobiles et sont de bons conducteurs électriques.

Ainsi, comme on a pu le deviner, les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre les métaux et les isolants. Ils ont un écart d'énergie, mais il est relativement faible, généralement de l'ordre d'un ou deux électrons-volts ou moins. En effet, l'écart est suffisamment faible pour que l'excitation thermique seule puisse favoriser un nombre significatif d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction et par conséquent, les semi-conducteurs purs (c'est-à-dire intrinsèques) présentent une conductivité électrique faible mais significative.

Avant de poursuivre, il convient de noter que les physiciens à l'état solide adoptent une approche complètement différente de la structure électronique des cristaux et considèrent les électrons de valence comme formant un "gaz" qui remplit le volume entier du solide. D'un point de vue mécanique quantique, c'est-à-dire les états énergétiques, c'est-à-dire les orbites de bande, d'un tel système se rapprochent des ondes planes. En effet, si le cristal n'avait pas de structure interne, les ondes planes fourniraient une description exacte de la structure électronique.

Par conséquent, pour un cristal semi-conducteur, un écart d'énergie apparaît comme une conséquence de l'introduction explicite d'un potentiel périodique. Bien sûr, ce potentiel périodique découle directement de la structure périodique du réseau

cristallin. Pour être plus précis, la périodicité spatiale à l'intérieur du cristal fait que les états d'ondes stationnaires d'énergies spécifiques sont autorisés ou interdits selon que les ondes concentrent une densité d'électrons coïncidente ou non coïncidente avec l'extrema du potentiel périodique (c'est-à-dire coïncidente ou non coïncidente avec des noyaux atomiques). En outre, comme on pouvait s'y attendre, cette image est en fin de compte à la fois complémentaire et équivalente à l'approche de l'orbite moléculaire dans laquelle les orbitales de liaison et d'anti-liaison correspondent également à des localisations spécifiques de la densité électronique.

I.1.2. Mobilité des porteuses et la masse effective

Naturellement, pour qu'un cristal semi-conducteur conduise un courant électrique important, il doit avoir une concentration importante de porteurs mobiles (c'est-à-dire d'électrons dans la bande de conduction ou de trous dans la bande de valence). De plus, les porteurs à l'intérieur d'un conducteur cristallin à température ambiante sont toujours dans un état de mouvement thermique aléatoire et, comme les molécules de gaz atmosphériques ordinaires, plus la température augmente, plus ce mouvement est intense. Bien sûr, en l'absence d'un champ extérieur, le courant net traversant la majeure partie du cristal doit exactement disparaître. C'est-à-dire que le flux des porteurs est le même dans toutes les directions et qu'il n'y a pas de flux électrique net.

Le courant sort du cristal ou entre dans le cristal. Cependant, si un champ électrique externe généré par une différence de potentiel externe est appliqué, alors les porteuses ont tendance à se déplacer sous l'influence du champ appliqué, ce qui se traduit par un débit de courant net et, par conséquent, les transporteurs mobiles doivent avoir une certaine vitesse de dérive moyenne due au champ. (Ceci est exactement analogue au mouvement des molécules d'un fluide sous l'influence de la force hydrodynamique, c'est-à-dire d'un gradient de pression).

La masse effective du porteur est identifiée par m^* . Si l'on considère d'abord le cas des électrons, on ne peut évidemment pas s'attendre à ce que m^* soit identique à

la masse des électrons dans le vide, mais en fait, elle est considérablement plus petite. Par conséquent, puisqu'un électron mobile à l'intérieur d'un cristal semi-conducteur a moins d'inertie, sous l'influence d'une force appliquée, il accélère initialement plus rapidement qu'un électron libre dans le vide. Physiquement, cela correspond à l'image d'un électron dans la bande de conduction comme une simple fluctuation de densité, plutôt que comme une particule individuelle distincte.

En effet, tout comme les vagues sur l'océan peuvent se déplacer plus vite que l'eau elle-même, les fluctuations de densité d'électrons peuvent se propager plus rapidement que le "fluide" de fond, c'est-à-dire la densité d'électrons de valence. Comme on peut s'y attendre, on constate également que les trous ont une masse effective similaire en taille (généralement un peu plus grande, en raison d'une inertie beaucoup plus importante) à la masse effective des électrons. De même, un trou dans la bande de valence peut également être identifié comme une fluctuation de la densité électronique de fond. (Bien sûr, contrairement aux électrons, la masse de particules libres pour les trous ne doit pas être définie. De plus, la différence de masses effectives pour les trous et les électrons est une conséquence de la structure détaillée de la bande. Ainsi, à partir de la représentation cumulée à deux bandes d'un semi-conducteur, les masses effectives des porteuses sont traitées de manière pratique comme des paramètres matériels fondamentaux.

I.1.3. Structure du cristal

Il est utile de commencer toute discussion sur la structure cristalline par une définition élémentaire de certains termes cristallographiques. Tout d'abord, les cristaux sont constitués d'arrangements identiques et répétitifs d'atomes appelés cellules unitaires. Par définition, une cellule unitaire est le plus petit volume d'un solide cristallin qui présente les propriétés de symétrie du cristal entier. On ne connaît que sept systèmes cristallins de base. Ceux-ci sont cubiques, hexagonaux, tétragonaux, orthorhombiques, trigonaux, monocliniques et tricliniques. On peut les classer en quatorze types de treillis de Bravais comme illustre la figure I.2:

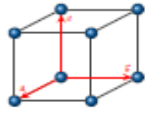
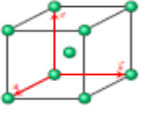
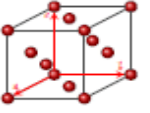
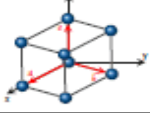
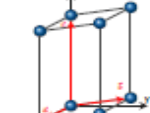
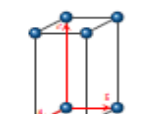
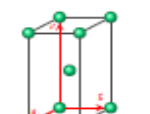
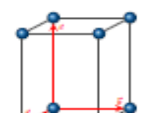
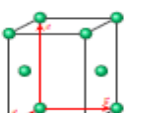
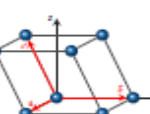
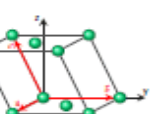
Multiplicité	m = 2			
Type de réseau	Primitif (P)	Centré (I)	Bases centrées (C)	Faces centrées (F)
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

Figure I.2 : les 14 réseaux cristallin de bravais

Parmi ces types, pour les semi-conducteurs, le système cubique à faces centrées (FCC) est le plus important. Heureusement, les réseaux cubiques sont aussi les réseaux Bravais les plus faciles à visualiser et à comprendre.

I.2. Applications des semi-conducteurs du groupe III-V

La famille des semi-conducteurs du groupe III-V comprend un élément du groupe III et un élément du groupe V du tableau périodique. Ces composés semi-conducteurs sont les hôtes préférés des dispositifs photoniques et optoélectroniques. Ces semi-conducteurs ont une plus grande mobilité des électrons et ont des bandes interdites plus larges que le silicium. En raison de ces propriétés, ils font fonctionner

les appareils d'alimentation plus rapidement à des températures plus élevées. Les bandes interdites directes de nombreux semi-conducteurs III-V au lieu de la bande interdite indirecte de Si, confirment leur efficacité dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques comme les lasers, les LEDs, etc. Ces semi-conducteurs peuvent être alliés à des compositions ternaire et quaternaire, avec une largeur de bande interdite ajustable, permettant l'émission et l'absorption de lumière à des longueurs d'onde préférées.

I.3. Propriétés physiques des semi-conducteurs du Groupe III-V

I.3.1. Structure cristalline

Les semi-conducteurs III-V cristallisent dans différentes structures cristallines aux conditions ambiantes. Les plus importants de ces composés semi-conducteurs sont les semi-conducteurs III-N. Dans la famille III-N, l'AlN, le GaN et l'InN existent dans trois structures communes : la wurtzite, le zinc blende et le rock-salt. Sous leur forme en volume, ces composés sont thermodynamiquement stables dans la structure wurtzite. Les cristaux de wurtzite sont optiquement anisotropes. L'origine de cette anisotropie est la différence des paramètres du réseau dans différentes directions. Le groupe d'espace de la structure wurtzite est P-63mc N°186, avec une cellule hexagonale ayant 6 atomes [1, 2].

Cependant, la structure cristalline de wurtzite est idéale pour la croissance de la plupart des semi-conducteurs III-N à l'exception du BN, qui se cristallise dans la structure de zinc blende (ZB). Bien que la structure thermodynamiquement stable de la plupart des semi-conducteurs III-N soit la wurtzite, la structure ZB métastable peut être synthétisée dans des conditions appropriées.

L'étude de la structure de l'alliage de ces matériaux dans la phase zinc-blend est plus importante que celle de la wurtzite en raison de son gain optique important et de sa faible densité de courant de seuil[3]. La structure zinc-blende de la famille III-N contient du BN, de l'AlN, du GaN et de l'InN ayant des cellules unitaires cubiques du groupe d'espace F-43m N°216. Cette structure est cristallographiquement

symétrique, ce qui présente certains avantages par rapport à la structure de Wurtzite en raison de l'absence de champ électrique interne[4]. La croissance réussie du composées zinc-blend AlN, GaN et InN par épitaxie par faisceau moléculaire est rapportée par Okumura et al[5, 6] et Martinez et al[7]. La croissance des nitrures III-V dans la structure rock-salt est fastidieuse et peut être synthétisé à très hautes pressions.

Les autres semi-conducteurs du composé III-V, tels que la famille des phosphures III (BP, AlP, GaP et InP), la famille des arséniures III (BAs, AlAs, GaAs et InAs) et la famille des antimonides III (BSb, AlSb, GaSb et InSb) se cristallisent dans la structure ZB. Ces matériaux subissent une transition de phase de premier ordre de la structure ZB à la structure rock-salt sous pression[8, 9].

I.3.2. Structures de bande électronique

La caractéristique significative de certains de ces semi-conducteurs III-V est leur nature à bande interdite directe. Les composés à bande interdite directe sont optiquement actifs et peuvent être utilisés efficacement dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques. Dans ces semi-conducteurs, les III-N, à l'exception du BN dans la structure de la wurtzite, ont des bandes interdites directes à température ambiante[10-13]. Le GaN[14] et l'InN [15] ont également des intervalles directs dans la structure de zinc blende. La nature de la bande interdite de la structure zinc-blende de l'AlN est controversée. Les résultats expérimentaux d'Okumura et al [5] et les calculs les plus récents d'Amin et al[16] prédisent que l'AlN en phase ZB est un semi-conducteur à bande interdite directe. Alors que les résultats expérimentaux de Martinez et al [14] et Lee et al[17] et les résultats théoriques de Kanoun et al [4] montrent que la nature de l'entrefer du composé est indirecte. Les gaps d'énergies d'autres semi-conducteurs III-V comme AlP, AlAs, AlSb, GaP, BP, BAs et BSb sont indirects, tandis que GaAs, GaSb, InP, InAs et InSb sont des semi-conducteurs à bande interdite directe [18-22].

I.4. Applications technologiques des semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V sont largement utilisés dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques de haute technologie en raison de leur large gamme de bandes interdites. Ces composés couvrent la plupart des écarts de bande de 0.90 eV (InSb) [20] à 6.28 eV (AlN) [23]. Dans la famille des semi-conducteurs III-V, III-N (AlN, GaN et InN) sont des composés à bande interdite large et directe. En raison de la nature à bande interdite directe de ces composés, ils sont optiquement actifs et sont donc largement utilisés dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques. Les bandes interdites larges et directes en font des candidats idéaux pour les applications optoélectroniques dans le domaine des ondes courtes.

Ces matériaux sont utilisés efficacement dans les LED à ondes courtes, les détecteurs optiques et les diodes laser. Ces semi-conducteurs sont efficaces dans les dispositifs électroniques à haute puissance, haute température et longueur d'onde courte en raison de leur conductivité thermique élevée, de leur module de compressibilité élevé et de leur température de fusion élevée[24, 25].

Dans les semi-conducteurs III-V, les composés du bore, c'est-à-dire les BN, BP, BAs et BSb, présentent de larges intervalles de bande interdite, de grands décalages d'hétérojonction, un point de fusion élevé et une conductivité thermique élevée. Dans ces semi-conducteurs, le transfert de charge joue un rôle inverse. Les BN ont plus de caractère nitrure que le bore, donc la propriété ci-dessus ne peut pas s'appliquer à ce composé [9, 19, 20, 26].

Dans la famille III-V, le GaP, le GaAs, l'AlP et l'AlAs sont des semi-conducteurs mous. Le super dopage de ces composés est relativement facile que les autres. Appartenant au groupe III-V. Les avantages potentiels de ces semi-conducteurs composés sont leur compatibilité avec les autres parties des dispositifs électroniques, les longs temps de relaxation du spin électronique et la flexibilité du dopage de type n et p [27, 28].

I.5. Alliages semi-conducteurs III-V

La solution solide des éléments semi-conducteurs est appelée alliage semi-conducteur. La formation d'alliage est la technique la plus simple pour modifier les propriétés physiques d'un composé. Les composés aux propriétés physiques différentes sont mélangés entre eux pour obtenir un nouveau matériau aux propriétés intermédiaires[29]. Les nouveaux matériaux ont une importance technologique en raison de leurs applications étendues dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques.

I.6. Applications technologiques des alliages semi-conducteurs III-V

L'importance technologique des alliages semi-conducteurs est due à leur largeur de bande interdite réglable. Cette bande interdite accordable permet l'émission et l'absorption de lumière à différentes longueurs d'onde. Dans les alliages semi-conducteurs III-V, l'AlGa_N et l'InGa_N sont couramment utilisés dans les LED, les diodes laser (LDs) et dans les hétéro-structures à transistors [13, 30]. Ces alliages sont fréquemment utilisés comme couches barrières, couches de revêtement ou réflecteurs de Bragg distribués (DBR) dans les lasers à semi-conducteur ayant des puits quantiques, parce qu'il est facile de les accorder de l'infrarouge proche à l'ultraviolet [31]. Dans les nitrures III-V InAlN présente une grande variation de la bande interdite.

Différentes méthodes expérimentales sont utilisées pour la croissance des alliages III-V. Shan et al[32] et Bergmann et al [33] ont développé un film épitaxial monocristallin de wurtzite Al_xGa_{1-x}N par MOCVD. Okumura et al [5] et Martinez et al[14] ont fabriqué des couches d'épilation cubiques d'Al_xGa_{1-x}N par la technique MBE à source gazeuse utilisant le plasma N₂ à radiofréquence (RF) comme source N et un substrat 3C-SiC avec une inflammation par croissance appropriée.

Ils ont utilisé la cathodo-luminescence et l'ellipsométrie spectroscopique pour la caractérisation optique des films. De même, Teles et al[34] ont également déposé une épaisse couche d'InAlN. Pusep et al[35] ont rapporté des spectres Raman des excitations de phonons optiques dans Al_xGa_{1-x}N. Li et al[36] ont étudié la croissance

ainsi que les propriétés électriques et optiques de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour x jusqu'à 0,7, tandis que Bergmann et al et des indices de réfraction extra ordinaires pour la couche épitaxiale $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

La théorie fonctionnelle de la densité est utilisée par Kuo et al [31] pour calculer le paramètre de courbure de la constante de réseau et de la bande interdite de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans la phase zinc-blende par la loi de Vegard, alors que ces paramètres sont étudiés dans la phase wurtzite par Liou et al [37]. Holec et al [38] ont utilisé le DFT pour calculer la perte d'énergie des électrons près de bord de structure (ELNES) des spectres $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Amin et al [39, 40] ont étudié l'effet de la concentration d'In et d'Al sur la bande interdite et les propriétés optiques de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, tandis que dans un autre travail, ils ont étudié la conversion de la bande interdite directe en bande interdite indirecte et la réponse optique de $\text{In}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ substitué pour de nouvelles applications de dispositifs optiques.

Dridi et al [13] ont étudié les effets de la pression sur les écarts de bande de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ par calculs de densité fonctionnels. Lee et Wang [17] ont étudié la structure électronique de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ par LDA et sX-LDA, tandis que Kanoun et al [4] ont rapporté les paramètres structuraux et le paramètre de courbure de la bande interdite de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Houat et al [41] et Apreza et al [42] ont calculé différentes propriétés des nitrures III-V par DFT avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). Alors que les propriétés électroniques et structurales de l' $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sont calculées par Liou [43] en utilisant la théorie fonctionnelle de densité avec LDA. Teles et al [34] ont utilisé des calculs ab-initio pour étudier les liaisons chimiques, le diagramme de phase et l'inclinaison de la bande interdite d' $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Dans un puits quantique InGaAs/InP sous contrainte, le Studenikin et al rapportent des effets anormaux de spin-orbite[44]. Drablia et al [45] a étudié les propriétés structurales, thermodynamiques et optoélectroniques de $\text{B}_x\text{As}_{1-x}\text{P}$, tandis que le chercheur Hassan[22] expliquait les structures et l'origine de l'histoire des $\text{BN}_x\text{Sb}_{1-x}$, $\text{BP}_x\text{Sb}_{1-x}$, et $\text{BAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ par étude du premier principe.

I.7. Les processus de génération et de recombinaison

Il y a trois processus importants de Génération-Recombinaison en volume qui doivent être notés parce que leurs effets sont significatifs dans les semi-conducteurs à bande interdite étroite comme le HgCdTe. Il s'agit des processus de génération du Shockley-Read-Hall, radiatif et de la recombinaison non-radiative (recombinaison d'Auger), illustrés à la figure I.3. La génération de porteurs domine dans le mode de polarisation inverse typique des photo-détecteurs et peut influencer significativement les performances du détecteur en affectant le rapport signal/bruit généré par le photon. Afin d'aborder les questions liées à la génération des porteurs, il est essentiel de comprendre la physique qui sous-tend ces mécanismes.

La recombinaison Shockley-Read se produit par des niveaux d'énergie extrinsèque produits par des défauts de réseau et des impuretés, Figure I.3(a), et peut en principe être contrôlée par le procédé utilisé pour la croissance du matériau. Les deux mécanismes radiatif et Auger (Figure I.3(b)) et (c), respectivement) sont toutefois fondamentaux et sont déterminés par la structure électronique du matériau. La première est essentielle au fonctionnement des diodes électroluminescentes et est approximativement inversement proportionnelle à la concentration de l'électron et du trou. Le fonctionnement optimal du détecteur est obtenu dans des matériaux dont la durée de vie est limitée par le mécanisme radiatif. Dans les deux cas, il est donc souhaitable de réduire au minimum les processus Auger. La recombinaison non radiative dans l'optoélectronique est un processus indésirable, qui réduit l'efficacité de la production de lumière et augmente les pertes de chaleur.

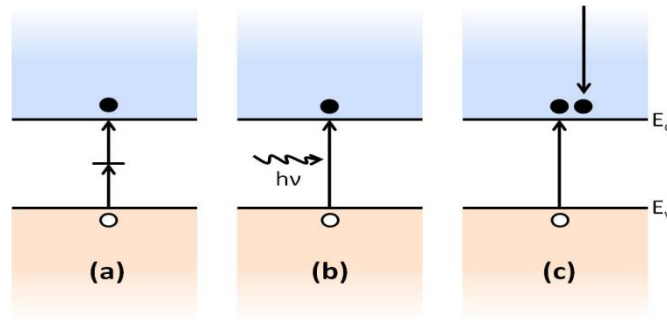


Figure I.3 : Mécanismes de génération dominants dans les semi-conducteurs à bande étroite : (a) SRH, (b) radiatif, et (c) recombinaison d'Auger.

I.7.1. Processus de Shockley-Read-Hall

Le mécanisme SRH illustré à la figure I.3(a) est un processus extrinsèque, aussi appelée recombinaison assistée par piège ; la génération et la recombinaison de paires électron-trou se produit par l'intermédiaire d'états de pièges intermédiaires dans l'intervalle de bande interdite d'un matériau semi-conducteur. Les niveaux des pièges, ou centres de SRH, peuvent varier en énergie et en position, de n'importe quel endroit près de la bande de valence jusqu'à près de la bande de conduction, ces états énergétiques sont appelés pièges. La recombinaison non radiative se produit principalement à ces sites. L'énergie est échangée sous forme de vibration du réseau, un phonon qui échange de l'énergie thermique avec le matériau. Les centres de SRH sont généralement introduits par des défauts de réseau ou des impuretés étrangères, souvent dus aux techniques de traitement, à la qualité et à la pureté des matériaux.

Comme les pièges peuvent absorber les différences d'impulsion entre les porteurs, la SRH est le principal procédé de recombinaison du silicium et d'autres matériaux à bande interdite indirecte. Cependant, la recombinaison assistée par piège peut aussi dominer dans les matériaux à bande interdite directe dans des conditions de très faibles densités de porteurs (injection à très faible niveau) ou dans des matériaux à forte densité de pièges comme les Pérovskites. Le processus porte le nom de William Shockley, William Thornton Read [46] et Robert N. Hall [47] qui l'a publié en 1962.

I.7.2. Processus radiatifs

Pendant longtemps, les processus radiatifs internes ont été considérés comme la principale limite fondamentale de la performance des détecteurs et les performances des dispositifs pratiques ont été comparées à cette limite. La génération et la recombinaison radiatives sont des mécanismes intrinsèques qui dépendent de la structure en bande du matériau ; les semi-conducteurs à bande interdite directe présentent des processus radiatifs en raison de la forte probabilité que les porteurs passent de la bande de conduction à la bande de valence, ou vice-versa sans compromettre la conservation du mouvement. La recombinaison radiative se produit lorsqu'un électron et un trou se recombinent, entraînant l'émission d'un photon en raison de l'énergie excédentaire. En outre, le détecteur peut absorber les photons émis par d'autres dispositifs ou composants passifs de la structure du dispositif associé. La performance du détecteur IR est fondamentalement limitée lorsque la génération radiative est principalement due à des photons induits par la scène.

Le rôle du mécanisme radiatif dans la détection du rayonnement infrarouge a été réexaminé de façon critique [48, 49]. Humpreys [48, 50] a indiqué que la plupart des photons émis dans les photo-détecteurs à la suite de la désintégration radiative sont immédiatement réabsorbés, de sorte que la durée de vie radiative observée n'est qu'une mesure de la façon dont les photons peuvent s'échapper du corps du détecteur. En raison de la réabsorption, la durée de vie radiative est fortement prolongée et dépend de la géométrie du semi-conducteur.

Comme il ressort des considérations qui précèdent, les processus radiatifs internes, bien qu'ils soient de l'ordre de nature fondamentale, ne limitent pas la performance ultime des détecteurs IR.

Lors d'une recombinaison radiative, un EHP (electron-hole pair) se recombine avec l'émission d'un photon. L'électron se recombine de la bande de conduction avec un trou dans la bande de valence. L'énergie perdue par l'électron est égale à la somme de son énergie cinétique excédentaire et de l'énergie de gap du matériau. Un photon

de cette quantité d'énergie est précisément produit. Les recombinaisons radiatives peuvent être spontanées ou stimulées. Les événements spontanés se produisent sans perturbation externe du système. Les événements d'émission stimulée résultent de la perturbation d'un système excité par un champ électromagnétique.

L'émission spontanée se produit lorsqu'un électron qui est dans un état excité passe spontanément à un état moins énergétique (Figure I.4). Lorsque cela se produit, un photon est émis. L'énergie du photon est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie. Toutes les formes de luminescence sont le résultat d'émissions spontanées de lumière, ce qui signifie que le phénomène divertissant de la luminescence dans le noir est aussi le résultat de l'émission spontanée de la lumière.

L'émission stimulée est le processus par lequel un photon arrivant d'une fréquence spécifique peut interagir avec un électron atomique excité (ou un autre état moléculaire excité), le faisant chuter à un niveau énergétique inférieur. L'énergie libérée est transférée au champ électromagnétique, créant un nouveau photon avec une phase, une fréquence, une polarisation et une direction de déplacement identiques aux photons de l'onde incidente. L'émission stimulée est très différente de l'émission spontanée. Dans le processus spontané, le photon peut se déplacer dans n'importe quelle direction et être émis à n'importe quel moment, mais l'émission stimulée fait que le photon émis se déplace dans la même direction que le photon passant et en même temps, illustrant la Figure I.4. Maintenant, nous arrivons enfin aux lasers. L.A.S.E.R. est un acronyme pour Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation.

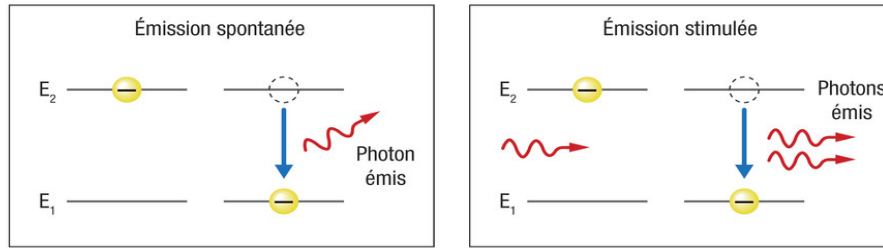


Figure I.4 : processus de l'émission spontanée et l'émission stimulée

I.7.3. Processus non-radiative (l'effet d'Auger) :

La Recombinaison d'Auger [51] est un mécanisme non radiatif intrinsèque qui est plus efficace à haute température et pour les semi-conducteurs à bande interdite plus petits. Ce mécanisme de recombinaison se produit le plus souvent dans les semi-conducteurs à bande interdite directe dopés.

Il existe trois mécanismes de recombinaison d'Auger possibles, selon le type de porteur excitée et l'endroit où elle l'est. Ces mécanismes sont illustrés à la Figure I.5

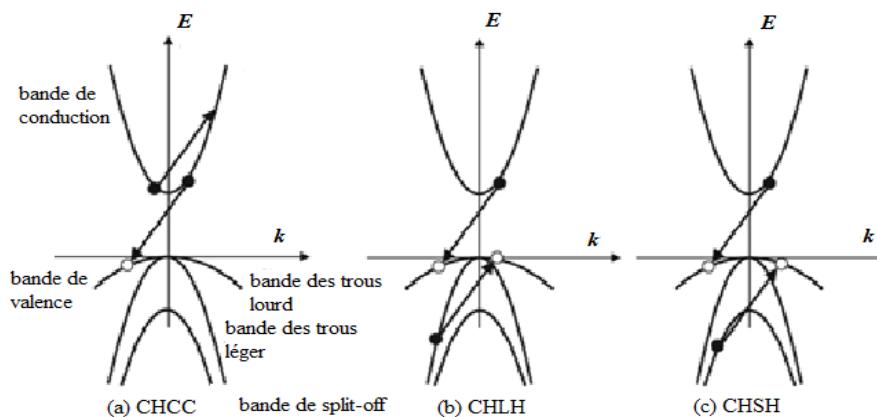


Figure I.5 : les trois types de transition d'Auger

le premier procédé montré dans la figure I.5(a) est appelé **le CHCC** pour indiquer qu'un électron de la bande de conduction (C) se recombine avec un trou dans la bande de valence (H) pour provoquer l'excitation d'un autre électron qui reste dans la bande de conduction (CC), et est dominant dans les matériaux de type n.

Dans le cas d'un trou d'Auger, la structure de la bande de valence est plus complexe que la bande de conduction. il faut distinguer si ce trou est excité dans la bande de trou léger (**le processus CHLH**), indiquer qu'un électron de la bande de conduction (C) se recombine avec un trou dans la bande de valence (H) pour provoquer l'excitation d'un autre électron pour déplacer de la bande des trous léger (L) vers la bande des trous lourd (H), comme illustre la figure I.5(b). Le processus CHLH est dominant dans les matériaux de type p si la bande de split-off peut être ignorée.

Le processus CHSH illustrant dans la Figure 2.5(c) indiqué qu'un électron de la bande de conduction (C) se recombine avec un trou dans la bande de valence (H) pour provoquer l'excitation d'un autre électron qui déplacer de la bande split-off (S) vers la bande des trous lourds (H). La probabilité de la transition d'Auger CHSH peut être négligeable lorsque l'énergie de la bande split-off est beaucoup plus grande que l'énergie de bande interdite, et joue un rôle beaucoup plus important lorsque l'énergie de gap approche l'énergie de la bande split-off.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu sur les semi-conducteurs de l'atome aux composés, et leurs propriétés particulières telles que la nature de la bande interdite et les paramètres optiques, nous discutons également de la capacité à contrôler ses propriétés avec l'effet d'alliage, enfin, les différents processus de transition-recombinaison avec l'effet indésirable sur les dispositifs optoélectroniques.

Références :

- [1] W. Meng and J. Edgar, "Properties of group III nitrides," *London: INSPEC Short Run Press*, pp. 222-341, 1994.
- [2] M. B. Kanoun, "First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems," Université de Tlemcen, 2004.
- [3] S.-H. Park and S.-L. Chuang, "Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects," *Journal of applied physics*, vol. 87, pp. 353-364, 2000.
- [4] M. Kanoun, S. Goumri-Said, A. Merad, and H. Mariette, "Ab initio study of structural parameters and gap bowing in zinc-blende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ alloys," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 063710, 2005.
- [5] H. Okumura, T. Koizumi, Y. Ishida, H. Yaguchi, and S. Yoshida, "Optical characterization of cubic AlGaN epilayers by cathodoluminescence and spectroscopic ellipsometry," *physica status solidi (b)*, vol. 216, pp. 211-214, 1999.
- [6] H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, and S. Yoshida, "Growth of cubic III-nitrides by gas source MBE using atomic nitrogen plasma: GaN, AlGaN and AlN," *Journal of crystal growth*, vol. 189, pp. 390-394, 1998.
- [7] E. Martínez-Guerrero, E. Bellet-Amalric, L. Martinet, G. Feuillet, B. Daudin, H. Mariette, P. Holliger, C. Dubois, C. Bru-Chevallier, and P. A. Nze, "Structural properties of undoped and doped cubic GaN grown on SiC (001)," *Journal of applied physics*, vol. 91, pp. 4983-4987, 2002.
- [8] M. Ferhat, S. Azzi, A. Zaoui, and B. Bouhafs, "Insight into the unusual electronic structure of III-V boron compounds."
- [9] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. Gass, A. L. Bleloch, and S. Estrade, "Structural and optical

- properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures," *Physical Review B*, vol. 80, p. 245325, 2009.
- [10] P. Perry and R. Rutz, "The optical absorption edge of single-crystal AlN prepared by a close-spaced vapor process," *Applied Physics Letters*, vol. 33, pp. 319-321, 1978.
- [11] B. Monemar, "Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra," *Physical Review B*, vol. 10, p. 676, 1974.
- [12] T. Tansley and C. Foley, "Optical band gap of indium nitride," *Journal of applied physics*, vol. 59, pp. 3241-3244, 1986.
- [13] Z. Dridi, B. Bouhafs, and P. Ruterana, "Pressure dependence of energy band gaps for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$," *New Journal of Physics*, vol. 4, p. 94, 2002.
- [14] E. Martinez-Guerrero, F. Enjalbert, J. Barjon, E. Bellet-Almaric, B. Daudin, G. Ferro, D. Jalabert, L. Si Dang, H. Mariette, and Y. Monteil, "Optical Characterization of MBE Grown Zinc-Blende AlGa_N," *physica status solidi (a)*, vol. 188, pp. 695-698, 2001.
- [15] B. Daoudi, M. Sehil, A. Boukraa, and H. Abid, "FP-LAPW calculations of ground state properties for AlN, GaN and InN compounds," *International Journal*, 2008.
- [16] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, and R. Ahmad, "Ab initio study of the bandgap engineering of $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ for optoelectronic applications," *Journal of applied physics*, vol. 109, p. 023109, 2011.
- [17] B. Lee and L.-W. Wang, "Electronic structure of zinc-blende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: Screened-exchange study," *Physical Review B*, vol. 73, p. 153309, 2006.
- [18] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*: John wiley & sons, 2006.
- [19] D. Khanin and S. Kul'kova, "Electronic properties of III–V semiconductors," *Russian physics journal*, vol. 48, pp. 70-77, 2005.

- [20] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, "Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride," *Nature*, vol. 337, p. 349, 1989.
- [21] H. Bross and R. Bader, "Calculation of the ground state properties of diamond and cubic boron nitride," *physica status solidi (b)*, vol. 191, pp. 369-385, 1995.
- [22] F. El Haj Hassan, "First-principles study of $\text{BN}_x\text{Sb}_{1-x}$, $\text{BP}_x\text{Sb}_{1-x}$ and $\text{BAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys," *physica status solidi (b)*, vol. 242, pp. 3129-3137, 2005.
- [23] F. Litimein, B. Bouhafs, Z. Dridi, and P. Ruterana, "The electronic structure of wurtzite and zincblende AlN: an ab initio comparative study," *New Journal of Physics*, vol. 4, p. 64, 2002.
- [24] J. Orton and C. Foxon, "Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices," *Reports on progress in physics*, vol. 61, p. 1, 1998.
- [25] J. H. Edgar, "Properties of group III nitrides," 1994.
- [26] R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and P. K. Lam, "Theoretical study of BN, BP, and BAs at high pressures," *Physical Review B*, vol. 36, p. 6058, 1987.
- [27] E. Kulatov, H. Nakayama, H. Mariette, H. Ohta, and Y. A. Uspenskii, "Electronic structure, magnetic ordering, and optical properties of GaN and GaAs doped with Mn," *Physical Review B*, vol. 66, p. 045203, 2002.
- [28] J. Kikkawa and D. Awschalom, "Resonant spin amplification in n-type GaAs," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 4313, 1998.
- [29] S. Jain, J. Willis, and R. Bullough, "A review of theoretical and experimental work on the structure of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ strained layers and superlattices, with extensive bibliography," *Advances in Physics*, vol. 39, pp. 127-190, 1990.
- [30] T. Geruschke, K. Lorenz, and R. Vianden, "Alloy and lattice disorder in Hf implanted $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 4882-4885, 2009.
- [31] Y.-K. Kuo, B.-T. Liou, S.-H. Yen, and H.-Y. Chu, "Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$," *Optics Communications*, vol. 237, pp. 363-369, 2004.

