



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de physique
Laboratoire Synthèse & Catalyse de Tiaret (L.S.C.T)

Mémoire

Présenté par

HATTABI Ismail

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Spécialité : Génie des Matériaux

Sujet :

***Etude des propriétés physiques des alliages
quaternaires InAsNP et BNAsP***

membres du jury:

Belarbi El Habib	Université de Tiaret	Professeur	Président de jury
Abbar Boucif	Université de Sidi Bel Abbès	Professeur	Examineur
Baltache Hadj	Université de Mascara	Professeur	Examineur
Guemmou Mhamed	Université de Tiaret	M.C.A	Examineur
Khenata Rabah	Université de Mascara	Professeur	Invité
Abdiche Ahmed	Université de Tiaret	Professeur	Encadreur

2016/2017

Remerciements

Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **Ahmed Abdiche**, Professeur à l'université de Tiaret d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui m'a permis de mener à bien ce travail*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse: Monsieur **Belarbi Hbib** qui a accepté de présider le jury de cette thèse, je le remercie vivement; Monsieur **Abbar Boucif**, **Baltache Hadj**, **Guemmou Mhamed** et monsieur **Khenata Rabah** qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail*

*Je tiens à exprimer profonde reconnaissance pour mon oncle Monsieur **MIHOUB Youcef**, pour ses qualités humaines et ses compétences professionnelles et son soutien moral, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.*

*Merci à **mes chers parents**, à qui je dois tout et sans qui je ne serais rien, qui m'ont permis de faire ces études et laissé le choix dans mes décisions. Merci à **toute ma famille** pour l'amour qu'ils me portent et pour leur affection que Dieu les garde et les protège.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **mes proches** pour leurs encouragements et pour leurs soutiens et leur présence à mes côtés.*

*Sans oublier **mes collègues** dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.*

*Enfin, Je voudrais associer à mes remerciements **toutes les personnes** qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

A tous un grand merci.

Sommaire

Nomenclature	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	v
Introduction générale	1

Chapitre I : Alliages semi-conducteurs et propriétés physiques

1. Introduction	6
2. Définition.....	6
3. Les alliages de substitutions:	7
4. Solution solide homogène	8
5. Les alliages III-V et leurs propriétés	8
5.1. Propriétés structurales.....	9
5.2. Propriétés électroniques	12
5.2.1. Théorie des bandes d'énergies.....	12
5.2.2. Gap direct et gap indirect	14
5.2.3. Densité d'états	16
5.3. Propriétés optiques	16
5.3.1. Interaction rayonnement matière :	17
5.3.2. Constante diélectrique.....	17
5.3.3. Calcul de l'indice de réfraction :	18
5.4. Propriétés élastiques	19
Références	22

Chapitre II : Méthodes théoriques

II.1 Introduction.....	26
II.2 Mécanique quantique élémentaire.....	27
II.2.1 L'équation de Schrödinger.....	27
II.2.2 Born-Oppenheimer	29
II.2.3 L'approche de Hartree-Fock.....	29
II.3 Théorie de la densité fonctionnelle :	30
II.3.1 La densité électronique	30
II.3.2 Le modèle de Thomas-Fermi	31

II.4	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	31
II.5	L'approche Kohn-Sham.....	32
II.6	La fonction d'échange-corrélation.....	33
II.6.1	Approximation LDA.....	34
II.6.2	Le gradient généralisé(GGA).....	34
II.7	Le mécanisme de base de DFT.....	35
II.7.1	La méthode des ondes planes augmentées APW.....	35
II.7.2	La méthode des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW).....	37
II.8	Le code de calcul Wien2k.....	38
	Références.....	40

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Introduction.....	41
III.2	Détails de calcul.....	43
III.3	Propriétés structurales.....	44
III.4	Variation des propriétés structurales en fonction de la composition.....	48
III.4.1	Les alliages ternaires $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ et $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$	48
III.4.2	Les alliages ternaires $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ et $\text{BAs}_x\text{P}_{1-x}$	52
III.4.3	Les alliages quaternaires $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ et $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$	56
III.5	L'énergie de formation des alliages quaternaires.....	57
III.6	Propriétés électroniques.....	59
III.6.1	Structure de bande.....	60
III.6.1.1	Les alliages binaires.....	60
III.6.1.2	Les alliages ternaires.....	62
III.6.1.3	Les alliages quaternaires.....	66
III.6.2	Densité d'états.....	69
III.7	Propriétés optiques.....	73
III.7.1	Constante diélectrique.....	73
III.7.2	Indice de réfraction.....	74
III.7.3	Energie Loss.....	75
III.8	Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques.....	76
III.9	Conclusion.....	83
	Références.....	84
	Conclusion générale.....	88
	Annexes.....	90

Nomenclature

A	Atomes
AB, AC	Alliages de deux éléments binaires
A^Z	Facteur d'anisotropie Zener
a_{ABC}	Alliages ternaires
a_{ABCD}	Alliages quaternaires triangulaires
a_{AC}	La constant de maille du compose AC
a_{BC}	La constant de maille du compose BC
B	Module de compressibilité
B'	Le premier dérivé du module de compressibilité par rapport à la pression
C_G, A_{lm}	Les coefficients du développement en harmonique sphérique Y_{lm}
C_{ijkl}	Le tenseur de rigidité élastique
$D(E)$	La densité d'états
\vec{E}	Un champ électrique
E_{tot}	L'énergie totale
E	Module de Young
E_c	Le bas de la bande de conduction
E_g	Le gap énergétique
$E_H(\rho)$	L'énergie d'Hartree
$E_{KS}(\rho)$	La fonctionnelle de Kohn-Sham
$E_{tot}(V)$	L'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre
E_v	Le haut de la bande de valence
$E_{xc}^{GGA}(\rho)$	La fonctionnelle du gradient généralisé (GGA)
$E_{xc}^{LDA}(\rho)$	La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA
$E_{xc}(\rho)$	L'énergie d'échange-corrélation
G	Module de cisaillement
\vec{H}	Un champ magnétique
\hat{H}	L'opérateur hamiltonien
h	La constante de Planck
k	Le vecteur d'onde associé à un électron
K	Le coefficient d'extinction (eq I.13)
K	Une constant égale à 108 eV (eq I.16)
$N(E) dE$	Le nombre d'états électroniques d'énergie
N	L'indice de réfraction
r_i, R_α	Désignant respectivement les vectrices positions électroniques et nucléaires
T_e	L'opérateur d'énergie cinétique des électrons
T_n	L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux
T_{KS}	L'énergie cinétique
u_l	La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale
ν	Fréquence d'un photon
V_0	Le volume d'équilibre statique de la maille primitive
V_{ee}	L'opérateur d'énergie de répulsion électron/électron

$V_{ext}(r)$	La densité correspondant au potentiel extérieur
$V_H(r)$	Le terme de répulsion coulombienne électron-électron
V_{ne}	L'opérateur d'énergie d'attraction noyaux /électron
V_{nn}	L'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau.
$V_x(r, r')$	Le terme (opérateur) d'échange
$V_{xc}^{LDA}(r)$	Le potentiel d'échange-corrélation
α	Le coefficient d'absorption
ϵ	Le constant diélectrique du milieu
ϵ_{xc}^{LDA}	L'énergie d'échange-corrélation
ϵ_{ij}	Le tenseur des déformations
ϕ	Fonction à une particule, orbitale
σ_{ij}	Le tenseur des contraintes
γ	Coefficient de Poisson
Ψ	La fonction d'onde du système
$\Psi_S(r)$	La fonction d'onde de région sphérique
$\Psi_I(r)$	La fonction d'onde de région interstitielle
Ω	Le volume de la cellule
$\rho(r)$	La densité électronique
ω	Pulsation

Liste des figures

Fig. I.1 : Structure cristalline zinc blende.....9

Fig. I.2 : a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs.....11

Fig. I.3 : Représentation de l'atome de silicium, (a) niveaux d'énergie et électrons les occupants. (b) le dernier niveau d'énergie. (c) les quatre liaisons covalentes possibles.....13

Fig. I.4 : Représentation schématique des bandes d'énergies d'un solide (conducteur, semi-conducteur et isolant)13

Fig. I.5 : Présentation schématique des bandes de valence et conduction, (a) gap direct, (b) gap indirecte.....14

Fig. I.6 : transition inter bandes, (a) direct, (b) indirect.....15

Fig. III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires.....45

Fig. III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires.....47

Fig. III.3 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ 49

Fig. III.4 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ 49

Fig. III.5 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$50

Fig. III.6 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$50

Fig. III.7 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$51

Fig. III.8 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$51

Fig. III.9 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$52

Fig. III.10 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$53

Fig. III.11 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$53

Fig. III.12 : La Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$54

Fig. III.13 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{BAs}_x\text{P}_{1-x}$54

Fig. III.14 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{BAs}_x\text{P}_{1-x}$ 55

Fig. III.15 : La Variation du paramètre de maille (a) et du module de compressibilité(B), en fonction de la composition, x et y, de l'alliage quaternaire $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$56

Fig. III.16 : La Variation du paramètre de maille (a) et du module de compressibilité(B), en fonction de la composition, x et y, de l'alliage quaternaire $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$57

Fig. III.17 : Contour de l'énergie de formation calculée en fonction de la composition en nitrure y et en arséniure x, des solutions solides quaternaires $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$	58
Fig. III.18 : Contour de l'énergie de formation calculée en fonction de la composition en nitrure x et en arséniure y, des solutions solides quaternaires $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$	59
Fig. III.19 : Structures de bandes des alliages binaires InN, InAs, InP, BN, BAs et BP.....	61
Fig. III.20 : Structures de bandes des alliages ternaires, prototypes pour une concentration $x = 0.5$	63
Fig. III.21 : La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages ternaires.....	65
Fig. III.22 : Structure de bande pour les alliages quaternaires $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$	67
Fig. III.23 : L'évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire InAsNP.....	68
Fig. III.24 : L'évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire BNAsP.....	68
Fig. III.25 : Densité d'état électronique des alliages binaires.....	70
Fig. III.26 : Densité d'état électronique des alliages ternaires InNP, InAsP, InAsN, BNP, BAsP et BAs (prototype $x=0.5$).....	71
Fig. III.27 : Densité d'état électronique des alliages quaternaires $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$ et BNAsP.....	72
Fig. III.28 constante diélectrique, partie réel et imaginaire des alliages quaternaires InAsNP pour les différentes concentrations x et y.....	73
Fig. III.29 : constante diélectrique, partie réel et imaginaire des alliages quaternaires BNAsP pour les différentes concentrations x et y.....	74
Fig. III.30 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie, pour les alliages quaternaires InAsNP et BNAsP.....	74
Fig. III.31 : L'énergie Loss pour les alliages quaternaires InAsNP et BNAsP.....	75
Fig. III.32 : Energie du gap directe et indirecte en fonction de la pressure des composés : (a) $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, (b) $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$, (c) $\text{BN}_{0.50}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$; (d) $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, (e) $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et (f) $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	77
Fig. III.33 : Constante diélectrique sous pression hydrostatique pour l'alliage quaternaire BNAsP.....	79
Fig. III.34 : Constante diélectrique sous pression hydrostatique pour l'alliage quaternaire InAsNP.....	80
Fig. III.35 : L'indice de réfraction sous pression hydrostatique pour les alliages quaternaires InAsNP et BNAsP.....	81
Fig. III.36 : L'énergie Loss sous pression hydrostatique pour les alliages quaternaires $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	82

Liste des tableaux

Tableau III.1. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires InN, InPInAs, BN, BAs et BP.....**46**

Tableau III.2. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés ternaires.....**48**

Tableau III.3. Paramètres de courbures pour la constante de maille et le module de compressibilité des alliages ternaires.....**55**

Tableau III.4. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés quaternaires.....**57**

Tableau III.5. Les énergies de gap direct et indirect des composés binaires.....**60**

Tableau III.6. Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaires.....**62**

Tableau III.7. Les énergies de gap direct et indirect des alliages quaternaires.....**67**

Tableau III.8. L'indice de réfraction pour les alliages quaternaires.....**75**

Tableau III.9. Energies de gap direct et indirect des alliages quaternaires sous pression hydrostatique.....**78**

Tableau III.10. Les coefficients de pression hydrostatique, α et β pour les composés quaternaires.....**78**

Introduction générale

La science des matériaux comporte un certain nombre de domaines prioritaires, il s'agit des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs.

Un intérêt tout à fait particulier est porté aux semi-conducteurs, à cause de leurs utilisations dans certaines industries : électronique, aérospatiale et énergie solaire...etc. Ces matériaux semi-conducteurs interviennent principalement en microélectronique, dans les domaines radiofréquences et hyperfréquences ; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique [1-2-3-4]. L'activité de recherche concernant la microélectronique, est importante et porte sur la recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés, de nouvelles architectures de transistors pour répondre à des besoins différents.

Le développement technologique n'aura pas eu lieu sans excellente connaissance des différents matériaux et leurs propriétés physiques. Les matériaux formés des éléments des groupes III et V constituent une nouvelle classe de matériaux caractérisées par des propriétés spécifiques qui leurs rendent très utiles pour des applications technologiques. Par exemple, Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications hyperfréquences [5].

Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne. On sait, par exemple, obtenir des alliages du type $Ga_xAl_{1-x}As$ ou du type $Ga_xIn_{1-x}As$.

. Une recherche très active, vue le développement très rapide de l'électronique portable, est donc menée aujourd'hui pour améliorer des composés qui offrent l'avantage d'adapter et ajuster les différents paramètres et caractéristiques, en variant la composition à fin d'obtenir de nouveaux matériaux améliorés en qualité et ayant les propriétés physiques souhaitées selon l'application [6].

Dans ce projet nous comptons étudier les différentes propriétés de ces matériaux en utilisant des simulations ab initio qui avec la montée en puissance des ressources informatiques a permis de franchir un nouveau cap : la prédiction de nouveaux matériaux qui n'ont pas encore été observés dans la nature et l'étude de leurs propriétés physique.

Pour comprendre les différentes propriétés des semi-conducteurs, en général il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons.

Cette étude est reliée aux méthodes de calcul qui peuvent être subdivisées en trois groupes.

- Les méthodes empiriques, utilisant la donnée expérimentale pour trouver les valeurs des paramètres [7].
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées

expérimentalement [8].

- Les méthodes ab-initio (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger [9].

L'amélioration la plus importante qui a été élaborée dans les approches du premier principe, a été le récent développement de la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [10].

Cette méthode est parmi l'une des méthodes les plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides et ceci en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [11].

Les simulations numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment en sciences des matériaux. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, elles peuvent seconder ou même se substituer aux expériences.

L'approche ab initio ou du premier principe, qui ne requiert pas à priori la connaissance expérimentale du système considéré, permet d'étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement accessibles à l'expérience et même prévoir de nouveaux matériaux. D'autre part, la combinaison des calculs ab initio et des expériences ouvre des nouvelles perspectives en constituant une nouvelle voie de recherche. Ainsi les calculs peuvent aider à l'interprétation des données dont la qualité est altérée par les conditions expérimentales ou lorsque les techniques sont limitées à cause de l'environnement en conditions extrêmes.

Le présent travail de ce manuscrit, est développé autour des problématiques qui constituent une poursuite des travaux récents. Ces problématiques se résument essentiellement dans la détermination des différentes propriétés (structurales, électroniques, optiques et mécaniques) des alliages à base d'indium et de bore, ainsi que l'investigation des effets de la pression sur les différentes propriétés afin de prévoir la stabilité des matériaux considérés.

Notre travail est donc subdivisé en trois parties, la première est destinée à l'état de l'art des éléments iii-v, alors que la deuxième partie est consacrée aux méthodes théoriques dans lesquelles notre travail a été effectué. Les fondements de la DFT sont exposés, ainsi que les détails de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et le code de calcul Wien2k basé sur ces théories [12]. La troisième partie est réservée aux résultats et discussions. Cette dernière dans laquelle une étude sur les propriétés physiques fondamentales a été faite pour les alliages quaternaires $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ et $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ y compris les alliages binaires et ternaires relatifs à toutes les combinaisons possibles de $(x, y = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ et } 1)$. Nous avons considéré toutes les concentrations que prennent nos alliages et apporté des réponses aux propriétés physiques fondamentales de notre alliage tel que les propriétés structurales, électroniques et optiques en notant que ces deux derniers ont été investigués sous l'effet de la pression hydrostatique.

Références

- [1] R.M. Wentzcovitch and M.L. Cohen, "Theory of structural and electronic properties of BAs," J. Phys. C: Solid State Phys. 19, pp. 6791, 1986
- [2] Guemou, M., Abdiche, A., Riane, R., "Ab initio study of the structural, electronic and optical properties of BAs and BN compounds and BN x As 1- x alloys." Physica B: Condensed Matter 436 (2014): 33-40.
- [3] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, J. Appl. Phys. 94, 2779 (2003)
- [4] B. U. Haq, R. Ahmed, F.E.H. Hassan, R. Khenata, M.K.Kamin and S. Goumri Said, Solar Energy 100 (2014)1.
- [5] F. Dimroth, "High-efficiency solar cells from III-V compound semiconductors." Physica Status solidi (c) 3.3 (2006): 373-379.
- [6] F. El Haj Hassan and H. Akbarzadeh. "First-principles investigation of BN x P 1- x, BN x As1- x and BP x As 1- x ternary alloys." Materials Science and Engineering: B 121.1 (2005): 170-177.
- [7] M. L. Cohen and T. K. Bergstrasser , Phys. Rev., 1966. 141. 789.
- [8] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl and P. L. Leath, Rev. Mod. Phys 46, 465 (1974).
- [9] K. Parlinski, Y. Kawazoe and Y. Waseda, J. Chem. Phys 114, 2395 (2001).
- [10] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Solid state calculations using WIEN2K, Mater. Sci. 28, 266 (2003).
- [11] S. Grimme and M. Waletzke, (1999). A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. The Journal of chemical physics, 111(13), 5645-5655.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbital program for calculating crystal properties (Vienna University of Technology: Vienna, 2001).

Chapitre I :

Alliages semi-conducteurs et propriétés
physiques

Table des matières

1. Introduction.....	6
2. Définition	6
3. Les alliages de substitutions:.....	7
4. Solution solide homogène.....	8
5. Les alliages III-V et leurs propriétés	8
5.1. Propriétés structurales	9
5.2. Propriétés électroniques	12
5.2.1. Théorie des bandes d'énergies	12
5.2.2. Gap direct et gap indirect.....	14
5.2.3. Densité d'états.....	16
5.3. Propriétés optiques.....	16
5.3.1. Interaction rayonnement matière :.....	17
5.3.2. Constante diélectrique	17
5.3.3. Calcul de l'indice de réfraction :	18
5.4. Propriétés élastiques.....	19
Références	22

1. Introduction

Actuellement les technologies de circuits intégrés utilisent encore le silicium et le germanium comme matériau semi-conducteurs de base de largeur de bande interdite moyenne s'adaptant aux contraintes imposées par les applications à des températures normales, soit de 0 à 100°C. La performance de ces technologies se dégrade progressivement à de plus hautes températures.

En électronique rapide ou optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités, transitions indirectes...), dans de telles applications, d'autres composés semi-conducteurs sont préférables

Les composés semi-conducteurs, qui appartient à la 3^{ème} et la 5^{ème} colonne du tableau périodique des éléments chimiques de Mendeleïev, offre aujourd'hui de nombreux avantages à la conception des nouveaux systèmes technologiques tel que les dispositifs optoélectroniques moderne [1-2-3-4].

En raison de leurs différentes propriétés physiques spécifiques, actuellement, cette nouvelle classe de matériaux est devenu un axe de recherche potentiel au niveau mondiale, par le biais de leurs utilisation primordial dans différents champs d'applications technologiques, passant de la microélectronique, l'électronique rapide, l'optoélectronique, vers les systèmes basés sur la radiofréquences, hyperfréquences y compris les dispositifs électroniques des systèmes modernes de communication.

Récemment, il y a eu un intérêt substantiel de ces composés semi-conducteurs, par la possibilité de réaliser des alliages binaires tel que le GaAs, InP et InN, ou encore des alliages ternaires et quaternaires qui offrent l'avantage d'adapter et ajuster les différents paramètres et caractéristiques, en variant la composition à fin d'obtenir de nouveaux matériaux améliorés en qualité et ayant les propriétés physiques souhaitées selon l'application.

2. Définition

Un alliage est un assemblage d'atomes différents, qui conduit à une solution solide, on peut obtenir des alliages, en créant un défaut ponctuel, par l'incorporation d'un ou plusieurs atomes étrangers dans un cristal natif.

Cette procédure se fait par deux mécanismes différents, ce qui engendre deux types d'alliages :

- Les alliages d'insertion
- Les alliages de substitution

Lorsque les impuretés d'additions s'entraînent entre les atomes de l'élément majoritaire, en occupant des sites interstitiels dans le cristal, il en résulte alors un alliage d'insertion, par ailleurs, lorsque les atomes de l'élément majoritaire sont remplacés par les impuretés, il s'agit d'un alliage de substitution, ce qui est bien le cas étudié généralement pour les matériaux formés par les éléments de la III-V colonne du tableau périodique.

3. Les alliages de substitutions:

Ceux sont des composés formés par la substitution volontaire des éléments d'un cristal natif B par un ou plusieurs atomes A, ce qui conduit à un système binaire avec un taux de substitution bien contrôlable en composition x, on note :

L'alliage binaire A_xB_{1-x}

Il existe d'autres types d'alliages plus complexe, ceux sont les alliages ternaires, ces alliages sont formés à travers l'association de deux éléments binaires AB et AC, la notation de cet alliage sera :

$A_xB_{1-x}C$

AB_xC_{1-x}

Cependant, il existe encore un type plus complexe, il s'agit des alliages quaternaires formés par l'association de quatre éléments chimiques, ces alliages sont distingués à leurs tour par deux catégories différentes ;

Les alliages formés par trois composés binaires, dites quaternaires triangulaires :

$AB_xC_yD_{1-x-y}$

$A_xB_yC_{1-x-y}D$

D'autre part les alliages formés par quatre composés binaires, dites quaternaires quadratiques :

$A_xB_yC_{1-x}D_{1-y}$

Les alliages quaternaires sont caractérisés par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y, ce qui présente l'avantage de contrôler la composition afin de concevoir des composés avec des propriétés physique désirées.

4. Solution solide homogène

Un alliage formé par la dissolution des atomes d'un élément B dans un réseau cristallin matif d'un élément A, par substitution, est dit sous une notion thermodynamique, une solution solide A_xB_{1-x} de substitution.

L'homogénéité de ce dernier est limité par le degré de solubilité des éléments A dans le cristal de base des éléments B, un alliage homogène avec une solubilité total à l'état solide, ne peut être obtenu que sous certaines conditions de base énoncées par William Hume Rothery [5], quatre facteurs essentiels présentent les règles fondamentales pour atteindre une solubilité totale :

- Les deux constituants A et B doivent avoir la même structure cristalline
- La différence entre les diamètres des éléments A et B ne doit pas dépasser 15%, dans le cas contraire la solubilité de A dans B sera très limité
- La similitude de valence et de l'électronégativité des deux éléments est nécessaire.

5. Les alliages III-V et leurs propriétés

Les propriétés des matériaux sont souvent les limites de performances des systèmes conçus. La connaissance de ces propriétés s'avère primordiale mais il faut nécessairement savoir que ces propriétés macroscopiques sont très liées aux structures élémentaires de ces matériaux, c.à.d. descendre jusqu'à l'échelle atomique.

Les alliages composés des éléments de la IIIème et la Vème colonne du tableau périodique de Mendeleïev, tels que l'arséniure de galium GaAs, l'arséniure d'indium InAs ou le phosphore d'indium InP, sont des semi-conducteurs présentant généralement une bande interdite de caractère directe ainsi qu'une haute mobilité électronique, ce qui fait de ces matériaux un bon candidat pour les applications optoélectroniques tel que les diodes, les lasers et les cellules photovoltaïques.

En terme d'application et de produits, les semi-conducteurs III-V sont préférables que même le semi-conducteurs élémentaire silicium, pour certains domaine d'application d'optoélectroniques, par exemple, si l'on veut produire des diodes électroluminescentes, l'on ne peut pas utiliser le silicium, en raison de son incapacité d'emmètre la lumière suite au caractère indirecte de son gap énergétique, cela nous amène droit devant à l'ensemble des caractéristique et performances importantes des alliages III-V.

L'intérêt croissant pour ces matériaux met en évidence l'étude des différentes propriétés physiques de ces alliages, afin de bien comprendre le fonctionnement et les différents mécanismes des nanostructures pour maitriser au mieux la nanotechnologie, tout en exploitant

l'avantage offert par les alliages ternaires et quaternaires, permettant d'ajuster encore certaines propriétés.

5.1. Propriétés structurales

Les matériaux III-V se cristallisent généralement dans une structure sphalérite dite Zinc Blende, cette structure est formée par deux sous-réseaux cubique à faces centrée, imbriqués et décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonal principale fig.I.1, cette structure peut être considéré comme une variante du réseau diamant.

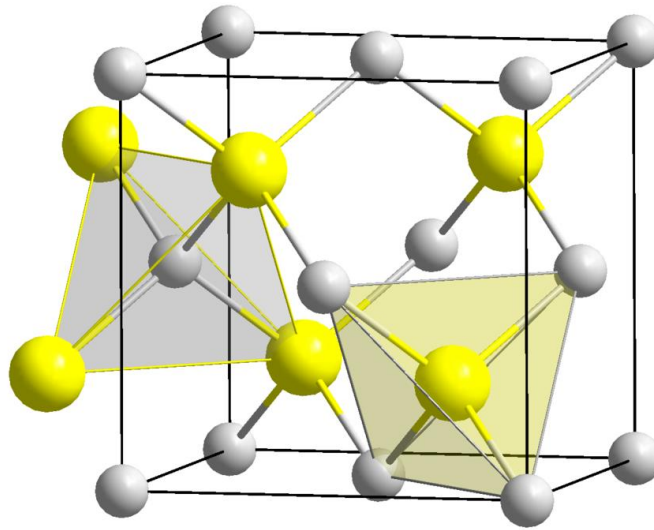


Fig. I.1 : Structure cristalline zinc blende

Dans une structure zinc blende, les éléments de la III^{ème} colonne (Ga, In, B..) occupent les nœuds du réseau CFC, tandis que les éléments de la V^{ème} colonne (N,As,P,..) occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau, et donc le motif est formé de deux atomes :

Un atome de la III^{ème} (0,0,0)

Un atome de la V^{ème} (1/4,1/4,1/4).

Etant donné que la structure zinc blende est un système cubique, elle est caractérisée par un paramètre important qui est la constante du réseau ou le paramètre de maille, ce dernier dépend de la nature des éléments chimiques constituant la structure, ce paramètre est d'autant plus grand que le numéro atomique des éléments constituant la structure est grand.

Tant que l'influence de ce paramètre, lors la croissance des matériaux, est potentiel et importante, la théorie des alliages nous offre la possibilité d'ajuster la constante du réseau, selon, les éléments chimiques mis en jeu et la fraction en composition de ces derniers, la loi de Vegard [6] est en question dans ce contexte, c'est une relation empirique qui explique l'évolution linéaire du paramètre de maille en fonction de la concentration des éléments constituant cette maille, dans une solution solide ou la température est constante.

Le fait que le paramètre cristallin d'un alliage de type A_xB_{1-x} varie linéairement avec le taux de substitution, et en supposant que le réseau reste parfait pour toute concentration, le seul effet considéré étant de faire varier le paramètre de maille suivant la relation :

$$a_{AB} = (1-x)a_A + (x)a_B$$

Cette relation est ainsi appliquée de la même façon dans le cas des alliages ternaires et quaternaires,

Pour les alliages ternaires de type $A_xB_{1-x}C$ on note :

$$a_{ABC} = (x)a_{AC} + (1-x)a_{BC}$$

Avec a_{AC} : la constante de maille du composé AC

a_{BC} : la constante de maille du composé BC

Pour les alliages quaternaires triangulaires de type $A_xB_yC_{1-x-y}D$, on note :

$$a_{ABCD} = (x)a_{AD} + (y)a_{BD} + (1-x-y)a_{CD}$$

Un autre paramètre essentiel est envisagé et indispensable pour l'étude des propriétés structurales des alliages, qui est le système des coordonnées énergie-vecteur d'onde appelé le réseau réciproque, c'est un système dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie électronique en fonction du vecteur d'onde considéré.

Etant qu'il est possible de définir le réseau réciproque à partir du réseau cristallin, le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré, avec une maille

élémentaire correspondant à la première zone de Brillouin, présentant un centre de symétrie Γ à l'origine ($K = 0$).

La figure ci-dessous illustre la première zone de Brillouin et les axes de haute symétrie.

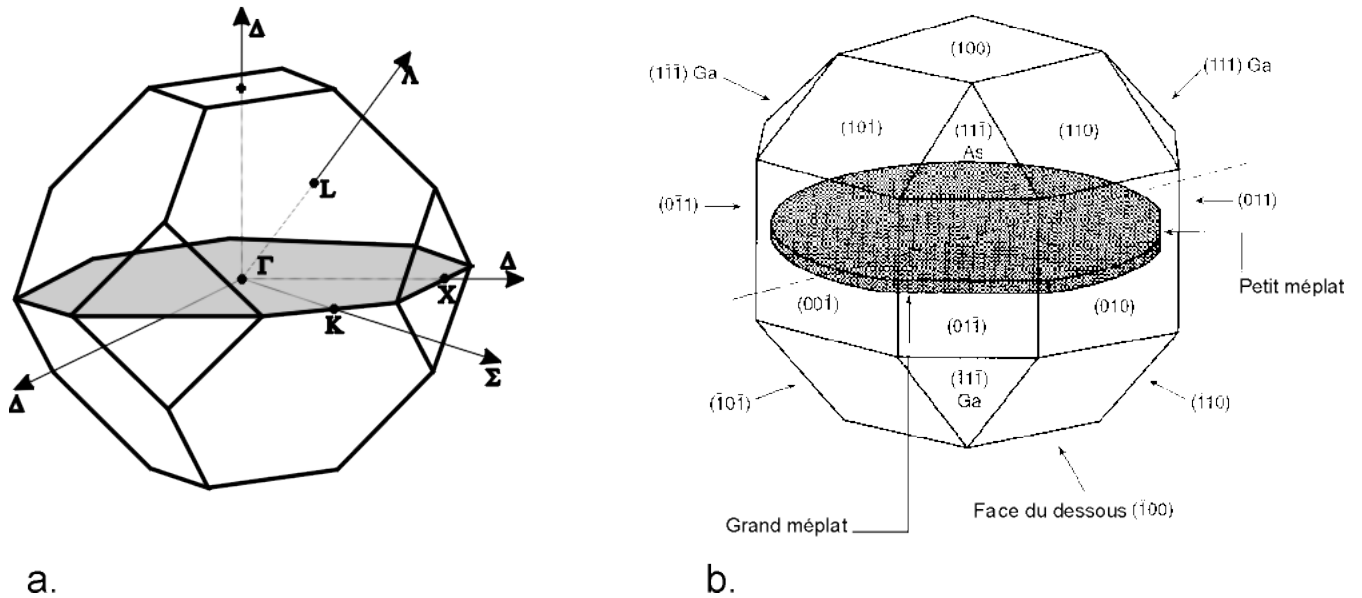


Fig. I.2 : a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs

Cette première zone de Brillouin a une forme d'un octaèdre tronqué par les six faces du cube, avec des axes de symétries d'ordre 4(Δ), d'ordre 6(Λ) et d'ordre 2(Σ).

Les points d'intersection de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin sont appelés les points de haute symétrie, ces derniers jouent un rôle d'importance fondamentale dans l'étude et le traitement des différentes grandeurs physiques tel que les propriétés électroniques à travers la description des phénomènes produises, en particulier les phénomènes périodiques de propagation.

Les points de hautes symétries sont notés de la manière suivante :

- Point X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$
- Point L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$
- Point K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$.

5.2. Propriétés électroniques

5.2.1. Théorie des bandes d'énergies

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Il est issu de la théorie des orbitales moléculaires.

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets.

Les électrons d'un atome isolé prennent des niveaux discrets d'énergies (fig I.3), qui sont en fait constitués de sous-niveaux, mais lorsqu'on rapproche deux atomes, ces niveaux d'énergies vont se dédoubler, une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal. En étendant ce raisonnement à N atomes, cette dégénérescence fait apparaître des bandes d'énergies permises, qui peuvent s'interpénétrer et se séparer à nouveau lorsque la distance interatomique diminue, donnant des bandes d'énergie interdite de largeur E_g appelé gap (fig I.4). Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques. Les électrons du solide se répartissent dans les niveaux d'énergie autorisés ; cette répartition dépend de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac.

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier. La dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence ». La bande d'énergie permise qui la suit est appelée « bande de conduction ». Elle peut être vide ou partiellement remplie. Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du solide (entre atomes voisins) et sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction électrique. À l'inverse, les électrons de la bande de conduction sont délocalisés. Ce sont ces électrons qui participent à la conduction électronique. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que de la valeur du gap, le tableau résume quelques exemples des valeurs de gaps ainsi que les distances interatomiques correspondants de matériaux semi-conducteurs III-V.

Les semi-conducteurs possèdent quant à eux un gap suffisamment faible pour que des électrons aient une probabilité non négligeable de le franchir par simple excitation thermique lorsque la température augmente.

Les bandes de valence et de conduction jouent des rôles identiques à celui des orbitales moléculaires HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) dans la théorie des orbitales frontières.

Composés	Energie de gap E_g (eV)	Distance interatomique d (Å)
InP	1.66	5.82
InN	0.79	4.94
InAs	0.68	6.02
GaAs	1.42	5.65
BAs	3.73	4.73
BP	4.09	4.49
BN	8.78	3.58

Tableau. I.1 : Exemples des valeurs de gaps et les distances interatomiques « paramètres du réseau » des alliages binaires semi-conducteurs III-V

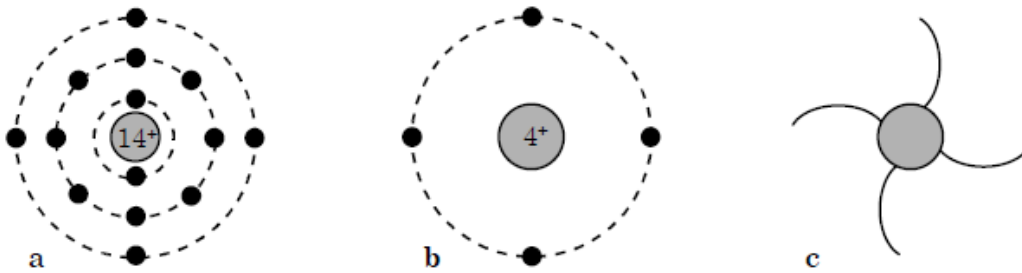


Fig. I.3 : Représentation de l'atome de silicium, (a) niveaux d'énergie et électrons les occupant. (b) le dernier niveau d'énergie. (c) les quatre liaisons covalentes possibles.

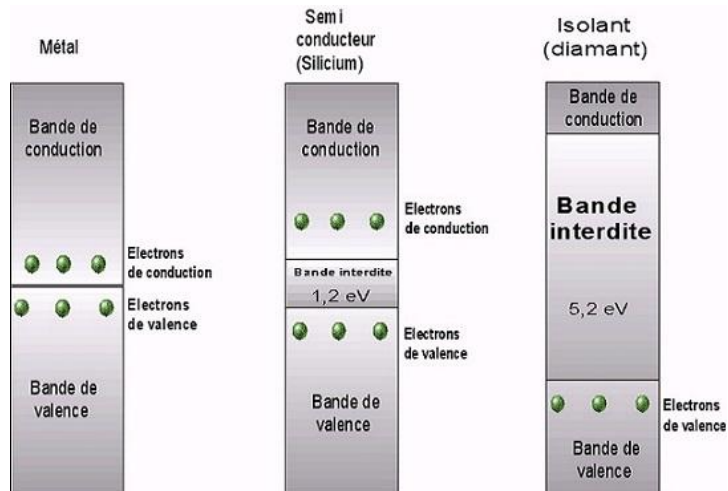


Fig. I.4 : Représentation schématique des bandes d'énergies d'un solide (conducteur, semi-conducteur et isolant).

5.2.2. Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde. Les courbes $E_{c,v}(k)$, dites aussi relations de dispersion ou E_c est le bas de la bande de conduction, E_v le haut de la bande de valence et k le vecteur d'onde associé à un électron, font apparaître deux types de semi-conducteur : ceux pour lesquels minimum de E_c et maximum de E_v se produisent pour la même valeur de k , que l'on appellera semi-conducteur à gap direct, et les autres appelés semi-conducteur à gap indirecte (fig.I.5). Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

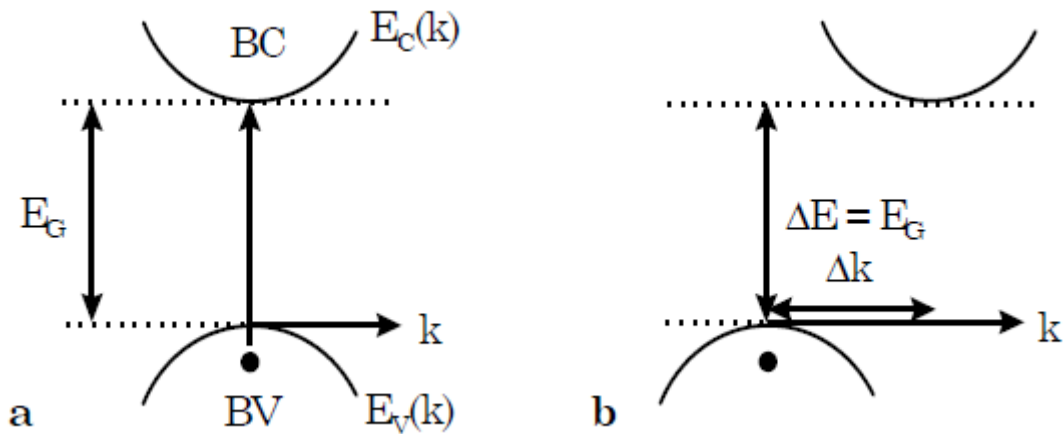


Fig. I.5 : Présentation schématique des bandes de valence et conduction, (a) gap direct, (b) gap indirecte

Pour le cas d'un semi-conducteur à gap direct, La transition d'énergie minimale entre la bande de valence et la bande de conduction peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

On rappelle aussi que lors de toute transition entre niveaux d'énergies, les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement doivent s'appliquer.

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives.

Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon)

- **Les transitions directes ou verticales**

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence (fig I.6. a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde.

- **Les transitions indirectes**

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable. Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde, ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron, un trou et un phonon, ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

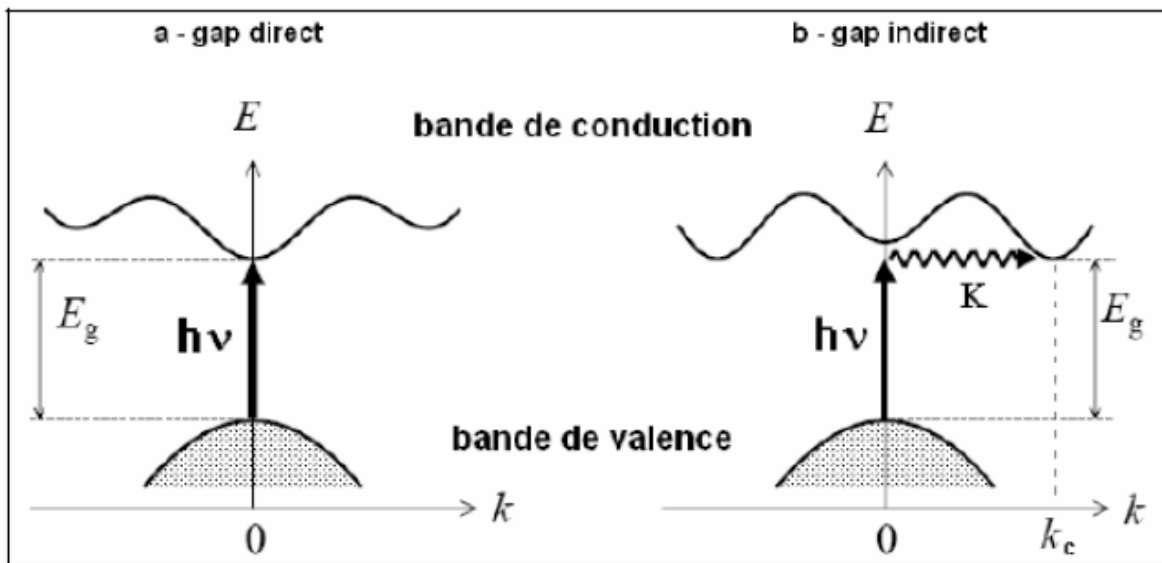


Fig. I.6 : Transition inter bandes, (a) direct, (b) indirect.

5.2.3. Densité d'états

En physique du solide, la densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , D , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$D(E) = \int_{ZB} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} A(k, E) \quad (I.1)$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la Densité d'états électroniques Ils permettent de faire des simulations sous différentes pressions, température, etc. Les programmes de simulation numérique utilisent généralement la Théorie de la fonctionnelle de la densité.