- [32] 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 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on alloy composition and pressure," *Journal of applied physics*, vol. 85, pp. 8505-8507, 1999.
- [33] M. Bergmann, Ü. Özgür, H. Casey Jr, H. Everitt, and J. Muth, "Ordinary and extraordinary refractive indices for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 67-69, 1999.
- [34] L. Teles, L. Scolfaro, J. Leite, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, "Phase diagram, chemical bonds, and gap bowing of cubic $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys: Ab initio calculations," *Journal of applied physics*, vol. 92, pp. 7109-7113, 2002.
- [35] Y. A. Pusep, M. Silva, J. Fernandez, V. Chitta, J. Leite, T. Frey, D. As, D. Schikora, and K. Lischka, "Raman study of collective plasmon-longitudinal optical phonon excitations in cubic GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers," *Journal of applied physics*, vol. 91, pp. 6197-6199, 2002.
- [36] J. Li, K. Nam, J. Lin, and H. Jiang, "Optical and electrical properties of Al-rich AlGaN alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 3245-3247, 2001.
- [37] B.-T. Liou, S.-H. Yen, and Y.-K. Kuo, "First-principles calculation for bowing parameter of wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$," *Applied Physics A*, vol. 81, pp. 1459-1463, 2005.
- [38] D. Holec, P. Costa, P. Chers, and C. Humphreys, "A theoretical study of ELNES spectra of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ using Wien2k and Telnes programs," *Computational Materials Science*, vol. 44, pp. 91-96, 2008.
- [39] B. Amin, I. Ahmad, and M. Maqbool, "Conversion of direct to indirect bandgap and optical response of B substituted InN for novel optical devices applications," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 28, pp. 223-227, 2010.
- [40] M. Maqbool, B. Amin, and I. Ahmad, "Bandgap investigations and the effect of the In and Al concentration on the optical properties of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$," *JOSA B*, vol. 26, pp. 2181-2184, 2009.

- [41] N. Saidi-Houat, A. Zaoui, A. Belabbes, and M. Ferhat, "Ab initio study of the fundamental properties of novel III–V nitride alloys $\text{Ga}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 162, pp. 26-31, 2009.
- [42] E. López-Apreza, J. Arriaga, and D. Olguin, "Ab initio calculation of structural and electronic properties of alloys," *Revista mexicana de física*, vol. 56, pp. 183-194, 2010.
- [43] B.-T. Liou, "Electronic and structural properties of zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$," *Applied Physics A*, vol. 86, pp. 539-543, 2007.
- [44] S. Studenikin, P. Coleridge, P. Poole, and A. Sachrajda, "Anomalous spin-orbit effects in a strained InGaAs/InP quantum well structure," *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 77, pp. 311-316, 2003.
- [45] S. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, S. Labidi, and B. Bouhafs, "First principles calculations of structural, electronic, thermodynamic and optical properties of $\text{BAs}_{1-x}\text{Px}$ alloy," *Physica Scripta*, vol. 79, p. 045002, 2009.
- [46] W. Shockley and W. Read Jr, "Statistics of the recombinations of holes and electrons," *Physical review*, vol. 87, p. 835, 1952.
- [47] R. N. Hall, "Electron-hole recombination in germanium," *Physical review*, vol. 87, p. 387, 1952.
- [48] R. Humphreys, "Radiative lifetime in semiconductors for infrared detection," *Infrared physics*, vol. 23, pp. 171-175, 1983.
- [49] C. Elliott, N. Gordon, and A. White, "Towards background-limited, room-temperature, infrared photon detectors in the 3–13 μm wavelength range," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 2881-2883, 1999.
- [50] R. Humphreys, "Radiative lifetime in semiconductors for infrared detection," *Infrared physics*, vol. 26, pp. 337-342, 1986.
- [51] P. Auger, "Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X," *CR Acad. Sci.(F)*, vol. 177, p. 169, 1923.

Chapitre II

Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1. Introduction :

Les méthodes ab-initio sont des techniques de mécanique quantique utilisées pour déterminer les caractéristiques physiques d'une association de particules élémentaires en interaction telles que les ions et les électrons. Il faut connaître ses propriétés (électroniques, structurales, optiques, ...) pour décrire un matériau. Il s'agit de connaître les interactions entre les électrons et les ions.

Plusieurs méthodes de calcul des structures électroniques ont été proposées pour mieux comprendre leurs propriétés. Les méthodes sont divisées en trois familles différentes :

- Les approches empiriques qui nécessitent des données expérimentales pour ajuster les pseudopotentiels à l'expérience.
- Méthodes semi-empiriques nécessitant des paramètres atomiques et des résultats d'expérimentation pour la détermination de la structure des bandes.
- Les approches ab initio (premier principe) basées sur la solution de l'équation de Schrödinger sont libres dans ces méthodes et reposent exclusivement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux-mêmes et entre les noyaux et des électrons.

Les premières grandes approches consistent à résoudre le problème complexe des électrons qui se déplacent à travers les noyaux sous l'effet d'un champ électrostatique. À l'origine, les noyaux sont considérés comme fixes et seuls les électrons dont le mouvement réagit par l'équation de Schrödinger seront impliqués dans la question. Les premiers principes signifient que les numéros atomiques des composants du système sont les seules informations d'entrée nécessaires. Les positions atomiques sont également données dans de nombreux cas. Les mesures sont obtenues à partir d'expériences. Dans ce processus, Hartee-Fock(HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont deux approches clés utilisées pour résoudre le problème électronique.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) était très importante dans le domaine de la recherche scientifique concernant les méthodes utilisées pour expliquer la structure électronique des systèmes complexes. L'avantage de cette procédure est d'introduire facilement et de manière efficace les effets électroniques du corps N, permettant d'obtenir une définition quantitative exacte. La DFT offre également la possibilité d'examiner des systèmes complexes au niveau quantique.

II.2. L'équation de Schrödinger :

Les noyaux à interaction N et les n électrons forment une structure cristalline. Le physicien autrichien Schrödinger[1] a proposé en 1926 une équation qui décrirait toutes les interactions :

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

$$H\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n \Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II.2})$$

avec :

H : L'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Ψ_n : La fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n .

E_n : L'énergie totale du système, avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

$\vec{r}_i$: Le vecteur position de l'électron i

$\vec{R}_N$: Le vecteur position du noyau N

Le H Hamiltonien comprend différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (\text{II.3})$$

avec :

T_e et T_N : sont, respectivement, l'énergie cinétique de l'électron et du noyau.

V_{NN} et V_{ee} : sont respectivement, l'énergie potentielle de répulsion entre

électrons-électrons et noyaux-noyau.

V_{Ne} : est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

On écrit aussi l'hamiltonien H , en unités atomiques ($\hbar = e^2 = m_e = 1$) comme suit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_{R_N}^2 - \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|} + \frac{1}{2} \sum_{N \neq j} \frac{Z_N Z_j e^2}{|R_N - R_j|} \quad (\text{II.4})$$

avec $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de planck, m_e la masse de l'électron, M_N la masse du noyau et Z_N sa charge.

Pour un système qui comporte N atomes et M électrons, un problème d'interactions électromagnétiques est un problème de particules ($N+M$). Il serait trop difficile de résoudre ce problème sans une simplification supplémentaire. C'est pourquoi les nombreuses solutions dont nous disposons à présent pour résoudre ce problème nécessitent certaines approches simples.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] considère que la différence de masse entre les noyaux et les électrons est importante. Les noyaux sont donc immobiles, car le mouvement des électrons ne peut pas influencer la position instantanée des noyaux. L'énergie cinétique T_N des noyaux est ainsi ignorée et l'énergie potentielle V_{NN} du noyau devient une constante.

Cette simplification signifie que le mouvement des noyaux est séparé du mouvement des électrons et que la forme de l'hamiltonien est la suivante :

$$H_{totale} \cong T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (\text{II.5})$$

Il existe plusieurs méthodes de résolution à ce niveau, notamment Hartree [3] et Hartree Fock [4]. Sur la base de l'hypothèse d'une interaction libre (individuelle) des électrons avec les noyaux et tous les électrons du système. En chimie quantique, ces techniques sont utilisées pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

II.4. Approximation de Hartree :

L'approximation de Born-Oppenheimer résulte de l'interaction des électrons, qui contribue à un problème multi-corps. Le système est constitué de plusieurs électrons interdépendants. Il ne peut pas être résolu exactement (à l'exception des cas impliquant un seul électron - l'atome d'hydrogène).

Les électrons sont considérés comme indépendants dans l'approximation de Hartree, Chaque électron se déplace dans un champ nucléaire moyen et dans un autre champ d'électrons, La fonction d'onde électronique est alors écrite comme un produit de fonction d'onde mono électronique :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1), \Psi_2(r_2), \dots, \Psi_N(r_N) \quad (II.6)$$

Dans l'approximation de Hartree, chaque fonction d'onde électronique unique pour l'équation de Schrödinger est ensuite résolue par :

$$H_{eff}\Psi_i(r) = \left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (II.7)$$

Par conséquent, selon l'orbite I, le potentiel de Hartree doit être auto-cohérent avec la solution de l'équation (II.7).

II.5. Approximation de Hartree Fock :

Le système électronique n'est pas entièrement décrit dans l'approximation de Hartree. En 1930, compte tenu de la condition d'antisymétrie basée sur le principe de Pauli, Fock [4] a construit une fonction d'onde multiélectronique[5]. Le déterminant Slater a remplacé la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ [6]:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (II.8)$$

Les fonctions d'onde électronique unique incluent ce déterminant comme une combinaison linéaire pour toutes les fonctions d'échange Hartree antisymétriques. Le principe de variation permet de calculer la fonction d'onde dans le contexte des fonctions d'onde à un électron en minimisant l'énergie

totale. Ce sont les critères du processus variationnels. En termes pratiques, les fonctions d'ondes mono-particulaires sont souvent définies comme des développements sous la forme gaussienne ou Slater, et ces facteurs de développement impliquent des paramètres variationnels. Il faut alors amener à corriger une nouvelle équation d'onde d'un électron, qui est une généralisation de l'équation de Hartree.

$$[-\Delta_i + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) + V_i^X(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (II.9)$$

Le terme $V_i^X(r)$ est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde $\psi_i(r)$ comme suit :

$$V_i^X\psi_i(r) = \sum_j \delta_{i,j}\psi_j(r) \int \frac{\psi_j(r')\psi_i(r)}{|r-r'|} dr' \quad (II.10)$$

L'approximation Hartree Fock surestime les solutions lorsque la symétrie se brise et surestime également les écarts d'énergie des semi-conducteurs et de l'isolation. Il peut également prédire comme isolant lorsque le caractère métallique est connu.

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La fonction de densité est basée sur le concept de base selon lequel l'énergie d'un système électronique peut être exprimée sous la forme d'une fonction de densité.

À la fin des années 20, Llewellyn Thomas et Enrico Fermi [7, 8] ont développé la DFT (Density Functional Theory). Thomas et Fermi ont très tôt supprimé les interactions électroniques et ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme une propriété de densité (locale). Les deux auteurs ont ignoré les conséquences de la corrélation entre les électrons, Mais Dirac [9], qui a introduit l'approximation de l'échange local, a corrigé ce défaut.

Quelques années plus tard, le théorème de Hohenberg [10] et le théorème de Kohn et Sham [11] ont jeté les bases de la théorie fonctionnelle de la densité, en proposant une solution pratique pour résoudre le problème numériquement au

moyen d'une seule équation de densité électrique qui dépend de l'équation de Schrödinger

II.6.1 Théorème de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la densité du fonctionnalisme est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et de Kohn :

Théorème 1:

Hohenberg et Kohn ont également constaté que le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique $\rho(r)$ ont une correspondance particulière. Par conséquent, en fonction de la densité électronique, l'énergie totale E d'un système électronique en interaction dans son potentiel externe est représentée comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (II.11)$$

Où :

$F[\rho(\vec{r})]$ Représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle \quad (II.12)$$

Théorème 2:

La fonction énergétique totale de chaque système multifonctionnel a un minimum qui correspond à l'état fondamental pour un potentiel externe spécifique et un nombre d'électrons fixe. La densité de particules de l'état fondamental définie par :

$$E(\rho_0) = MinE(\rho) \quad (II.13)$$

II.6.2 Equation de Kohn et Sham :

L'approche de Kohn et Sham [11] remplace un système moins complexe facilement résolu par le système de particules en interaction qui est conforme à l'Hamiltonien (II. 3). Dans ce sens, ils supposent qu'il existe un réseau fictif de N électrons indépendants avec la densité de base $\rho(\vec{r})$. L'intérêt est que l'énergie cinétique et les expressions de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. Ces électrons doivent ensuite être immergés dans des potentiels externes efficaces pour que cela se produise. Les équations de Kohn et Sham,

sont données par:

$$\left\{ \frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.14)$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (II.15)$$

avec ε_i l'énergie de l'état φ_i

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ est donné par la somme de trois potentiel :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}(r) \quad (II.16)$$

Avec $V_{Hartree}(r)$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes sont définis par [12, 13]:

$$V_{Hartree}(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (II.17)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (II.18)$$

II.6.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Le développement des équations de Kohn et Sham a permis de mettre l'accent sur le fait que la seule densité fonctionnelle restait inconnue dans cette formalisation d'échange et de la corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est alors calculée à l'aide de fonctionnelles et généralement séparé en deux terme distincts, l'un d'échange E_x et l'autre corrélation E_c

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (II.19)$$

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentielle d'échange-corrélation repose sur certain nombre d'approximations.

II.6.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA [14] pour E_{xc} et le potentiel $V_{xc}(r)$ initialement proposé par Kohn et Sham est la solution la plus simple. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie à r , qui dépend faiblement de la variance de densité autour de r . Seulement, si l'énergie de l'échange d'électrons dans le gaz réel (non-homogène)

$\varepsilon_{xc}([\rho], r)$ est égale à l'énergie de l'échange d'électrons $\varepsilon_{xc}^{hom}([\rho], r)$ dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, alors l'énergie totale d'échange corrélation du gaz réel peut s'écrire :

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

II.6.3.2 L'approximation de gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient généralisé (GGA) améliore l'approximation LDA de la densité locale. Il considère que le terme échange et corrélation est une fonction qui dépend non seulement de la densité mais aussi du gradient de chaque point :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (II.21)$$

II.6.3.3 L'approximation GGA-PBESol :

La fonctionnalité de l'état solide Perdew Burke Ernzerhof de la GGA connue sous le nom de GGA PBESol est un grand succès pour améliorer les fonctions non empiriques ces dernières années. Cette fonction est conçue pour la robustesse du système et l'état de surface. Il est basé sur l'expansion de l'énergie provenant de l'échange et sur la forme finale de l'énergie provenant de la surface de la jellium.

II.6.3.4 Fonctionnelle GGA-PBE :

La fonction d'échange GGA est une conséquence de l'échange d'énergie des électrons, Dans l'approche LSDA [15] et le facteur F dépendant du gradient de densité réduit s : le plus souvent, une approximation LDA traitée comme un spin-DFT est :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x(s) dr \quad (II.22)$$

$\epsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange par électron et s est le gradient réduit et s'écrit :

$$s[\rho] = \frac{|\nabla \rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (II.23)$$

ρ est la densité électronique et k_F est le vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (II.24)$$

Un exemple simple de facteur correctif $F_x(s)$ est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [13]. En effet, ils utilisent pour F_x , une forme mathématique en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$F_x^{PBE}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (\text{II.25})$$

μ se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [16, 17]:

$$F_x^{PBE}[s] = 1 + \mu s^2 + \lim_{s \rightarrow 0} \frac{0}{s^2} (s^2) \quad (\text{II.26})$$

Dans ces conditions μ s'écrit $\mu = \mu_{PBE} = 0,220$

$k = k_{PBE} = 0,804$ Se déduit de la limite asymptotique (correcte) imposée par Lieb et al [16].

II.6.3.5 Fonctionnelle GGA PBESol :

Perdew et al [12, 13, 15] observent l'importance de la séparation des énergies en molécules et de l'énergie cohérente en solides afin de réaliser un échange atomique précis des énergies ; Toute GGA doit diminuer le gradient d'expansion des densités qui varie lentement, Cela s'applique aux solides et à leurs surfaces. En conséquence, une approche fonctionnelle modifiée des paramètres de la maille doit être appliquée en particulier pour les solides Cela couvre le gradient d'expansion pour l'échange sur divers gradients de densité, contrairement aux suggestions précédentes. Le rétablissement du gradient d'expansion des échanges nécessite un changement de corrélation supplémentaire. Le GGA-PBESol conserve la forme du GGA-PBE comme alternative, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE, en plus de la récupération du gradient d'expansion d'échange pour une large gamme de gradients de densité [13]. Le facteur μ est réduit à la valeur $\mu_{GE} = \frac{10}{81} = 0.123457$ appropriée pour du gradient d'expansion du second ordre pour l'échange [16] dans le gaz d'électrons faiblement inhomogène. La

fonctionnelle de corrélation GGA qui récupère la limite uniforme du gaz s'écrit

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r) \{ \epsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \} dr \quad (II.27)$$

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

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2k_{TF}\rho} \quad (II.28)$$

Et

$$k_{TF} = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} \quad (II.29)$$

Une Satisfaction exacte des études Perdew et al. [17] donnerait $\beta = 0,0375$ mais une valeur de compromis satisfera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications de l'état solide [17, 18].

II.3.3.6 L'approximation (TB-mBJ) :

Des nombreux chercheurs ont montré que l'introduction des valeurs de gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants et leur nouvelle forme modifiée pour le Tran et Blaha (TB-mBJ) par Becke-Johnson a donné de bons résultats. En 2009, le nouveau concept de densité fonctionnelle a été brièvement présenté par Tran et Blaha [19]. Une version modifiée de la fonctionnalité Becke et Johnson est cette caractéristique notable (TB-mBJ). Comparé aux procédés de calcul les plus populaires tels que LDA ou PBE (version GGA pour les solides), il s'est avéré extrêmement efficace. Par conséquent, les largeurs de bande sont exactement équivalentes aux approches conduisant à des calculs coûteux (par exemple, GW[20]). Dans leur article, les auteurs proposent une version modifiée de la version fonctionnelle de Becke et Johnson [21].

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (II.30)$$

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

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (II.31)$$

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

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{II.32})$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel [1] donné par l'expression:

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II.33})$$

x_{σ} dans l'équation (I.33). est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes, $\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}, \nabla^2 \rho_{\sigma}$, t_{σ} et b_{σ} est calculée à partir de

$$b_{\sigma} = [x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}} / (8\pi \rho_{\sigma})]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.34})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson car pour les atomes ils sont quasiment identiques.

II.7 La résolution des équations de Kohn et Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham dans une procédure de cycle itératif, les fonctions d'onde doivent être basées sur le choix d'une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn et Sham (KS) écrites comme :

$$\psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(K, r) \quad (\text{II.35})$$

Où les $\Phi_i(K, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

Plusieurs méthodes de calcul, dont la méthode de Brodyen (1965) [22], ont été mises en évidence, comme le montre la figure (II.1). Comme les énergies totales sont différentes dans la DFT, la résolution des équations de Kohn et de Sham signifie que le coefficient C_{ji} pour les orbites occupées est déterminé pour minimiser l'énergie totale. La résolution des équations KS pour les premiers points de symétrie de la zone de Brillouin simplifie les calculs. Ce processus est réalisé de manière itérative par une méthode d'itération autonome. Injecté pour la diagonalisation de l'équation séculaire la densité de charge initiale ρ_{in} :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0. \quad (\text{II.36})$$

avec : H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propre de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.37})$$

Où i et la i^{eme} itération et α c'est un paramètre de mixage.

Ce processus est répété sur une base itérative jusqu'à ce qu'il y ait convergence. L'énergie de l'état fondamental du système est connue lorsque la convergence est atteinte. Le schéma suivant illustre cette procédure :

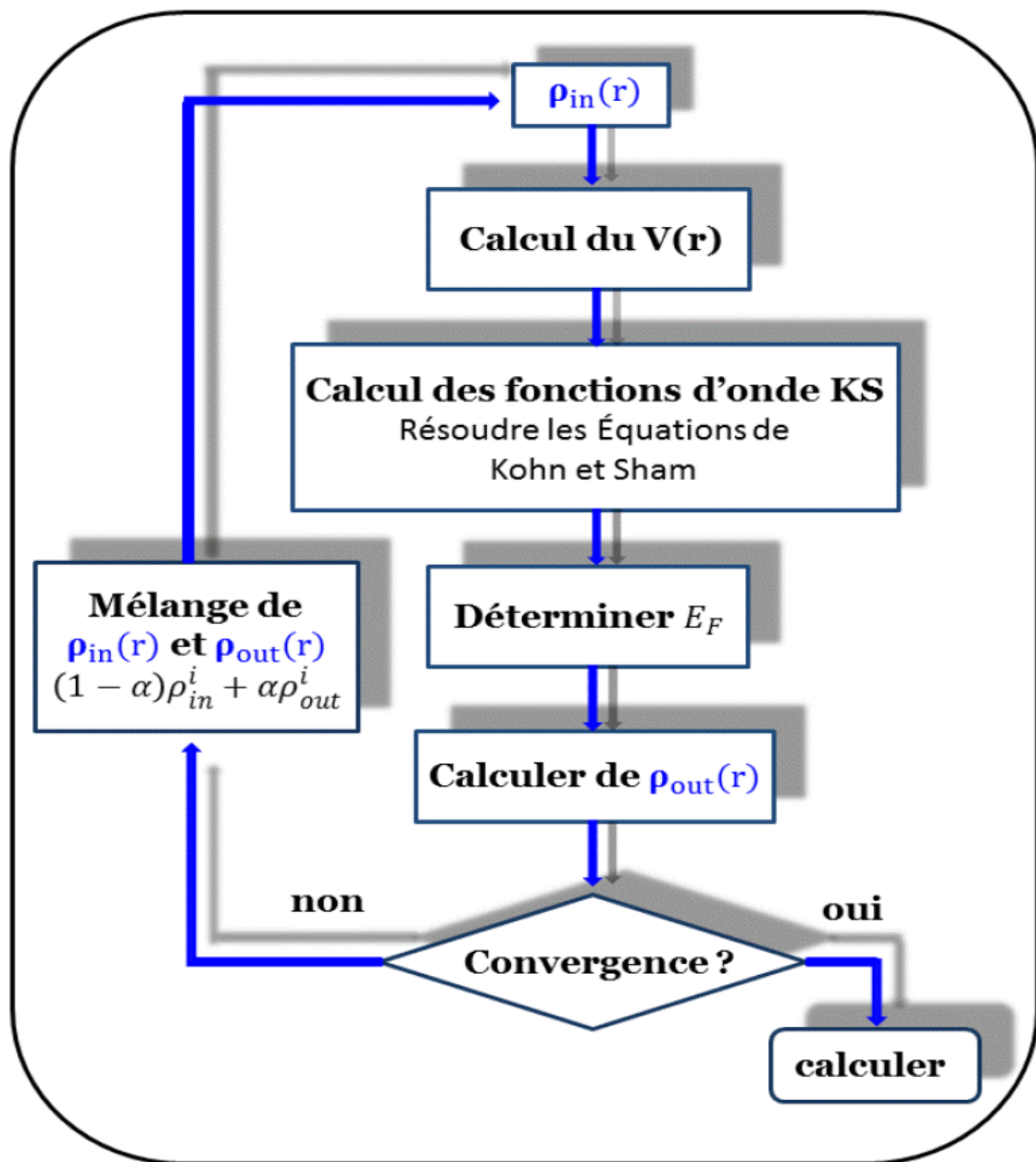


Figure II.1: illustration de cycle self-consistent (SCF) dans le calcul de la

fonctionnelle de densité.

Conclusion :

Actuellement, la théorie fonctionnelle (Functional Theory, FT) est un outil puissant et efficace pour plusieurs applications. Dans le cadre du DFT, plusieurs techniques ont été développées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique. Les méthodes ab-initio sont notamment devenues un outil fondamental pour le calcul des caractéristiques électroniques et structurelles et la prédiction de nouveaux matériaux dans les systèmes les plus complexes. Il existe de nombreuses études ab-initio sur tous les matériaux existants qui ont été compilées avec des mesures expérimentales et ont produit des résultats fiables. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes linéaires augmentées (FP-LAPW) sera décrite dans le chapitre suivant.

Référence :

- [1] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der physik*, vol. 385, pp. 437-490, 1926.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [3] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [4] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [5] W. Pauli, "Nobel Lecture: Exclusion principle and quantum mechanics," *Nobel Lectures, Physics 1942-1962*, 1946.
- [6] J. Slater, "Magnetic effects and the Hartree-Fock equation," *Physical review*, vol. 82, p. 538, 1951.
- [7] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [8] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [9] P. A. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, pp. 376-385.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [14] L. Sham and W. Kohn, "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas," *Physical review*, vol. 145, p. 561, 1966.
- [15] A. D. Becke, "Density functional calculations of molecular bond energies," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 84, pp. 4524-4529, 1986.
- [16] E. H. Lieb and S. Oxford, "Improved lower bound on the indirect Coulomb energy," *International journal of quantum chemistry*, vol. 19,

- pp. 427-439, 1981.
- [17] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
 - [18] J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, "Relevance of the slowly varying electron gas to atoms, molecules, and solids," *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 223002, 2006.
 - [19] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
 - [20] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections," *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 246403, 2007.
 - [21] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: American Institute of Physics, 2006.
 - [22] C. G. Broyden, "A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations," *Mathematics of computation*, vol. 19, pp. 577-593, 1965.

Chapitre III

La Méthode FP-LAPW

III.1 Introduction :

La méthode LAPW, développée par Andersen [1], fait partie de l'amélioration de la méthode APW (Augmented Plane Wave). Le potentiel de la surface de la sphère de Muffin-Tin (MT) dans cette dernière est continu et prend la forme suivante, définie par Slater en 1937 [2]:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Cette approche est la technique de l'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) mais nous notons d'abord les bases de la méthode APW avant de commencer cette méthode.

III.2 La méthode APW :

Dans les travaux de Slater [2] en 1937, la méthode APW a été introduite. Il a constaté que l'espace était divisé en deux régions : des sphères appelées muffin-tin et des régions interstitielles. Le potentiel et les fonctions d'onde dans la sphère MT de rayon R sont sphériquement symétriques, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses entre les atomes. Par conséquent, selon la région considérée, les fonctions d'onde du cristal sont élaborées sur des bases différentes : Solutions radiales de Schrödinger dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle. La fonction d'onde s'écrit donc comme :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Où:

R_0 : Le rayon de la sphère MT.

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

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

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

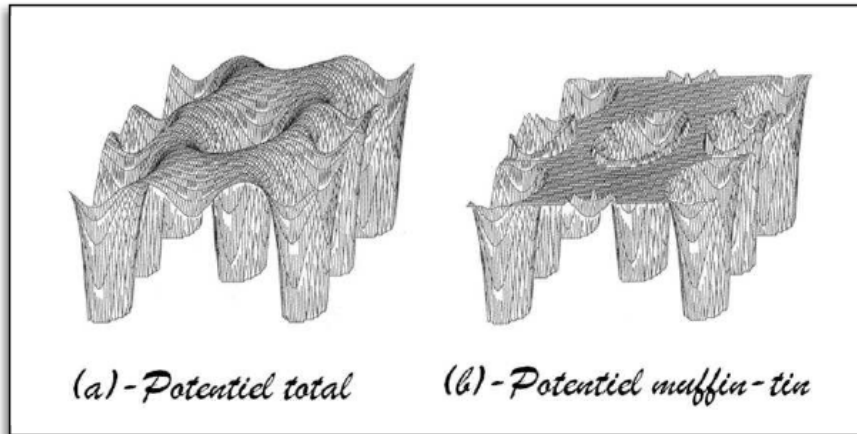


Figure III.1: Le potentiel cristallin d'un réseau tridimensionnel carré

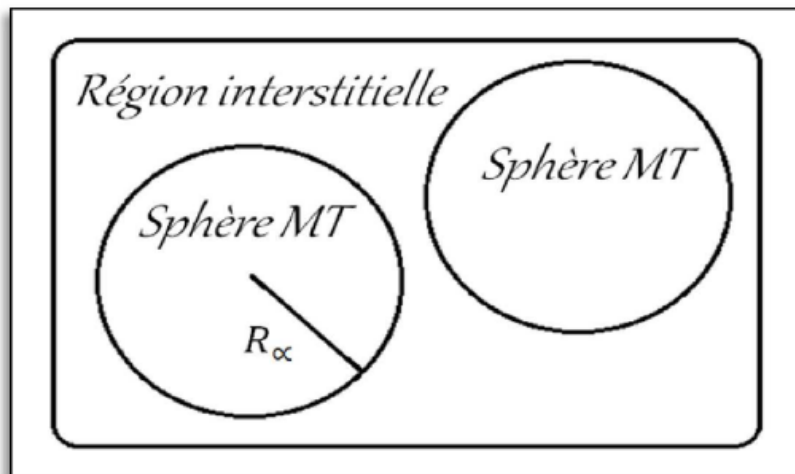


Figure III.2 : Classification du réseau élémentaire : une des régions interstitielles et sphériques

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin à l'intérieur de la sphère et E_l le potentiel Muffin-Tin.

Dans l'équation précédente, les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité se perd aux limites de la sphère [3]. Comme le montre l'équation de Schrödinger :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

Dans laquelle U_1 et U_2 sont des solutions radial pour les énergies E_1 et E_2 , Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation de Schrödinger et en l'intégrant par partie.

En notant que : " : Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions : Les ondes planes sont les solutions de l'équation du potentiel constant de Schrödinger. Alors que les fonctions radiales sont des solutions pour un potentiel sphérique lorsque E_l est égal à sa valeur propre.

Une condition de contrainte doit être appliquée afin d'assurer la continuité de la fonction $\Psi(\vec{r})$. Elle correspond à une fonction de C_G de la production harmonique sphérique des ondes planes exprimée par les coefficients A_{lm} . Par conséquent, en suivant quelques calculs algébriques. C'est ce que nous constatons :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.5})$$

L'origine est au centre de la sphère, et on calcule les coefficients A_{lm} à partir des ondes planes C_G . Les paramètres énergétiques E_l sont appelés coefficients de variance du système APW.

Pour un empilement compact de structure cubique à faces centrées ou pour un hexagone compact, ce formalisme offre une définition raisonnablement satisfaisante.

Les différentes fonctions, qui sont marquées G, sont donc compatibles avec les fonctions radiales sphériques et on obtient des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions d'ondes APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans la région, mais pour l'énergie E_l seulement. Cela signifie que l'énergie doit être égale à celle de la bande d'index G. Ce qui implique

qu'aucune diagonalisation simple ne peut obtenir les bandes d'énergie (pour un point k). Le déterminant séculaire doit être considéré comme une fonction d'énergie. En raison de difficultés avec la fonction $U_l(R_\alpha)$, en particulier celles de Koelling [4] et Andersen [1], plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW. L'approche LAPW est le fruit de ces améliorations.

III.3 La méthode LAPW :

Des nombreuses modifications ont été apportées à cette méthode pour surmonter les problèmes liés au processus APW. Le travail [5] de Koelling et Arbramn Liu a été développé par Anderson [1] en 1975 ; Il a proposé une méthode en égalisant les fonctions de base et leurs dérivés pour le E_l fixe. Ce choix résout les problèmes de la méthode précédente (APW) et crée une méthode flexible pour la structure des bandes, La méthode des ondes planes linéaires augmentées (LAPW) est nommée pour cette méthode.

Cette méthode est très bien démontrée par plusieurs auteurs comme Japsen et al. (1978) [6], Karkauer et al. (1979) [7], Hamann et al. (1979)[8], et par les calculs sur la surface et la structure électronique. Ils ont montré que c'est la meilleure méthode pour mesurer les structures de bandes électroniques. Par la comparaison avec la méthode APW, cela améliore les fonctions de base dans les régions de MT. sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r u U_l(r) \quad (\text{III.6})$$

Les fonctions radiales U_l et $\dot{U}_l$ offrent une continuité avec les ondes planes de l'extérieur sur la surface de la sphère MT pour un traitement non relativiste. Les fonctions d'ondes augmentées sont les fonctions fondamentales (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

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

seulement Dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW , les fonctions LAPW sont des ondes planes . Les fonctions LAPW sont plus appropriées dans les sphères que la fonction APW. En outre, si E_l est légèrement différent de l'énergie de bande E , il est nécessaire d'utiliser une combinaison linéaire de U_l et $\dot{U}_l$ pour produire une fonction radiale unique, meilleure que la fonction APW. La relation suivante est utilisée pour établir les fonctions radiales au voisinage de E_l :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(\varepsilon, E_l) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{III.8})$$

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

Dans cette méthode, l'erreur estimée dans la fonction et l'énergie obtenues est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. Dans la gamme d'énergie relativement large, les ondes planes à augmentation linéaire constituent une bonne base. De même que toutes les bandes de valence peuvent généralement être traitées avec une seule valeur de E_l au cas où cela ne serait pas possible, L'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres ou la solution séparée (pour chaque fenêtre) sera obtenue.

L'approche LAPW offre les avantages suivants par rapport au système APW :

Dans la méthode LAPW, les énergies de la bande du point K sont représentées par une seule diagonalisation. Alors que l'énergie de chaque bande doit être mesurée dans le processus APW.

Par rapport à la méthode APW dans la sphère, la base de la méthode LAPW présente une flexibilité considérable.

Les fonctions fondamentales de la LAPW sont présentées ci-dessous :

- La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées.
- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Cette dernière permet d'identifier le moment l_{max} de coupure angulaire (cutoff) et les ondes planes utilisées G_{max} (cutoff). La méthode LAPW offre une base polyvalente pour représenter avec précision les fonctions propres avec une énergie propre proche de l'énergie de linéarisation définie, Cela pourrait être maintenu fixe.

III.4 Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW :

Le mécanisme LAPW ne traite pas les électrons du noyau et de la valence de la même manière. Les électrons du noyau sont fortement liés au noyau et ne sont pas affectés par les liaisons chimiques entre les atomes. ils sont entièrement contenus dans la sphère muffin-tin et sont considérés comme des électrons atomiques isolés. La méthode LAPW est utilisée pour traiter les électrons de valence qui, par définition, participent aux liaisons chimiques.

De nombreux électrons peuvent cependant occuper des états principaux ainsi que des états de valence. On les appelle des électrons de semi-cœur. On le retrouve dans plusieurs composants, notamment les métaux alcalins, les terres rares, les actinides et certains métaux. L'approche LAPW est difficile pour traiter ces éléments, Cependant, dans le cas le plus important, les fonctions de base de la LAPW et les fonctions de la semi-cœur se chevauchent. Cela conduit à l'apparition dans le spectre énergétique des états de cœur erronés. Ces États sont facilement identifiables, connus sous le nom de bandes fantômes, Les dispersions sont très faibles et se situent fortement dans la sphère. Afin de supprimer ces bandes, il a fallu utiliser une extension orbitale locale. Ce concept a permis un traitement de précision dans une fenêtre énergétique de l'état de cœur et de valence. C'est pourquoi une nouvelle caractéristique de base a été

ajoutée dans tous les systèmes LAPW. Elle est exprimé par :

$$\psi_{\varepsilon,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in 1 \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) Y_m^l(\vec{r}) \right) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Les nombres spécifiques de 1 et m ainsi que l'atome spécifique α décrivent une orbite locale. La prime révèle que non seulement les atomes non équivalents, mais aussi tous les atomes de la cellule unitaire sont pris en compte. Dans la zone interstitielle et dans la sphère muffinique des autres atomes, l'orbite locale, par comparaison, s'annule ; d'où son terme d'orbite locale. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés en tenant compte de la normalisation de l'orbitale locale et de son annulation a la limite de la sphère.