5.3. Propriétés optiques

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique, pour les alliages semi-conducteurs III-V, qui sont considérés comme une classe de matériaux très importante pour les applications optoélectroniques, grâce à l'ajustement de leurs paramètres physique, l'étude de leurs propriétés optiques et diélectriques et leur variation en fonction de la concentration.

Pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux, nous devons tenir compte des différents rôles joués par l'électron dans la structure des solides.

La connaissance du comportement des électrons dans un cristal, va jusqu'à nous expliquer l'absorption de la lumière par certains matériaux, alors que d'autres matériaux la reflètent et que d'autres sont transparents et d'autres sous certaines conditions, émettre de la lumière [7].

L'étude des propriétés optiques des solides tel que l'absorption, la réflexion ou bien la transmission, a été prouvé pour un outils puissant pour la compréhension de la structure électronique des matériaux [8].

5.3.1. Interaction rayonnement matière :

La combinaison d'un champ magnétique \vec{H} et un champ électrique \vec{E} , satisfaisant aux équations de Maxwell, représente la nature ondulatoire du rayonnement électromagnétique dans un milieu non magnétique, isotrope et non chargé, les équations s'écrivent comme suit :

$$\overrightarrow{rot}\vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (I.2)$$

$$\overrightarrow{rot}\vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (I.3)$$

$$div\vec{E} = 0 \quad (I.4)$$

$$div\vec{H} = 0 \quad (I.5)$$

Où $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ est la constante diélectrique du milieu, les champs électrique et magnétique vibrent perpendiculairement l'un par rapport à l'autre et à la direction de propagation.

Dans le cas des interactions rayonnement-matière, et plus précisément lorsqu'il y a un échange d'énergie, comme c'est le cas des composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée.

Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a nommé des photons. L'énergie du photon est donnée par [9] :

$$E = h\nu = \eta\omega \quad (I.6)$$

5.3.2. Constante diélectrique

L'application d'un champ électrique à un cristal résulte une réponse décrite par une fonction complexe appelée la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega, \vec{k})$ [10], cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés optiques des solides.

Les relations de dispersion relient les deux parties réelle et imaginaire de cette quantité complexe qui décrit une relation linéaire entre deux grandeurs, la relation de causalité et les conditions à l'infini, il s'agit des relations de Kramers Kronig [11].

La constante diélectrique complexe est donnée par :

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

Elle relie linéairement le champ électrique au déplacement par le biais de l'équation :

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) \quad (I.8)$$

Cependant, on peut aussi formuler la relation de dispersion pour $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ [12] :

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

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.10})$$

Dans un cristal cubique, l'indice de réfraction est aussi complexe et relié directement à la constante diélectrique ε par la relation :

$$N = n + ik = \sqrt{\varepsilon} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{I.12})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{I.13})$$

Avec n indice de réfraction et k le coefficient d'extinction

Dans le cas d'une propagation d'une onde électromagnétique dans le vide, dans une direction x, le champ électrique \vec{E} est donné par :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(-i\omega t - \frac{i\omega t}{c})} \quad (\text{I.14})$$

Dans un cristal d'indice de réfraction N, le champ électrique sera :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(-i\omega t - \frac{i\omega t}{c})} e^{-\alpha x} \quad (\text{I.15})$$

Ou $\alpha = \frac{\omega k}{c}$ est le coefficient d'absorption

5.3.3. Calcul de l'indice de réfraction :

Le calcul de ce paramètre reste toujours important pour les matériaux candidats des applications optoélectroniques, comme il est le cas des semi-conducteurs III-V.

Ce paramètre peut être relié directement au gap énergétique du matériau étudié, pour cela, plusieurs approches ont été envisagées.

La première relation décrivant la liaison entre l'indice de réfraction et le gap énergétique, basé sur un modèle atomique, était trouvé par Moss [13] :

$$E_g n^4 = k \quad (\text{I.16})$$

Ou E_g est le gap énergétique et k une constante égale à 108 eV.

Une autre relation linéaire entre n et E_g , a été proposée par Ravindra et al [13] :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{I.17})$$

Avec $\alpha=4.084$ et $\beta=-0.62 \text{ eV}^{-1}$

Reddy a proposé le modèle [13] :

$$n^4(E_g - 0,365) = 154 \quad (\text{I.18})$$

Un autre modèle basé sur la théorie des oscillations classique, proposé par Herve et Vandamme [13] :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (\text{I.19})$$

Avec $A= 13.6\text{eV}$, $B= 3.4\text{eV}$.

5.4. Propriétés élastiques

L'élasticité d'un matériau peut être étudié à travers la réponse aux sollicitations appliquées ace matériau, des déformations causées par ces sollicitations, ces déformations peuvent être réversible le cas où la loi de Hooke s'applique quand il s'agit de faibles déformations établit dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par descenseurs des contraintes.

Pour de petites contraintes, lorsque la déformation se trouve dans le domaine linéaire, le rapport contrainte/déformation (module élastique) reste constant.

Lorsque les déformations sont si élevées la loi de Hooke ne sera plus valable. Donc on peut dire que dans le domaine linéaire, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement, et l'angle est proportionnel au couple dans le cas d'une torsion. [14]

Constantes élastiques et tenseurs de déformations

Soumettre un cristal idéal à des contraintes externes dans le but d'estimer sa résistance à la déformation qui est proportionnelle au module de cisaillement élastique, Le module de compressibilité et de cisaillement peut être exprimés comme une combinaison linéaire d'un ensemble de constantes d'élasticités C_{ij} , cette méthode est actuellement considérée la plus fiable pour la prédiction des propriétés élastiques des solides.

La forme et le volume d'un solide changent et se déforment sous l'action de forces extérieures [16]. Ces déformations sont mesurées généralement à partir de la forme initiale, qui est la forme du solide au repos pour laquelle aucune force n'est appliquée.

Les éléments du tenseur des déformations ϵ_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (I.20)$$

Ou $x_1 = x, x_2 = y, et x_3 = z$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées $\varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}$ représentent les variations d'angles entre les axes O_x, O_y et O_z .

Par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide s'appelle une contrainte, noté σ , est également représenté sous forme de tenseur par une matrice 3×3 symétrique :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

Deux tenseurs d'ordre 2 peuvent être définis : le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} Ils sont tous les deux symétriques, c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} donnée par la loi de Hooke généralisée [15]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (I.21)$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constants élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices i, j, k et l, est de 34 égale à 81 éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [15], les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [17].

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constants élastiques se simplifie par symétrie [18] et prend la forme suivante :

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

3 constantes indépendantes pour un système cubique sont importantes à définir, afin de déduire plusieurs paramètres essentiels pour l'étude des propriétés mécaniques tels que :

Module de cisaillement :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{I.22})$$

Module de compressibilité :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{I.23})$$

Module de Young :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{I.24})$$

Coefficient de Poisson :

$$\gamma = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{I.25})$$

Facteur d'anisotropie Zener :

$$A^Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{I.26})$$

Références

- [1] V. Smokal, B Derkowska and R. Czaplicki 2009 Opt.Mater. 31 518
- [2] A. B. Chen and A. Sher 1980 Phys. Rev. B 23 5360
- [3] A. Shimomura, T. Anan and S. Sugou 1996 J. Cryst. Growth 162 121
- [4] S. Kasap and P. Cappers (Eds.)2006 Springer Handbook of Electronics and Photonic Materials (Springer)
- [5] A. Bladin, Battelle Conference on the phase stability of metals and Alloys 1966 (Mc Graw Hill, sous presse).
- [6] L. Vegard 1921 Zeitschrift Fur Physik 5 17
- [7] B. chalmers, structures et propriétés des solides, Ed Masson, Paris, New York, (1987) 65.
- [8] F. Abelés, optical properties of solids, North-Holland, Publishing Company (1972) 3, 24, 25, 26.
- [9] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, 4 Ed. Masson (1998) 21, 23-25, 33, 419, 420.
- [10] Y. Farge, M. Fontana, Perturbations électroniques et vibrationnelles localisées dans les solides ioniques, Ed Masson, Paris (1974) 24, 25.
- [11] T. Ouahrani, A. H. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-laRoza and V. Luana 2010 J.Solid StateChem. 18346
- [12] S. Adachi 2009 Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V, and II–VI Semiconductors (John Wiley & Sons)
- [13] S. Tripathy 2015Opt. Mater. 46 240
- [14] T. CHIHI, thèse Doctorat “Contribution à l’étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V : phases stables et métastables”. UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF. (2013).
- [15] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [16] A. Gicquel, Diamond and Related Materials, 20(7) (2011) 875
- [17] P. Pavlov, A. Khokhlov, Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.
- [18] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux (Edition Dunod, Paris, 1961).

Chapitre II :

Méthodes théoriques

Table de matière

II.1	Introduction.....	26
II.2	Mécanique quantique élémentaire.....	27
II.2.1	L'équation de Schrödinger.....	27
II.2.2	Born-Oppenheimer.....	29
II.2.3	L'approche de Hartree-Fock.....	29
II.3	Théorie de la densité fonctionnelle :.....	30
II.3.1	La densité électronique.....	30
II.3.2	Le modèle de Thomas-Fermi.....	31
II.4	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	31
II.5	L'approche Kohn-Sham.....	32
II.6	La fonction d'échange-corrélation.....	33
II.6.1	Approximation LDA.....	34
II.6.2	Le gradient généralisé(GGA).....	34
II.7	Le mécanisme de base de DFT.....	35
II.7.1	La méthode des ondes planes augmentées APW.....	35
II.7.2	La méthode des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW).....	37
II.8	Le code de calcul Wien2k.....	38
	Références.....	40

II.1 Introduction

Comme toutes les matières les solides sont une association de particules élémentaires du point de vue microscopique, les électrons et les ions. Entre ces particules il existe différentes formes d'interaction, répulsion entre électron-électron, répulsion entre ion-ion, attraction entre électron-ion. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules, ainsi que ce que donnent aux solides leurs propriétés particulières.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est un formalisme alternatif de la première quantification utilisant les fonctions d'ondes. Elle est particulièrement intéressante pour le traitement des problèmes à N corps en matière condensée. Elle permet de simplifier ces derniers et de générer des procédures de résolution numérique puissantes. Ses applications sont innombrables comme par exemple : structure de bandes en physique du solide, propriétés magnétiques de certains alliages, énergies de liaisons moléculaires en chimie.

Après la formulation de la mécanique quantique, Thomas (1926) et Fermi (1928) [1] ont introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. L'approche Thomas et Fermi suppose que la variation du potentiel vu par les électrons est suffisamment lente pour que l'énergie cinétique locale soit égale à celle d'un gaz homogène d'électrons libres avec la même densité vue localement, l'énergie totale du système d'électrons est ensuite exprimée au moyen de la densité à un électron. Les solutions de l'équation correspondante ont été trouvées pour donner une description approximative de la densité électronique.

La DFT, ayant été élaborée par Hohenberg et Kohn puis Kohn et Sham (1964) [2], a connu un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant ainsi d'obtenir les propriétés physiques et chimiques de nombreux solides. Partant de la bonne compréhension de la structure des atomes et leurs propriétés électroniques. Elle permet aussi de prédire des nouvelles propriétés et de nouveaux matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies. Slater [3] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode $X\alpha$. Cette méthode est utilisée dans l'approximation de Hartree-Fock [4-5]. La méthode $X\alpha$ est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock qui se base sur, une

description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la DFT est basée sur la considération du système à "tout-électrons".

L'avantage de la DFT c'est de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme.

L'approche de la DFT à été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique.

Les résultats obtenus par cette approche sont : la densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

II.2 Mécanique quantique élémentaire

II.2.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité de molécules ou de solides selon les applications. Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

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

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

Dans cette équation l'opérateur hamiltonien \hat{H} , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux+M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes

Ou T_e : L'opérateur d'énergie cinétique des électrons

T_n : L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux

V_{ee} : L'opérateur d'énergie de répulsion électron/électron

V_{ne} : L'opérateur d'énergie d'attraction noyaux /électron

V_{nn} : L'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau.

Tels que :

$$T_e = \sum_{i=1} T_{e_i} = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \right)$$

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{n_{\alpha}} = \sum_{\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

$$V_{ne} = - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_i \sum_{\alpha} V_{i\alpha}$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$$

On exprime les équations en unités atomiques (Hartree) pour plus de clarté : $m_e = 1, \frac{\hbar^2}{M} = 1, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

r_i et R_{α} Désignant respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons i du système et de chacun de ses noyaux α , centrés sur ses sites atomiques.

II.2.2 Born-Oppenheimer

Dans un premier temps, l'approximation de Born-Oppenheimer, dite aussi l'approximation adiabatique a eu lieu. Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que les noyaux se déplacent beaucoup plus lent que les électrons, en raison de leurs masses et quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance, on peut alors, considérer les électrons comme se déplaçant dans un champ de noyaux fixes, ce qui fait que L'énergie cinétique des noyaux est nulle et leur énergie potentielle n'est qu'une constante. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger et par conséquence, l'Hamiltonien sera réduit.

II.2.3 L'approche de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock est une approximation de champ moyen à particules indépendantes. L'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions. La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto-cohérent. Il s'agit d'une méthode itérative où l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération avec les spins orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est arrêté lorsqu'une convergence satisfaisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, etc.) est obtenue. La déficience du modèle Hartree-Fock provient de la représentation de la fonction d'onde en termes d'une configuration électronique unique, qui est inadaptée pour traiter la corrélation entre les mouvements des différents électrons.

L'amélioration du modèle Hartree-Fock résulte de la prise en considération de cet effet de corrélation électronique en utilisant une combinaison linéaire de plusieurs configurations électroniques à travers diverses catégories de la méthode tel que la méthode de perturbation à plusieurs corps Moller-Plesset [6], interaction de configuration [7], ou la méthode des moments [8].

Les premières méthodes en mécanique quantique furent basées sur l'approximation établie par Hartree décrivant la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme le produit des fonctions à une particule (mono-électronique), appelées orbitales,

$\Psi(r_1, r_2 \dots \dots r_N) = \phi_{1(r_1)} \phi_{2(r_2)} \dots \dots \phi_{N(r_N)}$ [9], Si Ψ est écrite sous cette forme, connue sous

le nom de produit de Hartree, la probabilité de trouver un électron particulier i à la position x_i

ne dépend pas des positions ou des spins des autres électrons, en d'autres termes les positions des électrons et leurs spins ne sont pas corrélés.

L'équation de Schrödinger mono électronique s'écrit en tenant compte du potentiel efficace $V_H(r)$ pour l'interaction électron-électron :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} + V_H(r) \right) \phi_i(r_i) - \int V_x(r, r') \phi_i(r') dr = E_i \phi_i(r) \quad (\text{II.3})$$

C'est l'équation Hartree-Fock composée respectivement par le terme (opérateur) d'énergie cinétique, le terme d'interaction coulombienne électron-noyau, le terme de répulsion coulombienne $V_H(r)$ électron-électron et le terme (opérateur) d'échange $V_x(r, r')$ [10-11]

$$V_H(r) = \sum_K \int \frac{\phi_K^*(r') \phi_K(r')}{|r - r'|} dr' = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II.4})$$

$$\hat{V}_x(r, r') = \sum_K \frac{\phi_K^*(r') \phi_K(r')}{|r - r'|} \quad (\text{II.5})$$

La fonction d'onde de tous les électrons est formée par une combinaison linéaire appropriée du produit des fonctions d'ondes mono-électrons (solutions de l'équation de Hartree-Fock) et de ses permutations en fonction de la coordonnée électronique r_i . Par exemple pour une fonction b_i électronique. Dans la méthode Hartree-Fock, l'interaction d'un électron particulier avec lui-même, nommée « self-interaction », s'annulent puisqu'elle est incluse dans le potentiel $V_H(r)$ et dans l'opérateur d'échange $\hat{V}(x)$.

II.3 Théorie de la densité fonctionnelle :

II.3.1 La densité électronique

On utilise le terme densité électronique pour désigner des sites qui sont plus riches ou pauvres en électron. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

$$\rho(r) = \infty \rightarrow 0 \quad (\text{II.6})$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II.7})$$

$\rho(r)$ est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions.

II.3.2 Le modèle de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi en 1927 [1] suggéraient d'utiliser la densité comme variable en lieu et place de la fonction d'onde. Ils ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. L'approche de Thomas-Fermi a été considérée comme un modèle simple sans importance réelle pour des prédictions quantitatives de l'état atomique, moléculaire au solide. Le modèle de Thomas et Fermis est considéré comme une approximation d'une théorie exacte, la théorie de la fonctionnelle densité. Les deux théorèmes peuvent être formulés comme suit :

Théorème 1 : soit $n^{(1)}(r)$, la densité à une particule d'un état fondamental non dégénère d'un système d'électrons interagissant dans un potentiel $V_{ext}(r)$, et soit $n'^{(1)}(r)$ la densité correspondante au potentiel $V_{ext}(r)$. Alors $n^{(1)}(r) = n'^{(1)}(r)$ implique $V_{ext}(r) = V'_{ext}(r) + C$ Ou C est une constante.

Théorème 2 : l'énergie totale $E[n^{(1)}]$ d'un système à N électrons est minimisée par la densité électronique de l'état fondamental, si les densités $n^{(1)}$ du processus sont soumises aux contraintes $n^{(1)} \geq 0$ et $N[n^{(1)}] \equiv \int d^3r n^{(1)}(r) = N$.

II.4 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de densité [12-13], est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn [2] qui stipule, qu'à l'état fondamentale, la valeur propre d'une observable est une fonctionnelle unique de la densité. En 1964, Hohenberg et Kohn [2] ont énoncés deux théorèmes de base établissant formellement la densité à une particule comme un nombre suffisant de variables pour une description d'un état fondamentale. L'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn est de prouver que la densité électronique $\rho(r)$ est une variable pertinente dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental. En clair, la densité électronique, et non plus la fonction d'onde, suffit à décrire l'état fondamental d'un système.

a) Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique,

Soit :

$$E = E[\rho] \quad (\text{II. 8})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

b) Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II. 9})$$

Où : ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

L'énergie $E[\rho]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamentale [2].

Ce second théorème équivaut à un principe de minimisation qui peut être utilisé pour déterminer la densité fondamentale. Si la forme de la fonctionnelle énergie est connue, la densité peut être déterminée en utilisant le second théorème.

II.5 L'approche Kohn-Sham

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placé dans un potentiel effectif et le système réel a plusieurs électrons en interaction

soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Kohn et Sham ont remarqué que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 10})$$

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II. 11})$$

Où : T_{KS} : L'énergie cinétique

$E_H(\rho)$: L'énergie d'Hartree

$E_{xc}(\rho)$: L'énergie d'échange-corrélation.

Tels que :

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) \left| \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} \right| \varphi_i(r) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 12})$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II. 13})$$

II.6 La fonction d'échange-corrélation

Le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [14-15]. Cette interaction de nature électrostatique (colombienne), traduit la répulsion entre les électrons.

Donc pour résoudre ce problème, on suppose que les électrons ont des configurations spatiales distinctes, ce qui diminue leurs énergies d'interaction.

La connaissance du terme d'échange et de corrélation est nécessaire pour la résolution du système électronique. Malheureusement, $E_{xc}(\rho)$ n'est pas connu exactement, c'est pour cela qu'on fait appel à l'approximation de la densité locale. Kohn et Sham [16] ont démontré que le problème à plusieurs particules, ramené à un problème à un corps, peut être résolu d'une manière self-consistante (itérations successives). D'ailleurs, c'est dans ce sens que l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz électronique est calculée par le concept de la densité de charge locale (LDA) [16-17].

II.6.1 Approximation LDA

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) [18] consiste à choisir pour l'énergie d'échange corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA peut être écrite sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (\text{II. 14})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électrons dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Cette énergie peut être déterminée par des différentes paramétrisations comme celle de Wigner (1938), Kohn et Sham, Hedin et al (1971) et de Perdew (1981) [2].

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}^{LDA}}{d\rho} \quad (\text{II. 15})$$

II.6.2 Le gradient généralisé(GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations).

L'approximation de la densité locale (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est de plus en plus remplacée par la GGA. En utilisant les équations de Kohn et Sham. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est

une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. L'énergie ne dépend plus alors de la seule densité mais aussi de la variation de celle-ci.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho] dr \quad (\text{II. 16})$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [19], Becke(B88) [20], Perdew et Wang (PW86et PW91) [29-30] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sous sa forme initiale [21] ainsi que sous sa forme modifiée [22]. Par rapport à la LDA, ces fonctionnelles améliorent certaines propriétés telles que les énergies de liaisons et les longueurs des liaisons pour les molécules mais pour les solides, les gaps des isolant et des semi-conducteurs sont toujours sous-estimés.

La présence de cette approximation a pour but de correction c.à.d. d'après LDA les résultats obtenus étaient importantes et intéressantes, mais parfois, ils étaient loin par rapport à ceux tranchés par l'expérience, pour cela il fallait ajouter un terme à l'énergie d'échange et de corrélation afin de corriger les résultats.