III.5 Mixage LAPW/APW+lo :

Le problème de la méthode APW est que les fonctions de base utilisées dans la méthode sont dépendantes de l'énergie. La méthode LAPW+Lo résout ce problème. De plus, les dimensions des fonctions de base sont plus importantes que celles utilisées uniquement dans le processus LAPW. Contrairement au système LAPW+Lo, l'intégration des orbites locales dans la méthode APW est meilleure. En outre, l'ensemble de base ne dépend plus de l'énergie et la taille des fonctions reste la même que dans le système APW. L'orbite locale est décrite dans la méthode APW+lo par :

$$\psi_{\varepsilon,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in 1 \\ \left(A_{lm}^{\alpha,lo} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,lo} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) Y_m^l(\vec{r}) \right) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

En considérant l'orbite locale nulle aux limites de la sphère, les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ sont déterminés par normalisation. Les ondes augmentées et l'orbite sont continues aux limites de la sphère avec leurs premières dérivées sont discontinues. La méthode LAPW est difficile à traiter pour les états d et f de Valence. Contrairement aux autres sphères de cellules unitaires, il est également difficile de traiter des conditions confinées aux

sphères de muffin-tin à faible rayon. La méthode LAPW exige une $G_{\max}$ supérieure à celle utilisée dans le système APW+lo dans tous ces cas. C'est pourquoi il serait logique de traiter ces états spécifiques avec la technique APW+lo. et la technique LAPW pour les autres états, d'où la combinaison LAPW / APW+lo. Ce choix permet d'obtenir des résultats plus précis.

III.6 Le concept de la méthode FP-LAPW :

La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) [9] intègre la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) et la méthode FP (Full Potential). Ou bien la forme du potentiel ou la densité de charge n'est pas quantifiée. Alternativement, ils sont transformés en harmoniques de réseau au sein de chaque sphère atomique, Et dans les zones interstitielles, la série de Fourier. Le nom "Full-Potential" vient de là. L'approche assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et l'améliore grâce à l'équation $v(r)$ décrite précédemment, La densité de charge est définie de la même manière que :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{Lm} \rho_{Lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

III.7 Le code Wien2k :

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW dans ce travail, qui a été implémentée dans le code Wien2k. Blaha et ses collaborateurs ont développé ce programme [10]. Le code Wien2k comprend plusieurs programmes C-SHELL SCRIPT indépendants qui peuvent être exécutés dans une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul comprend trois étapes :

1-Initialisation : la construction (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de k-points devant être intégrés dans la zone de

brillouin irréductible , etc Grâce à un certain nombre d'aides toutes ces actions sont réalisées :

NN : est un programme qui donne la distance entre les plus proches voisins, ce qui permet de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et la façon dont les différentes orbitales sont traitées dans le calcul des structures de bande ; Par exemple, les états du cœur avec ou sans orbitale locale.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie des groupes d'espace, définit le groupe de points des différents sites atomiques, génère l'expansion harmonique du réseau des LM et détermine les matrices locales pour la rotation.

KGEN : Dans la zone de Brillouin, il génère un maillage k .

DSTART : Il produit une densité de départ pour le cycle du SCF en dépassant les densités atomiques de LSTART.

2. Le cycle est initié et répété de manière autonome jusqu'à ce que le critère de convergence soit établi.

Les étapes suivantes sont incluses dans ce cycle :

LAPW0 : produit le potentiel de densité.

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

LAPW2 : Calcul de la densité de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et de la densité.

MIX : Mélanger la densité de l'entrée et de la sortie.

3 - Déterminer les propriétés (densité de charge, structure du bande, propriétés optiques, etc.) une fois que le calcul d'auto-cohérence a été finalisé ;

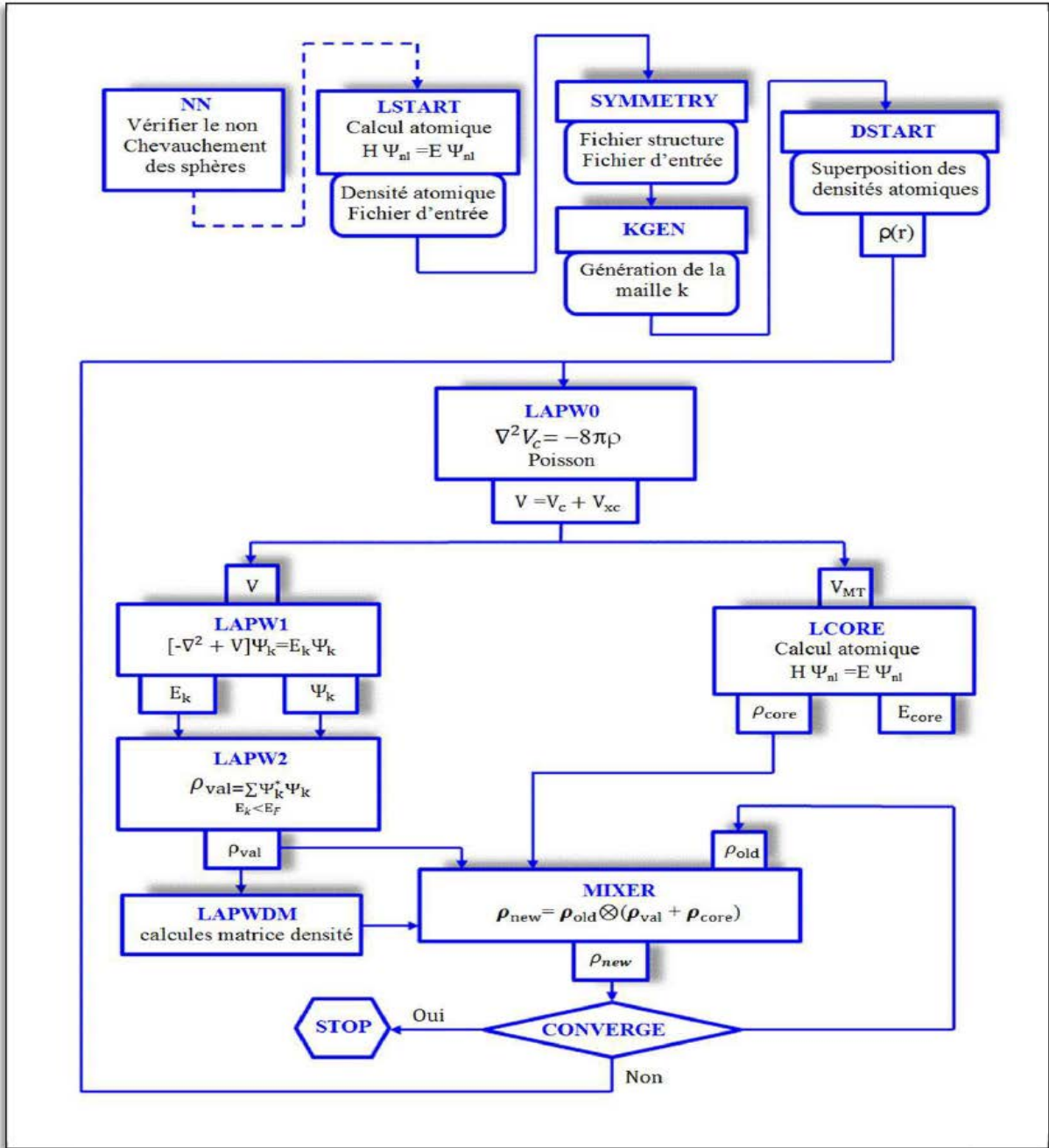


Figure III.3: Organisation du programme dans le code Wien2k [10].

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes formalistes utilisant les équations de Schrödinger et Khon et Sham basées sur les méthodes FP-LAPW et utilisant des approximations développées par de nombreux chercheurs. Le calcul auto-cohérent dans le code WIEN2k indiqué où les différentes propriétés physiques de la matière peuvent être explorées.

Références:

- [1] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, p. 3060, 1975.
- [2] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [3] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [4] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [5] K. Liu, A. H. MacDonald, J. Daams, S. Vosko, and D. Koelling, "Spin density functional theory of the temperature-dependent spin susceptibility: Pd and Pt," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 12, pp. 43-57, 1979.
- [6] O. Jepsen, J. Madsen, and O. K. Andersen, "Band structure of thin films by the linear augmented-plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 18, p. 605, 1978.
- [7] H. Krakauer, M. Posternak, and A. J. Freeman, "Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films," *Physical Review B*, vol. 19, p. 1706, 1979.
- [8] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 43, p. 1494, 1979.
- [9] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid state communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV Résultats et discussion

IV.1. Introduction :

La famille des composés semi-conducteurs du groupe III-V a fait l'objet d'études intensives en raison de leurs propriétés physiques atypiques. Les semi-conducteurs III-nitrures sont des matériaux bien connus explorés pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques [1]. Les composés binaires à base d'azote dans les phases de zinc-blende ou de wurtzite ont des bandes interdites directes, de 0.65 et 0.69 eV pour InN [2, 3], de 3.50 à 3.51 eV pour GaN [4, 5] et environ 6.1 eV pour AlN [5]. Les composés III-V à base d'indium ont une bande interdite étroite, il a donc fait l'objet d'une vaste recherche [6-10], ce qui est important pour l'optoélectronique. Il permet de concevoir un alliage ternaire dans une large gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge en dopant les composés binaires avec des éléments de nombre atomique supérieur.

Les alliages ternaires III-V à base de thallium ont déjà été étudiés théoriquement par Mark van Schilfgaarde et al [11] $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ et $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ [12] qui sont proposés comme matériaux candidats potentiels pour les détecteurs infrarouge. Plus tard, K. Yamamoto et al étudient expérimentalement les alliages ternaires $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ [13], ainsi que R. Beneyton et al étudient également $\text{Tl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ [14] et Y. Kajikawa et al étudient $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ [15]. Alors que les propriétés structurales et électroniques de certains alliages ternaires Tl-III-N ont été prédites à partir des calculs de premiers de principes, $\text{Tl}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ [16, 17], $\text{Tl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [18, 19] et $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ [8, 20] dans les deux phases zinc-blende et wurtzite. En fait, le composé TlN n'a pas encore été synthétisé.

Théoriquement, en utilisant le gradient généralisé GGA et les approximations de densité locale LDA dans la théorie fonctionnelle de la densité DFT, A. Zaoui a prédit que le composé binaire TlN a un caractère semi-métallique avec un gap d'énergie nulle [21] ainsi que L. Shi et al [22]. N. Saidi-Houat et al prédisent également une bande gap inversée [18]. L. Shi et al calculent les propriétés élastiques et structurelles du composé TlN sous pression hydrostatique [22, 23]. Récemment,

M.J. Winiarski et al ont observé que l'approche mBJ-LDA+SOC ouvre la bande interdite de TlN au point gamma de la zone Brillouin à 0,11 eV [8, 19], de manière similaire au composé HgS [24].

Les approximations LDA et GGA ne permettent pas de prédire une valeur réaliste d'un semi-conducteur à bande interdite étroite, ce qui conduit à des fausses conclusions sur la structure réelle de la bande. Ainsi, des propriétés aussi importantes des semi-conducteurs à bande interdite étroite ne peuvent pas être étudiées en utilisant les approximations LDA et GGA. Dans la présente étude, les propriétés électroniques de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$, ainsi que les propriétés optiques ont été étudiées en utilisant le TB-mBJ-GGA avec l'effet du couplage spin-orbite (SOC). Le potentiel Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) proposé par Tran et Blaha [25] est largement connu pour sa capacité à prédire les semi-conducteurs à bande interdite étroite, tels que les composés InSb et InAs [26].

IV.2. Détails de calcul

Dans cette étude, les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire cubique $Tl_xB_{1-x}N$ ont été réalisées en utilisant la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) [27] basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), telle que décrite dans le code WIEN2k [28]. La configuration électronique des éléments constituant l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ est **[TI]** : [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$, **[B]**: [He] $2s^2 2p^1$ et **[N]** : [He] $2s^2 2p^3$. Le calcul a été effectué en utilisant une supercellule de 8 atomes (1*1*1) (Multiplicité des cellules primitives FCC). Pour obtenir la convergence énergétique totale, nous avons étendu les fonctions d'onde de Kohn-Sham jusqu'à $R_{mt} * K_{max} = 7$ pour les composés binaires TlN et BN et leur alliages ternaires $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0,25, 0,50$ et $0,75$) (R_{mt} est le rayon des ondes planes et K_{max} est le module maximal pour les vecteurs de réseaux réciproques). Les rayons du muffin-tin (R_{mt}) sont considérés comme étant égaux à 1.74, 2.48 et 1.86 a.u. pour Tl, B et N, respectivement. Les fonctions des ondes dans les sphères muffin-tin ont été étendues en harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max}=10$. En densité de charge, l'expansion de Fourier, la magnitude du plus grand vecteur

$G_{\max}$ est égale à $12 \text{ Ry}^{1/2}$. L'énergie de coupure pour séparer le noyau et les états de valence est réglée sur -6 Ry pour les deux composés binaires TlN et BN et -7 Ry pour les composés ternaires $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75). Pour les intégrales sur la zone Brillouin est échantillonné en utilisant la méthode Monkhorst-Pack [29, 30] sont effectués jusqu'à 1000 points k spéciaux pour les deux composés binaires TlN et BN et 500 k-points spéciaux pour les composés ternaires $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75). Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée développée par Perdew-Burke-Ernzerhor pour les solides (GGA-PBEsol) [29] a été utilisé pour calculer les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivé dans la structure cubique. La technique récente appelée potentiel de Beckee-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [25] est également appliquée pour calculer les propriétés électroniques et optiques de cet alliage, sous l'effet du couplage spin-orbit (SOC). Les calculs auto-cohérents [30] sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du système est stable à 10^{-4} Ry .

IV.3. Propriétés structurales

En ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation d'état de Murnaghan [31], comme le montre l'équation (4.1),

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

Nous avons calculé les paramètres structuraux d'équilibre des composés binaires TlN et BN et leurs alliages ternaires $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$), en utilisant une approximation PBE-sol GGA. Les résultats obtenus des paramètres du réseau d'équilibre, du module de compressibilité et de sa première dérivée de pression sont présentés dans le tableau IV.1. Pour l'alliage $\text{Tl}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{N}$ nous avons confirmé que la phase tétragonal est plus stable que la phase cubique, comme illustre la figure IV.1, mais nous avons étudié la phase cubique a cause de leur importance dans l'optoélectronique (pour évitez l'anisotropie optique de la phase tetragonal). Nos résultats calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

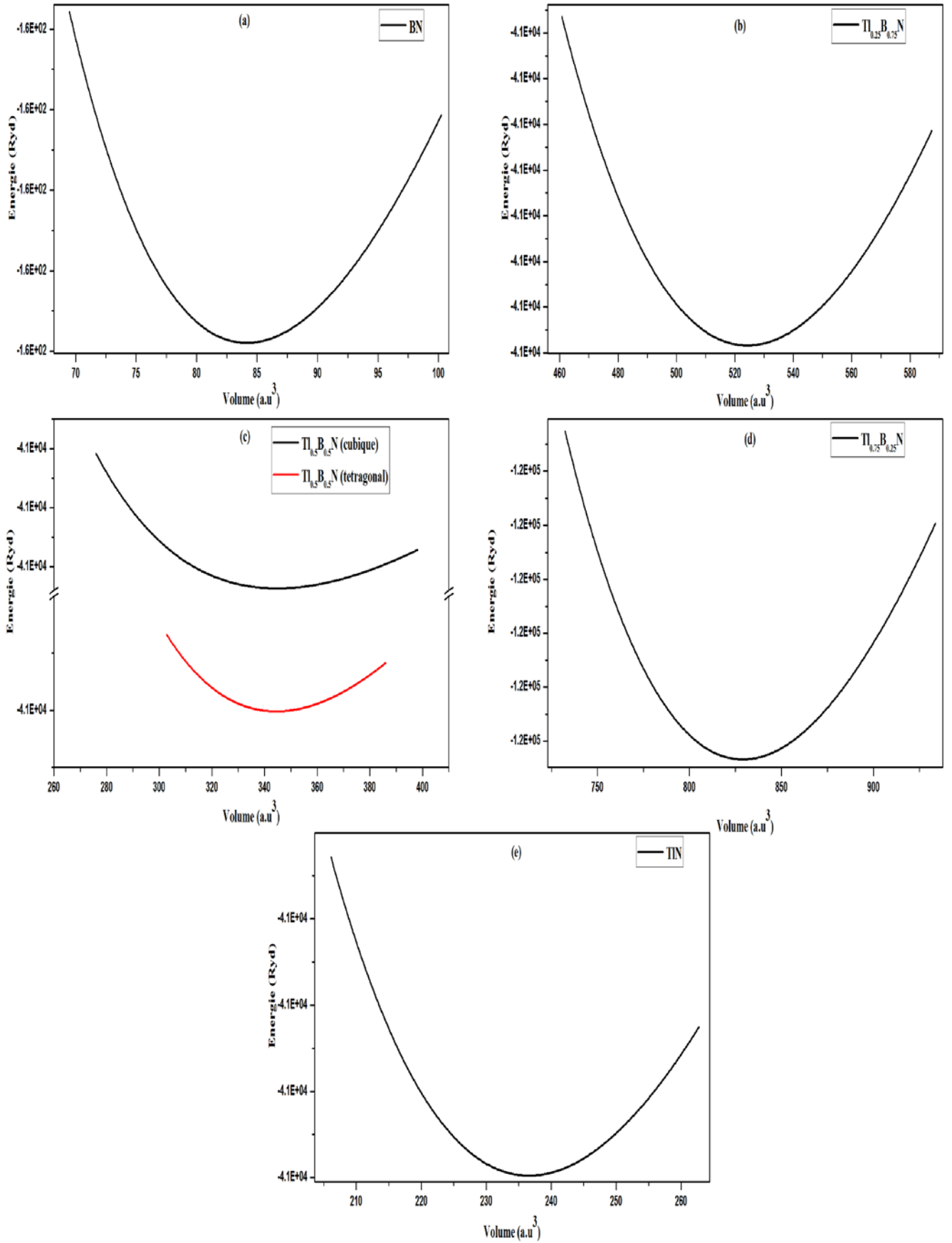


Figure IV.1: variation de l'énergie (Ryd) en fonction de volume (a.u.³) de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$).

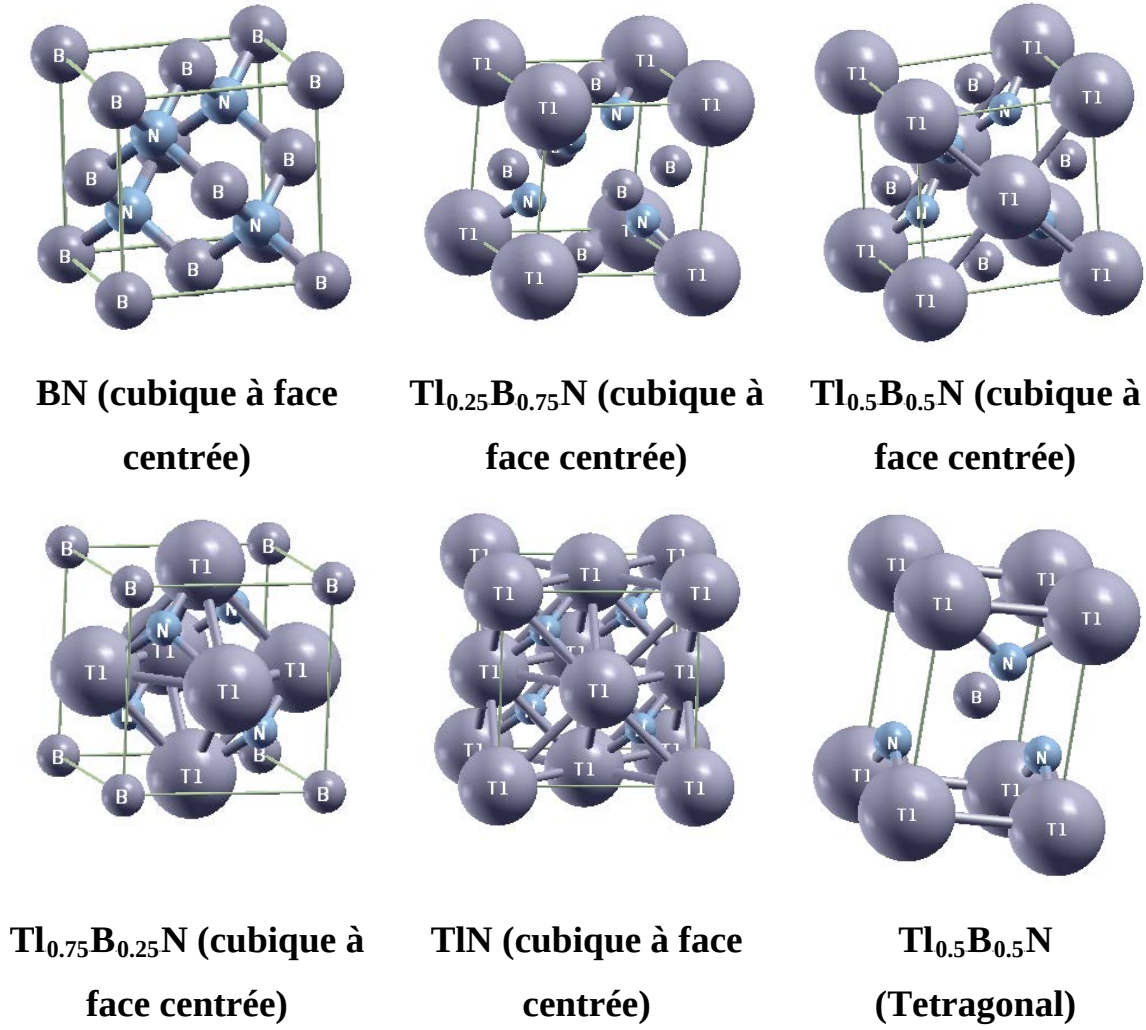


Figure IV.2: structure cristalline de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$).

Nous remarquons que le paramètre d'équilibre de réseau augmente avec l'augmentation de la concentration du Tl. Ce résultat représente l'effet induit par la modification de la concentration. On considère généralement dans les alliages que la valeur des paramètres d'équilibre du réseau est estimée en utilisant la loi linéaire de Vegard [32].

$$a_{Tl_xB_{1-x}N}(x) = xa_{TlN} + (1 - x)a_{BN} \quad (IV.2)$$

Où a_{TlN} et a_{BN} sont respectivement le paramètre de réseau d'équilibre des composés binaires TlN et BN, et $a_{Tl_xB_{1-x}N}(x)$ est le paramètre de réseau de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$. Il a été constaté que la déviation par rapport à la loi de Vegard peut être observée dans les alliages semi-conducteurs [33-36].

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1 : paramètre de maille, module de compressibilité, premier dérivé de module de compressibilité, l'énergie de gap direct et indirect et l'énergie de split-off de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ à différentes compositions de Thallium.

Alloy	Paramètre de maille a(Å)	Module de compressibilité B (GPa)	de Premier dérivé du module de compressibilité B'	Gap d'énergie Eg(Γ - Γ)	Gap d'énergie Eg(Γ -X)	L'énergie de la bande Split-Off ΔSO
BN	PBEsol	PBEsol	PBEsol	10,4013	4.356	0,000
Notre travail	3.6088	385.7189	3.6939	mBJ 10,38 mBJ+SO	GGA 5.849 mBJ 5.822 mBJ+SO	GGA 0,000 mBJ 0,019 mBj+SO
Exp	3.615[37] 3.615[38] 3.627[39]	369[37] 369[36] 375.923[39]	4[37]		6.00[38]	
Autre travail	3.609[40] 3.63[41] 3.627[42] 3.61[43] 3.61[44] 3.57[45] 3.623[46] 3.623[47]	388,329[40] 371.24[41] 375.923[42] 370.83[43] 369.964[44] 398.74[45]	3.94[46] 3.64[43] 3.32[47]	8.79[47] 8.78[48] 7.78[49] 8.89[50] 8.59[51] 14.5[49]	5.859[25] 4.35[47-49] 4.47[49] 4.22[51] 5.945[44] 4.36[44] 4.75[50] 5.85[50]	
$Tl_{0.25}B_{0.75}N$	PBEsol	PBEsol	PBEsol	1.852 GGA	4,059 mBJ	3,6873 mBJ
Notre travail	4.2651	220.4047	3.9969	2.672 mBJ 2.632 mBJ+SO	4,026 mBJ+SO	3,5891 mBj+SO
$Tl_{0.5}B_{0.5}N$	PBEsol	PBEsol	PBEsol	0.0000 GGA		
Notre travail	4.6378	166.2920	4.4697	0,346 mBJ 0.31 mBJ+SO	3.555 mBJ	2.4449 mBJ

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tl_{0.75}B_{0.25}N	PBEsol	PBEsol	PBEsol	0.0000	2,54 mBJ	2,3913
				GGA		mBJ
Notre travail	4.9775	123.3025	5.0219	0,0000	2,57	2,3543
				mBJ	mBJ+SO	mBJ+SO
				0.053		
				mBJ+SO		
TlN	PBEsol	PBEsol	PBEsol	-0.091	((Γ-Λ)	1,471 mBJ
				GGA		
Notre travail	5.1968	105.6112	4.8825	0,000	2,05 mBJ	1,422
				mBJ	2,08	mBJ+SO
					mBJ+SO	
				0.067		
				mBJ+SO		
Autre travail	5.139[52]			0.03[8]		2.000[18]
	5.136[8]			0.11[8]		1.830[22]
	5.139[52]			0.10[19]		1.397[8]
	5.133[17]			0.05[16]		2.083[8]
	5.153[21]			0.09[53]		1.499[19]
	5.1912[53]					

Par conséquent, la loi de Vegard prend la forme suivante:

$$a_{\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}}(x) = xa_{\text{TlN}} + (1-x)a_{\text{BN}} - bx(1-x) \quad (\text{IV.3})$$

Où l'écart par rapport à un comportement linéaire est pris en compte à cause du paramètre de courbure **b**, qui est dû à la grande différence entre le paramètre d'équilibre du réseau des deux composés BN (3.61 Å) et TlN (5.19 Å). En utilisant les valeurs des paramètres de réseau des composées binaires TlN et BN, la loi de Vegard s'écrit comme suit

$$a_{\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}}(x) = 3.637 + 2.474x - 0.854x^2 \quad (\text{IV.4})$$

Nous pouvons voir un décalage de réseau d'environ 4% entre le Tl_{0.75}B_{0.25}N et le TlN, ce qui est possible de croître l'alliage Tl_{0.75}B_{0.25}N sur le dessus du substrat TlN. La figure IV.3 montre que le paramètre de réseau d'équilibre, ainsi que le module de compressibilité de Tl_xB_{1-x}N varient de façon non linéaire avec la composition des atomes dopés au Tl, comme les alliages B_xAl_{1-x}Sb [34], BSb_{1-x}As_x [33] et B_{1-x}Ga_xN [50].

La figure IV.3(a) montre la variation du paramètre de réseau d'équilibre de $Tl_xB_{1-x}N$ avec la concentration. Ajustement de la loi de Vegard par fonctions polynomiales, une déviation positive de notre valeur calculée pour ce paramètre de réseau par rapport à la loi de Vegard est remarquée et une déviation vers le haut égal à 0,85 Å est observée. Comme on le sait, la pertinence entre le volume de la cellule unitaire et son module de compressibilité en volume, une diminution de la valeur du module de compressibilité en fonction de l'augmentation de la valeur du paramètre d'équilibre de réseau (voir tableau IV.1). Le module de compressibilité de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ peut être estimé en appliquant la méthode de Vegard.

$$B_{Tl_xB_{1-x}N}(x) = xB_{TlN} + (1-x)B_{BN} - bx(1-x) \quad (IV.5)$$

Où B_{TlN} et B_{BN} sont le module de compressibilité des composés binaires TlN et BN, respectivement, et $B_{Tl_xB_{1-x}N}(x)$ est le module de compressibilité de l'alliage qui peut être écrit, en utilisant le module de compressibilité des composés binaires TlN et BN, comme :

$$B_{Tl_xB_{1-x}N}(x) = 375.496 - 613.063x + 350.630x^2 \quad (IV.6)$$

On peut voir dans la Figure IV.3(b) le grand écart négatif par rapport à linéaire du module de compressibilité prédit dans différentes compositions, avec un paramètre de courbure (b) égal à 350.63 Gpa. Cet écart important devrait être causé par la grande différence entre le module de compressibilité des composés BN et TlN, ainsi que la grande différence de taille entre les atomes Tl et B. Nos résultats présentés dans le tableau IV.1 sont en bon accord avec les données théoriques précédemment rapportées pour les deux composés BN et TlN, et les données expérimentales dénoncées dans le cas du composé BN.

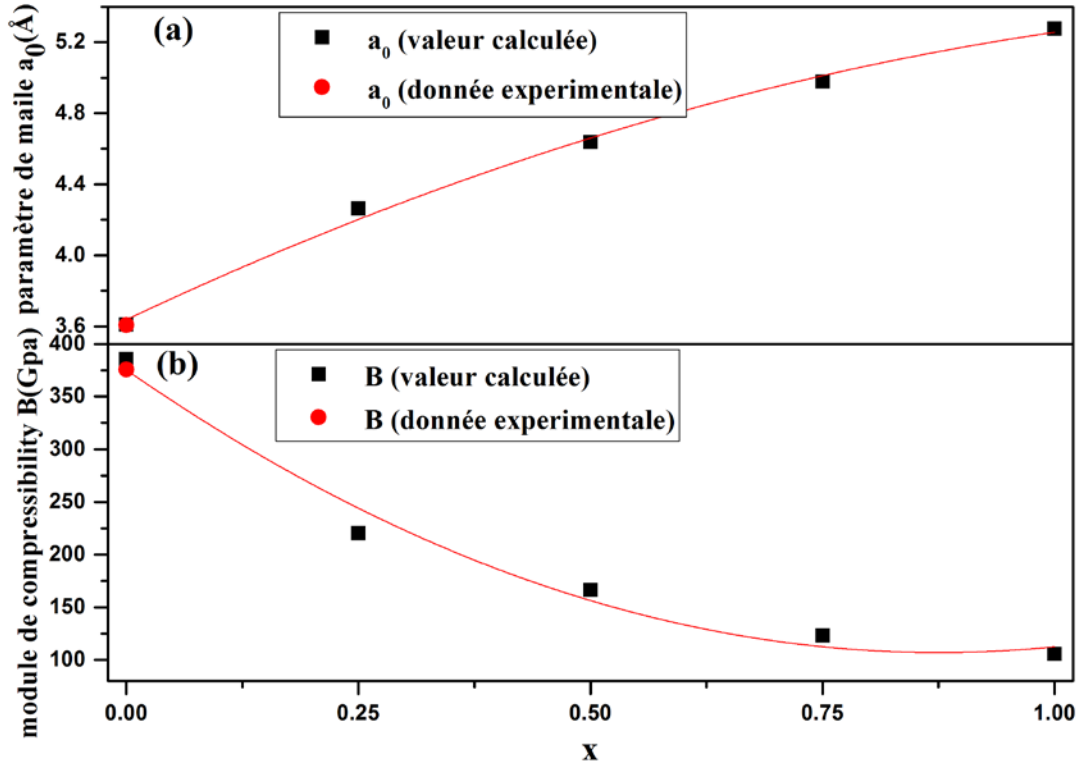


Figure IV.3: variation du paramètre de réseaux (a) et de module de compressibilité (b) en fonction de la concentration x de Thallium.

IV.4. Stabilité Thermodynamique :

IV.4.1. Énergie de formation :

L'énergie de formation a été calculée en utilisant l'approximation PBEsol-GGA pour déduire la stabilité de phase relative de cet alliage. L'énergie de formation est définie comme suit :

$$E_{\text{formation}}^{\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}} - (xE_{\text{tot}}^{\text{Ti}} + (1-x)E_{\text{tot}}^{\text{B}} + E_{\text{tot}}^{\text{N}})}{N_A} \quad (\text{IV.7})$$

Où $E_{\text{tot}}^{\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}}$ est l'énergie totale du composé, tandis que, $E_{\text{tot}}^{\text{Ti}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{B}}$ et $E_{\text{tot}}^{\text{N}}$ sont les énergies de l'état fondamental de la phase stable du Thallium Tl (P63/mmc Hexagonal simple N° 194), du bore B (R_3m Trigonal simple N° 166) et du Nitrogène N (P63/mmc Hexagonal simple N° 194) à concentration définie et N_A est le nombre d'atomes par cellule unitaire. Nos résultats de l'énergie de formation par atome sont résumés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : l'énergie de formation et l'énergie de cohésion calculée de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ à différentes compositions de Thallium.

Alliage	$E_{\text{formation}}^{Tl_xB_{1-x}N}$	$E_{\text{cohésion}}^{Tl_xB_{1-x}N}$
BN	-0.46	0.67
$Tl_{0.25}B_{0.75}N$	-0.24	0.38
$Tl_{0.50}B_{0.50}N$	-0.13	0.17
$Tl_{0.75}B_{0.25}N$	-0.20	0.12
TlN	-0.18	0.37

D'après ce tableau, les valeurs prédites de l'énergie de formation ont un signe négatif qui confirme la stabilité thermodynamique. Donc, ces composés ternaires calculés sont thermodynamiquement stables, qui indiquent la possibilité d'exister dans la nature.

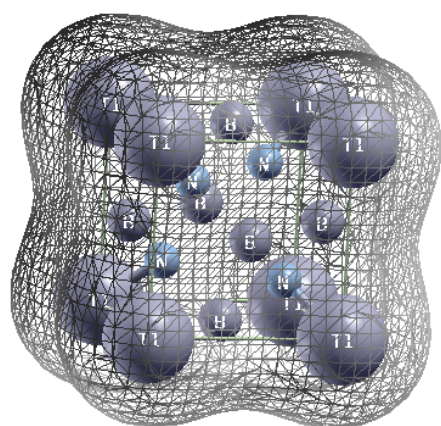
IV.4.2. L'énergie de cohésion:

Pour étudier la stabilité dynamique d'une phase, nous avons calculé l'énergie de cohésion de notre alliage. L'énergie de cohésion est définie comme l'énergie de liaison des atomes pour former le solide, cette énergie est calculée comme la différence entre l'énergie totale des atomes isolés et celle du solide, comme le montre la figure IV.4. La relation mathématique de l'énergie de cohésion est donnée par l'équation (IV.8) :

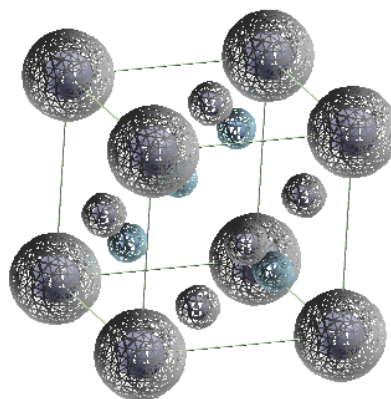
$$E_{\text{cohésion}}^{Tl_xB_{1-x}N} = \frac{\left[(xE_{Tl} + (1-x)E_B + E_N) - E_{\text{tot}}^{Tl_xB_{1-x}N} \right]}{N_A} \quad (\text{IV.8})$$

Où E_{Tl} , E_B et E_N sont l'énergie totale calculée des atomes isolés du thallium Tl, du bore B et du Nitrure N, à composition définie, et $E_{\text{tot}}^{Tl_xB_{1-x}N}$ est l'énergie totale de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ dans la phase étudiée et N_A le nombre d'atomes par cellule unitaire.

Les valeurs calculées des énergies de cohésion par atome sont présentées dans le tableau IV.2. Ces résultats montrent que l'alliage ternaire $Tl_xB_{1-x}N$ est stable dynamiquement dans ces phases cubiques. Ces résultats montrent que l'énergie de liaison dans le composé binaire BN est supérieure à celle des autres compositions.



Structure à l'équilibre



Structure isolée

Figure IV.4 : exemple d'une structure à l'équilibre et structure isolée de $\text{Tl}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{N}$.

IV.5. Propriétés électroniques

En utilisant l'approche TB-mBJ, y incluant l'effet de couplage spin-orbite SOC, les propriétés électroniques du $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ont été étudiées par les structures de bande, la densité d'état DOS et la masse effective des électrons et des trous.

IV.5.1. Structure de bande :

Comme le montre la Figure IV.(5-9), la structure de bande calculée de l'alliage ternaire cubique $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$, avec ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) indiquant la nature directe de la bande interdite de cette alliage, où le maximum de la bande de valence VBM et le minimum de la bande de conduction CBM sont situés au point gamma (Γ) de la zone Brillouin (BZ). L'intégration des atomes de Tl permet de transition d'une bande interdite indirecte à une bande interdite directe, un avantage pour les applications optoélectroniques. On voit clairement que les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles [8, 19, 37, 54].

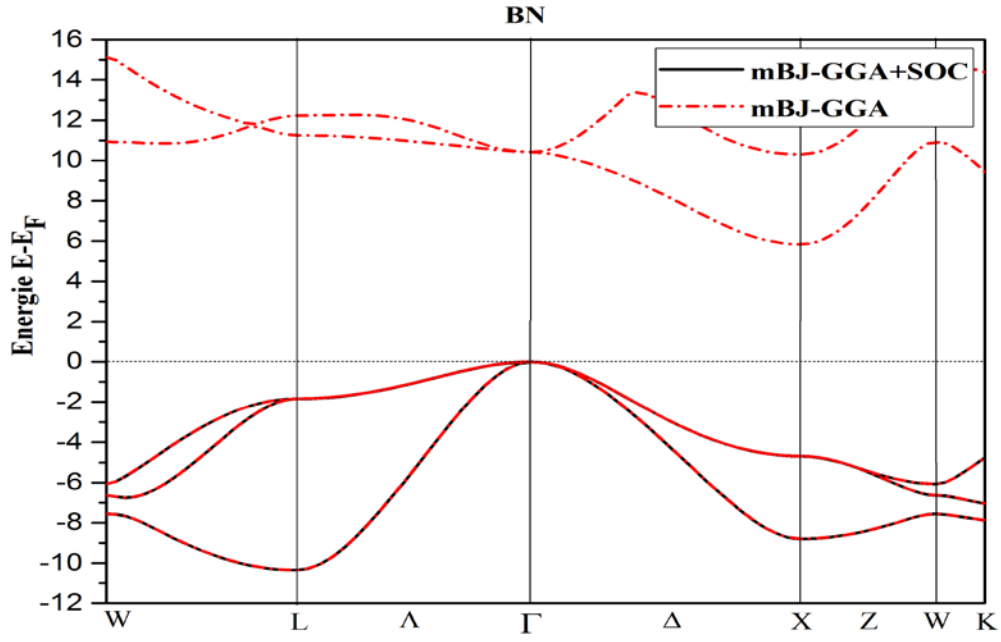


Figure IV.5 : structure de bande du composé BN.

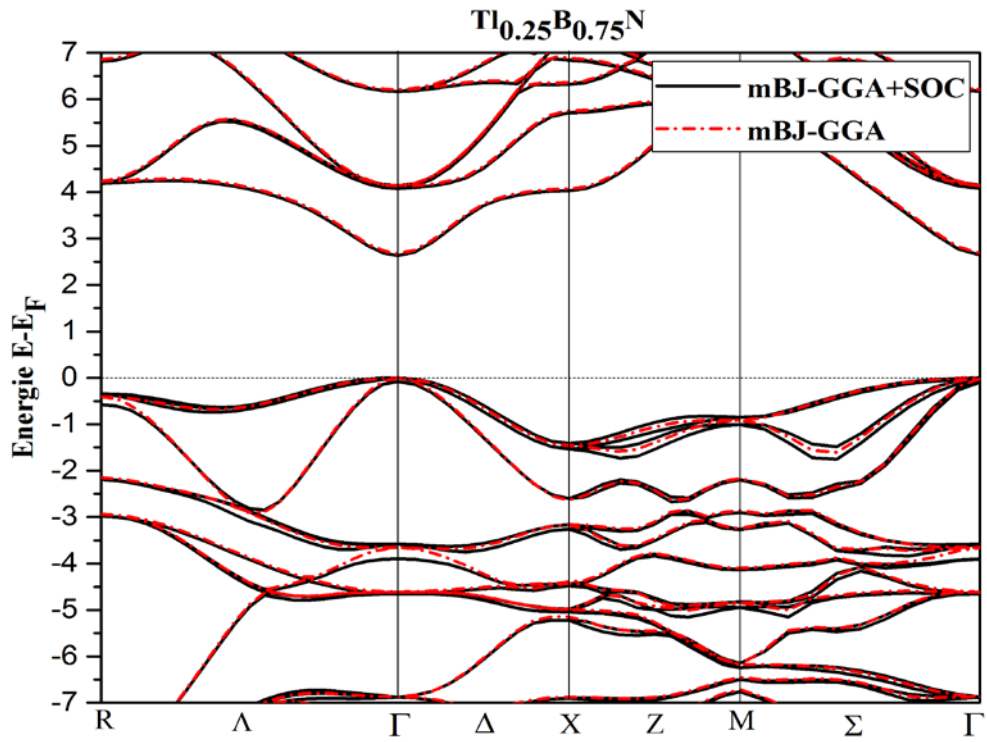


Figure IV.6 : structure de bande de l'alliage $\text{Tl}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{N}$.

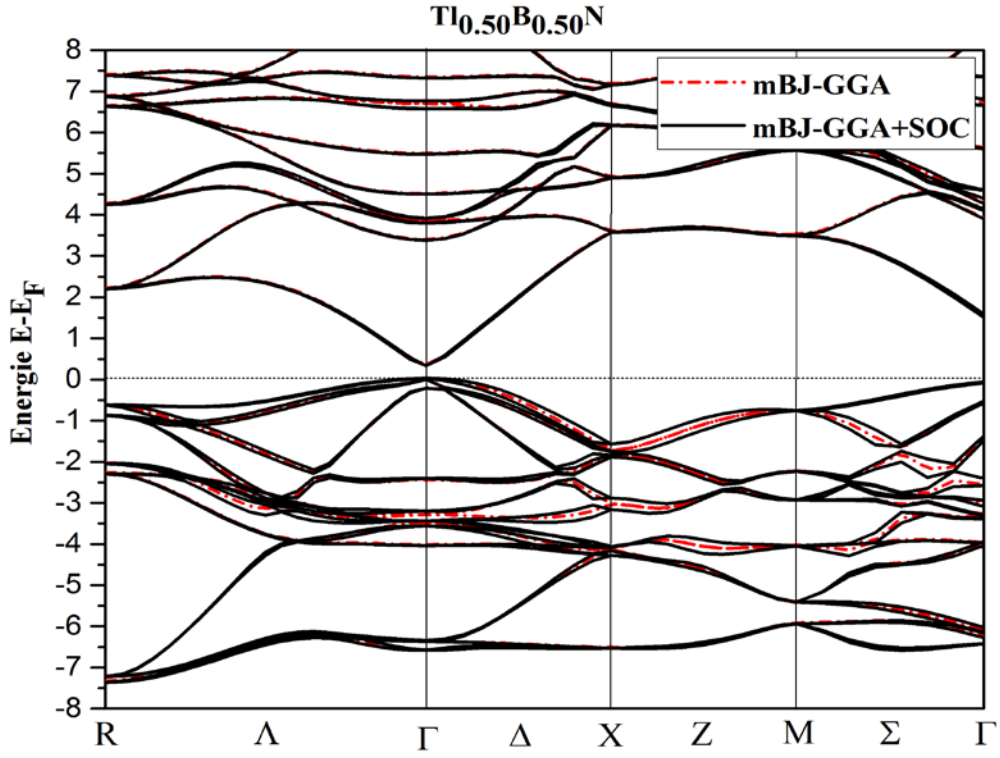


Figure IV.7 : structure de bande de l'alliage $\text{Tl}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{N}$.

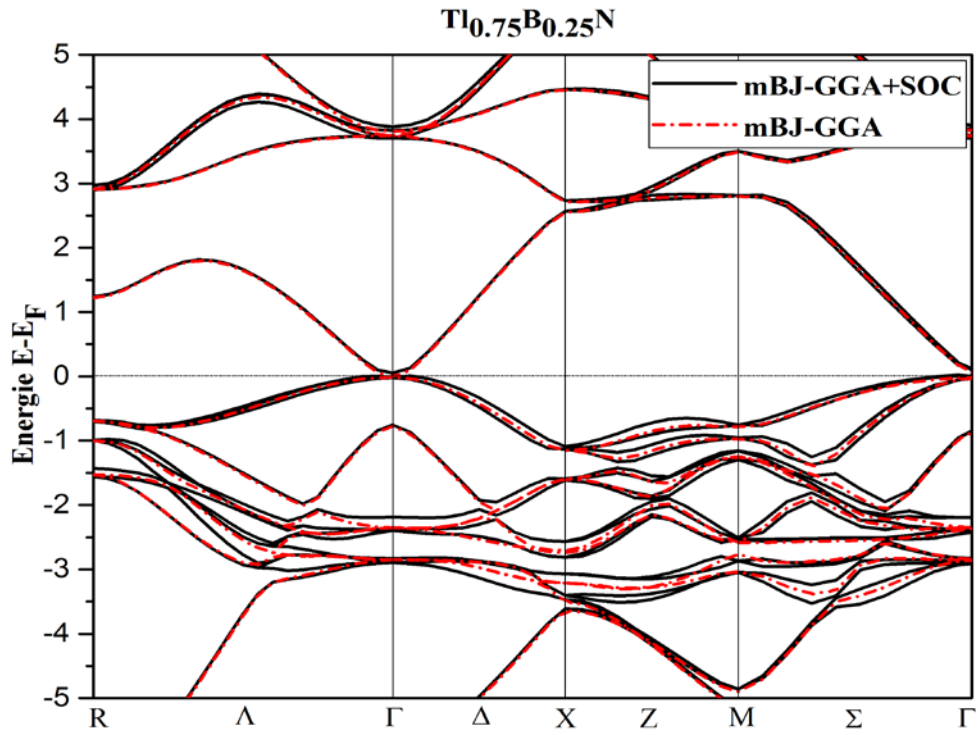


Figure IV.8 : structure de bande de l'alliage $\text{Tl}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{N}$.

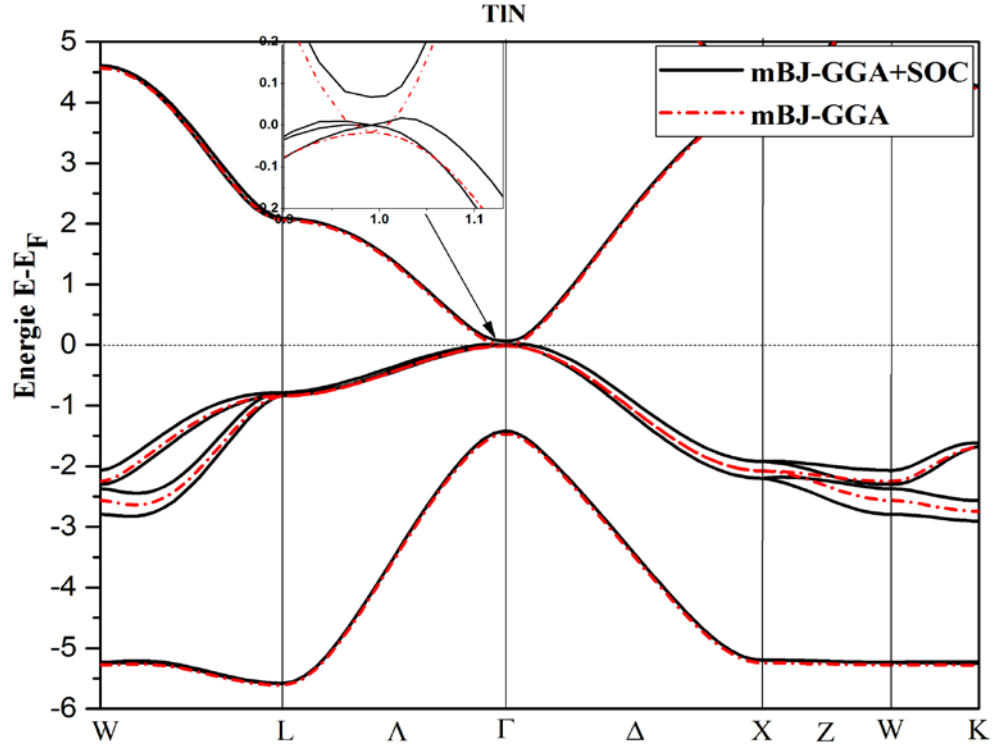


Figure IV.9 : structure de bande du composé TiN.

On voit clairement que pour $x \geq 25\%$, les alliages correspondants sont des semi-conducteurs à bande interdite directe au point Γ de la zone Brillouin irréductible. Comme prévu à l'aide de l'approximation TB-mBJ et sous l'effet du couplage spin-orbit SOC. Les valeurs de bande interdite de l'alliage $\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ pour les cinq compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1 sont présentées dans le tableau IV.1, avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales. Nos valeurs calculées avec TB-mBJ+SOC sont en accord avec les autres valeurs théoriques et expérimentales. Il semble donc que le TB-mBJ fonctionne bien pour le semi-conducteur à bande interdite étroite. Les raisons pour lesquelles TB-mBJ prédit mieux les écarts des bandes d'énergie que LDA/GGA ont été discutées dans un article précédent [55]. Les valeurs calculées des écarts de bande sont illustrées à la Figure IV.(5-9). On ne constate que les valeurs du gap E_g ($\Gamma-\Gamma$) déviant du comportement linéaire avec un paramètre de courbure égal à 2,087.

$$E_{g,\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}}(x) = 0.5374 - 2.2668x + 2.0879x^2 \quad (\text{IV.9})$$

Dans la gamme de x étudié, une bande gap plus faible au point Γ lorsque les calculs sont effectués, y compris le plein potentiel entièrement relativiste. Toutefois, les valeurs de bande interdite sont de 0.067 et 0.053 pour TlN et $\text{Tl}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{N}$, respectivement. Antithèse de la valeur obtenue en utilisant GGA/LDA sans l'effet de SOC [18, 22], dans le cas du composé TlN . Le résultat obtenu montre que le gap d'énergie de l'alliage $\text{Tl}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$ ($x=0.5, 0.75$ et 1) est parfaitement préférable pour le domaine infrarouge moyen et lointain.

D'autre part, le Δ_{SO} (split-off energy) a été calculé pour les composés TlN et BN et leur alliage ternaire. Le Δ_{SO} défini comme la différence entre l'énergie maximale de la valence conventionnelle $\Gamma_{\text{v}8}$ et l'énergie correspondant à l'orbite de spin $\Gamma_{\text{v}7}$ ($\Delta_{\text{SO}} = \Gamma_{\text{v}8} - \Gamma_{\text{v}7}$) [56] qui est un facteur important pour déterminer la transition optique.

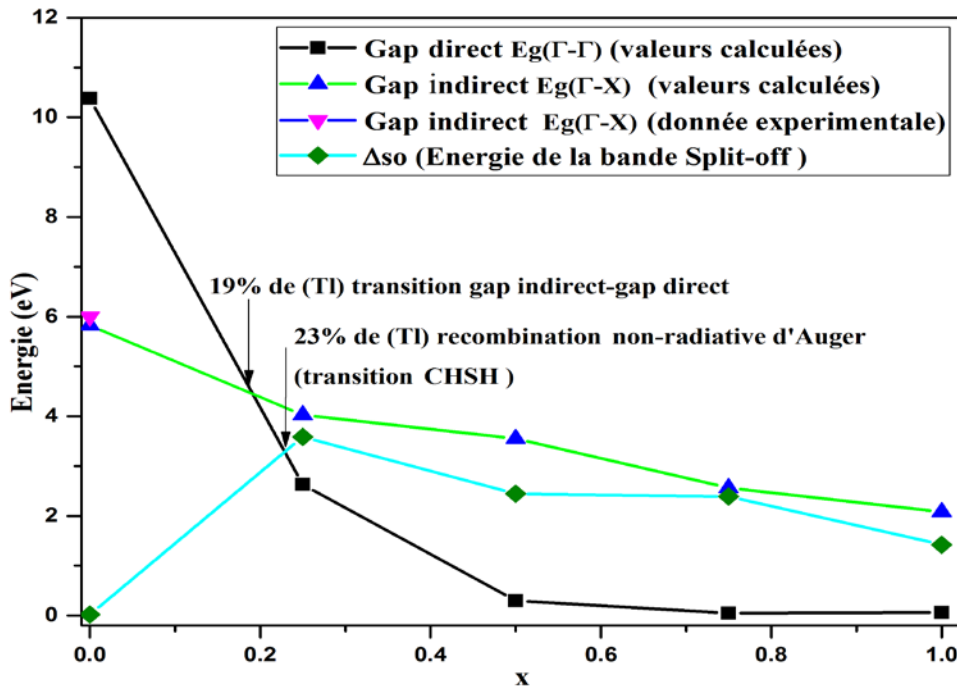


Figure IV.10 : variation de gap direct, gap indirect et Δ_{SO} en fonction de la concentration x .

Comme on peut le voir dans la Figure IV.10, les valeurs calculées de Δ_{SO} d'énergie split-off sont de 0.019 eV pour le composé binaire BN et jusqu'à 1.42 eV pour TlN. Il est entièrement déterminé que le couplage spin-orbit est important dans les composés à base du thallium. Ainsi, il a été pris en considération pour les propriétés électroniques et optiques de cet alliage ternaire. Les valeurs Δ_{SO} prévues sont similaires à l'écart de bande d'énergie E_g de l'alliage ternaire $Tl_xB_{1-x}N$, avec une quantité de Tl proche de 23%. Comme le montre la figure IV.10 qui conduit à des phénomènes indésirables [57] (transition CHSH : recombinaison Auger non radiative), ces phénomènes indésirables ont été supprimés lorsque le Δ_{SO} en énergie séparée est supérieur à l'écart de bande E_g ($\Delta_{SO} > E_g$). ex. M. Usman et al ont prédit que ce positionnement d'état lorsque le contenu de Bi est supérieur à 9-10% dans l'alliage ternaire $GaAs_xBi_{1-x}$ [58]. En plus de l'alliage ternaire $Tl_xIn_{1-x}N$ étudié par M.J. Winiarski et al [8], cette situation se produit pour une concentration en Tl environ de 5%.

IV.5.2. Densité d'état :

Il faut analyser les densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) des états pour mieux expliquer la structure de la bande. Nous divisons le DOS total en s, p, d et f orbital. Comme le montre les Figures IV.(11-15), le total et l'orbite dominante pour chaque atome Tl (tot, 6p), B (tot, 2p) et N (tot, 2p) pour les composés binaires TlN et BN, et leur alliage ternaire $Tl_xB_{1-x}N$.

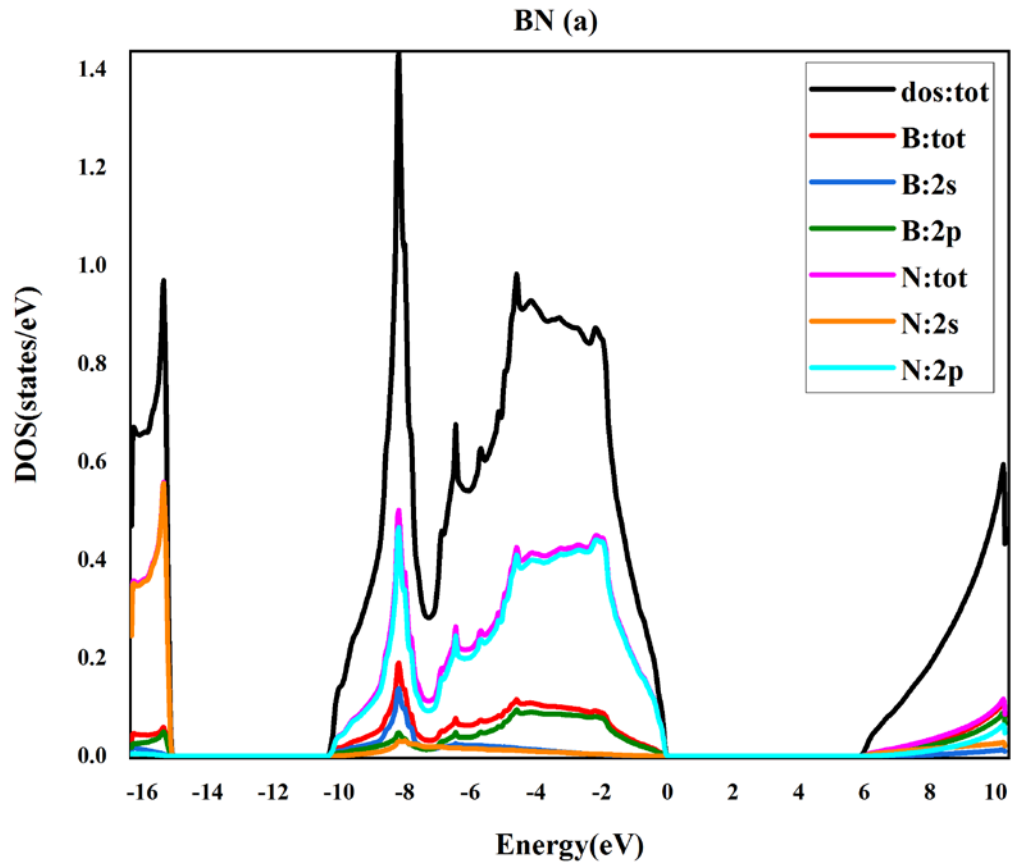


Figure IV.11 : densité d'état électronique du composé BN.

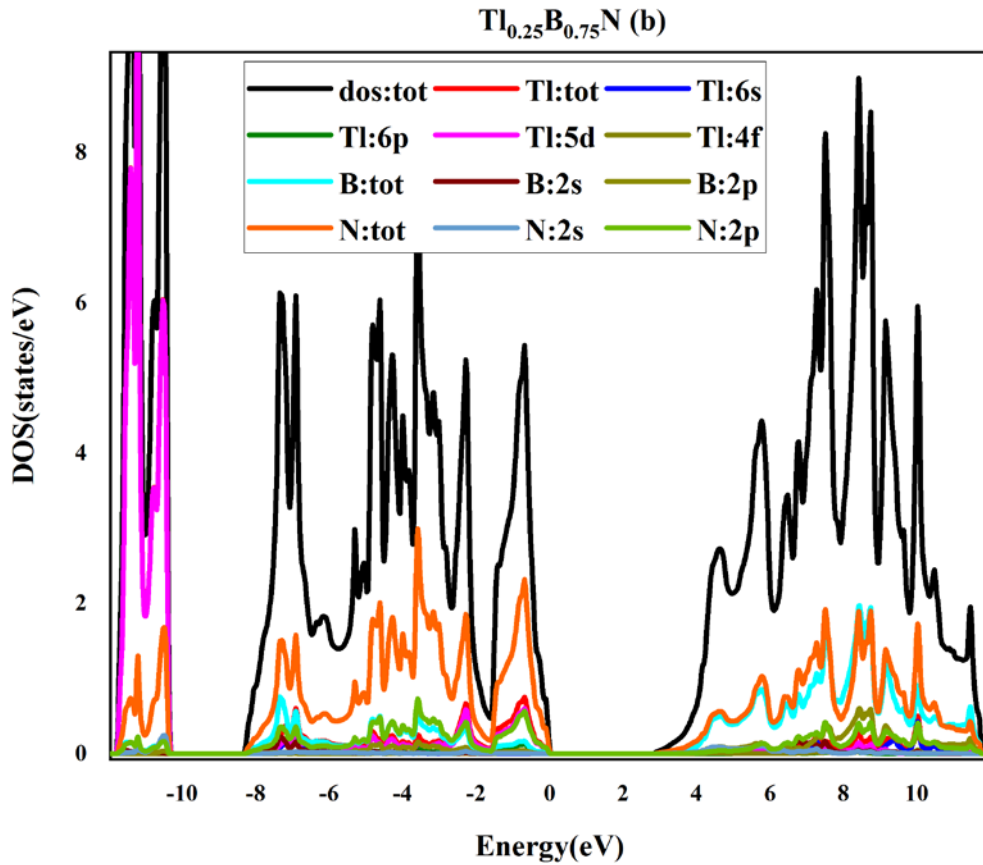


Figure IV.12 : densité d'état électronique de l'alliage Tl_{0.25}B_{0.75}N.

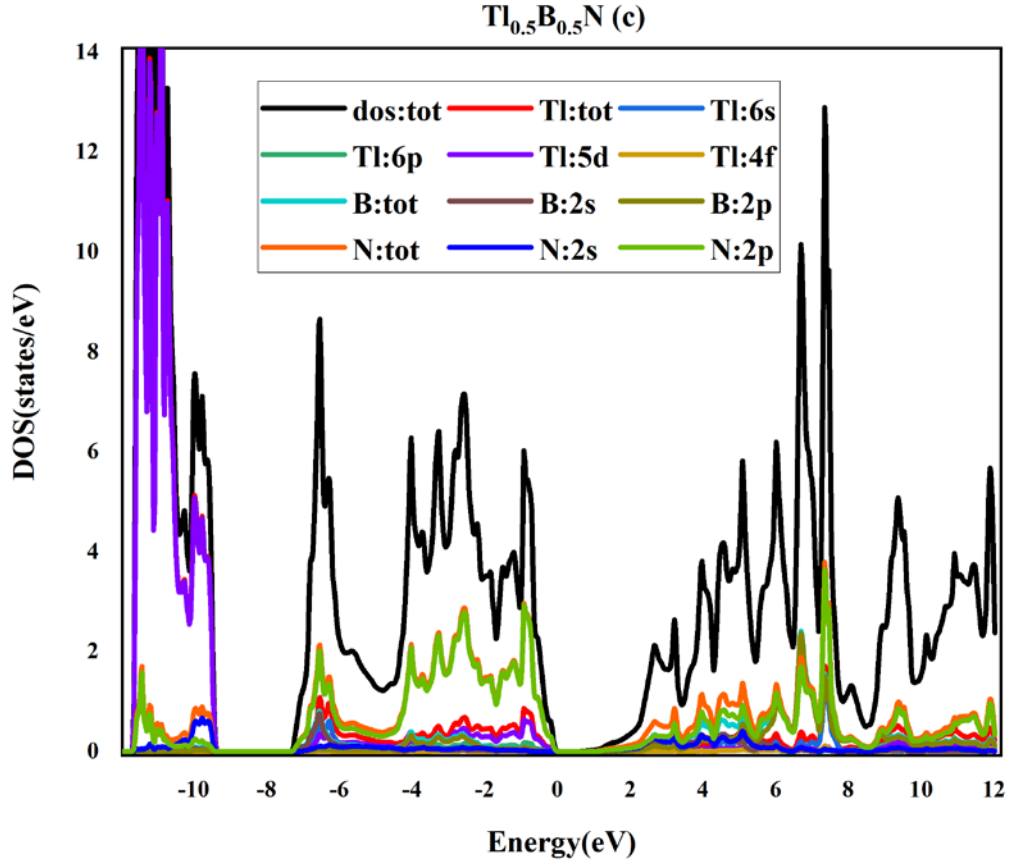


Figure IV.13 : densité d'état électronique de l'alliage $\text{Tl}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{N}$.

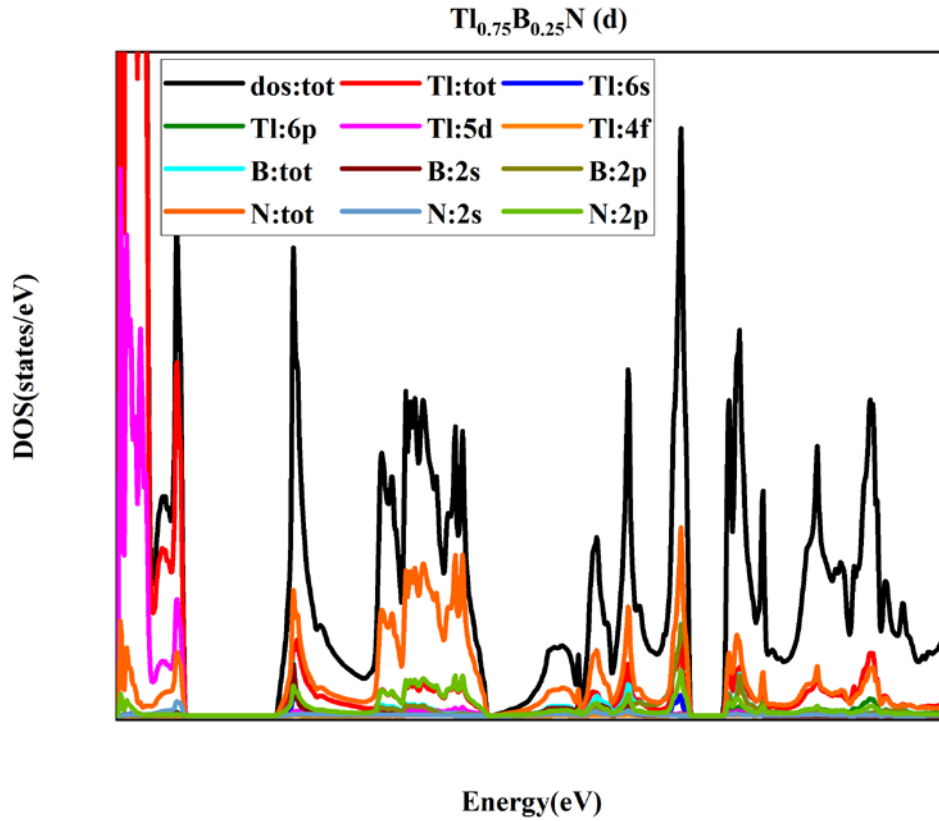


Figure IV.14 : densité d'état électronique de l'alliage $\text{Tl}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{N}$.

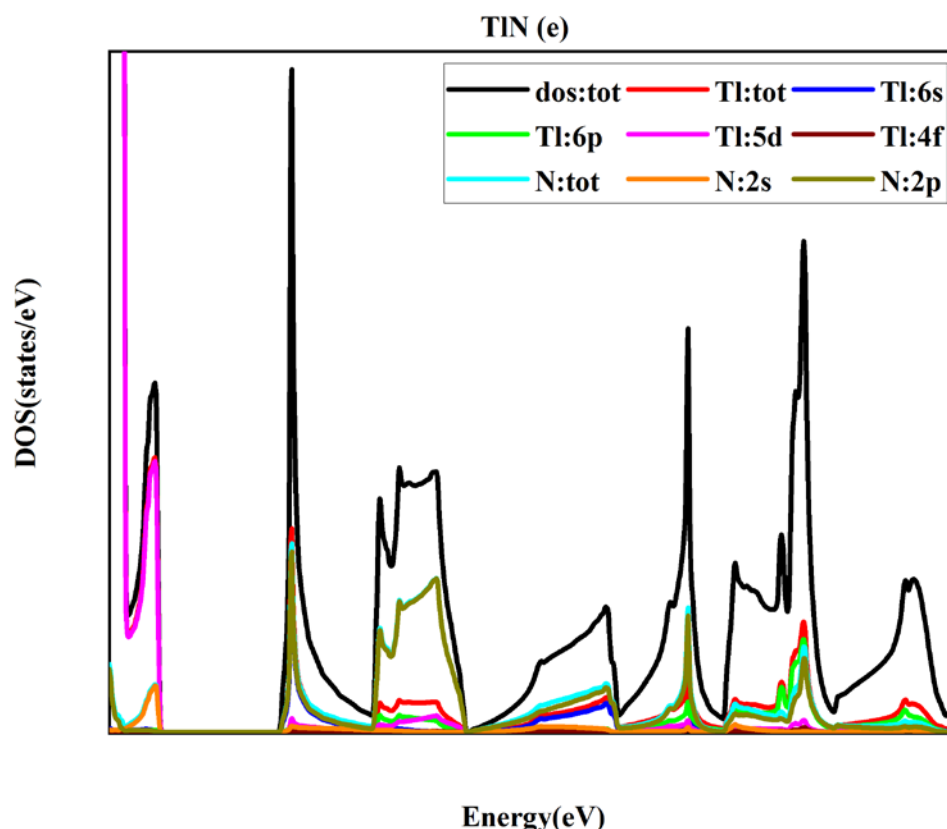


Figure IV.15 : densité d'état électronique du composé TiN.

Pour les composés binaires BN et TiN. Le TDOS du composé BN est divisé en deux régions fondamentales, la bande de valence VB et la bande de conduction CB. La bande de valence se situe entre -10,2 eV et niveau fermi, principalement dominée par l'état 2p-N, et une contribution significative de l'état 2p-B. Pour la bande de conduction (CB) allant de niveau de Fermi à 10,1 eV formé par hybridation entre les états B-2p et N-2p.