II.7 Le mécanisme de base de DFT

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre les équations de Khon-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'ondes prises comme base. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'ondes pour la résolution de ces équations. Il y a les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [23-24], les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [24-25], les méthodes du type ondes planes augmentées (APW) [26], les méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et celles des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO). La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode (APW).

II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées APW

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [29]. Elle repose sur un principe où l'espace peut être divisé en deux régions (**a**) des sphères appelées

« Muffin-Tin » englobant les atomes, et **(b)** une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères.

L'élaboration de cette méthode est basée sur l'observation de Slater que :

- À proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome, ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases, expressions (I.17) et (I.18), selon la région considérée : Solution radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle.

$$\Psi_S(r) = \sum_{l m} A_{l m} u_l(r) Y_{l m}(r) \quad (\text{II. 17})$$

$$\Psi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad (\text{II. 18})$$

Où : $\Psi_S(r)$: La fonction d'onde de région sphérique

$\Psi_I(r)$: La fonction d'onde de région interstitielle

Ω : Le volume de la cellule

C_G et $A_{l m}$: sont les coefficients du développement en harmonique sphérique $Y_{l m}$

u_l : est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale

Tels que :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{II. 19})$$

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation.

Slater justifie le choix particulier des fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère, les coefficients $A_{l m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

II.7.2 La méthode des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul des propriétés physiques des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, la précision de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

La méthode linéaire de l'onde plane augmentée LAPW [27-28] est une modification fondamentale de la méthode de l'onde plane augmentée APW de Slater (1937-1964) [5-29]. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [30] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{iKr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases}$$

Plusieurs modifications de la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [31] et Koelling [32]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $u'_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode. Les fonctions u_l sont définies comme dans méthode APW (I.19) et la fonction $u'_l(r)Y_{lm}(r)$, doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II. 20})$$

En termes de base, les fonctions d'ondes s'écrivent comme suit :

$$\Psi_S(r) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} u'_l(r)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 21})$$

$$\Psi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad (\text{II. 22})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction u'_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}

Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes au point-k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- le problème d'asymptote dans LAPW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non décuplement des ondes planes et les secteurs locaux, en comparaison avec la méthode APW.
- La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à la base de la méthode APW à l'intérieur de la sphère.

II.8 Le code de calcul Wien2k

Tous les calculs dans cette thèse sont effectués avec la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [33].

La méthode FP-LAPW qui est une mise en œuvre des ondes planes augmentées totalement linéaires avec le tout potentiel permet de calculer la structure de bande électronique, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais et la symétrie de groupe spatial données.

L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [31] dans l'approximation de la densité locale (LDA), paramétrées par Perdew et Wang [32]. Ce dernier calcule la solution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham [33] qui décrit l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto cohérent sont :

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **SGROUP** : calcule les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure introduite.
- **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

- **LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c.-à-d., comme des états de valence ou de cœur avec ou sans orbitales locales...). Il est demandé à ce niveau de spécifier la fonctionnelle d'échange et de corrélation ainsi que l'énergie de séparation entre les états de valence et les états de cœur.
- **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : Calcul les états du cœur et leurs densités.
- **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Les résultats issus de cette méthodologie donnent accès à quatre catégories d'information à l'échelle atomique :

- 1- La forme des atomes, qui peut être obtenue par visualisation des enveloppes atomique
- 2- Les charges atomiques ;
- 3- Les volumes atomiques ;
- 4- Les caractéristiques de liaison chimique à travers l'identification des points critiques de liaison et des grandeurs associées.

Ces diverses grandeurs fournissent une information très détaillée permettant d'accéder l'ensemble des propriétés physico-chimiques des réseaux cristallins et de leur évolution au cours du transport atomique. Les calculs se font suivant deux étapes. La première partie est une initialisation du système dans laquelle les densités électroniques initiales sont générées ainsi que les points-k spéciaux. Le non-chevauchement des sphères atomiques est aussi vérifié. Une fois les densités initiales sont générées et superposées en utilisant la symétrie du réseau, on peut entamer la deuxième partie qui est le cycle self-consistent, et dans lequel on détermine les densités finales du système en utilisant les densités initiales.

Références

- [1] L. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol. 23, p. 542, 1927.
- [2] P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev. B 136, 864 (1964)
- [3] T. L. Loucks « The Augmented Plane Wave Method » Benjamin, New York (1976)
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981)
- [5] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973)
- [6] N.V. Skorodumava, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, Phys. Rev. Lett., 89, 166601-1 (2002)
- [7] C. P. Slichter, D.C. Ailion, Phys. Rev. A 135, 1099 (1964)
- [8] A. Abragam, The principles of nuclear Magnetism, Oxford, University Press, Oxford UK (1961)
- [9] D. R. Hartree Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 111 (1928)
- [10] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999)
- [11] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000)
- [12] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, 1253 (1999)
- [13] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996)
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. B 45, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B 50, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [16] D. Singh, Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method (1994)
- [17] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes in chemistry 67, 139 (1996)
- [18] K. Fuda, K. Kishio, S. Yamauchi and K. Fueki, J. Phys. Chem. Solides, 45, 1253 (1984)
- [19] J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986), *ibid*, 34, 7406 (1986)
- [20] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [21] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [22] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, 6, 602 (1927)
- [23] F. Bloch. Z. Phys, 52 :555, 1928.
- [24] J.C. Slater. Quantum Theory of Molecules and Solids, volume 2. 1965.

- [25] C. Herring. Phys. Rev, 57 :1169, 1940.
- [26] J.C.Slater, Phys. Rev 51, 846 (1937)
- [27] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [28] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947)
- [29] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemsitry 1, 35 (1964)
- [30] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864
- [31] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973)
- [32] D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975)
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Program for calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001)

Chapitre III :

Résultats et discussions

Table de matière

III.1	Introduction.....	42
III.2	Détails de calcul	43
III.3	Propriétés structurales	44
III.4	Variation des propriétés structurales en fonction de la composition	48
III.4.1	Les alliages ternaires $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ et $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$	48
III.4.2	Les alliages ternaires $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ et $\text{BAs}_x\text{P}_{1-x}$	52
III.4.3	Les alliages quaternaires $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ et $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$	56
III.5	L'énergie de formation des alliages quaternaires	57
III.6	Propriétés électroniques.....	59
III.6.1	Structure de bande	60
III.6.1.1	Les alliages binaires	60
III.6.1.2	Les alliages ternaires	62
III.6.1.3	Les alliages quaternaires	66
III.6.2	Densité d'états	69
III.7	Propriétés optiques	73
III.7.1	Constante diélectrique.....	73
III.7.2	Indice de réfraction	74
III.7.3	Energie Loss	75
III.8	Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques	76
III.9	Conclusion	83
	Références	84

III.1 Introduction

Les propriétés physiques des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils technologiques. Les différentes propriétés des composés binaires tels que InN, InP, InAs, BN, BP et BAs sont largement étudiées, par contre peu de résultats sont disponibles pour les alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires relatifs à ces composés binaires.

Récemment, des études théoriques ont été réalisées par la méthode du premier principe, concernant ces alliages III-V [1-2-3-4], ce qui fait de ces alliages à plusieurs composants, un axe de recherche potentiel, en raison de leurs bonnes réputations dans les différentes applications, comme des substrats, des couches de revêtement, éléments actifs dans les dispositifs optoélectroniques des appareils photoniques à haute vitesse, et pour d'autres applications.

De nos jours le progrès technologique est dans une vaste mesure déterminé par, le développement scientifique de la physique des semi-conducteurs. La mise en œuvre de dispositifs à base des semi-conducteurs dans différents domaines d'application, nécessite aujourd'hui l'exploitation d'un nombre de matériaux semi-conducteurs de caractéristiques qui peuvent être améliorées en qualité et selon les propriétés des matériaux constitutifs, qui présentent le fonctionnement de base de ces dispositifs.

Ces propriétés peuvent être améliorées par l'utilisation des alliages ternaires et quaternaires, en variant seulement la composition des alliages, ouvrant la possibilité d'ajuster ces propriétés.

Les simulations quantiques et empiriques permettent aujourd'hui d'explorer les différentes propriétés physiques de la matière. En parallèle avec les avancées des travaux expérimentales, les études théoriques à base de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT, dites aussi les méthodes ab-initio) et les méthodes empiriques connaissent un développement considérable dans le but de reproduire et comprendre la formation des structures compliquées de la matière.

Dans ce chapitre, par la méthode du premier principe et en utilisant le code calcule Wien2k, nous avons étudié, tous les alliages ternaires et quaternaires relatifs aux composés binaires InN, InAs, InP BN, Bas et BP, et investigué la dépendance en composition x ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) des quantités physiques liées aux : propriétés structurales, tels que l'énergie total du système E_0 , le paramètres de maille a , le module de compressibilité B , et sa première dérivé par rapport à la pression B' , propriétés électroniques tels que la structure de bande, le

gap énergétique et la densité d'état, et propriétés optiques tels que la constante diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et l'énergie perdue.

L'influence de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques a été considérée.

III.2 Détails de calcul

Les calculs ont été effectués par le code de calcul Wien2k [5-6] basé sur les méthodes des ondes planes linéairement augmentées à potentiel totale (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité, en raison de l'efficacité de cette approche pour les différents systèmes étudiés. Ce code utilise les forces pour optimiser la structure. Les calculs périodiques des propriétés à l'espace k par des techniques de transformée de Fourier, utilisés dans les expansions à la fois des fonctions d'ondes électroniques et du potentiel généré par le noyau.

Afin de modéliser les alliages ternaires et quaternaires avec différentes compositions x et $y = 0,0, 0,25, 0,5, 0,75$ et $1,0$, nous avons utilisé une cellule cubique avec huit atomes. La taille de la matrice a été définie avec un paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ égal à 8, où R_{mt} désigne le rayon minimal de la sphère dans la cellule unitaire, et K_{max} donne l'étendue du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane. Pour l'énergie de coupure entre les états de noyau et de valence, on a utilisé une valeur égale à $-6,0$ Ry, alors que la valeur l_{max} a été 10 pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques et la densité de charge a été élargie en série de Fourier jusqu'à $G_{max} = 12$ (Ryd) $^{1/2}$. La convergence de l'énergie totale a été choisie comme 0,0001 Ry.

Les intégrales sur la zone de Brillouin sont prises jusqu'à 72 k points pour les composés binaires et 47 k points pour les alliages ternaires et quaternaires.

Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé celle que développée par Wu and Cohen [7] (WC-GGA) ainsi celle développée par Perdew--Burke--Ernzerhof (PBEsol-GGA) [8]. En plus de cette approximation, l'approximation de la densité locale (LDA) a été également appliquée pour le calcul des propriétés structurales, les résultats obtenus ont été ajustés en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [9].

Pour les propriétés électroniques, la structure de bande a été calculée en utilisant l'approche TranBlaha- modified Becke Johnson (TB-mBJ) avec la paramétrisation de Koller et al [10].

Les densités totales et partielles des états (DOS) ont été calculées. Pour le calcul du DOS, nous avons distingué les électrons In (1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d10 4s2 4p6), As (1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d10), N (1s2), P (1s2 2s2 2p6) et B (1s2) comme des électrons de cœur, bien que In (4d10 5s2 5p1), N (2s2 2p3), P (3s2 3p3) et B (2s2 2p1) les électrons de valence.

Pour chaque configuration des alliages ternaires et quaternaires, la structure de bande, les constantes diélectriques et l'indice de réfraction ont été étudiés sous l'effet de la pression hydrostatique pour différentes valeurs (P = 0, 5, 10, 15, 20, 25 GPa).

III.3 Propriétés structurales

L'étape essentiel et la plus importante pour le développement des calculs des propriétés qui suivent, consiste à effectuer une optimisation de la structure afin de déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau (a0), le module de compressibilité B et sa dérivée B'.

Nous avons donc, effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right) B' - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_{tot} l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

B_0 représente Le module de compression, déterminé par :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe E (V). Les figures III.1 et III.2 représentent les courbes de la variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés binaires et ternaires respectivement. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres structuraux des composés binaires et ternaires sont comparés avec des résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature et présentés dans les tableaux III.1 et III.2 respectivement.

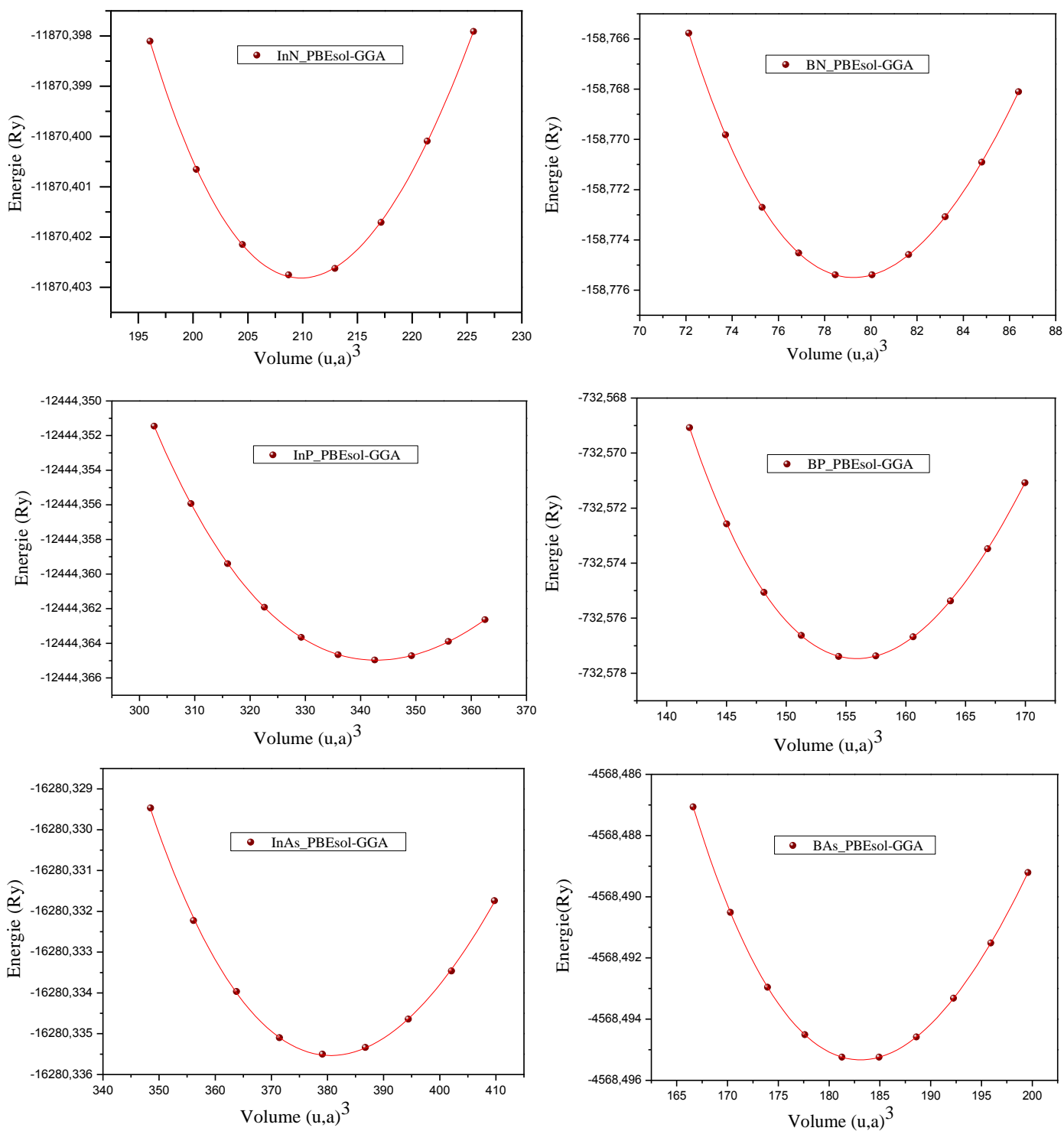


Fig. III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires

Composés binaires	Paramètres	Nos calculs			Autres calculs	
		WC-GGA	PBEsol-GGA	PW-LDA	Théorique	Experimental
InN	a (Å)	4.9926	4.9918	4.9471	4.945 ^a , 4.98 ^b	4.98 ^f
	B (GPa)	140.5343	137.2588	145.5469	145 ^a , 155.35 ^b	137 ^e
	B'	4.1757	3.7960	3.6884	4.75 ^c , 4.49 ^b	
InP	a (Å)	5.8814	5.8789	5.8299	5.72 ^d , 5.85 ^g	5.86 ^d
	B (GPa)	67.7383	67.2997	71.0719	73.66 ^d , 76.10 ^h	72.00 ^d
	B'	4.3041	4.5021	4.6221	4.20 ⁱ	4.80 ⁱ
InAs	a (Å)	6.0898	6.0876	6.0298	5.9019 ^j	6.0583 ^j
	B (GPa)	56.5406	56.3133	60.3092	61.90 ^j	57.90 ^j
	B'	4.0185	4.112	3.6884	4.487 ^j	4.79 ^j
BN	a (Å)	3.6083	3.6081	3.5834	3.57 ^k , 3.60 ^l	3.615 ^m
	B (GPa)	385.5646	386.0316	403.4697	395 ^k , 367 ^l	369 ^m
	B'	3.7582	3.6826	3.6607	3.67 ^k	~ 4 ^m
Bas	a (Å)	4.7729	4.7699	4.7345	4.74 ^q , 4.81 ^q	4.74 ^r , 4.81 ^r
	B (GPa)	139.7301	140.1766	146.7852	147.5 ^q , 131.2 ^q	152 ^r , 133 ^r
	B'	3.98	4.0277	4.1426	4.17 ^q , 4.21 ^q	3.65 ^r , 3.75 ^r
BP	a (Å)	4.5215	4.5210	4.4918	4.47 ⁿ , 4.55 ^o	4.53 ^p
	B (GPa)	169.581	169.5001	175.8343	172 ⁿ , 165 ^o	173 ^s
	B'	3.9035	3.7313	3.7501		

Tableau III.1. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires InN, InP, InAs, BN, BAs et BP

^a Ref. [11]. ^b Ref. [12]. ^c Ref [13] ^dRef [14] ^eRef [15]. ^fRef [16]. ^g Ref [17] ^hRef [18]. ⁱRef [19]. ^jRef [20], ^k Ref. [21]. ^l Ref. [22-23]. ^mRef [24]. ⁿRef [25] ^oRef [26]. ^pRef [27]. ^q[28], ^rRef [29], ^s Ref [30].