La TDOS du composé TiN est divisée en deux grandes divisions situées dans la bande de valence VBI et VBII, la VBI est située dans la gamme de -12 à -8,40 eV, principalement dominée par l'état 5d-Ti. Le second, VBII est situé entre -5,50 eV et l'énergie Fermi (EF) principalement dominée par l'état N-2p et une faible contribution de l'état B-2p, tandis que la bande de conduction (CB) allant du niveau de Fermi à 11 eV formé par hybridation entre Ti-5d et N-2p états avec une faible contribution des états Ti-6p.

Pour l'alliage ternaire $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ à différentes concentrations x ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) ont une similarité et un comportement unique parmi les résultats obtenus avec plusieurs compositions. Nous remarquons que pour toute la composition Tl, le TDOS est divisé en deux régions principales situées dans la bande de valence VBI et VBII, VBI est situé dans la gamme de -12 à -10 eV principalement dominée par l'état $5d\text{-Tl}$. La seconde VBII est située entre -7.25 eV et le niveau de Fermi (EF) dominée principalement par l'état $\text{N-}2p$ et une significative contribution des états $\text{B-}2p$ et $\text{Tl-}5d$, tandis que la bande de conduction (CB) allant du niveau de Fermi à 12 eV formée par hybridation entre les états $2p\text{-B}$, $5d\text{-Tl}$ et $2p\text{-N}$, et une faible domination de l'état $6p\text{-Tl}$.

Nous verrons que lorsque nous combinons ce composé nitrure de Bore BN avec le thallium Tl, induit une très forte dégradation de la bande interdite qui permet d'étendre cette gamme de longueurs d'onde au visible et même aux infrarouge, qui rend cette nouvelle famille des matériaux extrêmement intéressante et cela constitue le thème de notre étude.

IV.5.3. La masse effective des électrons et des trous :

Les semi-conducteurs dans les cellules solaires et les appareils électroniques étant un matériau important, leurs applications dépendent de la conductivité électronique. La théorie des masses effective peut être considérée comme une méthode directe pour comprendre les propriétés électroniques d'un matériau. A partir des calculs de structure des bandes électroniques, nous avons défini les masses effectives des trous et des électrons. Les calculs correspondants de masse effective avec une composition différente de l'atome de Thallium peuvent donc être utilisés pour étudier sa conductivité sous l'influence de la substitution. La formule suivante [59] permet d'obtenir la masse effective d'un électron ou d'un trou :

$$m_{e(h)}^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1} \quad (\text{IV.10})$$

Où $\hbar$ est la constante de Planck réduite, k est le vecteur d'onde, $E(k)$ est l'énergie électronique pour le vecteur d'onde.

La première considération est accordée à la masse effective des électrons près du CBM. Il est important de noter que la bande de conduction minimale est la bande inoccupée la plus basse. Le tableau IV.3 présente les masses effectives calculées, $Tl_{0.50}B_{0.50}N$ a la masse effective d'électrons la plus faible, ce qui indique une grande mobilité des électrons par rapport aux autres compositions. Ensuite, les masses effectives d'un trou près du trou lourd (HH), du trou léger (LH) et de la split-off (SO) de la bande de valence sont calculées et énumérées dans le tableau IV.3. Le tableau montre clairement que la masse effective des trous est supérieure à la masse effective des électrons pour l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$, ce qui indique que ce matériau est un semi-conducteur de type p. On peut donc déduire que la mobilité des électrons est encore beaucoup plus grande que celle des trous.

Tableau IV.3: les masses effectives des électrons m_e^* , des trous lourds m_{HH}^* , des trous légers m_{LH}^* et de split-off m_{SO}^* pour l'alliage ternaire $Tl_xB_{1-x}N$.

Alliage	m_e^*/m_0	m_{HH}^*/m_0	m_{LH}^*/m_0	m_{SO}^*/m_0
BN	0.0376	0.07287	0.08667	0.08478
$Tl_{0.25}B_{0.75}N$	0.0824	0.15198	0.04727	0.07256
$Tl_{0.50}B_{0.50}N$	0.03347	0.05791	0.03328	0.05509
$Tl_{0.75}B_{0.25}N$	0.04941	0.11605	0.03982	0.06229
TlN	0.04701	0.07311	0.09751	0.07198

Le matériau ayant une masse effective inférieure à $1.5m_0$ est considéré comme un matériau solaire approprié à haute mobilité [60], De plus, il faut noter que le m_e^* calculé est inférieur à $1.5m_0$ à toutes les concentrations de Tl, ce qui suggère que tous les matériaux ciblés présentent une mobilité de charge élevée. Le m_h^* des trous est plus grand que celui des électrons pour tous les matériaux. Une telle différence entre le $m_{e(h)}^*$ des trous et des électrons peut affecter la mobilité des

porteurs de charge, ce qui est utile pour réduire la recombinaison des électrons et des trous [61].

IV.6. Propriétés optique :

Les propriétés optiques des alliages semi-conducteurs III-V sont intéressantes à étudier, car ils sont considérés comme des candidats potentiels pour des applications optoélectroniques. La nature des différents procédés d'excitation est d'un intérêt fondamental dans différentes applications industrielles de l'optoélectronique. Les transitions optiques des électrons entre les états occupés et les états inoccupés sont causées par le champ électrique du photon. Les spectres sont le résultat d'excitations, peuvent être définis comme une densité commune d'états à travers des règles spécifiques ainsi que des variations dans la structure électronique du spectre optique, qui est très sensible.

IV.6.1. Fonction diélectrique :

La réponse optique des énergies photoniques d'un matériau peut être définie par la fonction diélectrique :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.11})$$

La fonction diélectrique met en évidence la réponse optique linéaire du système aux ondes électromagnétiques, contrôle les actions de propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu et s'accompagne puissamment de l'interaction électron-photon. Le $\varepsilon_1(\omega)$ (partie réelle) donne à la variable des informations sur l'énergie stockée dans un milieu et $\varepsilon_2(\omega)$ (partie imaginaire), fournir les caractéristiques de la structure des bandes électroniques et des activités d'absorption des matériaux [62]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est évaluée à l'intérieur de la densité articulaire d'état.

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{e^2 2\pi}{\Omega \epsilon_0} \right) \sum |\langle \Psi_k^c | \mathbf{u} \times \mathbf{r} | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad (\text{IV.12})$$

Alors que la partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire en utilisant des transformations de Kramer-kroning [63]. D'autres

constantes optiques telles que la réflectivité, le coefficient d'absorption et la fonction de perte d'énergie, peuvent être dérivées de $\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$.

La figure IV.16 montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'alliage $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) et il est bien connu que, $\varepsilon_2(\omega)$ peut être discuté en détail les transitions inter-bandes réelles des électrons du niveau occupé (bande de valence) au niveau non occupé (bande de conduction).

Pour le BN, le pic principal est observés aux valeurs énergétiques 12 eV avec 3.2 pic correspondants. Pour la concentration de Tl, la transition des électrons de la bande de valence occupée est principalement due aux états Tl-5d, B-2p et N-2p. D'après la figure IV.16, nous avons également noté que la première transition de $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) dépend de la bande interdite et de la densité partielle de l'état et des maximum du pic de $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) d'alliage qui se décale en fonction de la concentration Tl plus forte car sa bande interdite diminue aussi sous la concentration Tl. Nous pouvons voir que la valeur du pic principal de $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) et le point critique de constant diélectrique de $\varepsilon_2(\omega)$ illustrant une tendance similaire en augmentant Tl concentration.

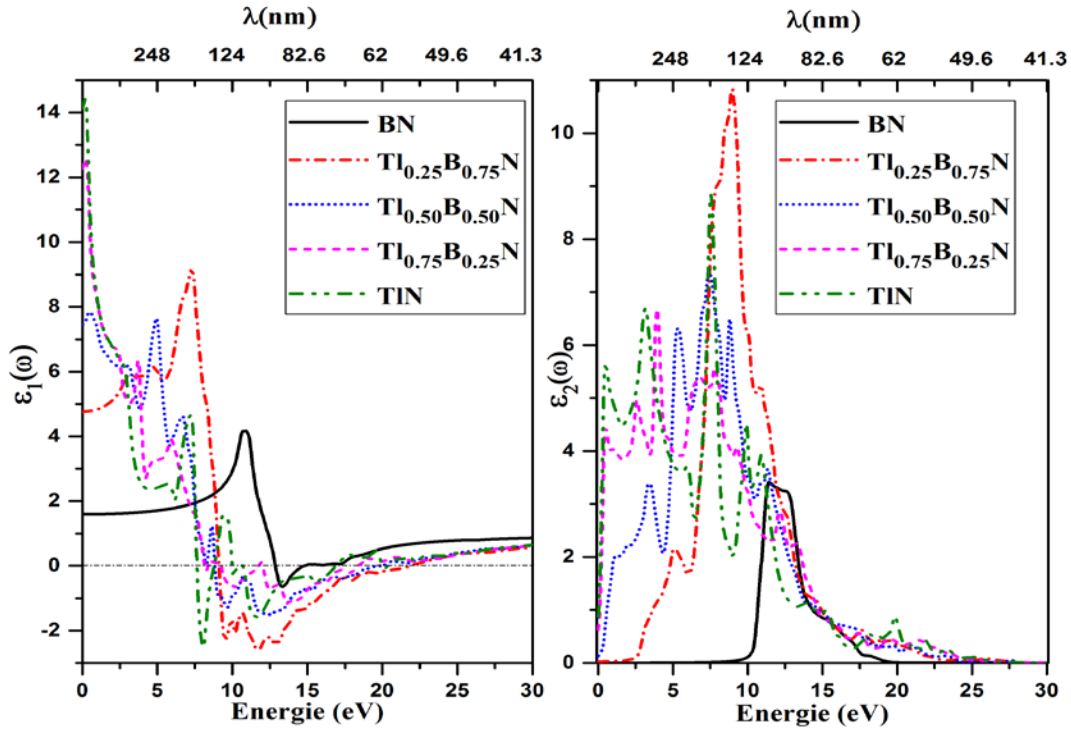


Figure IV.16 : La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique de $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la constante diélectrique de $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) est révélée dans la figure IV.16, nous avons observé que la valeur de la constante diélectrique de $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) au niveau statique ($\omega \rightarrow 0$) est 1.60, 4.80, 7.44, 12.31 et 14.7 respectivement et conforme au modèle de Penn, dans laquelle la constante diélectrique au niveau statique est en relation inverse de la bande interdite [64]. La valeur de la constante diélectrique augmente rapidement jusqu'à 10.87, 9.08, 0.36, 0.19 et 0.13 eV dans la plage d'énergie pour ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1), après quoi ses valeurs diminuent et passent dans la zone négative et ces valeurs négatives montrent que les photons incidents sont entièrement réfléchis signifiant la nature métallique, la valeur positive de la partie réelle signifie la propagation des photons dans le matériau.

IV.6.2. Coefficient d'absorption :

A une autre constante optique importante, le coefficient d'absorption est l'une de ces constantes, qui est quantifier l'amplitude de la lumière absorbée par le matériau. Le coefficient d'absorption du spectre lumineux donne le calcul de

l'atténuation de l'intensité lumineuse par unité de distance parcourue par le matériau et il est obtenu directement par la fonction diélectrique. Le coefficient d'absorption optique de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) est représenté sur la figure IV.17.

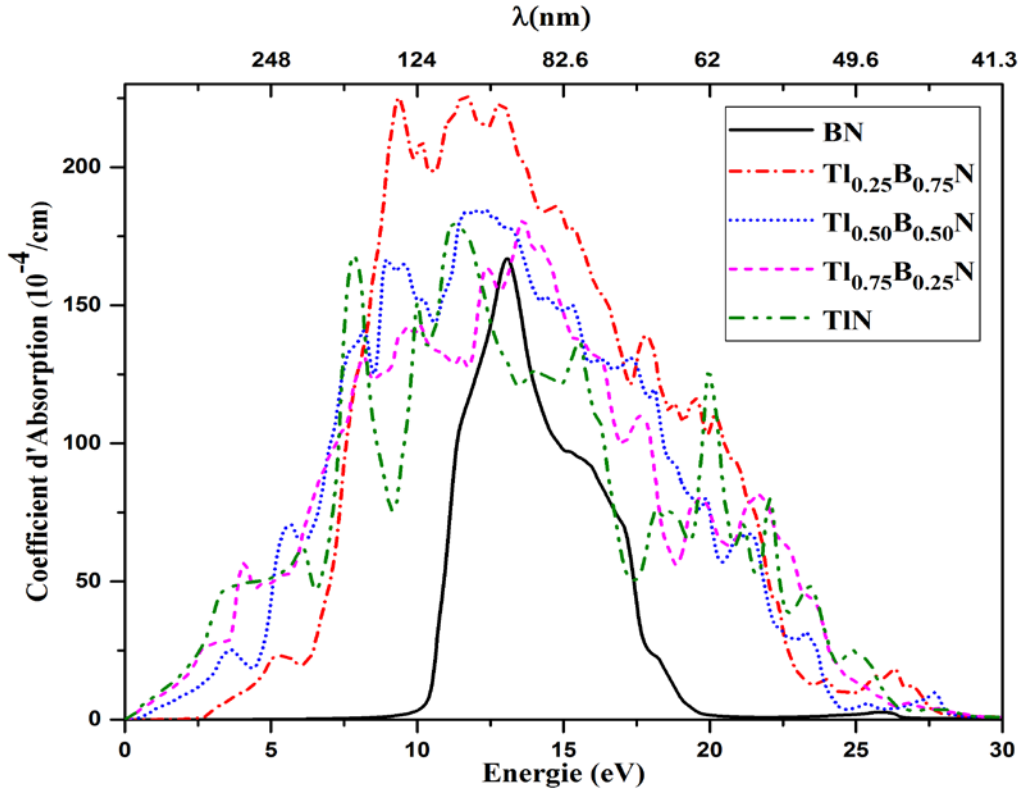


Figure IV.17 : Coefficient d'absorption de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Nous avons observé qu'il n'y a pas de pic d'absorption dans la région infrarouge pour $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0$ et 0.25) et une faible absorption pour $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0.50, 0.75$ et 1). Dans une certaine partie de l'énergie visible, la gamme d'énergie va de $(1.7-2.0)$ eV, le spectre d'absorption de la lumière est très faible et les matériaux $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0$ et 0.25) présentent une transparence élevée dans cette région, mais dans d'autres parties de la région visible, les matériaux $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0.50, 0.75$ et 1) ont un coefficient d'absorption élevé avec l'augmentation de la concentration de Tl, cela signifie que $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0.50, 0.75$ et 1) et autres résultats substitués par Tl ont un fort coefficient d'absorption et une meilleure transparence en région visible pour

$\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0$ et 0.25). La figure montre que les pics d'absorption les plus élevés de $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) ont été observés dans la région ultraviolette, mais dans cette région, le coefficient d'absorption du $\text{Tl}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{N}$ est également plus élevé et présente une faible transparence. Il est bien connu que ces pics sont produits à partir de transitions inter-bande entre divers points de symétrie élevée dans le spectre de la bande électronique. Depuis les maximums de pics, le spectre d'absorption de $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ s'est déplacé vers une énergie plus faible en augmentant la concentration en Tl et en cela signifie un décalage vers l'infrarouge.

IV.6.3. Coefficient de réflexion :

La réflexion optique apparaît au niveau des surfaces d'autres milieux au résultat de la lumière incidente et elle est justifiée par le coefficient de réflectivité. La réflectivité optique de l'alliage $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) est représentée sur la figure IV.18, où nous avons noté qu'au niveau statique la valeur du coefficient de réflexion est $0.01, 0.14, 0.21, 0.31$ et 0.34 , ici nous pouvons voir que la réflectivité du $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) est croissante avec une augmentation de la concentration de Tl. Cependant, juste après le niveau statique sa réflectivité augmente, une réflectivité élevée est observée dans $(0-14)$ eV, après quoi elle diminue jusqu'à un niveau de 22eV , qu'en l'augmentant de nouveau pour un certain instant et ensuite il est en train de mourir. Aussi nous a observés qu'en 3.5eV et 8eV , la réflectivité du TlN est plus grande que BN. Dans l'ensemble, plutôt qu'un niveau statique, la réflectivité du $\text{Tl}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{N}$ possède les caractéristiques de réflectivité relativement élevé que $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($x=0, 0.50, 0.75$ et 1).

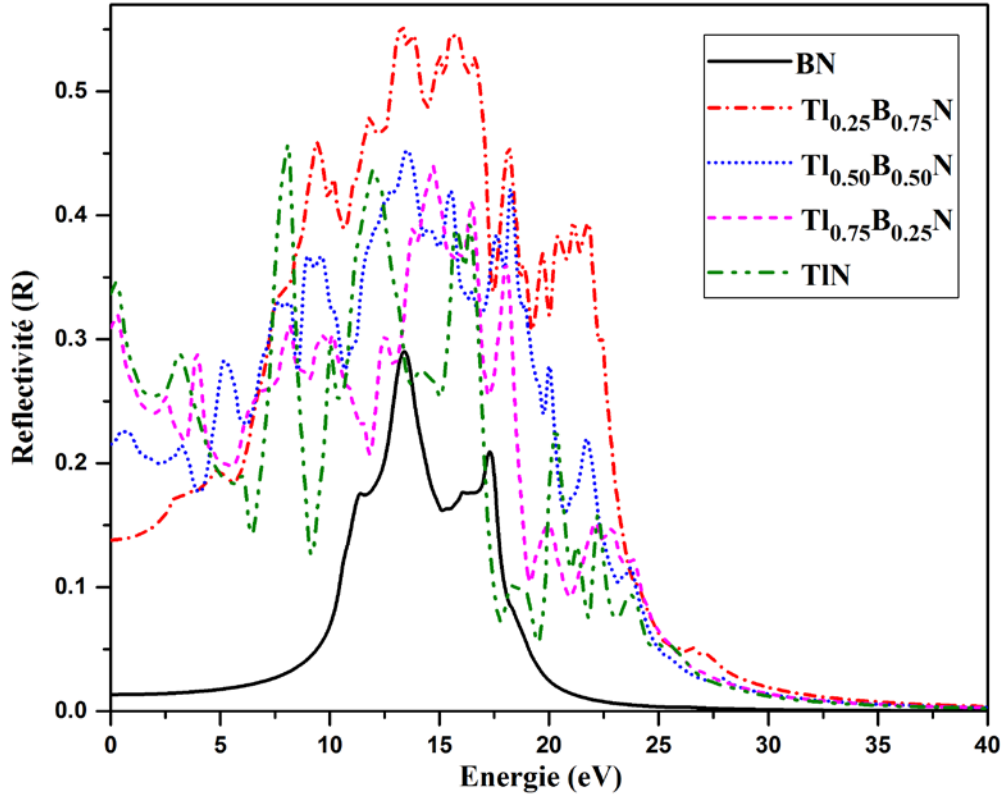


Figure IV.18 : Coefficient de réflexion de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

IV.6.4. L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est une constante optique efficace qui révèle la connaissance des propagations des ondes électromagnétiques et c'est le paramètre intrinsèque le plus important pour les autres constantes optiques. La figure IV.18 montre que la valeur de l'indice de réfraction de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) au niveau statique est plus différente et qu'elle est respectivement de 1.26, 2.17, 2.72, 3.50 et 3.76. Il est noté à partir de la figure, la valeur de l'indice de réfraction dans la région de basse énergie, juste après le niveau statique augmente rapidement. La valeur de l'indice de réfraction normal dans la gamme d'énergie visible est de 1.27, 2.25, 2.54, 2.74 et 3.76, ici nous voyons que la valeur de l'indice de réfraction de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) augmente avec une concentration supérieure de Tl. Le chiffre positif de l'indice de réfraction dans les séries énergétiques indique la linéarité de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) à la fréquence électromagnétique.

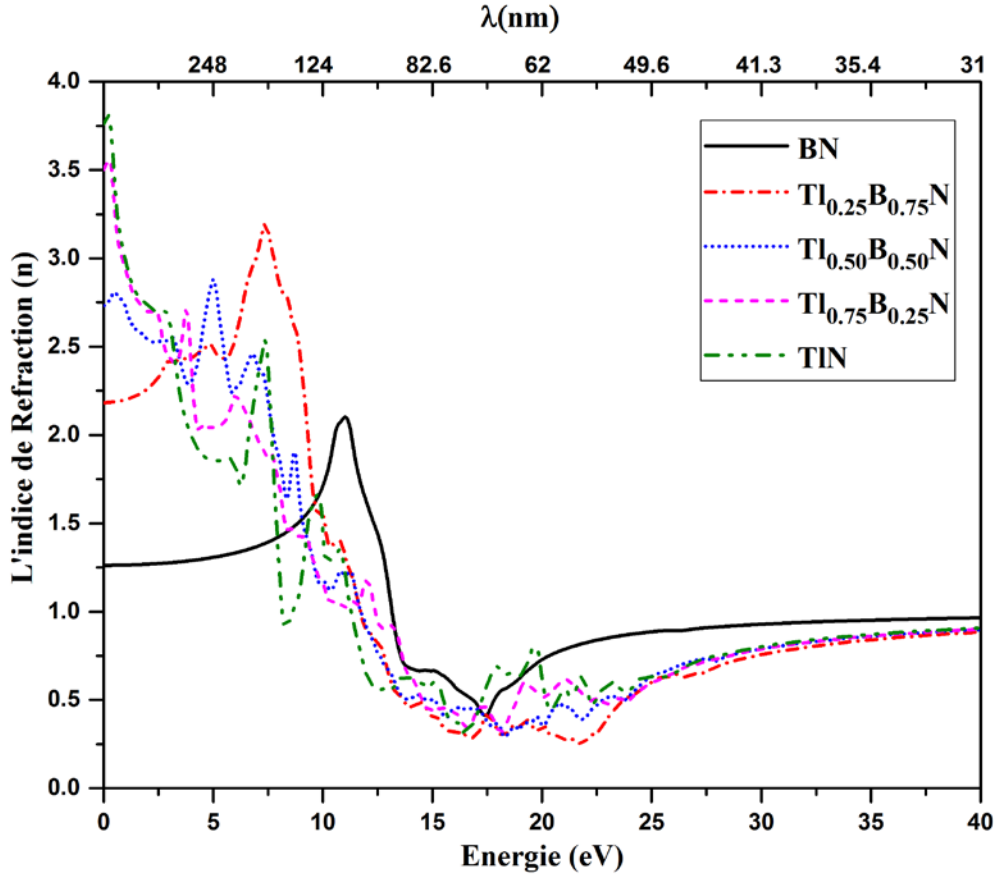


Figure IV.19 : Coefficient de réfraction de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

IV.6.5. Fonction de perte EELS :

La fonction de perte d'énergie des électrons (EELS) donne une image de l'interaction des électrons en mouvement rapide dans le matériau. Les interactions peuvent comprendre l'excitation des phonons, les transitions inter-bande et intra-bande, les excitations de Plasmon et les ionisations internes de l'enveloppe. La fonction de perte d'énergie est généralement plus importante à la fréquence du plasma [65]. Les spectres de perte d'énergie de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sont représentés à la figure IV.20. EELS ne se distingue pas des pics maximaux pour zéro de $\epsilon_1(\omega)$ parce que $\epsilon_2(\omega)$ est plus grand à cette énergie. Les pics de notre fonction de perte d'énergie calculée de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) commencent à partir de 17 eV, avant cela, il n'y a aucune preuve majeure de la fonction de perte d'énergie et nous trouvons des pics de la fonction de perte d'énergie dans une énergie supérieure (16-24) eV. Le composé $Tl_{0.25}B_{0.75}N$ a un EELS plus grand à 22eV que les

autres composés à concentration de Tl et sa valeur est de 8.06. Après 22eV d'énergie, le pic maximal de l'EELS va à la disparition.

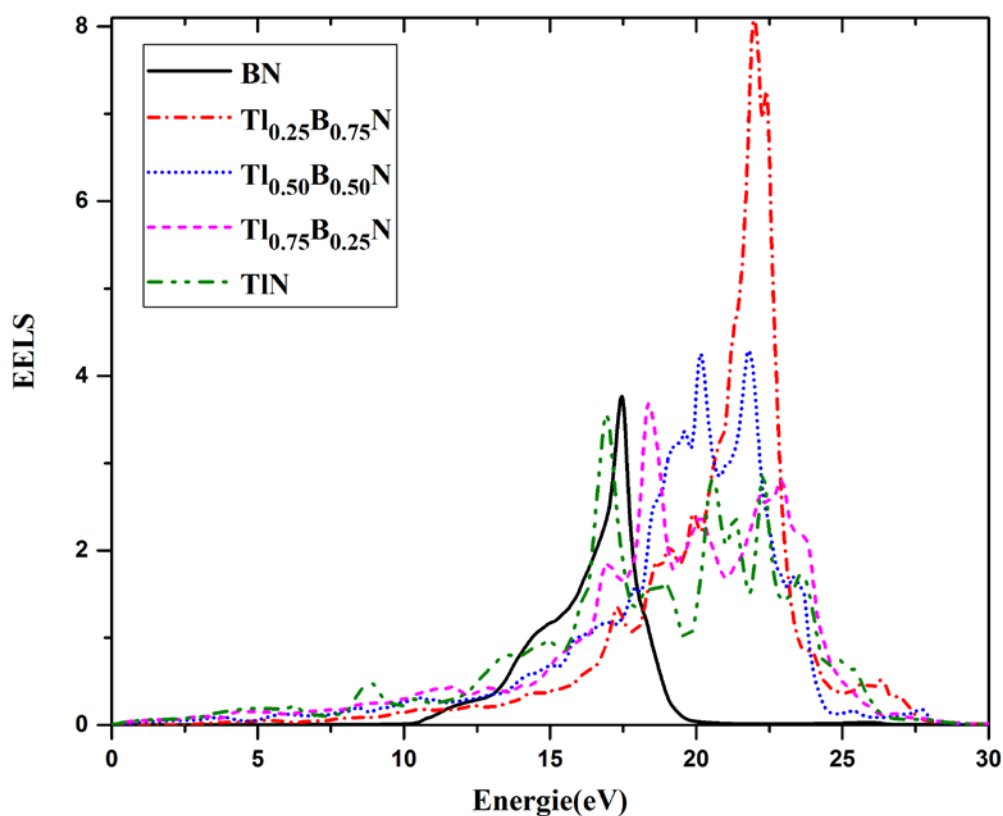


Figure IV.20 : fonction de perte EELS de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Globalement, la valeur de la perte d'énergie du composé $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) est respectivement de 3.72, 8.06, 4.19, 3.66 et 3.51. BN et $Tl_{0.75}B_{0.25}N$ ait de plus petits EELS par rapport les autres compositions de Tl.

IV.7. Application Photo-catalyse :

L'exigence de base d'un matériau photo-catalyseur pour produire de l'hydrogène en séparant l'eau est qu'il doit avoir une énergie de bande interdite E_g avec bord des potentiels appropriés pour les bandes occupées et inoccupées. Cela signifie que les potentiels des états électroniques de conduction et de valence sont respectivement plus négatifs que le potentiel redox de H^+/H_2 (c'est-à-dire le potentiel par rapport au potentiel normal d'hydrogène $NHE \leq 0$ eV) et plus positifs que le potentiel redox de H_2O/O_2 (c'est-à-dire le potentiel par rapport au $NHE \geq 1.23$ eV) [66]. Par conséquent, les semi-conducteurs à large bande interdite ayant une bande interdite supérieure à 1.23 eV et satisfaisant à la condition ci-dessus peuvent être utilisés pour la photo-catalyse.

Après avoir établi que l'absorption du rayonnement électromagnétique de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ se déplace vers le spectre électromagnétique visible sur la concentration 25 %, nous comparons maintenant l'activité photo-catalytique des systèmes BN et dopés avec 25 % de Thallium en analysant la position des bords de la bande interdite. Comme mentionné précédemment, pour une activité photo-catalytique efficace, les bords de bande interdite d'un semi-conducteur devraient être plus négatifs que le potentiel redox de H^+/H_2 et plus positifs que le potentiel redox de H_2O/O_2 , respectivement [66]. Pour comparer l'efficacité photo-catalytique de $Tl_{0.25}B_{0.75}N$ avec le BN, nous utilisons les formules empiriques Mulliken basées sur l'électronégativité et l'énergie de gap électronique [67-69].

$$E_{CBM} = \chi_{GM} + E_0 - \frac{E_g}{2} \quad (IV.13)$$

Et

$$E_{VBM} = \chi_{GM} + E_0 + \frac{E_g}{2} \quad (IV.14)$$

Pour déterminer les potentiels des bords. Dans les équations (IV.13) et (IV.14), χ_{GM} est la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken pour [70] des atomes constituant les super-cellules représentées sur la figure IV.2 et E_0 (=

4,5 eV) est le potentiel NHE par rapport au vide [69]. Les valeurs calculées de χ_{GM} sont 5.60, 5.39, 5.18, 4.98 et 4.79 eV pour $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1), respectivement.

Évidemment, il est nécessaire que les catalyseurs aient des positions appropriées des bords de la bande par rapport aux potentiels redox du CO_2 afin d'entraîner la réduction du CO_2 . Les positions des bords des bandes de valence et de conduction de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ sont illustrées à la figure IV.21 Le CBM calculé de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ est de -1,82 et -0,45 eV (vs NHE), pour BN et $Tl_{0.25}B_{0.75}N$ respectivement. Le potentiel CB de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ est donc suffisamment négatif pour réduire le CO_2 , ce qui implique que ces deux matériaux peuvent être utilisés pour réduire le CO_2 en produits chimiques précieux.

La figure IV.21 montre que, pour le composé BN, les potentiels de bordure de la bande interdite sont respectivement de -1.8287 eV au-dessus et 4.02 eV au-dessous des potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau. Bien que les bords des bandes de conduction et de valence en composé BN soient très éloignés des limites thermodynamiques requises pour la division de l'eau, le grand E_g de ce matériau ne permettrait qu'à la partie lointaine du rayonnement solaire de participer à l'activité photo-catalytique. Cependant, l'incorporation Tl en tant que dopant dans le réseau BN réduit la différence entre les bords de mid-gap et du VBM et les potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau à -0.4508 eV et 2.2212 eV, respectivement, les autres compositions de $Tl_xB_{1-x}N$ ($x=0.5, 0.75$ et 1) ne conviennent pas à l'application photo-catalytique, comme illustre le tableau IV.4. Le positionnement correct des bords de mid-gap et de la bande de valence du $Tl_{0.25}B_{0.75}N$ ainsi que sa capacité d'adsorber le rayonnement solaire sur une plus grande partie du spectre électromagnétique montrent clairement que la séparation de l'eau avec cette composition est thermodynamiquement possible et permettrait d'améliorer la production d'hydrogène. Étant donné que la réduction de la bande interdite des matériaux à large spectre E_g par alliage cation-anion est une technique efficace pour améliorer leur activité photo-catalytique dans la région visible des spectres

électromagnétiques. Ces résultats montrent que le $\text{Tl}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{N}$ est convient à la fois pour élargir le spectre d'absorption et pour améliorer la capacité de l'alliage $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ à diviser l'eau en hydrogène et en oxygène.

Tableau IV.4 : les potentiels de bords E_{CBM} et E_{VBM} pour $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$.

Alliage	E_{CBM}	E_{VBM}
BN	-1.82	4.02
$\text{Tl}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{N}$	-0.45	2.22
$\text{Tl}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{N}$	0.51	0.86
$\text{Tl}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{N}$	0.45	0.52
TlN	0.27	0.33

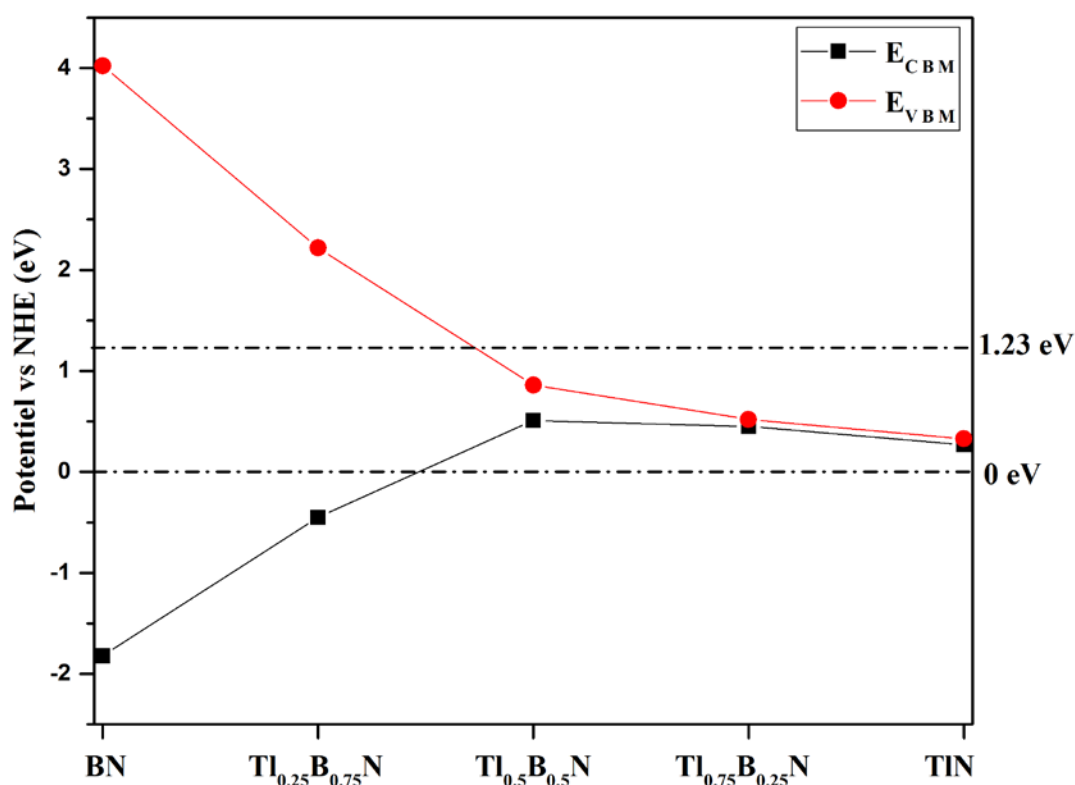


Figure IV.21 : potentiel vs NHE pour l'alliage $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$, avec le respect des potentiels de réduction et d'oxydation de H_2O .

Conclusion :

Ce chapitre est le noyau de notre travail, tout d'abord, nous optimisons la structure cristalline de notre alliage, où la phase cubique est la plus stable pour cet alliage, sauf à 50% où la phase tétragonale est la plus stable par rapport à la phase cubique, puisque la structure cristalline cubique est préférable pour les applications optoélectroniques avec les propriétés isotropes par rapport aux autres phases, nous confirmons la stabilité thermodynamique de cette composition ainsi que les autres compositions en calculant les énergies de formation et de cohésion. La structure de bande de l'alliage $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ montre une transition de la bande interdite indirecte à la bande interdite directe et la contribution des atomes de Tl diminue la bande interdite de la région UV à la région IR, aussi les propriétés optiques confirment ces résultats. Dans cette invention, nous testons l'application photo-catalytique et le matériau $\text{Tl}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ont de bonnes propriétés pour un photo-catalyseur qui est important pour la production d'hydrogène où il est un bon combustible pour une production d'énergie propre par rapport à l'énergie fossile.