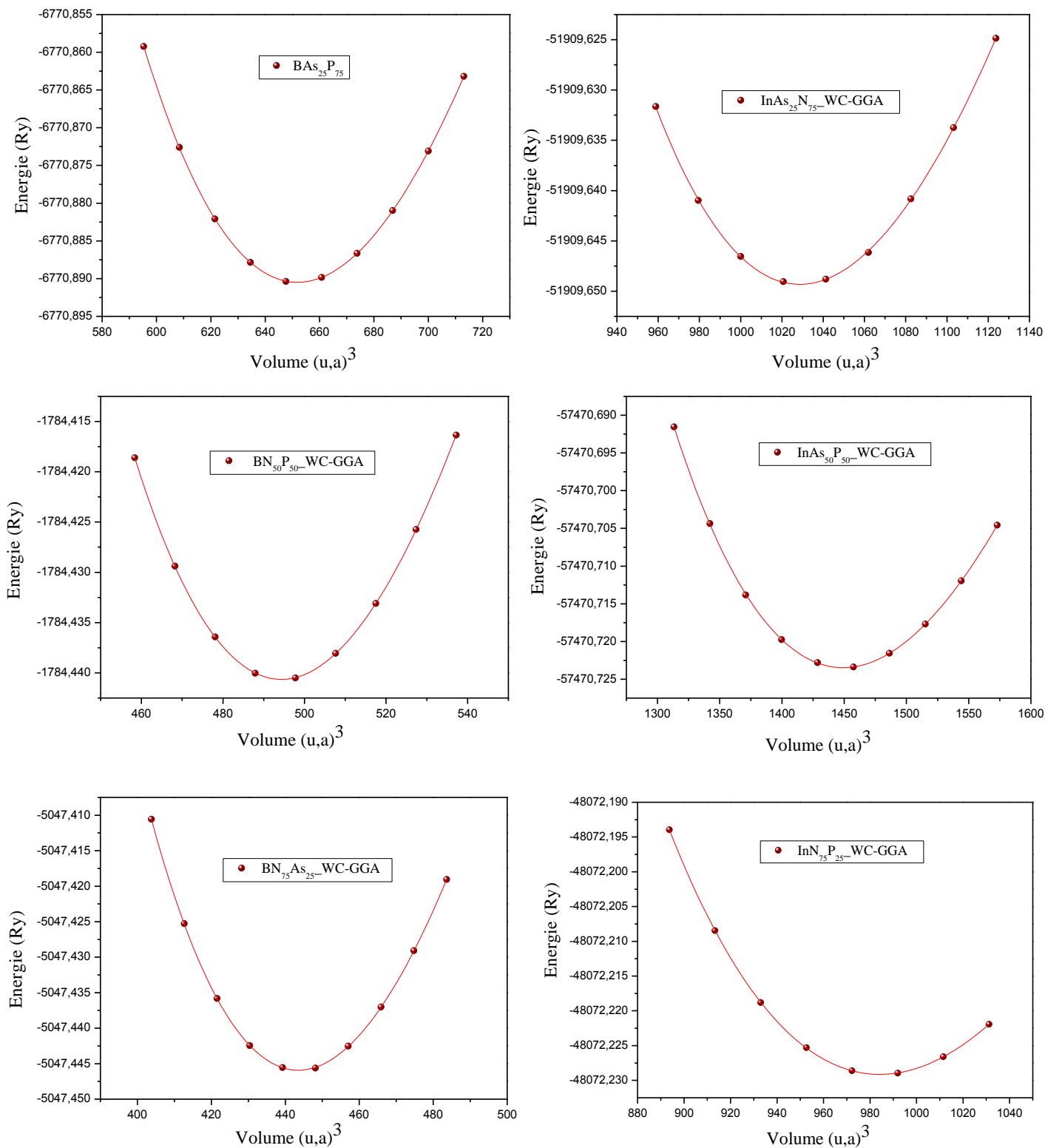


Fig. III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires

Alliages ternaires	Paramètres	Nos calculs			Autres calculs	
		WC-GGA	PBEsol-GGA	PW-LDA	Théorique	Experimental
BN_{0.5}As_{0.5}	a (Å)	4.3506	4.3491	4.3154	4.34 ^a , 4.39-4.3 ^b	-
	B (GPa)	190.4495	190.5292	200.7065	188.9 ^a , 178.6-202 ^b	
	B'	4.0641	4.0579	4.0215	3.88-3.64 ^b	
BN_{0.5}P_{0.5}	a (Å)	4.1841	4.1839	4.1544	4.15 ^c , 4.21 ^d	-
	B (GPa)	219.8336	219.8869	230.1976	210 ^c , 209 ^d	
	B'	3.8533	3.7933	3.8422	3.8 ^c	
BA_{0.5}P_{0.5}	a (Å)	4.6518	4.6499	4.6178	4.68 ^d	-
	B (GPa)	154.2057	154.4401	160.9595	144 ^d	
	B'	3.9435	3.9551	3.9376		
InN_{0.5}P_{0.5}	a (Å)	5.5052	5.5036	5.4525		-
	B (GPa)	84.1868	83.7418	92.0391	-	
	B'	4.5969	4.5467	4.3859		
InAs_{0.5}P_{0.5}	a (Å)	5.9882	5.9864	5.9321	5.997 ^e , 6.081 ^e	-
	B (GPa)	61.2399	61.0632	65.3308	60.82 ^e , 52.86 ^e	
	B'	4.6824	4.7091	4.6646		
InAs_{0.5}N_{0.5}	a (Å)	5.6432	5.6408	5.5833		-
	B (GPa)	73.9522	74.1169	80.106	-	
	B'	4.041	3.8789	4.6129		

^aRef [31]. ^bRef [32]. ^cRef [33], ^dRef [34] ^eRef [35]

Tableau III.2. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés ternaires.

III.4 Variation des propriétés structurales en fonction de la composition

III.4.1 Les alliages ternaires InN_xP_{1-x}, BN_xP_{1-x} et BN_xAs_{1-x}

La différence peut être observée entre la valeur du paramètre de réseau du composé InP ($a_0 = 5,88 \text{ \AA}$) et celle du composé InN ($a_0 = 4,99 \text{ \AA}$), bien qu'elles aient le même anion (In), cette différence peut être expliquée par la différence du rayon atomique de l'atome P ($0,98 \text{ \AA}$) par rapport à celle de l'atome N ($0,65 \text{ \AA}$), ce qui permet de noter que la diminution du paramètre de réseau dans les composés ternaires InN_xP_{1-x}, BN_xP_{1-x} et BN_xAs_{1-x} (figures III.3, III.5, III.7), a une relation inverse avec l'augmentation de la composition x (nitrogène).

En opposition à la constante de réseau a_0 et en concordance avec la proportionnalité entre le module de compressibilité et les constantes de réseau : $B \propto V_0^{-1}$ [32], le module de compressibilité augmente avec l'augmentation du nitrogène (figures III.4, III.6, III.8).

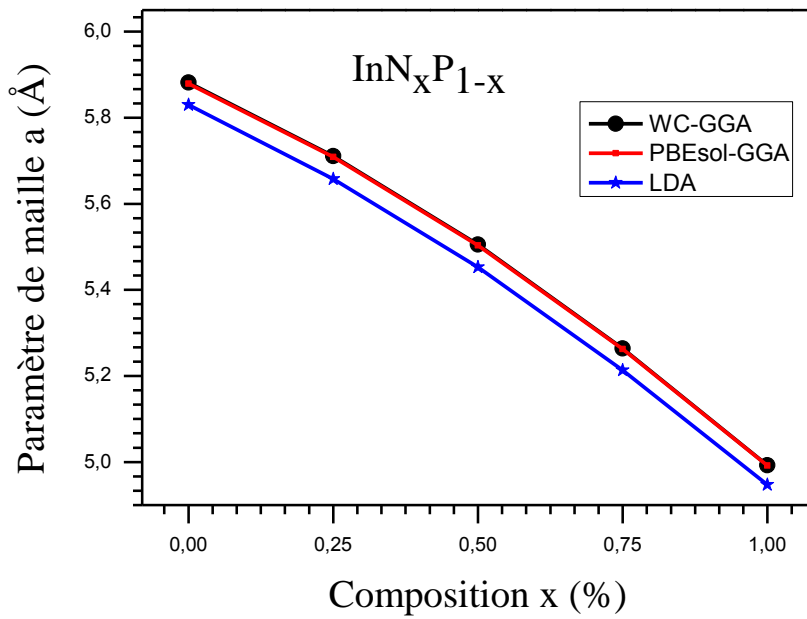


Fig.III.3 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$

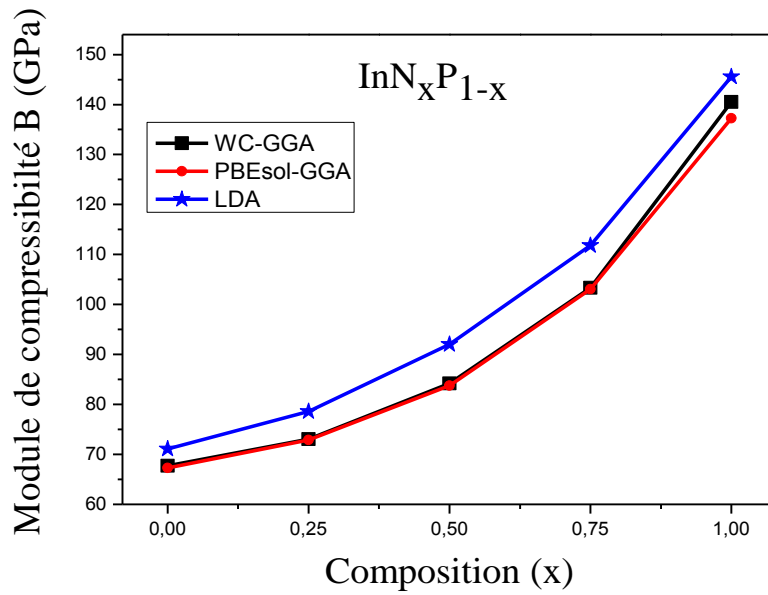


Fig.III.4 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$

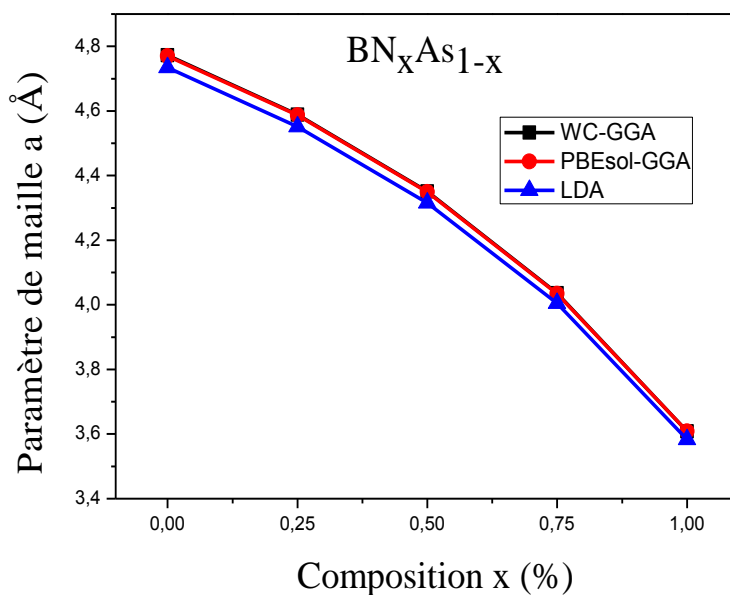


Fig.III.5 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire BN_xAs_{1-x}

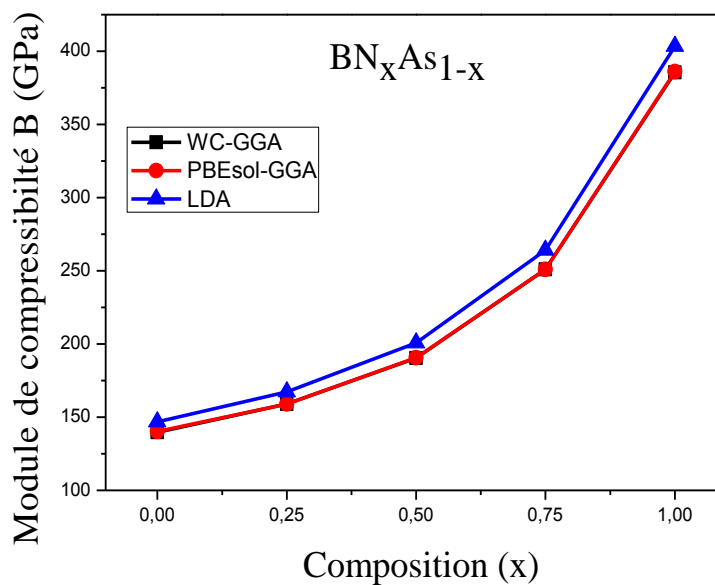


Fig.III.6 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire BN_xAs_{1-x}

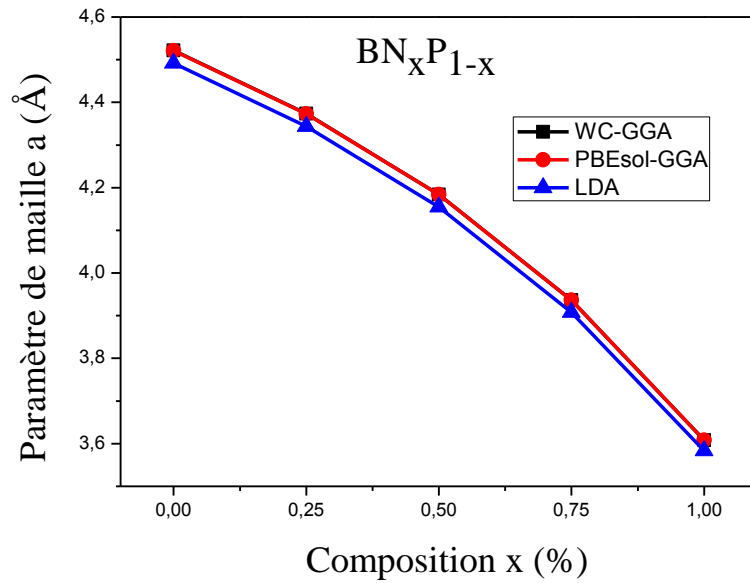


Fig.III.7 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire BN_xP_{1-x}

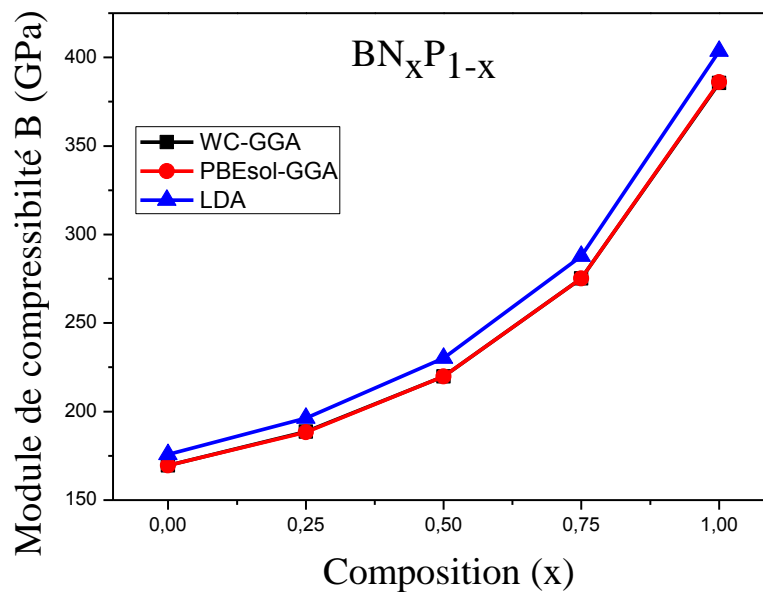


Fig.III.8 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire BN_xP_{1-x}

On peut observer une légère déviation par rapport à la loi de Vegard [36], l'origine physique de cette déviation devrait être principalement due à la différence du rayon atomique de l'atome de nitrogène de celle des atomes P et As.

Nous avons utilisé des fonctions polynomiales quadratiques pour ajuster les valeurs calculées, données comme suit :

- $a(x) = xa_{\text{InN}} + (1-x) a_{\text{InP}} - x(1-x) b$ (III.3)

- $a(x) = xa_{\text{BN}} + (1-x) a_{\text{BA}_s} - x(1-x) b$ (III.4)

- $a(x) = xa_{\text{BN}} + (1-x) a_{\text{BP}} - x(1-x) b$ (III.5)

Où a_{InN} , a_{InP} , a_{BN} , a_{BA_s} et a_{BP} sont les paramètres de réseau des composés binaires InN, InP, BN, BA_s et BP, respectivement, b représente le paramètre de courbure par rapport à la loi de Vegard.

Avec le même schéma, nous avons calculé les paramètres de courbures appropriés aux variations des modules de compressibilités en fonction de la composition x.

III.4.2 Les alliages ternaires $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ et $\text{BA}_s\text{P}_{1-x}$

Les constantes de réseau d'équilibre et les modules de compressibilités des alliages $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ et $\text{BA}_s\text{P}_{1-x}$ sont représentées en fonction de la composition x respectivement dans les figures (III.9, III.11, III.13) et les figures (III.10, III.12, III.14).

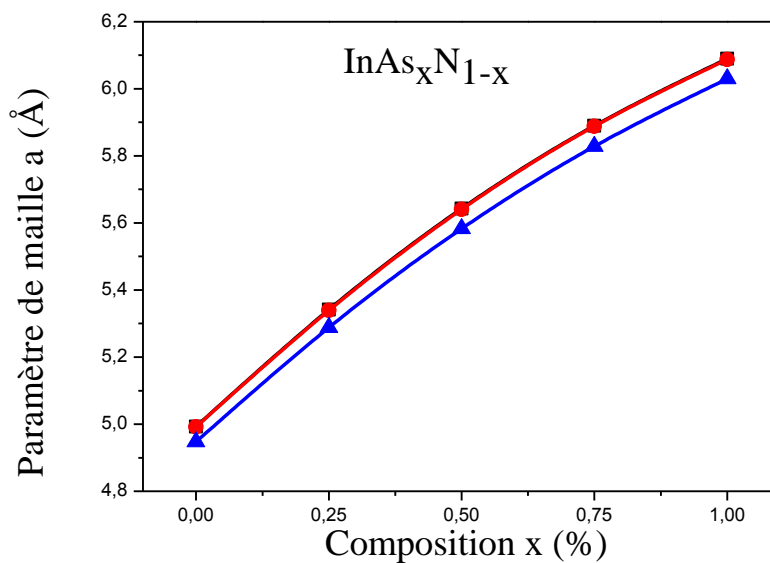


Fig.III.9 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$

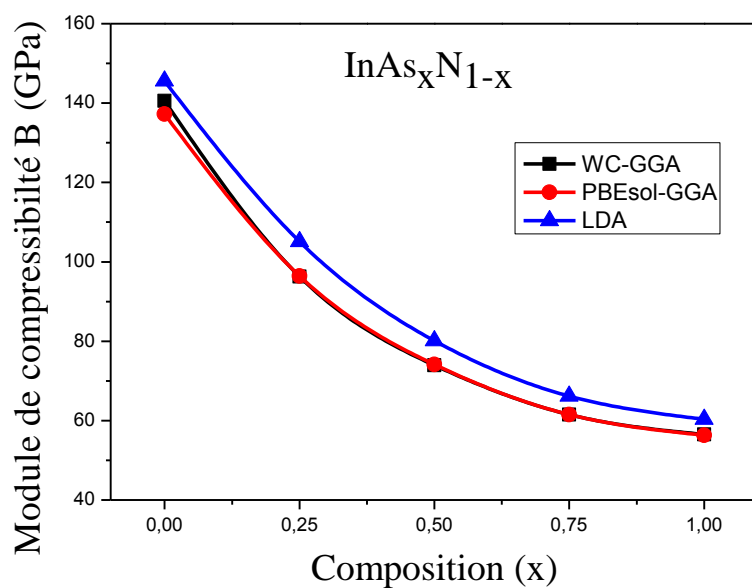


Fig.III.10 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$

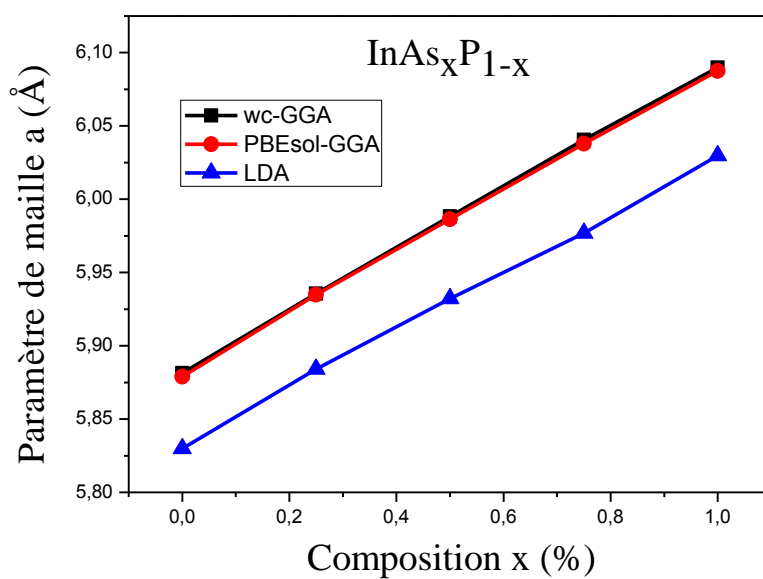


Fig.III.11 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$

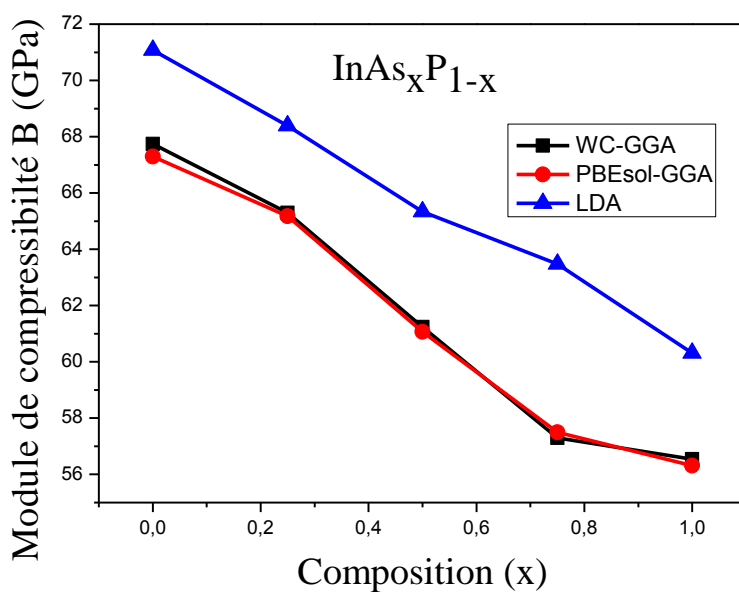


Fig.III.12 : La Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire InAs_xP_{1-x}