Références:

- [1] F. Ponce and D. Bour, "Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices," *Nature*, vol. 386, p. 351, 1997.
- [2] V. Y. Davydov, A. Klochikhin, R. Seisyan, V. Emtsev, S. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. Mudryi, and J. Aderhold, "Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap," *physica status solidi (b)*, vol. 229, pp. r1-r3, 2002.
- [3] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. Yu, J. Ager Iii, S. Li, E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, "Temperature dependence of the fundamental band gap of InN," *Journal of applied physics*, vol. 94, pp. 4457-4460, 2003.
- [4] Y. Yeo, T. Chong, and M. Li, "Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN," *Journal of applied physics*, vol. 83, pp. 1429-1436, 1998.
- [5] I. Vurgaftman and J. n. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *Journal of applied physics*, vol. 94, pp. 3675-3696, 2003.
- [6] I. Gorczyca, S. Łepkowski, T. Suski, N. E. Christensen, and A. Svane, "Influence of indium clustering on the band structure of semiconducting ternary and quaternary nitride alloys," *Physical Review B*, vol. 80, p. 075202, 2009.
- [7] E. Sakalauskas, Ö. Tuna, A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, C. Giesen, M. Heuken, A. Hangleiter, G. Gobsch, and R. Goldhahn, "Dielectric function and bowing parameters of InGaN alloys," *physica status solidi (b)*, vol. 249, pp. 485-488, 2012.
- [8] M. Winiarski, P. Scharoch, and M. Polak, "First principles prediction of structural and electronic properties of $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 613, pp. 33-36, 2014.
- [9] S. Zhang, J.-j. Shi, S.-g. Zhu, F. Wang, M. Yang, and Z.-q. Bao, "Indium distribution and light emission in wurtzite InGaN alloys: Several-atom In-N clusters," *Physics Letters A*, vol. 374, pp. 4767-4773, 2010.
- [10] I. Gorczyca, T. Suski, N. E. Christensen, and A. Svane, "Band gap bowing in quaternary nitride semiconducting alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 241905, 2011.
- [11] M. van Schilfgaarde, A. Sher, and A. B. Chen, "InTlSb: An infrared detector material?," *Applied Physics Letters*, vol. 62, pp. 1857-1859, 1993.
- [12] M. Van Schilfgaarde, A. B. Chen, S. Krishnamurthy, and A. Sher, "InTlP—a proposed infrared detector material," *Applied Physics Letters*, vol. 65, pp. 2714-2716, 1994.
- [13] K. Yamamoto, H. Asahi, M. Fushida, K. Iwata, and S. Gonda, "Gas source molecular beam epitaxy growth of TlInP for new infrared optical devices," *Journal of applied physics*, vol. 81, pp. 1704-1707, 1997.
- [14] R. Beneyton, G. Grenet, P. Regreny, M. Gendry, G. Hollinger, B. Canut, and C. Priester, "Experimental and theoretical investigation into the difficulties of thallium incorporation into III-V semiconductors," *Physical Review B*, vol. 72, p. 125209, 2005.
- [15] Y. Kajikawa, H. Kubota, S. Asahina, and N. Kanayama, "Growth of TlGaAs by low-temperature molecular-beam epitaxy," *Journal of crystal growth*, vol. 237, pp. 1495-1498, 2002.
- [16] N. Souza Dantas, J. de Almeida, R. Ahuja, C. Persson, and A. Ferreira da Silva, "Novel semiconducting materials for optoelectronic applications: $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 121914, 2008.
- [17] L. Shi, Y. Duan, X. Yang, G. Tang, L. Qin, and L. Qiu, "Structural, electronic and elastic properties of wurtzite-structured $\text{Tl}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys from first principles," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 15, pp. 499-504, 2012.
- [18] N. Saidi-Houat, A. Zaoui, A. Belabbes, and M. Ferhat, "Ab initio study of the fundamental properties of novel III-V nitride alloys $\text{Ga}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 162, pp. 26-31, 2009.

- [19] M. Winiarski, "The band-gap of Tl-doped gallium nitride alloys," *Computational Materials Science*, vol. 108, pp. 14-16, 2015.
- [20] M. Winiarski, "Electronic structure of wurtzite $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ alloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 198, pp. 209-213, 2017.
- [21] A. Zaoui, "Plane wave pseudopotential study of ground state properties and electrochemical description of thallium nitride," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 103, pp. 258-261, 2003.
- [22] L. Shi, Y. Duan, and L. Qin, "Structural phase transition, electronic and elastic properties in TiX ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) compounds: Pressure-induced effects," *Computational Materials Science*, vol. 50, pp. 203-210, 2010.
- [23] S. Li-Wei, D. Yi-Feng, Y. Xian-Qing, and T. Gang, "Phonon and Elastic Instabilities in Zincblende TiN under Hydrostatic Pressure from First Principles Calculations," *Chinese Physics Letters*, vol. 28, p. 100503, 2011.
- [24] F. Viot, R. Hayn, M. Richter, and J. van den Brink, "Metacinnabar ($\beta\text{-HgS}$): a strong 3D topological insulator with highly anisotropic surface states," *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 236806, 2011.
- [25] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [26] Y.-S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, "Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V direct band-gap semiconductors," *Physical Review B*, vol. 82, p. 205212, 2010.
- [27] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," in *Advances in quantum chemistry*. vol. 1, ed: Elsevier, 1964, pp. 35-58.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [29] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [31] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, p. 244, 1944.
- [32] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, "Vegard's law," *Physical review A*, vol. 43, p. 3161, 1991.
- [33] M. Benchehima, H. Abid, and K. Benchikh, "First-principles calculations of the structural and optoelectronic properties of $\text{BSb}_{1-x}\text{As}_x$ ternary alloys in zinc blende structure," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 198, pp. 214-228, 2017.
- [34] M. Benchehima, H. Abid, A. C. Chaouche, and A. Resfa, "Structural and optoelectronic properties of $\text{BxAl}_{1-x}\text{Sb}$ ternary alloys: first principles calculations," *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 77, p. 30101, 2017.
- [35] M. I. Ziane, Z. Bensaad, T. Ouahrani, B. Labdelli, H. B. Nacer, and H. Abid, "First-principles prediction of the structural and electronic properties of zinc blende $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ alloys," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, pp. 1138-1147, 2013.
- [36] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, and B. G. Yalcin, "Full-potential calculations of structural and optoelectronic properties of cubic indium gallium arsenide semiconductor alloys," *Optik*, vol. 127, pp. 9280-9294, 2016.
- [37] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, "Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride," *Nature*, vol. 337, p. 349, 1989.
- [38] V. Fomichev and M. Rumsh, "Investigation of X-ray spectra of hexagonal and cubic boron nitride," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 29, pp. 1015-1024, 1968.

- [39] R. Chrenko, "Ultraviolet and infrared spectra of cubic boron nitride," *Solid state communications*, vol. 14, pp. 511-515, 1974.
- [40] L. Hamioud, A. Boumaza, S. Touam, H. Meradji, S. Ghemid, F. E. H. Hassan, R. Khenata, and S. Bin Omran, "First-principles calculations of the structural, electronic, optical and thermal properties of the BN x As1-x alloys," *Philosophical Magazine*, vol. 96, pp. 1694-1711, 2016.
- [41] M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, and R. Khenata, "Ab initio study of the structural, electronic and optical properties of BAs and BN compounds and BNxAs1-x alloys," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 436, pp. 33-40, 2014.
- [42] M. Ustundag, M. Aslan, and B. G. Yalcin, "The first-principles study on physical properties and phase stability of Boron-V (BN, BP, BAs, BSb and BBi) compounds," *Computational Materials Science*, vol. 81, pp. 471-477, 2014.
- [43] S. Saib and N. Bouarissa, "Density functional calculation of band-parameters for boron nitride at normal and high pressures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 448, pp. 11-16, 2008.
- [44] B. G. Yalcin, "Band gap characterization of ternary BBi1-xNx (0 ≤ x ≤ 1) alloys using modified Becke-Johnson (mBJ) potential," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 462, pp. 64-69, 2015.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [46] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aourag, and M. Certier, "Molecular-dynamics simulation of structural and thermodynamic properties of boron nitride," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, p. 4975, 1998.
- [47] A. Zaoui and F. E. H. Hassan, "Full potential linearized augmented plane wave calculations of structural and electronic properties of BN, BP, BAs and BSb," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, p. 253, 2001.
- [48] R. Riane, Z. Boussahla, S. F. Matar, and A. Zaoui, "Structural and electronic properties of zinc blende-type nitrides BxAl1-xN," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 63, pp. 1069-1076, 2008.
- [49] R. Riane, Z. Boussahl, A. Zaoui, L. Hammerelaine, and S. F. Matar, "Structural and electronic properties of zinc blende BxGa1-xN nitrides," *Solid State Sciences*, vol. 11, pp. 200-206, 2009.
- [50] A. Lachebi and H. Abid, "Electronic and Structural Properties of Zincblende B_xGa_{1-x}N," *Turkish Journal of Physics*, vol. 32, pp. 157-166, 2008.
- [51] L. DJOUD, A. Lachebi, B. Merabet, and H. Abid, "First-Principles Investigation of Structural and Electronic Properties of the B x Ga 1-x N, B x Al 1-x N, Al x Ga 1-x N and B x Al y Ga 1-xy N Compounds," *Acta Physica Polonica, A*, vol. 122, 2012.
- [52] A. F. da Silva, N. S. Dantas, J. de Almeida, R. Ahuja, and C. Persson, "Electronic and optical properties of wurtzite and zinc-blende TiN and AlN," *Journal of crystal growth*, vol. 281, pp. 151-160, 2005.
- [53] M. Farzan, S. Elahi, H. Salehi, and M. Abolhassani, "A Comparison of the Structural, Electronic, Optical and Elastic Properties of Wurtzite, Zinc-Blende and Rock Salt TiN: A DFT Study," *Acta Physica Polonica, A*, vol. 130, 2016.
- [54] K. Nakano and T. Sakai, "Assessing the performance of the Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential for optical constants of semiconductors in the ultraviolet-visible light region," *Journal of applied physics*, vol. 123, p. 015104, 2018.
- [55] H. Jiang, "Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: A systematic investigation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, p. 134115, 2013.
- [56] M. Ferhat and A. Zaoui, "Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds," *Physical Review B*, vol. 73, p. 115107, 2006.
- [57] J. Iveland, L. Martinelli, J. Peretti, J. S. Speck, and C. Weisbuch, "Direct measurement of Auger electrons emitted from a semiconductor light-emitting diode under electrical

- injection: identification of the dominant mechanism for efficiency droop," *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 177406, 2013.
- [58] M. Usman, C. A. Broderick, Z. Batool, K. Hild, T. J. Hosea, S. J. Sweeney, and E. P. O'Reilly, "Impact of alloy disorder on the band structure of compressively strained GaBi_xAs_{1-x}," *Physical Review B*, vol. 87, p. 115104, 2013.
- [59] S. Zhong, M. Wu, and X. Lei, "First-principle calculations of effective mass of silicon crystal with vacancy defects," *Materials Science-Poland*, vol. 34, pp. 916-923, 2016.
- [60] R. Ali, G.-J. Hou, Z.-G. Zhu, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, "Predicted lead-free perovskites for solar cells," *Chemistry of Materials*, vol. 30, pp. 718-728, 2018.
- [61] G. Geng, P. Chen, B. Guan, L. Jiang, Z. Xu, D. Di, Z. Tu, W. Hao, Y. Yi, and C. Chen, "Shape-controlled metal-free catalysts: facet-sensitive catalytic activity induced by the arrangement pattern of noncovalent supramolecular chains," *ACS nano*, vol. 11, pp. 4866-4876, 2017.
- [62] 尾中龍猛, "F. Wooten: Optical Properties of Solids, Academic Press, New York and London, 1972, 260 ページ, 23.5×16cm, 4,660 円," *日本物理學會誌*, vol. 28, pp. 803-804, 1973.
- [63] I. Khan, I. Ahmad, H. Rahnamaye Aliabad, and M. Maqbool, "Effect of phase transition on the optoelectronic properties of Zn_{1-x}Mg_xS," *Journal of applied physics*, vol. 112, p. 073104, 2012.
- [64] D. R. Penn, "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors," *Physical review*, vol. 128, p. 2093, 1962.
- [65] M. Xu, S. Wang, G. Yin, J. Li, Y. Zheng, L. Chen, and Y. Jia, "Optical properties of cubic Ti₃N₄, Zr₃N₄, and Hf₃N₄," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 151908, 2006.
- [66] J. Xing, W. Q. Fang, H. J. Zhao, and H. G. Yang, "Inorganic photocatalysts for overall water splitting," *Chemistry—An Asian Journal*, vol. 7, pp. 642-657, 2012.
- [67] M. Butler and D. Ginley, "Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, pp. 228-232, 1978.
- [68] Y. Xu and M. A. Schoonen, "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals," *American Mineralogist*, vol. 85, pp. 543-556, 2000.
- [69] H. L. Zhuang and R. G. Hennig, "Theoretical perspective of photocatalytic properties of single-layer SnS₂," *Physical Review B*, vol. 88, p. 115314, 2013.
- [70] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons Inc," *New York, NY*, 1996.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Une bonne connaissance des propriétés physiques des composés III-nitride est cruciale pour leurs applications potentielles. Cette étude peut-être un bon complément dans le corpus de connaissances sur les différentes propriétés des matériaux III-V à base de Nitride, et leur adéquation aux applications présentes et futures ainsi que leur bonne exécution dans le cadre de différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation. Dans cette recherche, les structures ZB des III-nitrides ont été simulées en utilisant les valeurs expérimentales des paramètres de réseau. Pour l'étude des propriétés physiques de ces matériaux, la méthode FP-L(APW+lo) basée sur le DFT est utilisée. Pour déterminer les propriétés structurales, on utilise l'énergie d'échange-corrélation des électrons telle que décrite dans PBEsol-GGA. Pour les calculs de structure de bande, en plus de la GGA, on utilise également le potentiel d'échange Becke-Johnson (mBJ) modifié qui permet la reproduction des valeurs de bande interdite avec une précision similaire aux données expérimentales. De plus, dans cette étude, pour les propriétés optiques, nous utilisons mBJ+GGA. L'effet de couplage orbital de spin SOC est inclus dans les propriétés électroniques et optiques. Dans le présent travail, la méthode FP-LAPW a été utilisée pour étudier les propriétés structurales et optoélectroniques des composés BN et TiN et de leurs alliages ternaires. Le paramètre de maille, le module de compressibilité, la première dérivée de pression des modules de compressibilité, le gap d'énergie, la masse effective des électrons et des trous et les coefficients optiques de l'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ à différentes compositions du thallium ont été calculés.

Les résultats de cette étude portaient sur les structures cristalline, les propriétés électronique et optiques des composés III-N utilisant différentes approches fonctionnelles d'échange-corrélation seront également utiles pour concevoir de nouveaux matériaux ainsi que pour étudier les propriétés de matériaux connus pour les académiciens et les chercheurs industriels. Nos constatations portaient également sur les paramètres de maille de III-N, la structure de la bande, les modules de

compressibilité et les paramètres optiques joueront un rôle important pour élargir le spectre des applications des III-nitrures et pour déterminer l'utilisation efficace de ces matériaux dans les dispositifs semi-conducteurs. En calculant ses propriétés, nous pouvons obtenir les informations de ces matériaux. De plus, ce calcul informatique permet d'étudier le système là où les expériences sont très coûteux, ce qui est difficile ou même impossible à réaliser.

Pour déduire la stabilité de phase relative de cet alliage, nous avons calculé l'énergie de formation en utilisant l'approximation PBEsol-GGA. De plus, la comparaison des enthalpies de formation calculées de BN vierge et dopé révèle que l'incorporation de Tl dopant dans le réseau BN est possible. Dans l'ensemble, nos résultats confirment fortement que le BN dopé Tl peut être réalisé expérimentalement et que la concentration de dopage peut être contrôlée en variant l'environnement de synthèse. L'énergie de cohésion est définie comme l'énergie de liaison des atomes pour former le solide, cette énergie est calculée pour l'alliage ternaire $B_{1-x}Tl_xN$, ce qui montre que l'alliage ternaire $Tl_xB_{1-x}N$ est stable dynamiquement dans ces phases cubiques. Ces résultats montrent que l'énergie de liaison dans le composé binaire BN est supérieure à celle des autres compositions.

Les composés III-V ont été considérés en phase de zinc-blende définie par leurs constantes de réseau d'équilibre obtenues à partir des calculs actuels de minimisation de l'énergie totale. Les constantes de réseau des composés BN et TlN ont été calculées avec un résultat similaire par rapport aux valeurs moyennes théoriques et expérimentales, comme indiqué au chapitre IV. Les calculs DFT actuels ont montré des structures de bande interdite directe en phase de zinc-blende pour TlN et $Tl_xB_{1-x}N$ et de bande interdite indirecte pour BN. Les écarts d'énergie pour les composés cités ci-dessus aux points de symétrie élevés sont un résultat largement accepté dans la littérature pour le TlN et similaire aux résultats expérimentaux pour le BN. Une partie importante de ce travail consiste en des calculs dans lesquels nous avons calculé les propriétés structurales et la structure de bande électronique de

l'alliage ternaire $B_{1-x}Tl_xN$. La variation de la constante de réseau, du module de compressibilité et de la bande interdite d'énergie minimale des alliages $B_{1-x}Tl_xN$ a été analysée en fonction des concentrations de thallium Tl. Le grand paramètre de courbure de la constante de réseau de l'alliage calculé dans ce travail est dû au grand décalage entre la constante de réseau des composés BN et TlN. De même, la grande inadéquation des modules de compressibilité de BN et de TlN entraîne un grand paramètre de courbure pour le module de compressibilité. Les valeurs calculées de la bande interdite fondamentale de l'alliage ternaire $B_{1-x}Tl_xN$ pour différentes concentrations de Tl, ont été étudiées comme indiqué au chapitre IV. Selon les connaissances des auteurs, c'est la première étude qui calcule les propriétés physiques de l'alliage $B_{1-x}Tl_xN$ pour une gamme complète de contenus.

L'application de la TB-mBJ-GGA pour déterminer la structure électronique du composé BN donne des résultats aussi précis et proche au résultat expérimental des matériaux BN à large bande interdite. L'incorporation de l'atome de Tl a entraîné une transition de la bande interdite indirecte à la bande interdite directe à une concentration proche de 19 %. En outre, la bande interdite de l'alliage $B_{1-x}Tl_xN$ diminue avec l'augmentation de la composition du Tl, ce qui étendit la gamme des ondes électromagnétiques de l'UV au lointain infrarouge. L'énergie de la bande interdite de $Tl_{0.75}B_{0.25}N$ ($E_g=0.053$ eV) est comparable au matériau infrarouge bien connu $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ ($E_g=0.083$ eV) à 77K de température et pour $Tl_{0.50}B_{0.50}N$ (0.346) est comparable au $Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te$ ($E_g=0.291$ eV), alors qu'il est faible par rapport au $Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te$ ($E_g=0.426$ eV) à température ambiante, qui en fait un matériau attractif pour les applications infrarouges. D'autre part, le Δ_{so} (split-off energy) a été calculé pour les composés TlN et BN et leur alliage ternaire. Par conséquent, on trouve une résonance $\Gamma-\Delta_{so}$ proche à 23% de la concentration de Tl, ce qui conduit à un effet Auger non désiré (transition CHSH non radiative), cet effet est supprimé lorsque E_g est supérieur à Δ_{so} , où le résultat montre que cet effet ne se produit pas pour $x \geq 0,25\%$.

L'étude de la structure de bande peut également fournir la masse effective d'un matériau à l'état solide. En général, le taux de transfert du pair électron-trou est inversement proportionnel à leur masse effective. Ainsi, une grande masse effective indique un faible taux de transfert des porteurs, alors qu'une petite masse effective indique que les porteurs de charges sont extrêmement stables. La stabilité de ces supports favorise également la migration des électrons et des trous, ainsi que leur recombinaison. Le rapport de masse effective pour l'électron, le trou lourd, le trou léger et le split-off est également calculé. L'alliage $B_{1-x}Tl_xN$ a des valeurs de masse effective inférieures à $1.5m_0$, ce qui implique une excellente mobilité des porteurs de charges. Nos valeurs calculées de masse effective d'électron et de trou montrent que les trous sont plus lourds que les électrons, ce qui indique que cet alliage ternaire est un matériau de type p. la masse effective des électrons est plus proche à celle obtenue pour le $Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te(m=0,0282)$ à 77k et le $Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te(m=0,0298)$ à température ambiante.

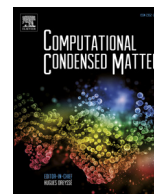
Les pics de la fonction diélectrique et d'autres paramètres optiques sont proéminents dans la région UV des ondes électromagnétiques, qui se déplacent progressivement vers la région de faible énergie tels visible et IR avec l'augmentation de la composition de Tl dans $B_{1-x}Tl_xN$ alliage. Ceux qui signifient que cet alliage ternaire est un matériau attractif pour l'application des dispositifs optoélectroniques et des cellules solaires dans la région IR et visible du spectre électromagnétique.

De plus, le potentiel CB du $B_{1-x}Tl_xN$ est plus négatif que le potentiel de réduction du CO_2 , et le potentiel VB est plus positif que le potentiel d'oxydation de l'eau. Tous ces résultats calculés suggèrent que l'alliage $B_{1-x}Tl_xN$ peut être utilisé pour photo-réduire le CO_2 en produits chimiques précieux, et en même temps oxyder l'eau sans qu'un effet de biais externe ne soit appliqué. Le résultat du dopage au Tl dans le BN réduit l'écart indirect de $\Gamma-X$ de 5.849 eV du composé BN à une bande interdite directe $\Gamma-\Gamma$ de 2.632 eV en introduisant des états à gap moyen. Ces résultats

montrent que le BN dopé au Tl convient à la fois pour élargir le spectre d'absorption et pour améliorer la capacité du $B_{1-x}Tl_xN$ à séparer l'eau en hydrogène et en oxygène.

Dans le cadre de travaux de futurs, nous aimerions améliorer le système de cellules solaires, le principal problème de l'énergie solaire qui a étouffé son utilisation est le fait que la production d'énergie n'a lieu que lorsque le soleil brille. De grands systèmes de stockage doivent être développés pour fournir une source d'électricité constante et fiable lorsque le soleil ne brille pas la nuit ou lorsqu'un nuage passe au-dessus de la tête. La surface de la terre émettait dans la nuit une température sous forme de rayonnement IR, les semi-conducteurs $Tl_xB_{1-x}N$ à bande interdite étroite capables d'absorber ce rayonnement pour produire une énergie inférieure à celle produite par le rayonnement visible et UV, ce rayonnement est plus grand pour des raisons liées au réchauffement planétaire. Nous pouvons donc d'utiliser comme une solution des cellules photovoltaïques à base de $Tl_xB_{1-x}N$ pour assurer la continuité de la production d'énergie pendant la nuit et réduire l'effet du réchauffement climatique, pas seulement d'absorber le rayonnement infrarouge, mais aussi éliminer le cause de cette phénomène. Elle est directement liée à l'augmentation des gaz à effet de serre dans notre atmosphère, ce qui aggrave l'effet de serre. De tous ces gaz, le dioxyde de carbone CO_2 est le plus important, tant pour son rôle dans l'effet de serre que pour son rôle dans l'économie humaine. L'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ a des propriétés photocatalytiques pour diviser le CO_2 en oxygène et en d'autres formes de carbone qui dépendent de l'énergie des électrons générés dans ce semi-conducteur. Le composé BN possède des bonnes propriétés pour décomposer le CO_2 , mais il est actif sous un rayonnement UV, l'incorporation de thallium conduire à élargir l'intervalle d'absorption au visible pour fractionner le CO_2 . L'alliage $Tl_xB_{1-x}N$ possède également une propriété de séparation de H_2O pour la production d'hydrogène. A l'avenir, l'hydrogène pourrait également se joindre à l'électricité en tant que vecteur énergétique important. Les sources d'énergie renouvelables, comme le soleil et le vent, ne peuvent pas produire de l'énergie tout le temps. Mais ils pourraient, par exemple, produire de l'énergie électrique et de l'hydrogène, qui pourraient être stockés jusqu'à ce qu'on en ait besoin.

PUBLICATIONS



Ab initio study of novel III–V nitride alloys $B_{1-x}Tl_xN$ for optoelectronic applications

M. Belabbas ^{a,*}, O. Arbouche ^b, M. Zemouli ^c, Y. Benallou ^a, M. Benchehima ^d, M. Ameri ^b

^a Laboratory of Technology of Communications, Faculty of Technology, University of Saïda Dr Tahar Moulay, P. O. Box 20000, Saïda, Algeria

^b Laboratory of Physico-chemistry of Advanced Materials, Faculty of Sciences, University of Djillali Liabes, P. O. Box 22000, Sidi Bel Abbes, Algeria

^c Laboratory of Physico-chemical Studies, Faculty of Sciences, University of Dr Tahar Moulay, Saïda P. O. Box 20000, Saïda, Algeria

^d Applied Material Laboratory University of Djillali Liabes, P. O. Box 22000, Sidi Bel Abbes, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 April 2018

Accepted 25 May 2018

Keywords:

III-Nitrides

III-V;FP-LAPW

GGA-PBEsol, TB-mBJ, Spin-orbit coupling

Electronic structure

Optical properties

ABSTRACT

In this study, we propose the cubic $B_{1-x}Tl_xN$ ternary alloy as a promising infrared material. We used the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the Density Functional Theory (DFT) to predict the structural, electronic and optical properties of the $B_{1-x}Tl_xN$ ternary alloys. The structural properties such as the equilibrium lattice parameter, bulk modulus and its pressure derivative are investigated with the effect of the concentration variation of Tl atom, x ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1). We note that, because of existence of heavy elements in our alloys, spin-orbit coupling (SOC) is incorporated for electronic and optical calculations in order test the effect of spin-orbit interaction on these properties. Our results show the direct nature of the energy band gap of the ternary $B_{1-x}Tl_xN$ alloy for all composition of Tl-substitution. Furthermore, investigation of the dielectric function and refractive index shows that our materials are active in infrared and visible energy regions. We found that the spin-orbit effects opens up a very small gap at concentrations $x = (0.75$ and $1)$, resulting in a nearly metallic behavior of its optical response (imaginary part of dielectric function).

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	00
2. Computational details	00
2.1. Structural properties	00
2.2. Electronic properties	00
3. Optical properties	00
3.1. Absorption coefficient	00
3.2. Conduction coefficient	00
3.3. Refractive index	00
3.4. Extinction coefficient	00
3.5. Reflectivity	00
3.6. Energy loss function	00
4. Conclusion	00
Supplementary data	00
References	00

1. Introduction

Group III-V semiconductors compounds family has been intensively studied because of their atypical physical properties. The III-

* Corresponding author.

E-mail address: arbouche_omar@yahoo.fr (M. Belabbas).

nitrides semiconductors are well-known materials explored for fabrication of optoelectronic devices [1]. Binary compounds based-N in zinc blend or wurtzite phases have direct band-gaps, through 0.65–0.69 eV for InN [2], from 3.50 to 3.51 eV for GaN [3] and around 6.1 eV for AlN [3b]. The III-V compounds based-Indium have a narrow band gap, thus it has been widely [4] which is important for optoelectronics. It is allow designing a ternary alloy within a wide range of wave lengths from the ultraviolet to the infrared by doping the binary compounds with higher atomic number elements. The ternary alloys III-V based-Thallium have already been studied theoretically by Mark van Schilfgaarde et al. [5] $\text{Ti}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ and $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ [6] which are proposed as potential candidates materials for infrared detectors. Later on, K. Yamamoto et al. study experimentally the ternary alloys $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ [7], as well as R. Beneyton et al. study also $\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ [8] and Y. Kajikawa et al. study $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ [9] too. Whereas the structural and electronic properties of some ternary alloys TI-III-N were predicted from first principles calculations, $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ [10], $\text{Ti}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [11] and $\text{Ti}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ [4c,12] in the both zinc-blend and wurtzite phases. Actually, the TIN compound has not been synthesized yet. Theoretically, using the generalized gradient GGA and the local density approximations LDA within the density functional theory DFT. A. Zaoui was predicted that the binary compound TIN has a semi-metallic character with a zero band-gap [13] as well as L. Shi et al. [14]. N. Saidi-Houat et al. also predict an inverted band-gap [11a]. L. Shi et al. calculate the elastic and structural properties of TIN compound under hydrostatic pressure [14,15]. Recently, M.J. Winiarski et al. observed that the mBJ-LDA + SOC approach opens up the band gap of TIN at the gamma point of the brillouin zone to 0.11 eV [4c,14], in a similar way of HgS compound [16]. The both LDA and GGA approximations cannot predict a realistic value of narrow band-gap semiconductor which leads to false conclusion about the real band structure. Thus, such important properties of narrow band gap semiconductor cannot be investigated using the LDA and GGA approximations. In the present study, electronic properties of $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ alloy, as well as optical properties have been investigated using the mBJ-LDA within spin-orbit-coupling (SOC). The modified Becke-Johnson potential (mBJ-LDA) proposed by Tran and Blaha [17] is widely well known for its performance to predict the narrow band-gaps semiconductor, such as InSb and InAs [18].

2. Computational details

In this study, the structural, electronic and optical properties of the cubic ternary alloy $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ were performed using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) [19] method based on density functional theory (DFT), as implemented in the WIEN2k code [20]. The electronic configurations of $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ is [Ti]: [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^1 6p^1$, [B]: [He] $2s^2 2p^1$ and [N]: [He] $2s^2 2p^3$. The calculation was performed using a supercell of 8 atoms ($1 \times 1 \times 1$ Multiplicity of FCC primitive cells). To get the total energy convergence, we have expanded the Kohn–Sham wave functions up to $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 7$ for the binary compounds TIN and BN and $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 8$ for the ternary alloys $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) (R_{mt} is the plane wave radii and K_{max} is the maximum modulus for the reciprocal lattice vectors). The Muffin tin radii (R_{mt}) are taken to be equal to 1.74, 2.48 and 1.86 a. u. for Ti, B and N, respectively. The wave functions within muffin-tin spheres were expanded in spherical-harmonics up to $l_{\text{max}} = 10$. In charge density Fourier expansion, magnitude of the largest vector G_{max} is equal to $12 \text{ Ry}^{1/2}$. The cut-off energy for separating core from valance states is set to -6 Ry . For the integrals over the Brillouin zone is sampled using the Monkhorst–Pack method [21] are performed up to 1000 special k -points for both binary compounds TIN and BN and 500 special k -points for the ternary compounds $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$

and 0.75). The exchange correlation potential is calculated within the generalized gradient approximation developed by Perdew–Burke–Ernzerhor for solids (GGA-PBEsol) [22] was used to compute lattice parameters, bulk modulus and its first derivatives in the cubic structure. The recent technique called the Tran and Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) potential [17] is also applied to calculate the electronic and optical properties of this alloy, within effects of the spin-orbit coupling (SOC). The self-consistent calculations [23] are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-5} Ry .

2.1. Structural properties

By fitting the total energy versus volume to the Murnaghan's equation of state [24] as shown in equation (1), we performed the equilibrium structural parameters of the binary compounds TIN and BN and their ternary alloys $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75), within GGA-PBEsol approximation. The obtained results of the equilibrium lattice parameters, bulk modulus and its first pressure derivative are listed in table 1. Our calculated results are in good agreement with the experimental and theoretical results.

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

We note that the equilibrium lattice parameter increase with increasing Ti-content. This result represents the effect induced by the modification of the concentration. It usually considered in alloys that the equilibrium lattice parameters value is estimated using the linear Vegard's law [25].

$$a_{\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}}(x) = xa_{\text{TIN}} + (1 - x)a_{\text{BN}} \quad (2)$$

Where a_{TIN} and a_{BN} are the equilibrium lattice parameter of the binary compounds TIN and BN, respectively, and $a_{\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}}(x)$ is the alloy lattice parameter. It has been found that deviation from Vegard's law can be seen in semiconductor alloys [26]. Thus, the Vegard's law takes the following form:

$$a_{\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}}(x) = xa_{\text{TIN}} + (1 - x)a_{\text{BN}} - bx(1 - x) \quad (3)$$

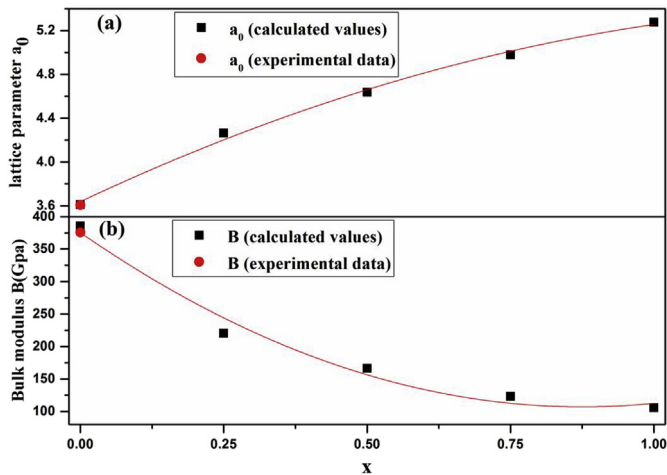
Where the deviation from a linear behavior is taken into account through the bowing parameter b , which is due to the large difference between the equilibrium lattice parameter of both compounds BN (3.61 Å) and TIN (5.19 Å). Using the lattice parameter values of the binary TIN and BN, Vegard's law is written as:

$$a_{\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}}(x) = 3.637 + 2.474x - 0.854x^2 \quad (4)$$

We can see a lattice mismatch around 4% between the $\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{N}$ and TIN, Which is possible to grow on the top of TIN-substrate the $\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{N}$ alloy. Fig. 2 shows that the equilibrium lattice parameter, as well as bulk modulus of $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ vary nonlinearly with the composition of Ti-doped atom, such as $\text{BxAl}_{1-x}\text{Sb}$ [26b], $\text{BSb}_{1-x}\text{Asx}$ [26a] and $\text{B}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ [27] alloys. Fig. 1a shows the variation of the equilibrium lattice parameter of $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ with the concentration. Fitting Vegard's law by polynomial functions, positive deviation of our calculated value for this lattice parameter from the Vegard's law is noticed and an upward bowing parameter equal to 0.85 Å is observed. As it is known the relevance between the volume of the unit cell and its bulk modulus, it has been found a diminution of the bulk modulus value with increasing the equilibrium lattice parameter (see Table 1). The bulk modulus of the $\text{Ti}_xB_{1-x}\text{N}$ alloy can be estimated by applying the Vegard's law.