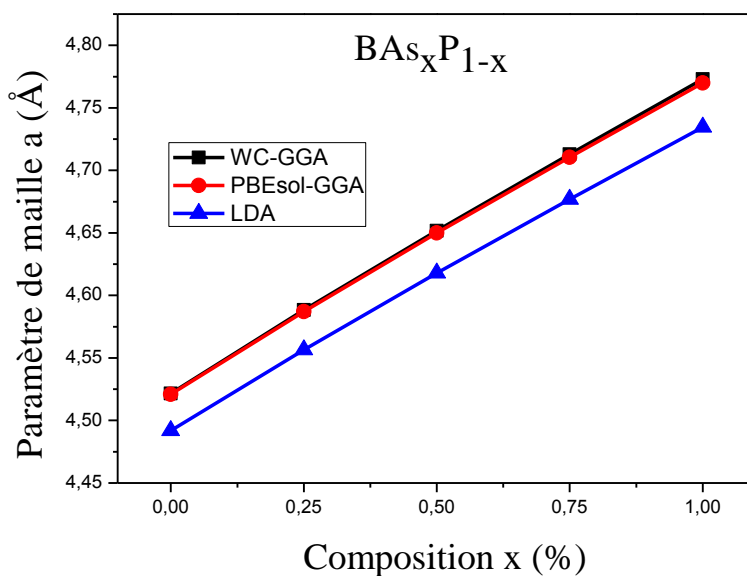


Fig.III.13 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage BAs_xP_{1-x}

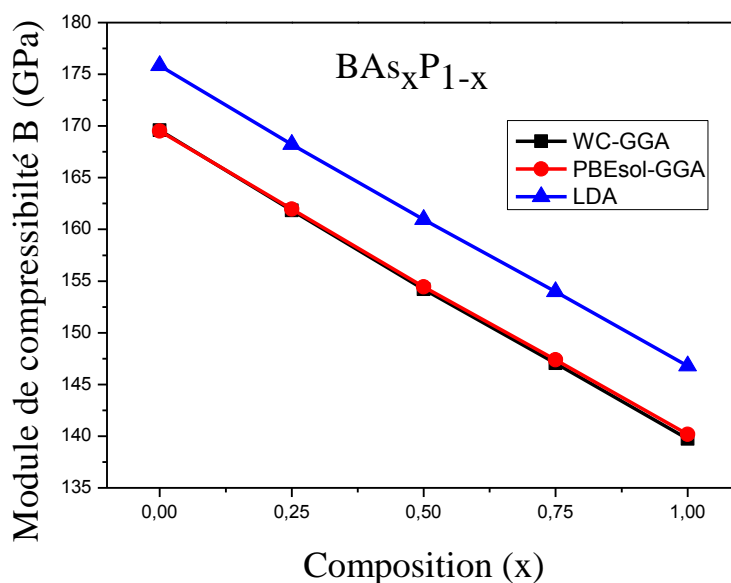


Fig.III.14 La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l’alliage BAs_xP_{1-x}

L’augmentation du paramètre de maille est remarquée avec l’augmentation en concentration d’arséniure dans ces alliages, ce comportement est traduit de même par l’influence de la taille d’atome d’arséniure As qui est plus grande que celle des atomes N et P.

Avec la même procédure utilisée précédemment, nous avons ajusté ces courbes par des fonctions quadratiques et les valeurs des paramètres de courbures ont été déduites.

Les valeurs des paramètres de courbures calculés pour tous les alliages ternaires sont résumées dans le tableau III.3

Composé ternaire	Paramètre de courbure pour la constante de maille (a)			Paramètre de courbure pour le module de compressibilité (B)		
	LDA	WC-GGA	PBEsol-GGA	LDA	WC-GGA	PBEsol-GGA
InN_xP_{1-x}	-0.25	-0.27	-0.27	67.18	82.05	75.12
$InAs_xP_{1-x}$	-0.006	-0.011	-0.014	0.27	3.98	2.76
$InAs_xN_{1-x}$	-0.37	-0.4	-0.4	91.71	101.11	92.49
BN_xP_{1-x}	-0.43	-0.47	-0.47	244.6	236.3	237.5
BAs_xP_{1-x}	-0.18	-0.018	-0.017	1.3	1.51	1.28
BN_xAs_{1-x}	-0.62	-0.64	-0.64	305.9	296.8	298.6

Tableau III.3. Paramètres de courbures pour la constante de maille et le module de compressibilité des alliages ternaires.

III.4.3 Les alliages quaternaires $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ et $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$

Pour les alliages quaternaires, les variations des paramètres de réseau et des modules de compressibilités par rapport aux compositions x et y sont résumés dans le Tableau III.4 et représentées sur les Fig. III.15 et III.16. Le comportement triangulaire de nos alliages quaternaires est dû à son ensemble de définition ($1-x-y \geq 0$) pour les compositions x et y , qui ne comprend que trois paires (x, y) : $(0,25, 0,25)$, $(0,25, 0,50)$ et $(0,50, 0,25)$. Cette combinaison nous donne trois configurations possibles pour chaque composé quaternaire :

$\text{InAs}_{0,25}\text{N}_{0,25}\text{P}_{0,5}$, $\text{InAs}_{0,25}\text{N}_{0,50}\text{P}_{0,25}$ et $\text{InAs}_{0,50}\text{N}_{0,25}\text{P}_{0,25}$ pour le quaternaire $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ et $\text{BN}_{0,25}\text{As}_{0,25}\text{P}_{0,5}$, $\text{BN}_{0,25}\text{As}_{0,50}\text{P}_{0,25}$ et $\text{BN}_{0,50}\text{As}_{0,25}\text{P}_{0,25}$ pour le quaternaire $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$

Nous notons également l'augmentation de la constante du réseau avec l'augmentation de la composition de l'arsenic et une diminution avec l'augmentation de la fraction de nitrure, inversement pour le module de compressibilité, ce qui confirme la relation de proportionnalité entre le module de compressibilité et les constantes de réseau, ces variations sont clairement dues au rayon atomique de l'arsenic et le nitrure.

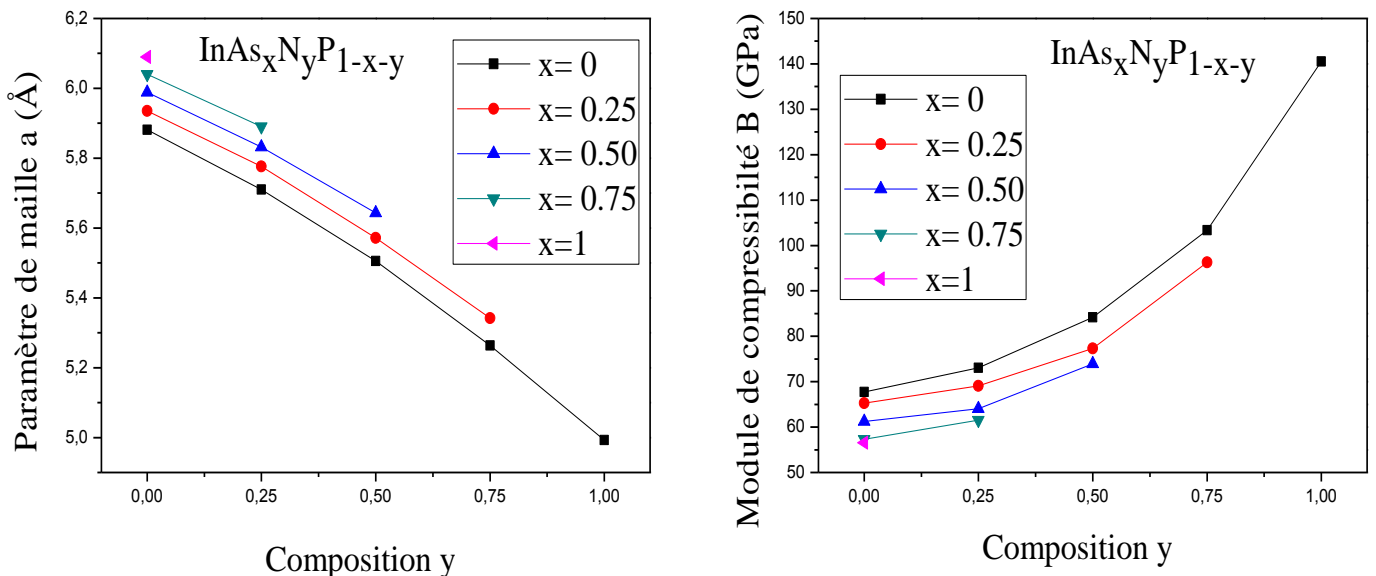


Fig.III.15 : La Variation du paramètre de maille (a) et du module de compressibilité(B), en fonction de la composition, x et y , de l'alliage quaternaire $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$.

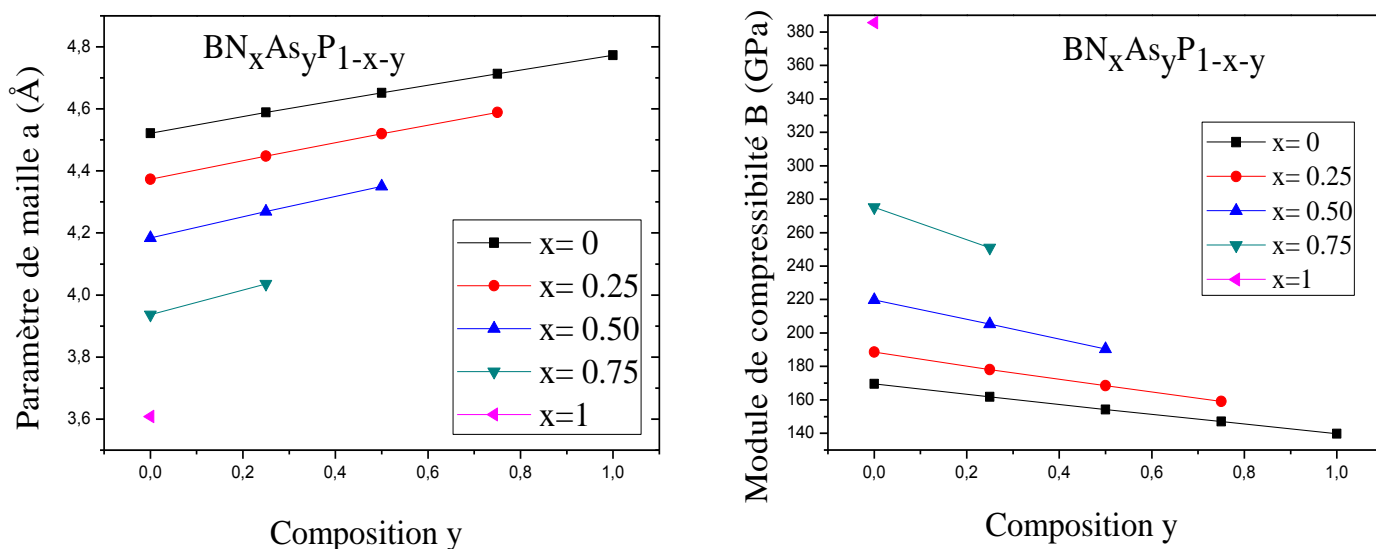


Fig.III.16 : La Variation du paramètre de maille (a) et du module de compressibilité(B), en fonction de la composition, x et y, de l'alliage quaternaire $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$.

Composition x et y	Paramètres	Nos calculs			Autres calculs	
		WC-GGA	PBESol-GGA	PW-LDA	Théorique	Experimental
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$	a (Å)	5.7717	5.7697	5.7153	-	-
	B (GPa)	69.0549	68.9951	71.548	-	-
	B'	4.774	4.72	3.6102	-	-
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$	a (Å)	5.5763	5.5732	5.5198	-	-
	B (GPa)	77.3433	76.0968	88.9881	-	-
	B'	3.922	3.7396	3.9196	-	-
$\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	a (Å)	5.8316	5.8300	5.7735	-	-
	B (GPa)	64.0390	64.6417	70.8649	-	-
	B'	3.8116	4.0499	4.5821	-	-
$\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.5}$	a (Å)	4.4481	4.447	4.4156	-	-
	B (GPa)	178.1408	177.6672	186.1959	-	-
	B'	3.8941	3.9938	3.812	-	-
$\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.25}$	a (Å)	4.5196	4.5181	4.4848	-	-
	B (GPa)	168.4412	168.5226	176.1858	-	-
	B'	3.8905	3.9171	3.8515	-	-
$\text{BN}_{0.5}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	a (Å)	4.2693	4.2684	4.2367	-	-
	B (GPa)	205.2431	205.1389	214.6211	-	-
	B'	3.7142	3.73	3.9728	-	-

Tableau III.4. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés quaternaires.

III.5 L'énergie de formation des alliages quaternaires

Nous avons calculé l'énergie de formation $E_{\text{form}}(x, y)$ des alliages quaternaires en utilisant les équations :

$$E_{\text{form}}(x, y) = E_{\text{InAsNP}}(x, y) - xE_{\text{InAs}} - yE_{\text{InN}} - (1-x-y) E_{\text{InP}}, \quad (\text{III.6})$$

$$E_{\text{form}}(x, y) = E_{\text{BNAsP}}(x, y) - x.E_{\text{BN}} - y.E_{\text{BAs}} - (1-x-y).E_{\text{BP}} \quad (\text{III.7})$$

Où E_{InAs} , E_{InN} , E_{InP} , E_{BN} , E_{BP} et E_{BAs} sont les énergies totales des composés binaires correspondants.

Les variations des énergies de formation sont représentées dans des contours graphiques Fig. III.17 et III.18. Il est clair que la formation de nos alliages a plus de chance quand la concentration de nitrure augmente, tandis que, qu'elle devient plus difficile dans les zones les plus sombres situées auprès de 60 à 80% d'arséniure. Les matériaux formés dans les zones sombres sont les matériaux les moins stables, cependant, les énergies obtenues sont négatives pour toutes les concentrations, ce qui signifie que nos alliages quaternaires peuvent être formés pour toutes les compositions considérées.

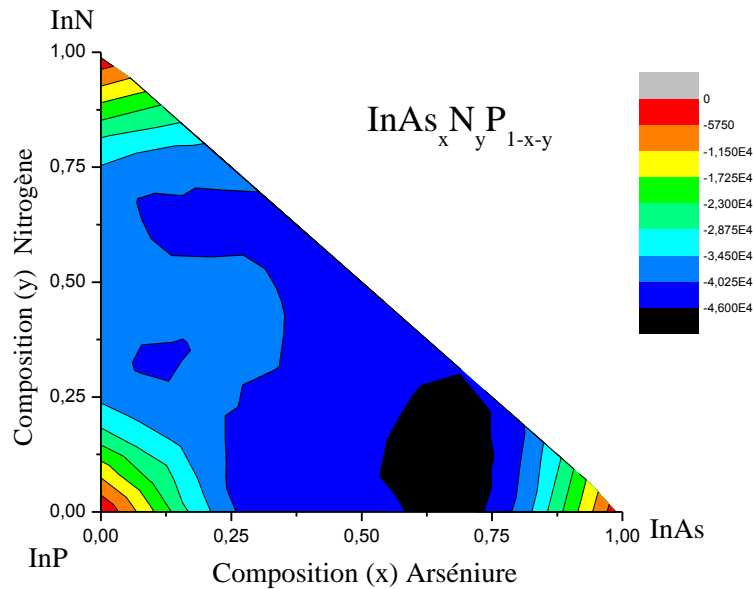


Fig. III.17 : Contour de l'énergie de formation calculée en fonction de la composition en nitrure y et en arséniure x, des solutions solides quaternaires $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$.

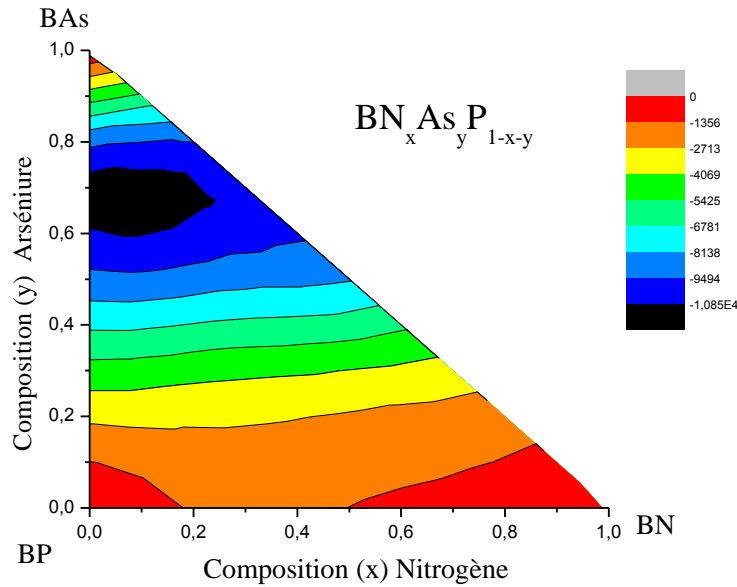


Fig. III.18. Contour de l'énergie de formation calculée en fonction de la composition en nitrure x et en arsénure y, des solutions solides quaternaires $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$.

III.6 Propriétés électroniques

Dans cette section, les structures de bande d'énergie et les densités d'états ont été calculées pour étudier les propriétés électroniques des composés Binaires et leurs alliages ternaires et quaternaires relatifs; pour une large gamme de matériaux, l'approximation du gradient généralisé (GGA) donne des résultats extrêmement utiles dans les propriétés structurales, mais il est connu qu'elle sous-estime les énergies de gap dans les propriétés structurales de la plupart des semi-conducteurs et conduit à une prédiction incorrecte en comparaison avec les résultats expérimentaux, à cet égard, nous avons utilisé l'approche modifiée TB -mBJ (Tran-Blaha modified Becke-Johnson) [10] , qui donne des résultats de bande interdite très améliorés pour une variété de matériaux, y compris les semi-conducteurs

III.6.1 Structure de bande

III.6.1.1 Les alliages binaires

La figures III.19 représente les structures de bandes pour les composés binaires InN, InAs, InP, BN, BAs et BP, à partir de cette figure, on note que les composés considérés sont des semi-conducteurs, avec une bande interdite de nature, indirect pour les composés BN, BAs et BP, et de nature directe pour les composés InAs, InN et InP,

Les valeurs calculées des énergies de gap directe et indirecte pour les matériaux binaires sont listées dans le tableau III.5 pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par différentes méthodes, il est clair que nos résultats présentent un excellent accord avec celles disponibles dans la littérature.

Composés binaires	Énergie de gap (eV)	Nos calculs	Autres calculs	
		Ida_mBJ	Théorique	Experimental
InN	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.79110	0.69 ^g	0.7 ^e
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.06859	2.765 ^b	2.11 ^d
InP	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.66753	1.423 ^c	1.35 ^a
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.36479	1.63 ^f	2.21 ^a
InAs	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.68182	0.568, 0.499	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.19368		
BN	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	10.579	8.78 ^h	6.3 ^j
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	5.899	4.45 ^h , 5.42 ^m	6 ^m
BAs	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	3.736	3.34 ⁱ	1.46 ^k
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.821	1.93 ⁱ , 1.82 ^m	0.67 ^l
BP	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	4.094	5 ⁿ , 3.45 ^o	5 ^p
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.831	1.87 ^r , 2.19 ⁿ	2 ^q

^aRef [37]. ^b Ref. [12]. ^cRef [38]. ^dRef [39]. ^eRef [16]. ^fRef [40]. ^gRef [19] ^hRef [32]. ⁱ Ref. [41]. ^jRef [42]. ^kRef [43]. ^lRef [44]. ^mRef [45], ⁿRef [46], ^oRef [25], ^pRef [47], ^qRef [48], ^rRef [34].

Tableau III.5. Les énergies de gap direct et indirect des composés binaires.

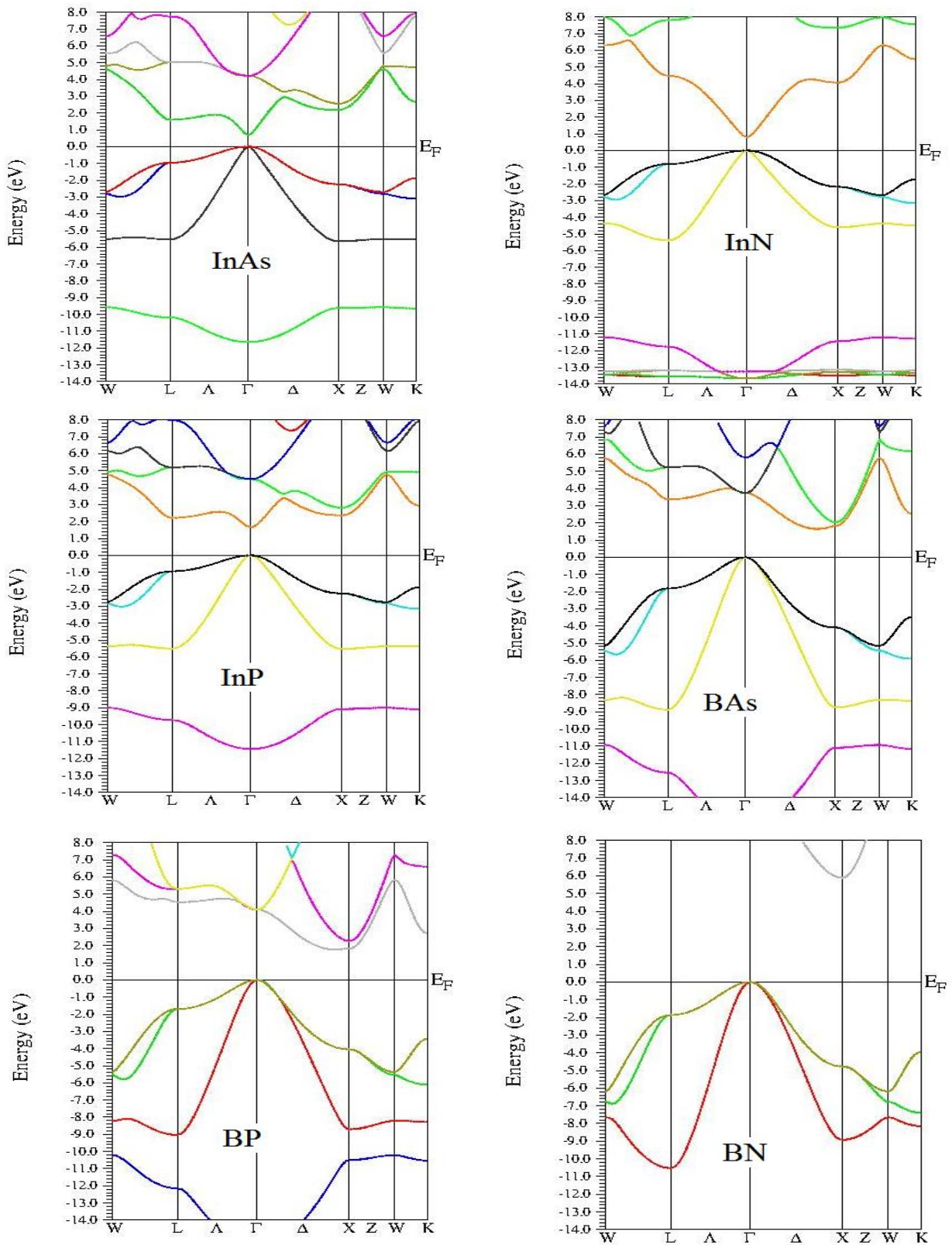


Fig.III.19. Structures de bandes des alliages binaires InN, InAs, InP, BN, BAs et BP

III.6.1.2 Les alliages ternaires

La structure de bande a été aussi calculé pour les alliages ternaire $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$ et $\text{BAs}_x\text{P}_{1-x}$, pour les différentes concentrations $x = (0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00)$ ou un prototype pour une concentration égal à 0.50 est montré sur la figure III.20, les valeurs obtenues des énergies de la bande interdite sont résumées dans le tableau III.6.

Nous avons représenté les variations des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la composition x des alliages ternaires InNP, InAsN, InAsP BNP, BNAs et BAsP dans la figure III.21. Les résultats obtenus montrent que les alliages ternaires à base d'indium (In) ont une de bande interdite de type direct suivant toute l'intervalle de composition x , ce qui définit l'importance de ces matériaux dans la technologie optoélectronique. Par ailleurs, pour les alliages ternaires à base de bore (B), on distingue deux régions, une région où la bande interdite est de type indirect et une autre où elle devient de type direct pour un taux de 12 à 77% de la concentration de nitrure et de 25% à 77% de la concentration d'arséniure pour BNP, BNAs et BAsP, respectivement. Ce comportement peut être expliquer par l'écart entre les paramètres de réseau des composés binaires qui influent sur la déformation du volume, ainsi que la différence entre l'électronégativité et le facteur d'ionicité entre les atomes de nitrogène, d'arsenic et de phosphore qui entraînent le transfert de charges [34].

Composés ternaires	Énergie de gap (eV)	Nos calculs	Autres calculs	
		lda_mBJ	Théorique	Experimental
InN_{0.5}P_{0.5}	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.87223	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.35265		
InAs_{0.5}P_{0.5}	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.1964	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.8897		
InAs_{0.5}N_{0.5}	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.45203	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.30711		
BN_{0.5}As_{0.5}	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.198	1.2 ^c	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.351	2.56 ^b , 1.9 ^a	
BN_{0.5}P_{0.5}	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.133	1.1 ^c	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.228		
BAs_{0.5}P_{0.5}	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.846	1.24-1.86 ^c	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.149		

^aRef [32]. ^bRef [31]. ^cRef [34]

Tableau III.6. Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaires.

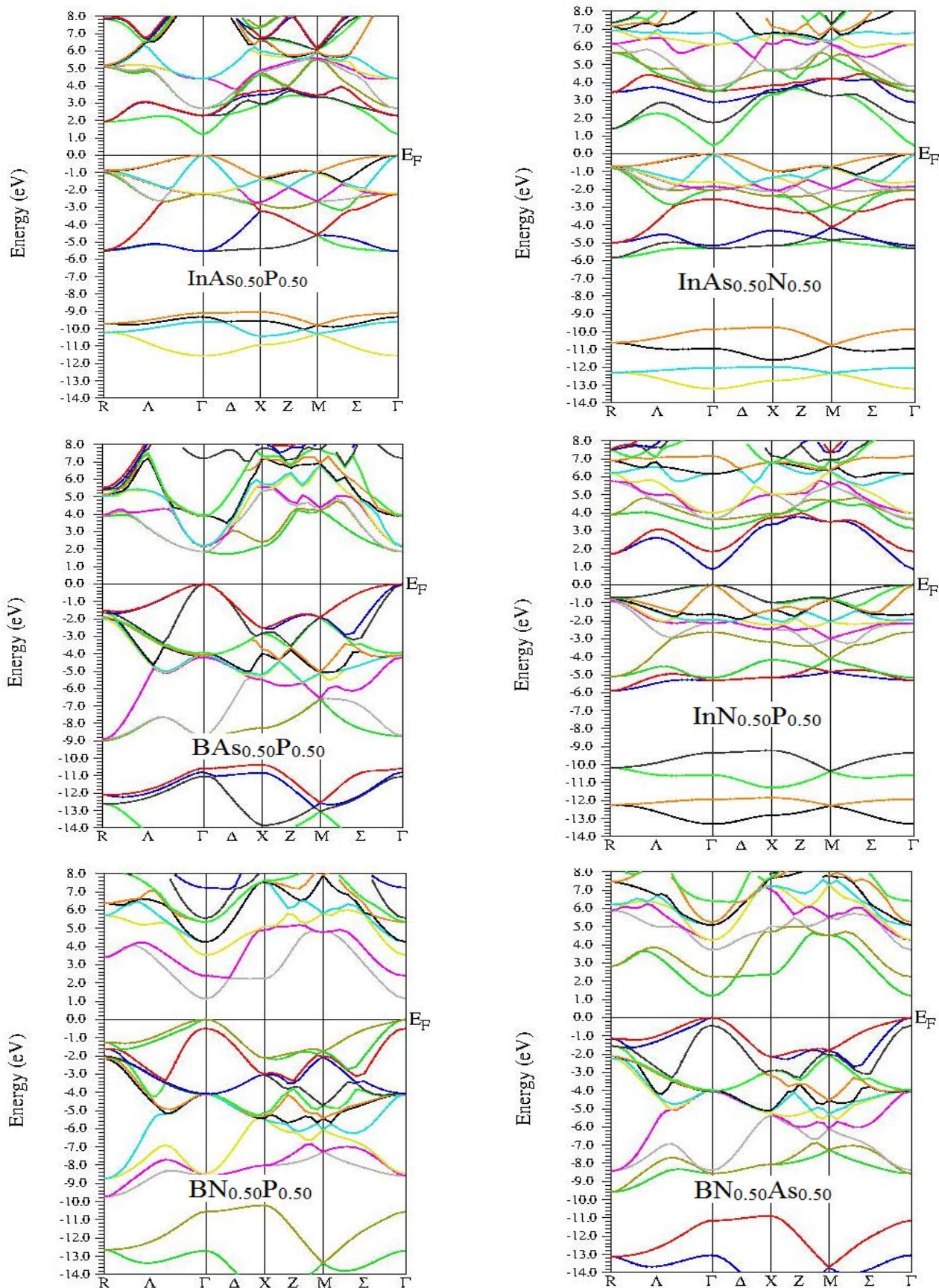


Fig.III.20 Structures de bandes des alliages ternaires, prototypes pour une concentration $x = 0.5$.

De plus, les valeurs calculées des énergies de bande interdite ont été ajustées par des fonctions polynômiales quadratiques, où les facteurs de courbures des énergies de bande interdite directe sont égaux à 1,56, 1,11, -0,12, 26.77, 25.78 et 9.44 pour InNP, InAsN, InAsP, BNP, BNAs et BAsP respectivement.

Les équations des courbes ajustées sont les suivantes :

Pour InNP :

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.587 - 2.2936x + 1.5625x^2, \quad (\text{III.8})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.4411 + 2.0475x - 0.5007x^2. \quad (\text{III.9})$$

Pour InAsN :

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 0.81 - 1.26x + 1.11x^2, \quad (\text{III.10})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 3.95 - 1.27x - 0.4x^2. \quad (\text{III.11})$$

Pour InAsP :

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.65 - 0.84x - 0.12x^2, \quad (\text{III.12})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.39 + 2.63x - 2.81x^2. \quad (\text{III.13})$$

Pour BNP :

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 4.20 - 20.71x + 26.77x^2 \quad (\text{III.14})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 1.89 - 0.65x + 4.77x^2 \quad (\text{III.15})$$

Pour BNAs :

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 3.86 - 19.4x + 25.78x^2. \quad (\text{III.16})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 1.81 - 0.31x + 4.54x^2 \quad (\text{III.17})$$

Pour BAsP :

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 4 - 9.73x + 9.44x^2 \quad (\text{III.18})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 1.87 + 1.58x - 1.64x^2 \quad (\text{III.19})$$

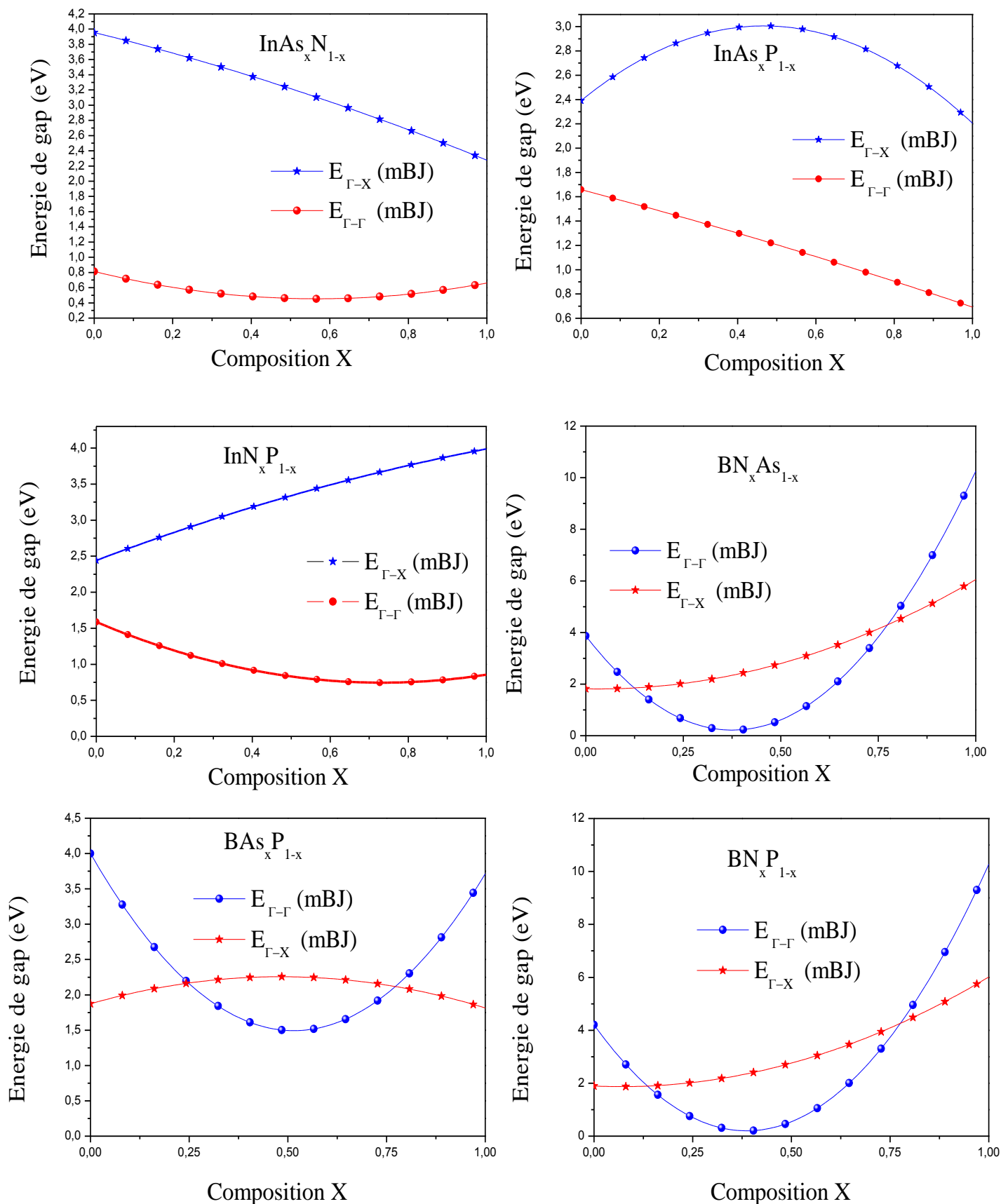


Fig. III.21 : La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages ternaires.

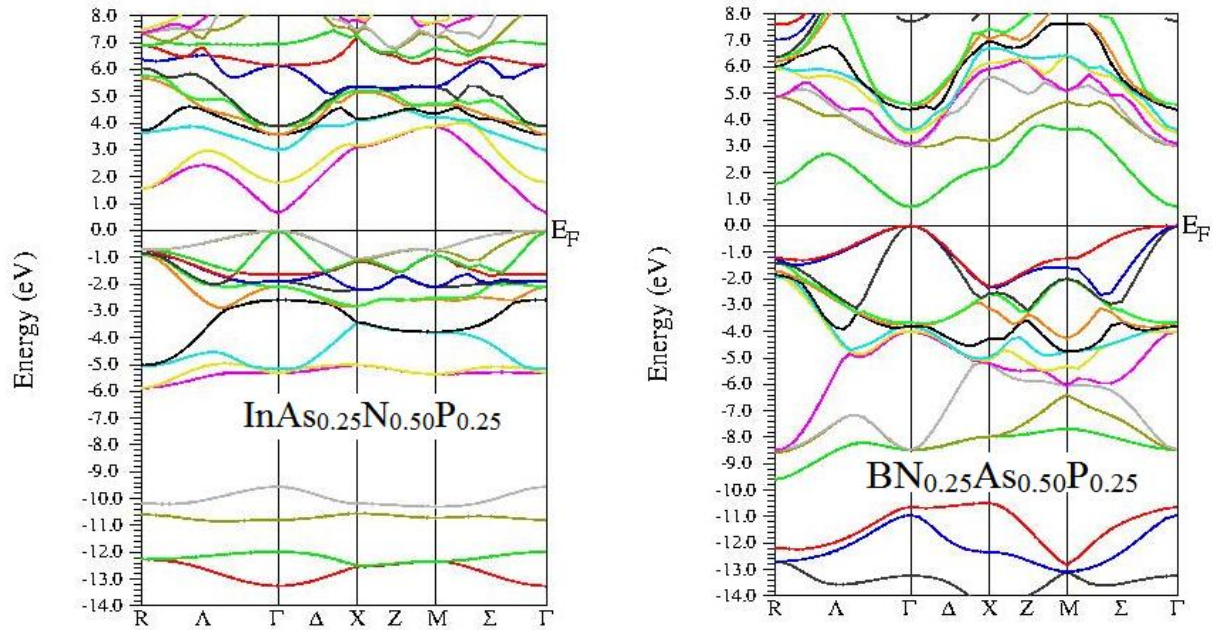
III.6.1.3 Les alliages quaternaires

D'autre part, la structure de bande électronique des alliages quaternaires InAsNP et BAsNP a été également calculée, un prototype pour la concentration ($x=0.25$, $y= 0.50$) est présenté sur la figure III.22. Il est clair que ces matériaux sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites de caractère directe d'environ 0.78 eV, 0.65 eV et 0.61 eV pour $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ respectivement et de 0,70, 0,71 et 1,17 pour $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{BN}_{0.50}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ respectivement. Le tableau III.7 récapitule les valeurs calculées des énergies de gap qui ont été ensuite représentées graphiquement en fonction des compositions x et y sur la figure III.23 et la figure III.24 respectivement pour le quaternaire InAsNP et BNAsP.

Pour l'alliage InAsNP, Les figures montrent le comportement non linéaire du gap directe et indirecte, avec une diminution du gap direct par rapport à la composition, à une composition fixe en arséniure, le gap direct diminue avec l'augmentation de nitrure (composition y), tandis que le gap indirect augmente avec l'augmentation de la composition y . La valeur la plus basse observée est de 0,452 eV, ce qui correspond à la composition de 50% d'arsenic (As) et de 50% de nitrure (N). Ces compositions correspondent à l'alliage ternaire $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. La valeur la plus élevée est égale à 1,19 eV et correspond au composé ternaire $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.

Pour l'alliage BNAsP, on peut noter aussi un comportement non linéaire du gap énergétique, une diminution du gap direct avec l'augmentation du nitrure (N), où un effet négligé de la concentration en arséniure, sauf sur le BAsP, peut être expliqué dans le même schéma de composés ternaires où l'augmentation du paramètre de réseau lorsque le nitrure augmente, inversement pour le comportement du gap indirect.

Il est important de noter que nous n'avons pas trouvé de travaux antérieurs dans la littérature concernant les alliages triangulaires InAsNP et BNAsP quaternaires, faisant de ce travail une première prédiction à vérifier par des futures études expérimentales et théoriques.



FigIII.22. Structure de bande pour les alliages quaternaires $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$.

Composés quaternaires	Énergie de gap (eV)	Nos calculs		Autres calculs	
		Lda	lda_mBJ	Théorique	Experimental
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00792	0.78529	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.26488	2.99961	-	-
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00000	0.65339	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.36104	3.11918	-	-
$\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00000	0.61100	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.27110	2.97629	-	-
$\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.5}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.173	0.707	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.518	2.185	-	-
$\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.25}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00093	0.714	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.541	2.190	-	-
$\text{BN}_{0.5}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.307	1.178	-	-
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.668	2.302	-	-

Tableau III.7. Les énergies de gap direct et indirect des alliages quaternaires.