Table 1Lattice parameter **a**, bulk modulus **B**, band-gap direct **Eg($\Gamma - \Gamma$)** and indirect **Eg($\Gamma - X$)** and split-off energy **Δ SO** of $\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ in the zinc-blend phase.

Alloy	Lattice constant a (Å)	Bulk Modulus B (GPa)	First Bulk derivative B'	Band-gap Eg($\Gamma - \Gamma$)	Band-gap Eg($\Gamma - X$)	Split-Off Energy ΔSO
BN	PBEsol	PBEsol	PBEsol	10.4013 mBJ	4.356 GGA	0,000 GGA
This work	3.6088	385.7189	3.6939	10.38 mBJ+SO	5.849 mBJ	0,000 mBJ
					5.822 mBJ+SO	0.019 mBJ+SO
Exp	3.615[28b]	369[28b]	4[28b]		6.00[36]	
	3.615[36]	369[36]				
	3.606 [31,32]	375.923[37]				
	3.627[37]					
Other works	3.609[38]	388,329[38]	3.94[44]	8.79[45]	5.859[28a]	
	3.63[39]	371.24[39]	3.64[41]	8.78[46]	4.35[45-47]	
	3.627[40]	375.923[40]	3.32[45]	7.78[47]	4.47[47]	
	3.61[41]	370.83[41]		8.89[27]	4.22[48]	
	3.61[42]	369.964[42]		8.59[48]	5.945[42]	
	3.57[43]	398.74[43]		14.5[47]	4.36[42]	
	3.623[44]				4.75[27]	
	3.623[45]				5.85[17]	
Ti0.25B0.75N	PBEsol	PBEsol	PBEsol	1.852 GGA	4.059 mBJ	3.6873 mBJ
This work	4.2651	220.4047	3.9969	2.672 mBJ	4.026 mBJ+SO	3.5891 mBJ+SO
				2.632 mBJ+SO		
Ti0.5B0.5N	PBEsol	PBEsol	PBEsol	0.0000 GGA		
This work	4.6378	166.2920	4.4697	0.346 mBJ		
				0.31 mBJ+SO		
Ti0.75B0.25N	PBEsol	PBEsol	PBEsol	0.0000 GGA	2.54 mBJ	2.3913 mBJ
This work	4.9775	123.3025	5.0219	0.0000 mBJ	2.57 mBJ+SO	2.3543 mBJ+SO
				0.053 mBJ+SO		
TiN	PBEsol	PBEsol	PBEsol	-0.091 GGA	($\Gamma - L$)	1.471 mBJ
This work	5.1968	105.6112	4.8825	0.000 mBJ	2.05 mBJ	1.422 mBJ+SO
				0.067 mBJ+SO	2.08 mBJ+SO	
Other works	5.139[49]			0.03[4c]		2.000[11a]
	5.136[4c]			0.11[4c]		1.830[14]
	5.139[49]			0.10[11b]		1.397[4c]
	5.133[10b]			0.05[10a]		2.083[4c]
	5.153[13]			0.09[50]		1.499[11b]
	5.1912[50]					

**Fig. 1.** (a) Lattice parameter (a_0) and (b) Bulk modulus B as a function of composition x for $\text{B}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ alloys with Vegard's prediction.

$$B_{\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}}(x) = xB_{\text{TiN}} + (1-x)B_{\text{BN}} - bx(1-x) \quad (5)$$

where B_{TiN} and B_{BN} are the equilibrium bulk modulus of the binary compounds TiN and BN, respectively, and $B(x)$ is the alloy equilibrium bulk modulus which can be written, by using bulk modulus of the binary compounds TiN and BN, as:

$$B_{\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}}(x) = 375.496 - 613.063x + 350.630x^2 \quad (6)$$

We can see in Fig. 1b the large negative deviation from the linear

Vegard's law of the predicted bulk modulus in different compositions, with a downward bowing parameter (b) equal to 350.63 GPa. This large deviation should be caused by the large difference between the bulk modulus of both BN and TiN compounds and the large size difference between the Ti and B atoms. Our results presented in Table. 01 are in good agreement with previously theoretical reported data for both compounds BN and TiN, and denounced experimental data in the case of BN compound.

2.2. Electronic properties

Using the TB-mBJ approach including the spin-orbit coupling SOC effect, the electronic properties of $\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ has been studied by the band structures and density of states DOS. As shown in Fig. 2, the calculated band structure of the ZB zinc-blend cubic $\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ternary alloys, with $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1 indicating the direct band-gap property of the alloys, Where the valence band maxima VBM and the CBM conduction band minima are situated at the gamma (Γ) point in Brillouin Zone (BZ). The integration of Ti atoms lead up to the transition from indirect band-gap to direct band-gap, an advantage for optoelectronic applications. It is clearly seen that our obtained results are in good agreement with the available experimental and theoretical data [4c,11b,28]. It is clearly seen that for $x \geq 25\%$, the corresponding alloys are narrow band gap semiconductors at Γ -point of the irreducible Brillouin zone. As predicted with the aid of the TB-mBJ approximation, within spin-orbit coupling SOC. The band-gap values of $\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ alloy for the five compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1 are gathered in Table 1, with other theoretical calculations and experimental data. Our calculated values with TB-mBJ + SOC are in good agreement with the other theoretical and experimental values. Thus, it seems that the TB-mBJ works well for the narrow band gap semiconductor,

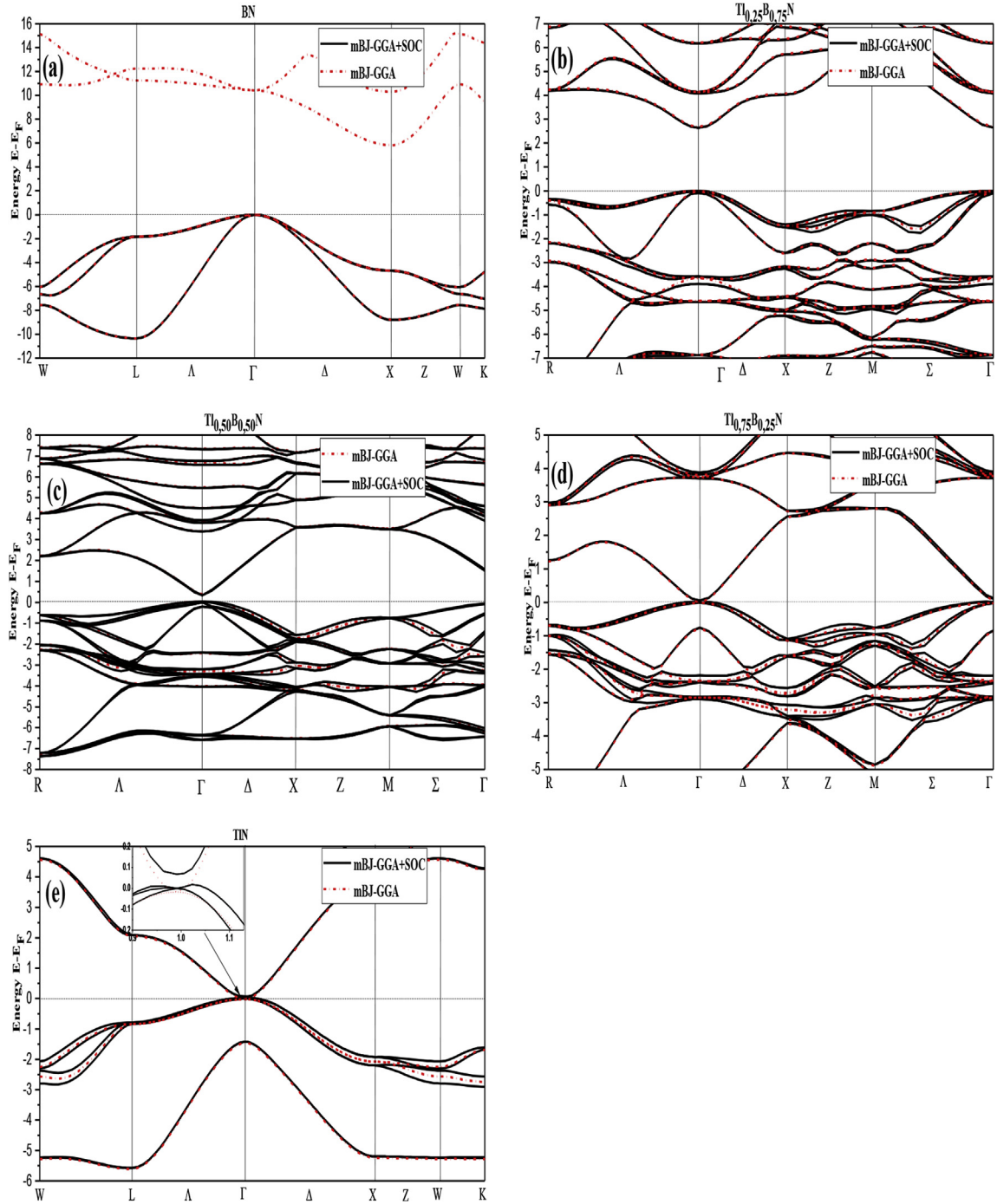


Fig. 2. The calculated band structures with mBJ-GGA (Red dot lines) and with spin orbital coupling SOC methods (Black lines) of $B_{1-x}Ti_xN$ alloys at different concentration x where (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.75$, and (e) $x = 1$. For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.

however, it may not be true in general. The reasons why TB-mBJ predicts energy band gaps better than LDA/GGA have been discussed in previous paper [29]. The calculated values of the band-gaps are depicted in Fig. 3. It is found that the values of E_g ($\Gamma - \Gamma$) deviate from linear behavior with a bowing parameter equal to 2.087 within the range of x investigated.

$$E_{g,Ti_xB_{1-x}N}(x) = 0.5374 - 2.2668x + 2.0879x^2 \quad (7)$$

In an interesting manner, the TiN compound having a very

small narrow band-gap in the Γ point when the calculations performed including the fully relativistic full-potential. However the band-gaps value are 0.067 and 0.053 for TiN and $Ti_{0.75}B_{0.25}N$, respectively. Antithesis the obtained value using GGA/LDA without SOC effect [11a,14], in the case of TiN compound. On the other hand, the Δ_{SO} (split-off energy) has been calculated for both TiN and BN compounds and their ternary alloy. The Δ_{SO} definite as the difference between the maximum energy of the conventional valence Γ_{v8} and the energy corresponding to spin-orbit Γ_{v7} ($\Delta_{SO} = \Gamma_{v8} - \Gamma_{v7}$) [30] which is an important factor to determinate the optical

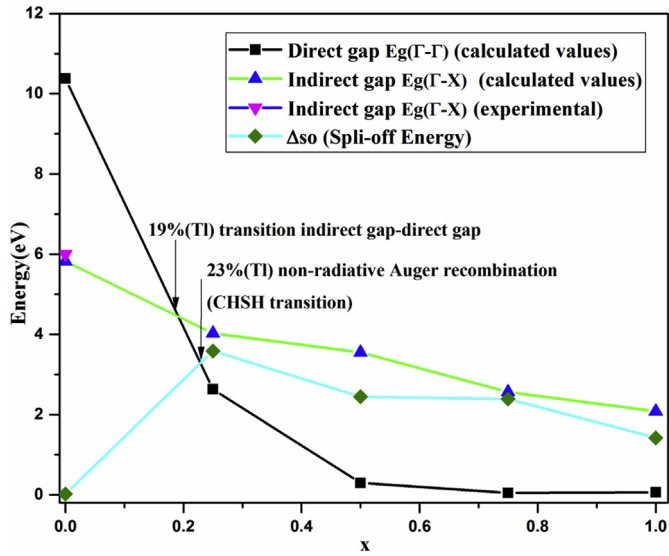


Fig. 3. Composition dependence of the calculated band gap energy of $\text{Bi}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys at different Tl concentration with Vegard's prediction.

transition. As we can see in Fig. 2 (a, e), the calculated split-off energy Δ_{SO} values are 0.019 eV for BN binary compound and up to 1.42 eV for TiN. It is fully determined that the spin-orbit coupling is important in compounds based-Thallium. Thus, it has been taken with consideration for the electronic and optical properties of this ternary alloy. The predicted Δ_{SO} values are in similar with the energy band-gap E_g of the ternary $\text{Ti}_x\text{Bi}_{1-x}\text{N}$ alloy, with Tl-amount nearly to 23% As depicted in Fig. 3 which is lead up to undesirable phenomena [31] (CHSH transition: non-radiative Auger recombination), this unwanted phenomena has been suppressed when the split-off energy Δ_{SO} is higher than the band-gap E_g ($\Delta_{SO} > E_g$). eg. M. Usman et al. predicted that this state positioning when the content of Bi greater than 9–10% in the ternary $\text{GaAs}_x\text{Bi}_{1-x}$ alloy [32]. As well as for the ternary alloy $\text{Ti}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ investigated by M.J. Winiarski et al. [4c], this situation takes place for Tl-content about 5%. It must be analyze the total (TDOS) and partial densities of states (PDOS) to explain more the band structure. We divide the total DOS into s, p, d and f orbital. As shown in Fig. 4, the total and the dominate orbital for each atoms Tl (tot, 6p), B (tot, 2p) and N (tot, 2p) for TiN and BN binary compounds, and their $\text{Ti}_x\text{Bi}_{1-x}\text{N}$ ternary alloy. For the both BN and TiN binary compounds. The TDOS of BN compound is divided into two fundamental regions, the valence band VB and conduction band CB. The valence band is situated between -10.2 eV and Fermi level, mainly dominated by the 2p-N state and a significant contribution of the 2p-B state. Where the conduction band (CB) ranging from Fermi level to 10.1 eV formed by hybridization between both B 2p and N 2p states. The TDOS of TiN compound is divided into two main regions located in the valence band VBI and VBII, VBI is situated in the range from -12 to -8.40 eV mainly dominated by the 6p-Tl state. The second, VBII is located between -5.50 eV and Fermi energy (E_F) mainly dominated by N 2p state and a low contribution of the state B 2p, while the conduction band (CB) ranging from Fermi level to 11 eV formed by hybridization between both Tl 6p and N 2p states. For $\text{Ti}_x\text{Bi}_{1-x}\text{N}$ ternary alloy at different x concentrations ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) have a quite similarity and unique behavior among the results obtained with several composition. We remark that for all Tl-composition, the TDOS is divided into two main regions located in the valence band VBI and VBII, VBI is situated in the range from -12 to -10 eV mainly dominated by the

6p-Tl state. The second VBII is located between -7.25 eV and Fermi energy (E_F) mainly dominated by N 2p state and a small contribution of the B 2p and Tl 6p states, while the conduction band (CB) ranging from Fermi level to 12 eV formed by hybridization between both B 2p-and N 2p states, and a small domination of the Tl 6p state. We will see that when we combine this composed born-nitrides BN with the thallium Tl, induced a very strong bowing of the gap which allows to expand this range of wavelengths in the visible and even to the Infrared, which makes this new family of materials a sector extremely interesting and that the object of our study.

3. Optical properties

When an electromagnetic wave comes to excite a material, it causes polarization effects as well as the movement of the electrons of conduction. These processes constitute the optical response of the material and can be characterized by its dielectric function which is determined by adopting the dipolar approximation. The dielectric function $\epsilon(\omega)$ is used to describe the linear response of the material to the electromagnetic radiation which is bound to the interaction of photons with electrons. The dielectric function is determined by the electronic transitions between the valence bands and the conduction bands. It is calculated by evaluating the matrix elements in representation of the impulse. Ehrenreich and Cohen [33] proposed a formalist to calculate this dielectric function. The former is thus written as:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (8)$$

Where $\epsilon_1(\omega)$ is the real part (dispersive part) and $\epsilon_2(\omega)$ is the imaginary part (left absorptive). The imaginary part of the frequency dependent dielectric function, is given by Ref. [34]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,c,v} \int |\psi_k^c \langle \hat{u}r \rangle \psi_k^v| 2\delta[E_k^c - E_k^v - E] \quad (9)$$

The real part $\epsilon_1(\omega)$ is then of the frequency dependant dielectric function can be derived from the imaginary part following Kramers–Kronig transformation [35]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (10)$$

The evolution of the imaginary part of the dielectric function as function of the energy at various Tl concentrations is represented in Fig. 5a. The main characteristic of the absorptive part is the wide peak. The maximal values of peaks of $\text{Ti}_x\text{Bi}_{1-x}\text{N}$ alloys for $\epsilon_2(\omega)$ corresponding to the optical transitions from the valence band to the conduction band are found around 11.44, 8.96, 7.42, 7.79 and 7.52 eV for Tl compositions of 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1 respectively. Note that a single peak does not necessarily correspond to a single inter-band transition because several direct or indirect transitions can be found with an energy corresponding to the same peak. The evolution of the real (dispersive) part of the dielectric function with respect to the energy for various Tl-composition is displayed in Fig. 5b. The static values of the real part dielectric are 1.59, 4.76, 7.46, 12.26 and 14.13 for the compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. It can be seen that $\epsilon_1(\omega)$ increases up to peaks at approximately 10.89, 7.30, 0.50, 0.23 and 0.17 eV for Tl-concentration of 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. Then it undergoes a sharp decrease until vanishing at approximately 12.85, 9.07, 8.80, 9.23 and 10.65 eV, respectively, where it becomes negative beyond these values.

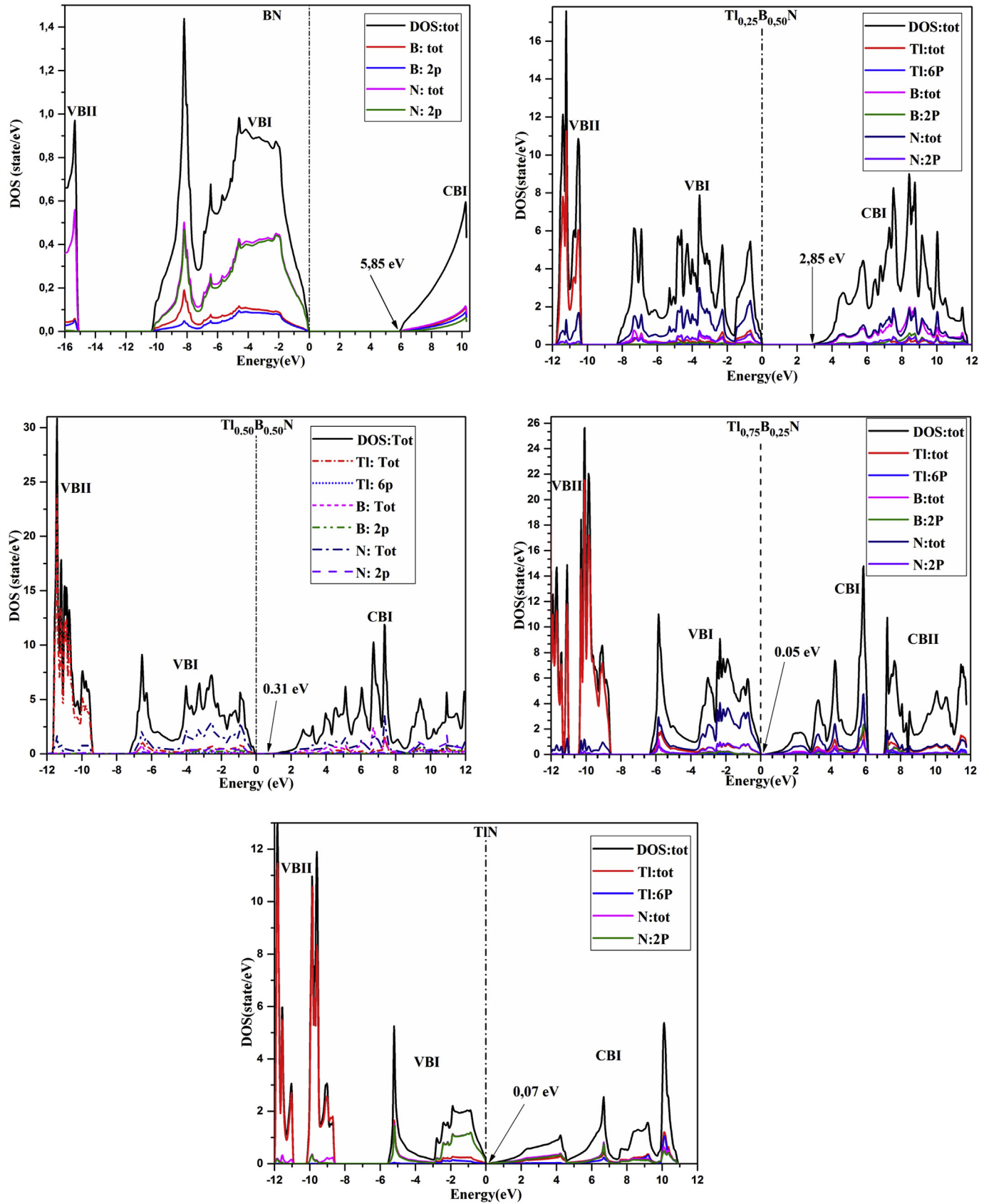


Fig.4. The total and partial density of states for the $B_{1-x}Ti_xN$ alloys at concentration x where $x = 0.00, x = 0.25, x = 0.50, x = 0.75$, and $x = 1$ using the TB-mBJ approach.

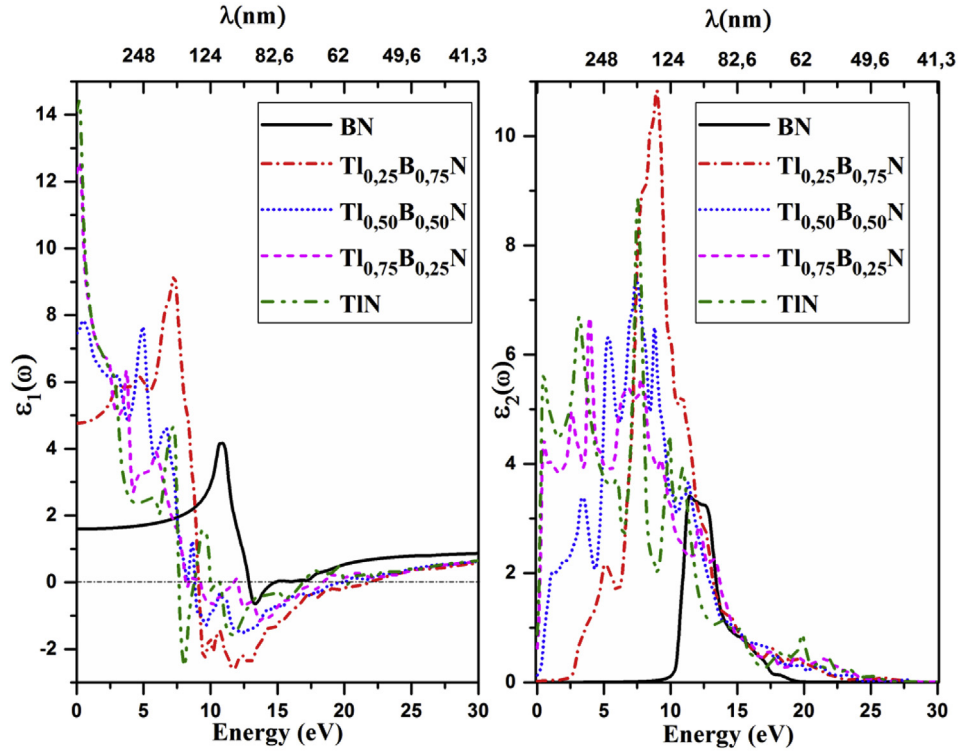


Fig. 5. Composition dependence of the Real and Imaginary part of the dielectric function for $B_{1-x}Ti_xN$ alloys at different TI concentration x .

3.1. Absorption coefficient

The energy dependence of the absorption index is represented in Fig. 6 using following equation:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

According to the figure, we notice that the absorption edge starts from about 4.45, 1.18, 0.26, 0.095 and 0.068 eV and increase

until reaching maximum at energies of 13.08, 9.37, 11.96, 13.61 and 12.64 eV, then it undergoes a decrease to arrive at minimum values for an energy of about 30 eV for the Ti-compositions of 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. We can easily check that a maximal absorption corresponds to a maximum conduction and to a minimum dispersal $\varepsilon_1(\omega)$.

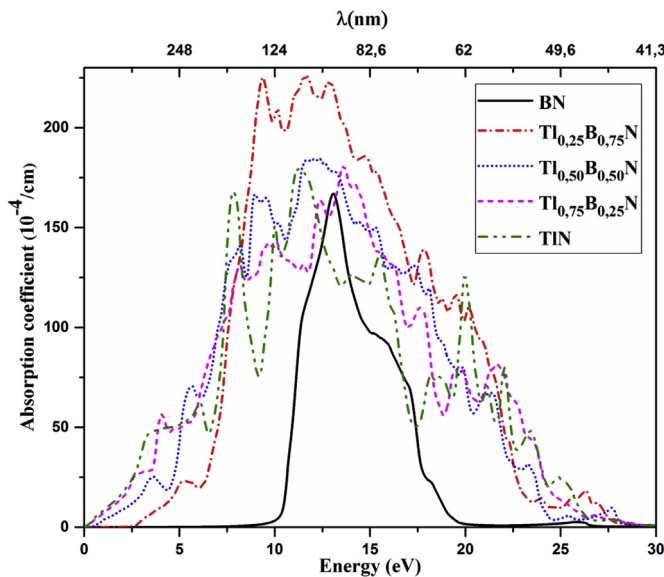


Fig. 6. Absorption function for $B_{1-x}Ti_xN$ alloys at different TI concentration.

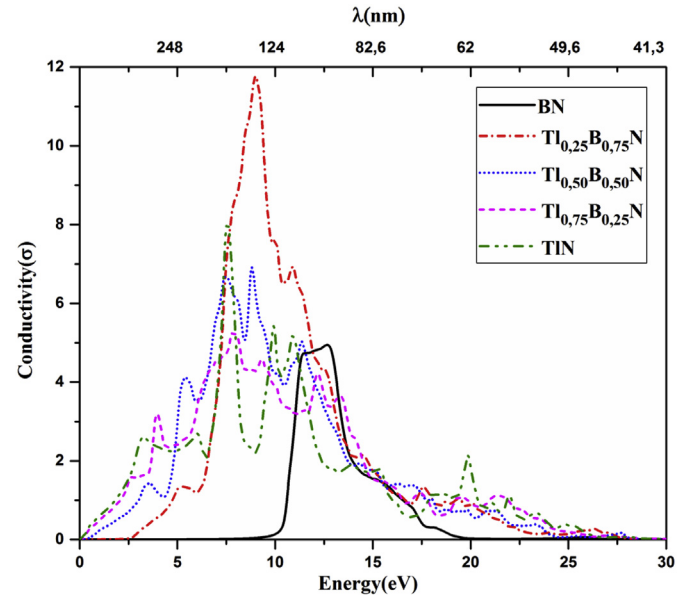


Fig.7. Conductivity $\sigma(??)$ of $B_{1-x}Ti_xN$ alloys at different TI concentration.

3.2. Conduction coefficient

As represented in Fig. 7, the optical conduction starts at energy of about 9.809, 2.84, 0.69, 0.31 and 0.26 eV for the compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. These values represent the gaps of optical energies to be overcome so that the transition takes place. By increasing the energy, the optical conduction rises and reaches an upper level at 12.63, 8.99, 7.46, 7.87 and 19.87 eV for the compositions of 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. Remark that the optical conduction has a maximal value in the region of the visible spectra allowing the materials to be used in photovoltaic applications.

3.3. Refractive index

The refractive index $n(\omega)$ of an optical medium is defined by the ratio between the light velocity c in the vacuum and the velocity v in the medium ($n = c/v$). The refractive index depends on the light frequency. The extinction coefficient represents the loss of energy due to the absorption and the distribution (diffusion) of the medium and it relates to the complex refractive index $\tilde{n}$ ($\tilde{n} = n + ik$) of the medium where k is called the extinction coefficient. It measures the transparency of semiconductor materials versus spectral radiations and has also an important role in the investigation of the optical properties. In Fig. 8, refractive index is shown for cubic $\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ternary alloy is calculated by the following equation:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

The static values of the refraction coefficient are 1.26, 2.18, 2.73, 3.5 and 3.76 for the compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. The representative curves of the refractive index as function of the energy increase towards to maximum values of 2.1, 3.19, 2.46, 3.55 and 3.81 and decrease until a minimum at energies around 17.4, 21.80, 18.16, 18.13 and 16.47 eV for the Ti-compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. At this minimum which corresponds to high frequency, the refraction disappears because the refractive index becomes almost equal to unity, and the material behaves as the vacuum. From this minimum, the variation of the

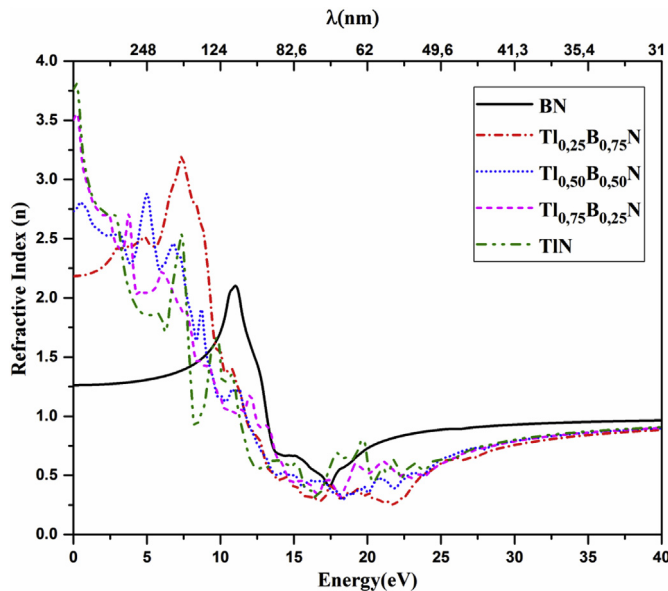


Fig. 8. Refractive index (??) of $\text{B}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ alloys at different Ti concentration.

refractive index is slow as well as the dispersal. Note that the dispersal has very important values in the region of the visible spectra which does not allow using the materials in the fabrication of optical fibers.

3.4. Extinction coefficient

The evolution of extinction coefficient $k(\omega)$ is represented on Fig. 9 are calculated in terms of the real and the imaginary parts of the complex dielectric function as:

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

The extinction coefficient or attenuation represents the phenomenon of absorption in the complex refractive index and it is directly related to the absorption coefficient. The extinction coefficient begins to increase only to leave a threshold which represents the optical band-gap. This threshold is equal to 10.46, 2.97, 0.44, 0.04 and 0.014 eV for the compositions 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1. The extinction coefficient presents peaks located at around 13.02, 9.31, 8.93, 9.4 and 7.76 eV corresponding to the Ti-compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively.

3.5. Reflectivity

The reflection which occurs at the level of surfaces before and defers is described by the coefficient of reflectivity which is defined as the ratio of the reflected energy and the incident energy on the material. The calculated spectra of the reflectivity coefficient are graphed in Fig. 10 By means of dielectric function, reflectivity can be calculated as follows:

$$R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right)^2 \quad (14)$$

The static values of the reflection coefficient are 0.013, 0.13, 0.21, 0.31 and 0.34 for the compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. As the concentration of Thallium in the ternary alloy increases, the reflection coefficient increase until arriving at

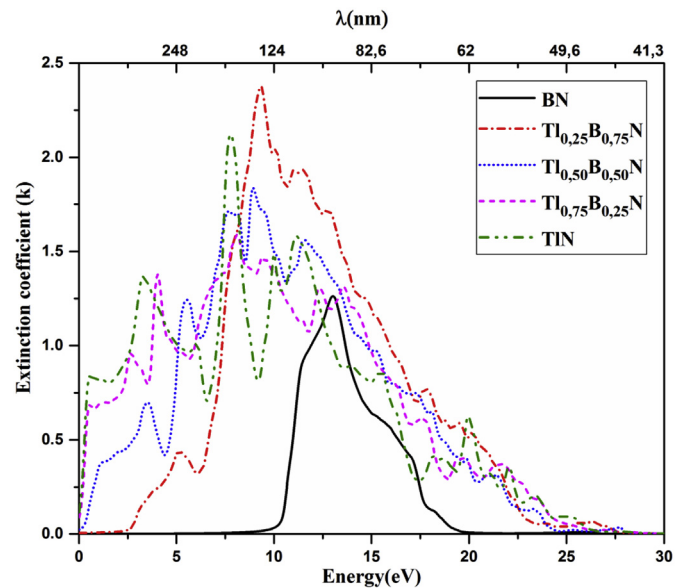


Fig. 9. Extinction coefficient (??) of $\text{B}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ alloys at different Ti concentration.

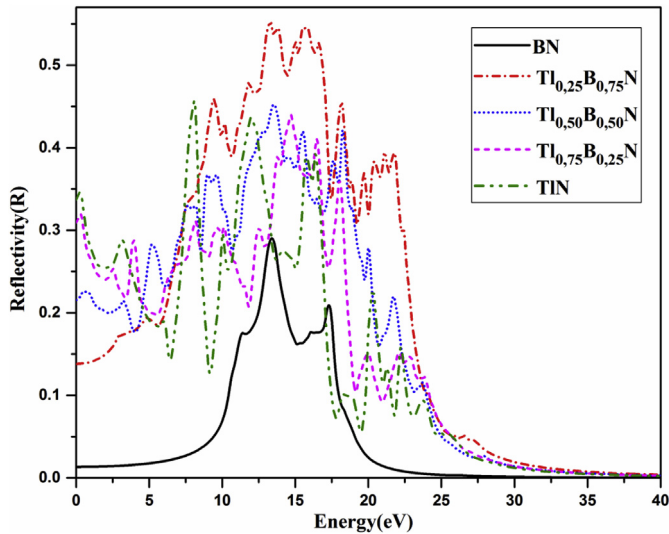


Fig. 10. Reflective index (R) of $B_{1-x}Tl_xN$ alloys at different Tl concentration.

maximal energies values of 13.40, 13.27, 13.53, 14.86 and 8.12 eV. The average values of the reflection coefficient in the region of the visible spectrum show that the material is semi-transparent in this region of energy. We note that the maximal reflection occurs when $\epsilon_1(\omega)$ go towards the negative values.

3.6. Energy loss function

Electron Energy Loss function spectra (EELS) is an important tool to describe the loss of energy of a fast electron crossing the material. The variation of the EELS as function of the energy in the energy interval of (0–30) eV is illustrated in Fig. 11. The peaks represent the maximum loss of energy $L(\omega)$ can be calculated by the following formula:

$$L(\omega) = -\Im(\epsilon^{-1}) = \left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \right) \quad (15)$$

Which correspond to frequencies called the plasma frequency

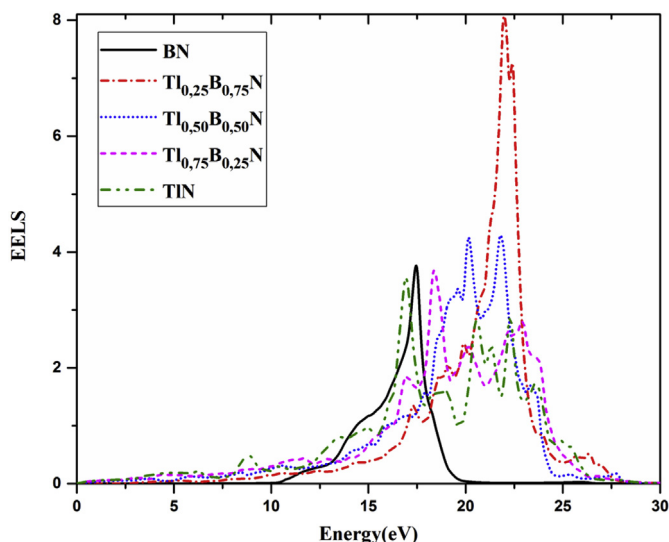


Fig. 11. Eloss function (L) of $B_{1-x}Tl_xN$ alloys at different Tl concentration.

ω_p . The maximum critical points are located at 17.45, 21.97, 21.78, 18.38 and 22.27 eV for the compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1, respectively. These points represent the lossless regions. According to Fig. 11, the loss of energy is low in BN and increases with the Tl's substitution.

4. Conclusion

In this study, we investigated the structural properties, electronic structure and optical properties of the novel ternary alloy $Tl_xB_{1-x}N$ material, in the zinc-blend ZB cubic phase. Using full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method based on density functional formalism DFT, with PBEsol-GGA for the structural properties and TB-mBJ approximation for electronic and optical properties, including spin-orbit coupling (SOC) effect. The predicted equilibrium lattice parameter increase non-linearly with increasing thallium concentration. The band structures show the topological semiconductor character with direct energy band gap for $x = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1. Therefore, it is found a resonance Γ - Δ so at 23% of Tl-concentration which is lead to unwanted Auger effect (CHSH transition). The results of optical properties signify that this ternary alloy is an attractive material for the optoelectronic devices and solar cell application in the IR and visible region of the electromagnetic spectrum.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00309>.

References

- [1] F.A. Ponce, D.P. Bour, *Nature* 386 (1997) 351.
- [2] (a) V. Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, *Physica Status Solidi (B)* 229 (2002);
(b) J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, S.X. Li, E.E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4457–4460.
- [3] (a) Y.C. Yeo, T.C. Chong, M.F. Li, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1429–1436;
(b) I. Vurgaftman, J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3675–3696.
- [4] (a) I. Gorczyca, S.P. Łepkowski, T. Suski, Niels Egede Christensen, Axel Svane, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 075202;
(b) E. Sakalauskas, Ö. Tuna, A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, C. Giesen, M. Heuken, A. Hangleiter, G. Gobsch, R. Goldhahn, *Physica Status Solidi (B)* 249 (2012) 485–488;
(c) M.J. Winarski, P. Scharoch, M.P. Polak, *J. Alloy. Comp.* 613 (2014) 33–36;
(d) Shuai Zhang, Jun-jie Shi, Shang-guo Zhu, Fei Wang, Mao Yang, Zhi-qiang Bao, *Phys. Lett.* 374 (2010) 4767–4773;
(e) I. Gorczyca, T. Suski, Niels Egede Christensen, Axel Svane, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 241905.
- [5] Mark van Schilfgaarde, Arden Sher, An-Ban Chen, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1857–1859.
- [6] M. Van Schilfgaarde, An-Ban Chen, S. Krishnamurthy, Arden Sher, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2714–2716.
- [7] K. Yamamoto, H. Asahi, M. Fushida, K. Iwata, S. Gonda, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 1704–1707.
- [8] R. Beneyton, G. Grenet, Ph. Regreny, M. Gendry, G. Hollinger, B. Canut, C. Priester, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 125209.
- [9] Y. Kajikawa, H. Kubota, S. Asahina, N. Kanayama, *J. Cryst. Growth* 237 (2002) 1495–1498.
- [10] (a) N. Souza Dantas, J.S. De Almeida, Rajeev Ahuja, Clas Persson, A. Ferreira da Silva, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 121914;
(b) Liwei Shi, Yifeng Duan, Xianqing Yang, Gang Tang, Lixia Qin, Liang Qiu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 15 (2012) 499–504.
- [11] (a) Nawal Saidi-Houat, Ali Zaoui, A. Belabbas, M. Ferhat, *Mater. Sci. Eng., B* 162 (2009) 26–31;
(b) M.J. Winarski, *Comput. Mater. Sci.* 108 (2015) 14–16.
- [12] M.J. Winarski, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 209–213.
- [13] A. Zaoui, *Mater. Sci. Eng., B* 103 (2003) 258–261.
- [14] Liwei Shi, Yifeng Duan, Lixia Qin, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2010) 203–210.
- [15] Shi Li-Wei, Duan Yi-Feng, Yang Xian-Qing, Tang Gang, *Chin. Phys. Lett.* 28 (2011) 100503.
- [16] François Viot, Roland Hayn, Manuel Richter, Jeroen van den Brink, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 236806.
- [17] Fabien Tran, Peter Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.

- [18] Yoon-Suk Kim, Martijn Marsman, Georg Kresse, Fabien Tran, Peter Blaha, Phys. Rev. B 82 (2010) 205212.
- [19] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem. 1 (1964) 35–58.
- [20] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, G.K.H. Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties, 2001.
- [21] (a) Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188; (b) James D. Pack, Hendrik J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16 (1977) 1748; [22] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, Kieron Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406; [23] Walter Kohn, Lu Jeu Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [24] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am. 30 (1944) 244–247.
- [25] Alan R. Denton, Neil W. Ashcroft, Phys. Rev. 43 (1991) 3161.
- [26] (a) Miloud Benchehima, Hamza Abid, Kada Benchikh, Mater. Chem. Phys. 198 (2017) 214–228; (b) Miloud Benchehima, Hamza Abid, Abdallah Chabane Chaouche, Abbes Resfa, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 77 (2017) 30101; (c) Mohamed Issam Ziane, Zouaoui Bensaad, Tarik Ouahrani, Boutaleb Labdelli, Hamza Ben Nacer, Hamza Abid, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1138–1147; (d) Moufidi Hadjab, Smail Berrah, Hamza Abid, Mohamed Issam Ziane, Hamza Bennacer, Battal Gazi Yalcin, Optik-Int. J. Light Elect. Opt. 127 (2016) 9280–9294.
- [27] Abdelhadi Lachebi, Hamza Abid, Turk. J. Phys. 32 (2008) 157–166.
- [28] (a) Kousuke Nakano and Tomohiro Sakai, J. Appl. Phys. 123 (2018) 015104; (b) Elise Knittle, Renata M. Wentzcovitch, Raymond Jeanloz, Marvin L. Cohen, Nature 337 (1989) 349–352.
- [29] Hong Jiang, J. Chem. Phys. 138 (2013) 134115.
- [30] M. Ferhat, Ali Zaoui, Phys. Rev. B 73 (2006) 115107.
- [31] Justin Iveland, Lucio Martinelli, Jacques Peretti, James S. Speck, Claude Weisbuch, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 177406.
- [32] Muhammad Usman, Christopher A. Broderick, Zahida Batool, Konstanze Hild, Thomas J.C. Hosea, Stephen J. Sweeney, Eoin P. O'Reilly, Phys. Rev. B 87 (2013) 115104.
- [33] Claudia Ambrosch-Draxl, Jorge O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1–14.
- [34] R. de L. Kronig, JOSA 12 (1926) 547–557.
- [35] (a) Hendrik Anthony, Kramers: La Diffusion De La Lumiere Par Les Atomes, 1927; (b) Khomdram Jolson Singh, N. Basanta Singh, Subir Kumar Sarkar, J. Comput. Electron. 14 (2015) 288–299.
- [36] V.A. Fomichev, M.A. Rumsh, J. Phys. Chem. Solid. 29 (1968) 1015–1024.
- [37] R.M. Chrenko, Solid State Commun. 14 (1974) 511–515.
- [38] L. Hamioud, A. Boumaza, S. Touam, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, R. Khenata, S. Bin Omran, Phil. Mag. 96 (2016) 1694–1711.
- [39] M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, R. Khenata, Phys. B Condens. Matter 436 (2014) 33–40.
- [40] M. Ustundag, M. Aslan, Battal G. Yalcin, Comput. Mater. Sci. 81 (2014) 471–477.
- [41] S. Saib, N. Bouarissa, J. Alloy. Comp. 448 (2008) 11–16.
- [42] Battal G. Yalcin, Phys. B Condens. Matter 462 (2015) 64–69.
- [43] Pierre Hohenberg, Walter Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [44] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aurag, M. Certier, J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 4975.
- [45] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) 253.
- [46] Rabah Riane, Zouaoui Boussahla, Samir F. Matar, Ali Zaoui, Z. Naturforsch. B Chem. Sci. 63 (2008) 1069–1076.
- [47] Rabah Riane, Zouaoui Boussahl, Ali Zaoui, Lahcene Hammerelaine, Samir F. Matar, Solid State Sci. 11 (2009) 200–206.
- [48] L. Djoudi, A. Lachebi, B. Merabet, H. Abid, Acta Physica Polonica-Series A General Physics 122 (2012) 748.
- [49] A. Ferreira da Silva, N. Souza Dantas, J.S. de Almeida, R. Ahuja, Clas Persson, J. Cryst. Growth 281 (2005) 151–160.
- [50] M. Farzan, S.M. Elahi, H. Salehi, M.R. Abolhassani, Acta Phys. Pol., A 130 (2016).

conférences

The new candidate materials for infrared optical devices

the cubic ternary $Al_xBi_{1-x}Bi$ alloys

M. Belabbas^{1}*

*1) Laboratory of Technology of Communications, Faculty of Technology, University of Saïda Dr Tahar Moulay
University of Saïda Dr Tahar Moulay
P. O. Box 20000, Saïda, Algeria
Belabbas.Mawloud@yahoo.com*

O. Arbouche²

*2) Laboratory of physico-chemistry of advanced materials, Faculty of Sciences, University of Djillali Liabes
University of Djillali Liabes
P. O. Box 22000, Sidi Bel Abbes, Algeria
Arbouche_omar@yahoo.fr*

M. Zemouli³

*3) Laboratory of physico-chemical studies, Faculty of Sciences, University of Saïda Dr Tahar Moulay
P. O. Box 20000, Saïda, Algeria
m_zemouli@yahoo.fr*

M. Benchehima⁴

*4) Applied Material laboratory University of Djillali Liabes,
P. O. Box 22000, Sidi Bel Abbes, Algeria
mbenchehima@yahoo.fr*

Abstract—In this study, We propose the cubic $Al_xBi_{1-x}Bi$ ternary alloy as a promising infrared material. We used the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the Density Functional Theory (DFT) to predict the structural and electronic properties of the $Al_xBi_{1-x}Bi$ ternary alloys. The structural properties such as the equilibrium lattice parameter, bulk modulus, and its pressure derivative are investigated with the effect of the concentration variation of Al atom, x ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1). We found that the equilibrium lattice parameter of $Al_xBi_{1-x}Bi$ ternary alloys increases when increasing the doping concentration of the Al atom, while its bulk modulus decreases. The energy band gap of the $Al_xBi_{1-x}Bi$ ternary alloys decreases with the increase in the Al doping concentration. The $Al_xBi_{1-x}Bi$ alloys present a semi-metallic character for 0.50 and 0.75 concentrations and are semiconductors at the other compositions. Our results show the direct nature of the energy band gap of the ternary $Al_xBi_{1-x}Bi$ alloy for all composition of Al substitution. To our knowledge, this is the first theoretical study of this ternary alloy that needs eventual experimental data for confirmations.

Keywords—III-III-V ternary Alloy; FP-LAPW; GGA; TB-MBJ; Optical properties; Electronic structure; DFT; Infrared Radiation.

I. INTRODUCTION

The III-Bi compounds are known to have a semi-metallic character [1]. The III-Bi based materials are widely explored for optoelectronic applications such as lasers, photodiode detectors,[2, 3] etc. The III-Bi compounds have a narrow gap [4, 5], on the other hand the low iconicity [6, 7], the lengths of the short links, high mechanical resistance/or modules of elasticity[8] and the high melting temperature [9], etc. In addition, they can be used as agents to reduce the shortage of energy. Other III-V wide band gap appropriate semi-

conductors for optoelectronics in substituting a suitable quantity of III-Bi alloy [1]. The unavailability of the experimental values of the parameters has hampered the modeling of these materials mainly through empirical methods [9, 10] and up to the present theoretical studies are still lacking. Therefore, at this day only a brief experimental study is available on InBi[11]. To our knowledge, the BBi and AlBi compounds have not been synthesized yet. Therefore crystalline settings, band energies and crystal structures of these compounds are experimentally still unknown. To understand the physical properties such as the structural and electronic properties of BBi and AlBi, various methods of first principles based on the density functional theory has been used. S.Q.Wang et al. [5] have studied the physical properties of AlBi zinc-blende structure using the plane wave based on the pseudo-potential method. The results reported piece as a direct band of AlBi gap composed of semi-conductors. The study conducted by Ferhat et al. [2] using the generalized gradient approximation has shown that the BBi, AlBi, and GaBi crystallize in the zinc blende phase with semi-metallic features. To understand the lattice parameter and the bulk modulus of the BBi, AlBi and GaBi compounds, Belabbes et al.[12] have presented first principles calculations of structural and dynamic properties of these compounds. Amrani et al. [9] have also used the FP-LAPW method to investigate structural and electronic properties of AlBi and reported a direct small gap of semiconductor in the Valley gamma. More recently the studies of the first principles of Chuang et al. and Battal et al. have put further highlighted the importance of III-Bi compounds for the new technological applications [13-15]. AlBi and BBi have a narrow band gap semiconductors are 0.62 eV and 0.44 eV for BBi and AlBi, energy of gap can, in principle, vary from the middle-infrared that could certainly lead to new properties with a large potential for infrared optical devices. For the remaining parts of this

work, the computational method used in calculations is described briefly in Section 2. In Section 3, the structural and electronic properties are detailed. In the final section, we present our conclusions.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

In this work, the structural and electronic properties of the cubic ternary alloy $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{Bi}$ were performed using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW)[16] method based on density functional theory (DFT), as implemented in the WIEN2k code [17]. The electronic configurations of $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{Bi}$ is [Al]: [Ne] 3s² 3p¹, [B]: [He] 2s² 2p¹ and [Bi]: [Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p³. To get the total energy convergence, we have expanded the Kohn-Sham wave functions up to $\text{Rmt} \times \text{Kmax} = 7$ for the binary compounds BBi and AlBi and $\text{Rmt} \times \text{Kmax} = 9$ for the ternary alloys $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{Bi}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) (Rmt is the plane wave radii and Kmax is the maximum modulus for the reciprocal lattice vectors). The Muffin tin radii (Rmt) are taken to be equal to 1.74, 2.48 and 1.86 a.u. for B, Bi and Al respectively. The wave functions within muffin-tin spheres were expanded in spherical-harmonics up to $l_{\text{max}} = 10$. In charge density Fourier expansion, magnitude of the largest vector Gmax is equal to 12 Ry^{1/2}. The cut-off energy for separating core from valance states is set to -6 Ry. For the integrals over the Brillouin zone is sampled using the Monkhorst-Pack method [18, 19] are performed up to 1000 special k-points for both binary compounds BBi and AlBi and 500 special k-points for the ternary compounds $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{Bi}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ and 1). The exchange correlation potential is calculated within the generalized gradient approximation developed by Perdew-Burke-Ernzerhor for solids (GGA-PBESol)[19] was used to compute lattice parameters, bulk modulus and its first derivatives in the cubic structure. The recent technique called the Tran and Blaha-modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential [20] is also applied to calculate the electronic properties of this alloy. The self-consistent calculations[21] are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10⁻⁵ Ry.

III. RESULTATS AND DISCUSSIONS

A. Structural properties

By fitting the total energy versus volume to the Murnaghan's equation of state [22] as shown in the equation (1), we performed the equilibrium structural parameters of the binary AlBi, BBi and their ternary alloys $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{Bi}$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75). By mean of the PBESol-GGA approximation, as shown in Fig. 1, the obtained results of the equilibrium lattice parameters, bulk modulus and its first pressure derivative are listed in table 1. Our calculated results are in good agreement with the theoretical results.

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

We note that the equilibrium lattice parameter increase with increasing Al content whereas the bulk modulus decrease with the Al substituting. This result represents the effect induced by the modification of the concentration. It

usually considered in alloys that the equilibrium lattice parameters value is estimated using the linear Vegard's law [23].

$$a_{\text{AlxB}_{1-x}\text{Bi}}(x) = x a_{\text{AlBi}} + (1-x) a_{\text{BBi}} \quad (2)$$

Where a_{AlBi} and a_{BBi} are the equilibrium lattice parameter of the binary compounds AlBi and BBi, respectively, and $a_{\text{AlxB}_{1-x}\text{Bi}}(x)$ is the alloy lattice parameter. It has been found that deviation from Vegard's law can be seen in semiconductor alloys several theoretically [2, 5, 10, 24], thus the Vegard's law takes the following form:

$$a_{\text{AlxB}_{1-x}\text{Bi}}(x) = x a_{\text{AlBi}} + (1-x) a_{\text{BBi}} - b x (1-x) \quad (3)$$

Where the deviation from a linear behavior is taken into account through the bowing parameter b . Using the lattice parameter values of the binary AlBi and BBi, Vegard's law is written as:

$$a_{\text{AlxB}_{1-x}\text{Bi}}(x) = 5.7428 + 1.2034x - 0.3216x^2 \quad (4)$$

Fig. 1a shows the variation of the equilibrium lattice parameter of $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{Bi}$ with the concentration. Fitting Vegard's law by polynomial functions, positive deviation of our calculated value for this lattice parameter from the Vegard's law is noticed and an upward bowing parameter equal to -0.3216 Å is observed. Similarly, the bulk modulus of the $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{Bi}$ alloy can be estimated by applying the Vegard's law.

$$B_{\text{AlxB}_{1-x}\text{Bi}}(x) = x B_{\text{AlBi}} + (1-x) B_{\text{BBi}} - b x (1-x) \quad (5)$$

Where B_{AlBi} and B_{BBi} are the equilibrium bulk modulus of the binary compounds AlBi and BBi, respectively, and $B_{\text{AlxB}_{1-x}\text{Bi}}(x)$ is the alloy equilibrium bulk modulus which can be written, by using bulk modulus of the binary compounds AlBi and BBi, as:

$$B_{\text{AlxB}_{1-x}\text{Bi}}(x) = 80.2524 - 74.1317x + 38.0704x^2 \quad (6)$$

We can see in the Fig. 1-(b) the large negative deviation from the linear Vegard's law of the predicted bulk modulus in different compositions, with a downward bowing parameter (b) equal to +38.0704 GPa.

This large deviation should be caused by the large difference between the bulk modulus of both BBi and AlBi compounds and the large size difference between the Al and B atoms.

Fig. 1. variation of the equilibrium lattice parameter and bulk modulus of $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{Bi}$ with the concentration.

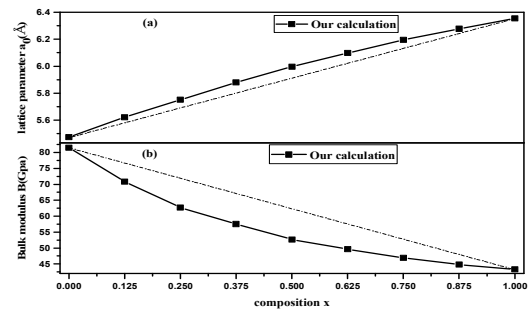


TABLE I. THE EQUILIBRIUM LATTICE PARAMETERS ($a(\text{\AA})$), BULK MODULUS (B (GPa)) PRESSURE DERIVATIVE OF THE BULK MODULUS (B') USING THE GGA- PBESOL.

Alloy	Parameters		
	$a(\text{\AA})$	B (GPa)	B'
BBi	5.4725	81.5102	4.7028
	5.4[25]	84.370[25]	5.7583[14]
	5.416[26]	86.27[26]	4.51[27]
	5.415[27]	66.483[14]	
$\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{Bi}$	5.7504	62.7267	4.6355
$\text{Al}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{Bi}$	5.9964	52.7011	4.5462
$\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{Bi}$	6.1962	46.9410	4.5433
AlBi	6.3553	43.2807	4.6287
	6.466[14]	38.806[14]	4.012[14]
	6.448[10]	38.750[10]	4.570[10]
	6.460[2]	39.130[2]	4.310[2]

B. Electronic properties

The band structures along the directions of high symmetry of the first Brillouin zone of the cubic $\text{Al}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Bi}$ ternary alloys, with $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 are shown in Fig. 2. It is clearly seen that for $x = 0, 0.25$ and 1, the corresponding alloys are narrow band gap semiconductors at Γ -point of the irreducible Brillouin zone, while we have a semimetallic character at Al composition of 0.50 and 0.75. As predicted with the aid of the TB-mBJ approximation, the value of the gap for the five compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1 are tabulated in table II with other calculations. Our calculated values with TB-mBJ are in reasonable agreement with the other theoretical values. Thus, it seems that the TB-mBJ works well for the narrow band gap semiconductor, however, it may not be true in general. The reasons why TB-mBJ predicts energy band gaps better than LDA/GGA have been discussed in previous paper [28].

The calculated values of the band gaps are fitted with a non-linear polynomial function equation (7). The best fit for $(\Gamma - \Gamma)$ is obtained from Vegard's law as follow:

$$E_{g\text{Al}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Bi}}(x) = xE_{g\text{AlBi}} + (1-x)E_{g\text{BBi}} - bx(1-x) \quad (7)$$

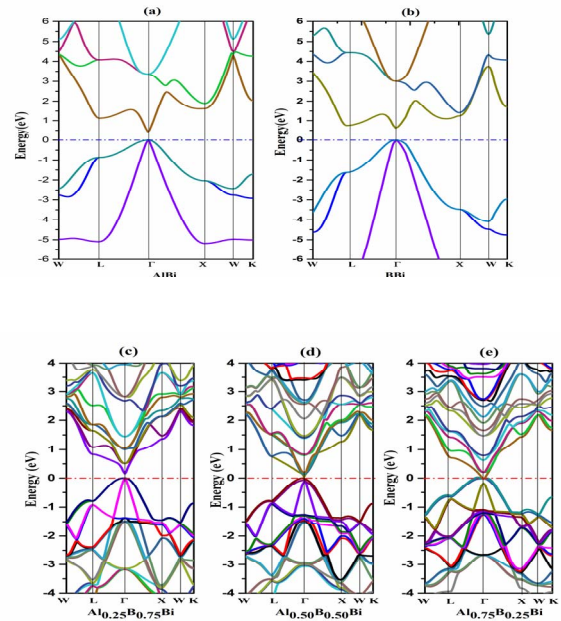
It is found that the values of $E_g(\Gamma - \Gamma)$ deviate from linear behavior with a bowing parameter equal to 2.0879.

$$E_{g\text{Al}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Bi}}(x) = 0.5374 - 2.2668x + 2.0879x^2 \quad (8)$$

TABLE II. THE BAND GAP ENERGY USING THE TB-MBJ-LDA

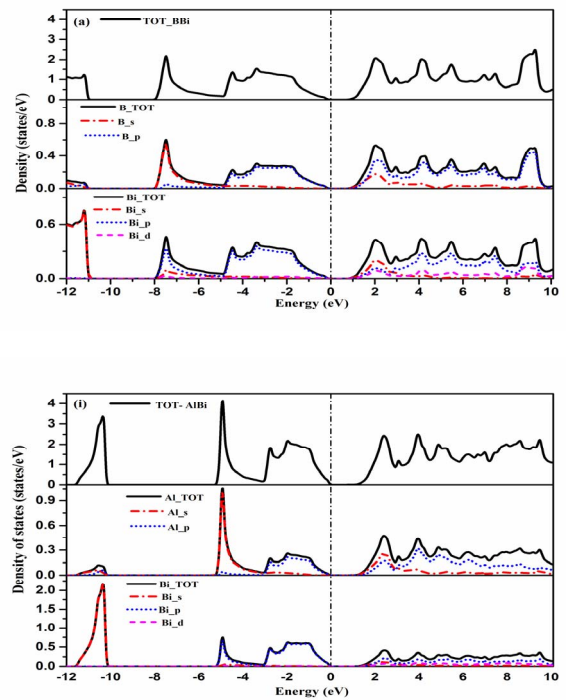
Alloy	Band Gap $E_g(\Gamma-\Gamma)$	
	This work	Other calculations
BBi	0.621	0.946[25]
		0.130[26]
		-0.085[14]
		0.817[10]
$\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{Bi}$	0.0750	0.35[10]
$\text{Al}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{Bi}$	0.0000	-
$\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{Bi}$	0.0000	-
AlBi	0.4414	6. (10 ⁻⁵) [14]
		-1.81[14]

Fig. 2. Band gap energy of both compounds AlBi(a), BBi(b) $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{Bi}$ (c), $\text{Al}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{Bi}$ (d) and $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{Bi}$ (e).



We analyze the total (TDOS) and partial densities of states (PDOS) to explain more the band structure (see Fig. 3(a,i)). We divide the total DOS into s, p and d orbitals. As shown in Fig. 3(a,i) the Al (s,p) B (s,p) and Bi (s,p,d) for $\text{Al}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Bi}$ ternary alloys at different x concentrations ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1)

Fig. 3. The total (TDOS) and partial densities of states (PDOS) of the cubic $\text{Al}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Bi}$ ternary alloys.



has a quite similarity and unique behavior between results obtained with several composition used in this work. We remark that for all our materials, the TDOS is divided into two main regions located in the valence band VBI and VBII, VBI is situated in the range from -13.9 to -7.40 eV mainly dominated by the Bi-s orbital. The second VBII is located between -7.40 eV and Fermi energy (E_F) formed by hybridization between B-p and Bi-p and a little dominate of the Al-p orbital, while the conduction band (CB) ranging from Fermi level to 10.1 eV is mainly dominated by B-p states.

IV. CONCLUSION

In this study, we investigated the structural properties and electronic structure of the cubic ternary $Al_{1-x}B_xBi$ alloys, using full potential linear augmented plane wave FP-LAPW method based on density functional formalism DFT, with PBEsol-GGA and TB-mBJ approximation. The predicted equilibrium lattice parameter increase non lineary with increasing Aluminium concentration. The band structures show the topological semiconductor character with direct energy band gap for $x=0, 0.25$ and 1 , as well as the semi-metallic character at $x \approx 0.50$ and 0.75 . Our results signify that this ternary alloy is an attractive material for the optoelectronic devices and solar cell application in the IR and visible region of the electromagnetic spectrum. We consider that our work is a predictive study that serves as a basis for further experimental and theoretical studies for these materials.

REFERENCES

- [1] N. A. A. Rahim, R. Ahmed, B. U. Haq, M. Mohamad, A. Shaari, N. Ali, and S. Goumri-Said, "Computational modeling and characterization of X-Bi (X= B, Al, Ga, In) compounds: Prospective optoelectronic materials for infrared/near infra applications," *Computational Materials Science*, vol. 114, pp. 40-46, 2016.
- [2] M. Ferhat and A. Zaoui, "Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds," *Physical Review B*, vol. 73, p. 115107, 2006.
- [3] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamczyk, and T. Tiedje, "Band gap of GaAs $1-x$ Bi x , $0 < x < 3.6\%$," *Applied physics letters*, vol. 82, pp. 3874-3876, 2003.
- [4] S. Tixier, M. Adamczyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, and F. Schiettekatte, "Molecular beam epitaxy growth of GaAs $1-x$ Bi x ," *Applied physics letters*, vol. 82, pp. 2245-2247, 2003.
- [5] S. Wang and H. Ye, "Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure," *Physical Review B*, vol. 66, p. 235111, 2002.
- [6] A. Janotti, S.-H. Wei, and S. Zhang, "Theoretical study of the effects of isovalent coalloying of Bi and N in GaAs," *Physical Review B*, vol. 65, p. 115203, 2002.
- [7] A. García and M. L. Cohen, "First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state," *Physical Review B*, vol. 47, p. 4215, 1993.
- [8] R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and P. K. Lam, "Theoretical study of BN, BP, and BAs at high pressures," *Physical Review B*, vol. 36, p. 6058, 1987.
- [9] W. Wuttling and J. Windscheif, "Elastic constants and refractive index of boron phosphide," *Solid State Communications*, vol. 50, pp. 33-34, 1984.
- [10] B. Amrani, H. Achour, S. Louhibi, A. Tebboune, and N. Sekkal, "First principles study of AlBi," *Solid State Communications*, vol. 148, pp. 59-62, 2008.
- [11] R. Kubiak and J. Janczak, "Rietveld X-ray powder analysis of InBi crystalline structure at low temperatures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 196, pp. 117-119, 1993.
- [12] A. Belabbes, A. Zaoui, and M. Ferhat, "Lattice dynamics study of bismuth III-V compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 415221, 2008.
- [13] F.-C. Chuang, L.-Z. Yao, Z.-Q. Huang, Y.-T. Liu, C.-H. Hsu, T. Das, H. Lin, and A. Bansil, "Prediction of large-gap two-dimensional topological insulators consisting of bilayers of group III elements with Bi," *Nano letters*, vol. 14, pp. 2505-2508, 2014.
- [14] B. G. Yalcin, S. Bagci, M. Ustundag, and M. Aslan, "Electronic and optical properties of BBi and AlBi: Hybrid (YS-PBE0) function," *Computational Materials Science*, vol. 98, pp. 136-141, 2015.
- [15] C.-H. Hsu, Z.-Q. Huang, C. P. Crisostomo, L.-Z. Yao, F.-C. Chuang, Y.-T. Liu, B. Wang, C.-H. Hsu, C.-C. Lee, and H. Lin, "Two-dimensional topological crystalline insulator phase in Sb/Bi planar honeycomb with tunable Dirac gap," *Scientific reports*, vol. 6, p. 18993, 2016.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [18] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "" Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply," *Physical Review B*, vol. 16, p. 1748, 1977.
- [19] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical review letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [20] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal

- exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [22] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [23] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, "Vegard's law," *Physical review A*, vol. 43, p. 3161, 1991.
- [24] P. Kent and A. Zunger, "Evolution of III-V nitride alloy electronic structure: the localized to delocalized transition," *Physical review letters*, vol. 86, p. 2613, 2001.
- [25] B. G. Yalcin, "Band gap characterization of ternary BBi1-xNx ($0 \leq x \leq 1$) alloys using modified Becke-Johnson (mBJ) potential," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 462, pp. 64-69, 2015.
- [26] D. Madouri and M. Ferhat, "How do electronic properties of conventional III-V semiconductors hold for the III-V boron bismuth BBi compound?," *physica status solidi (b)*, vol. 242, pp. 2856-2863, 2005.
- [27] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. O. Ciftci, and H. Ozisik, "The first principles study on boron bismuth compound," *Computational Materials Science*, vol. 39, pp. 533-540, 2007.
- [28] H. Jiang, "Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: A systematic investigation," *The Journal of chemical physics*, vol. 138, p. 134115, 2013.

"دراسة المبادئ الأولية للمركبات والمخاليط III-N للكهروضوئية تحت الحمراء"

الملخص:

المواد أشباه الموصلات ذات الفجوة الواسعة وبشكل أكثر تحديدا المركبات المشكلة من النيتريد وعناصر العمود الثالث. الجذب لهذه المركبات الثنائية والثلاثية يأتي من إمكانية تطبيقها في الاتصالات السلكية واللاسلكية والأجهزة الضوئية. أولا، أجرينا دراسة نظرية من البداية على عائلة المركبات المشكلة من النيتريد وعناصر العمود الثالث للأشعة تحت الحمراء للالكترونيات البصرية. المحاكاة العددية (FP-LAPW) وبالاعتماد على التطبيق Wien2k قادرة على التنبؤ بتأثير الضغط على هذه المركبات، الاستقرار الهيكلي، وطبيعة الفجوة وطبيعة الروابط الأيونية بين المركبات. الهدف في الجزء الثاني من عملنا هو تحديد الخصائص الهيكلية والبصرية الالكترونية للمركب الثلاثي وبيان تحليل هذه العوامل أن المساهمة الأساسية تأتي من المصطلح المرتبط باسترخاء الذرات في مواقعها.

كلمات مفتاحية: III-Nitrides, III-V, FP-LAPW, GGA-PBEsol, TB-mBJ, Spin-orbit coupling, Electronic structure, Optical properties.

« Etude ab-initio des composés et d'alliage III-N pour l'optoélectronique infrarouge »

Résumé :

Les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite et plus spécialement pour les composés III-nitride. L'attrait pour ces composés binaires et ternaires provient de leur application potentielle dans les télécommunications et les dispositifs optoélectroniques. En premier lieu nous avons entrepris une étude théorique ab-initio sur la famille des III-Nitrides pour l'optoélectronique infrarouge. La simulation numérique (FP-LAPW) basé sur le code Wien2k est capable de prédire l'effet de la pression sur ces composés, leur stabilité structurale, la nature de la bande interdite ainsi que le caractère ionique des liaisons entre constituants. La seconde partie de notre travail est consacrée à la détermination des propriétés structurales, électroniques et optoélectroniques de l'alliage ternaire. L'analyse de ce paramètre montre que la contribution essentielle provient du terme associé à la relaxation des positions atomiques.

Mots clés III-Nitrides, III-V, FP-LAPW, GGA-PBEsol, TB-mBJ, Spin-orbit coupling, Electronic structure, Optical properties.

« Ab initio study of III-N compounds and alloys for Infrared optoelectronic »

Abstract :

Wide band gap semiconductor materials and more specifically for III-nitride compounds. The attraction for these binary and ternary compounds comes from their potential application in telecommunications and optoelectronic devices. First, we performed an ab initio theoretical study on the family of III-Nitrides for infrared optoelectronics. Numerical simulation (FP-LAPW) based on the Wien2k code is able to predict the effect of pressure on these compounds, their structural stability, the nature of the band gap and the ionic nature of the bonds between components. The second part of our work is devoted to the determination of the structural and optoelectronic properties of the ternary alloy. Analysis of this parameter shows that the essential contribution comes from the term associated with the relaxation of atomic positions.

Key words : III-Nitrides, III-V, FP-LAPW, GGA-PBEsol, TB-mBJ, Spin-orbit coupling, Electronic structure, Optical properties.