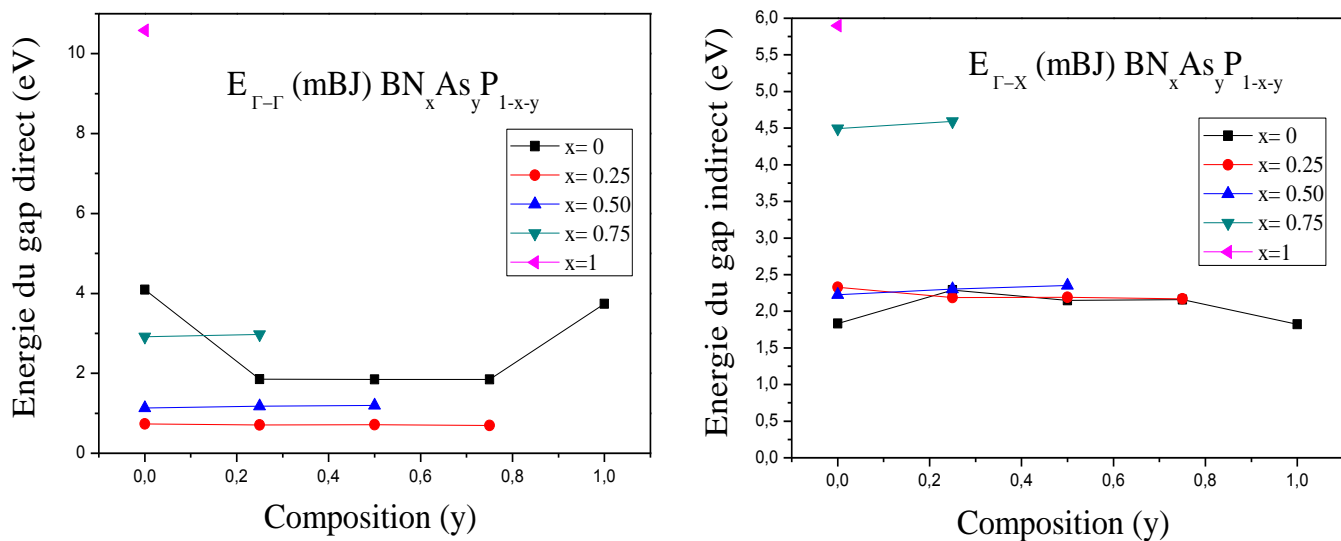


Fig. III.23 : L'évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire BNAsP

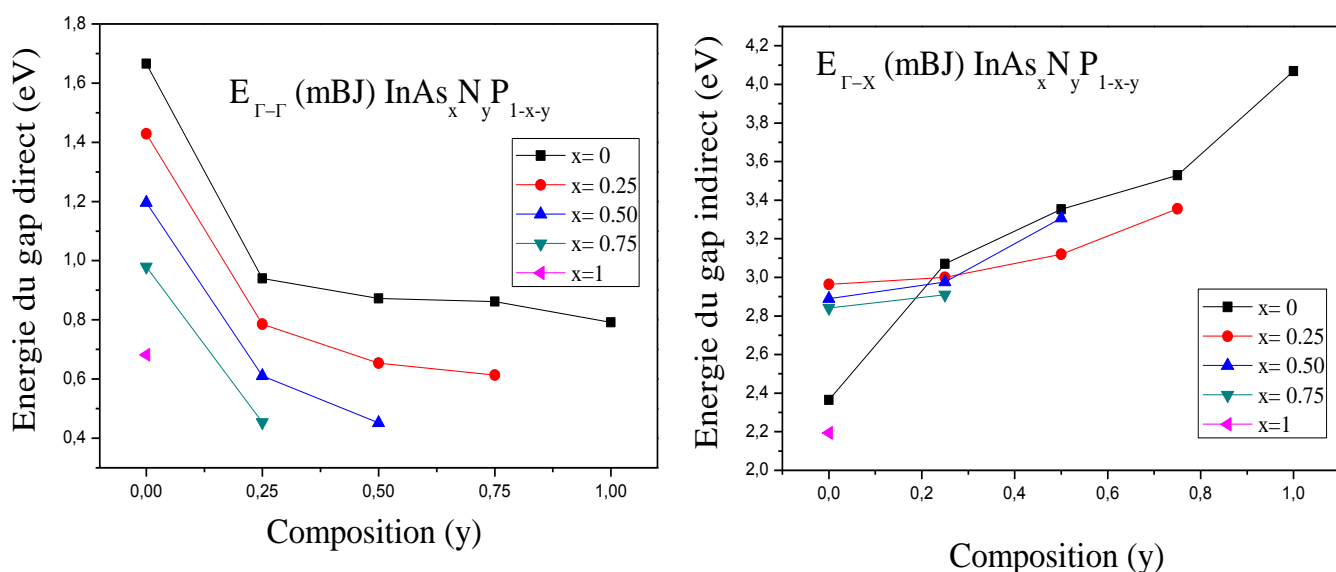


Fig. III.24 : L'évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire InAsNP

III.6.2 Densité d'états

Pour confirmer les structures de bande calculées, nous avons calculé la densité d'état total et partiel de chaque composé, binaire, ternaire et quaternaire.

La densité d'états nous indique combien d'états par unité d'énergie existent à proximité d'un certain niveau d'énergie. Cela peut être calculé à partir des orbitales Kohn-Sham[49].

La Figure.III.25 montre les densités totales et partielles des états des alliages InN, InP, InAs, BP, BN et BAs. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (PW-LDA). Comme on peut le voir sur la Figure, pour tous les binaires étudiés, la bande de valence comprend deux régions, respectivement une bande inférieure et une bande supérieure. Pour le composé InN, les états In-4d et N-2s sont dominants dans la bande inférieure, avec une forte contribution des états In-4d, tandis que la bande supérieure est dominée par l'état In-5s, avec une petite contribution de In-5p et N-2s. La bande de conduction est essentiellement peuplée par les états In-5s, In-5p et N-2p.

Pour le composé InP, les orbitales In-4d et P-3s contribuent à la bande inférieure. Dans la partie supérieure de la bande de valence les états In-5p et P-3p sont dominant, avec une petite contribution des états In-4d. Et la bande de conduction est un mélange de tous les états, avec de fortes contributions des orbitales In-5 et P-3p.

Pour le composé InAs, les états In-4d et As-5s contribuent à la bande inférieure de valence, alors que la bande de valence supérieure est dominé par l'état In-5s avec une contribution de l'état As-5p et In-4d. Pour la bande de conduction la contribution principale vient de l'orbitale As-4d.

Concernant les composés BAs, BP et BN, la bande supérieure de valence ainsi que la bande conduction sont une mixture de contribution de tous les états électroniques, tandis que, la bande de valence inférieure est principalement dominé par les états s des atomes As, P et N.

De la même méthode, nous avons calculé et présenté les densités d'états électroniques pour les alliages ternaires et quaternaires, ou des prototypes sont présentés pour les ternaires et quaternaires respectivement dans la figure III.26 et la figures III.27.

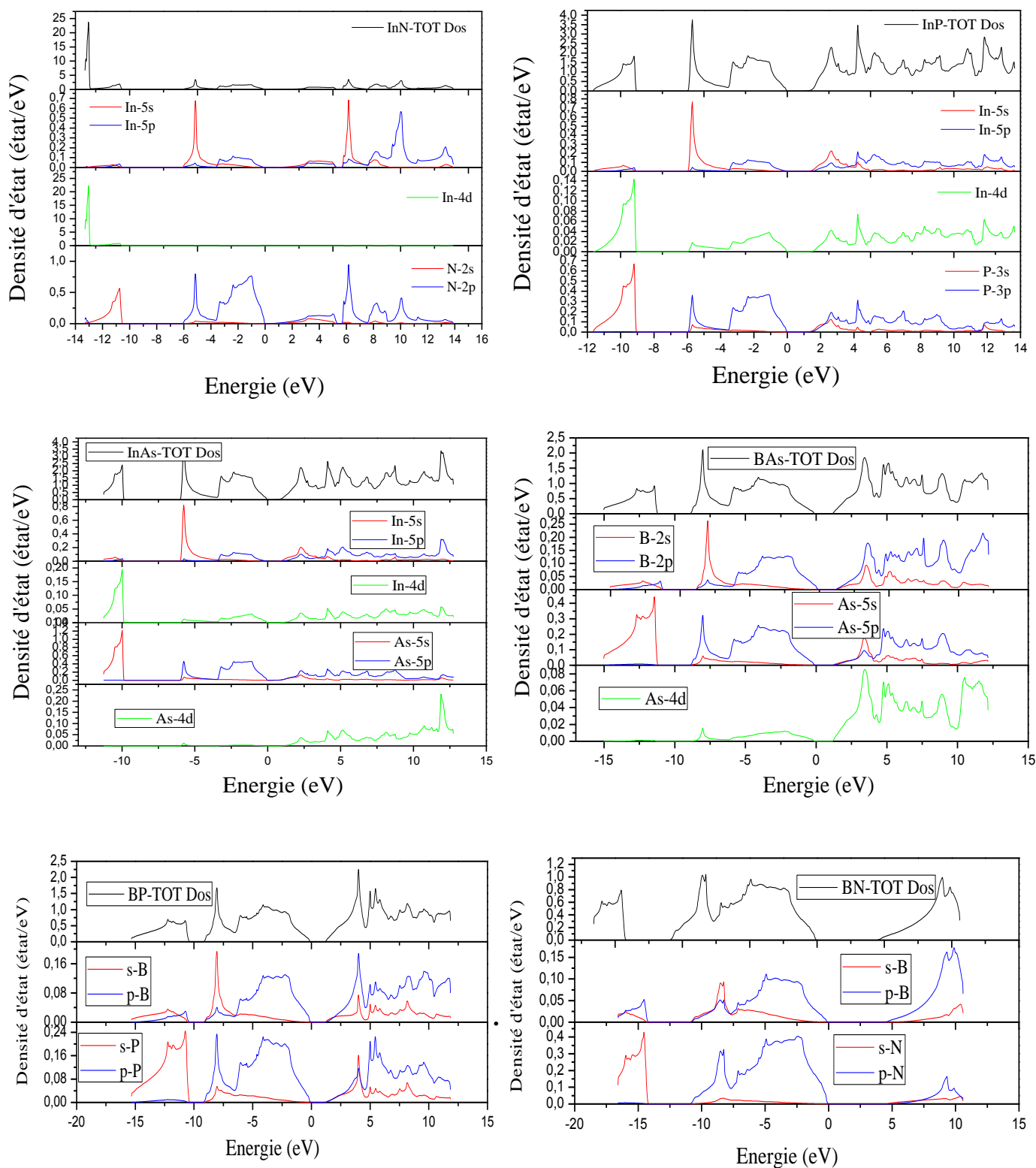


Fig. III.25 : Densité d'état électronique des alliages binaires.

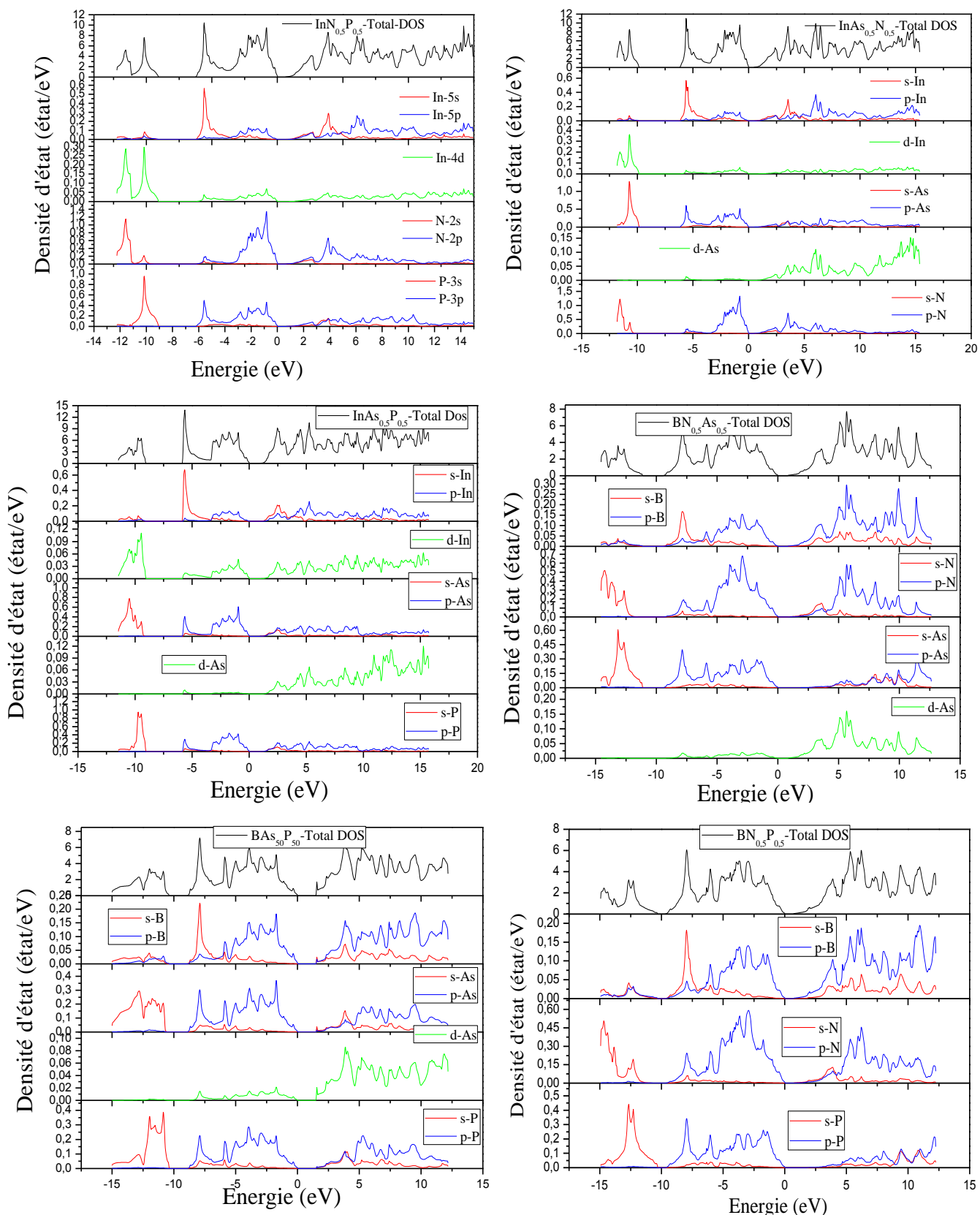


Fig. III.26 : Densité d'état électronique des alliages ternaires InNP, InAsP, InAsN, BNP, BAAsP et BNAs (prototype $x=0.5$).

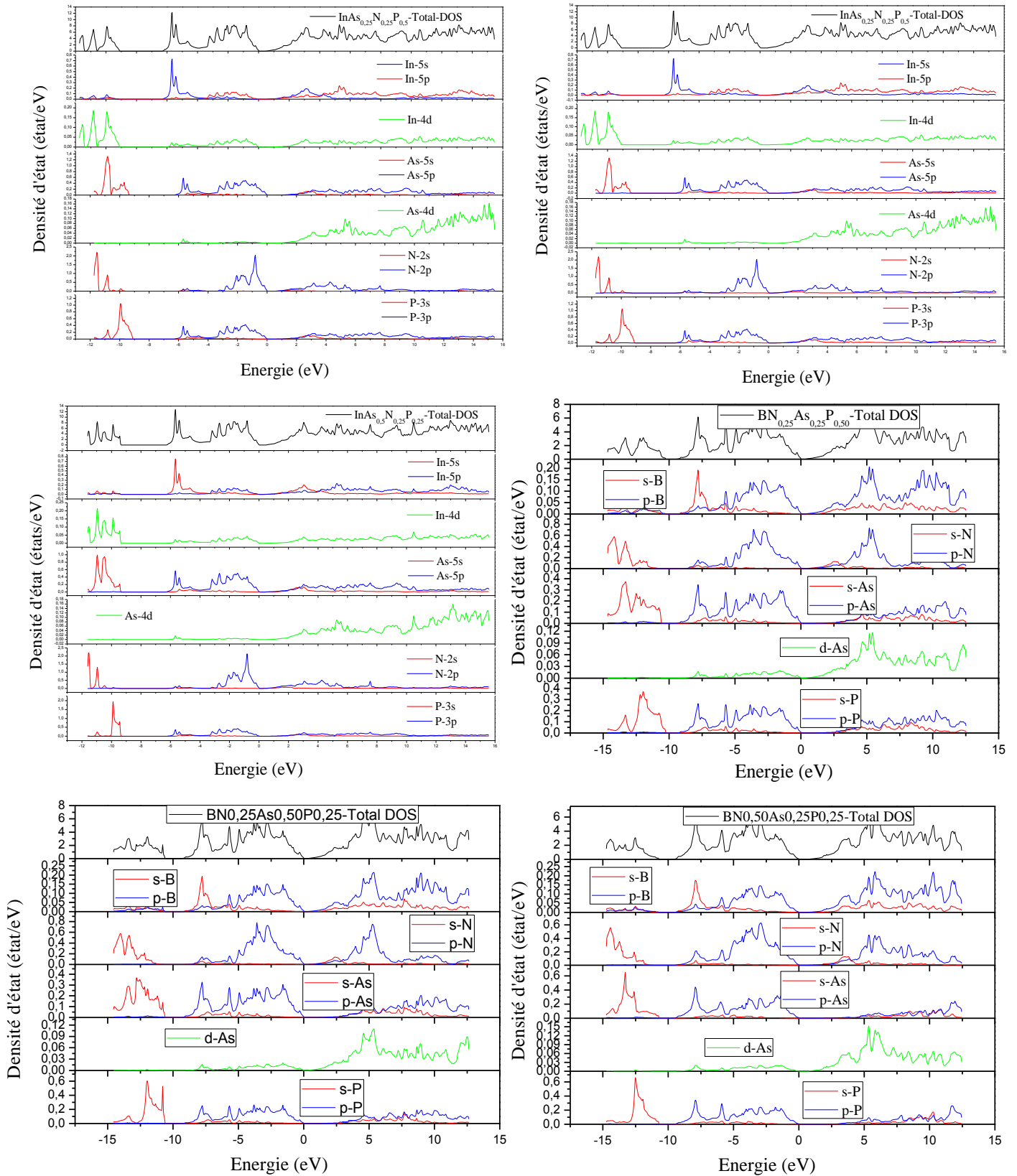


Fig. III.27 : Densité d'état électronique des alliages quaternaires $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$ et BNAsP .

III.7 Propriétés optiques

III.7.1 Constantes diélectriques

Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique représentée sur la Fig.III.28, l'absorption des matériaux est visible dans les pics principaux autour de 18,79, 17,72 et 16,1, correspondants aux énergies d'environ 4,06 eV, 4,39 eV et 5,91 eV, respectivement. Ces pics peuvent appartenir à la transition électronique directe du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, ce qui est connu comme le bord d'absorption fondamental. Dans La partie réelle de la fonction diélectrique pour les composés considérés représentées sur la même Figure, des pics majeurs à faible énergie situés à environ de 0,4 eV et une diminution avec l'augmentation de l'énergie, avec l'apparition de quelques petits pics.

À partir des courbes de variation représentées dans la figure III.29, on peut voir la similarité des spectres sauf un léger décalage à une concentration de nitrure de 50% et cela peut s'expliquer par l'effet de la variation de la concentration de nitrure sur les énergies de gaps. A partir de la partie imaginaire de la constante diélectrique, les bords d'absorption fondamentaux des matériaux sont visibles pour $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ dans les pics principaux autour de 0.3, 21, 20.7 et 16.46 aux énergies 0,77, 4,88, 5,10 et 6,81, respectivement, et 17,24, 17,79 et 11,86 aux énergies 5,59, 6,13 et 6,28 eV pour $\text{BN}_{0.50}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$.

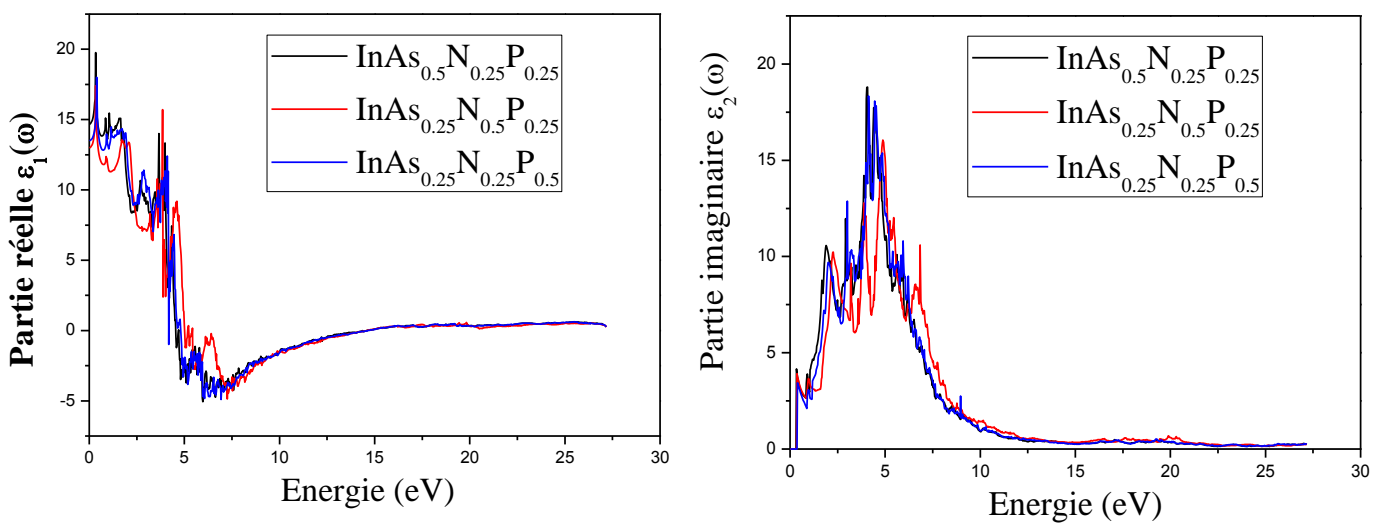


Fig. III.28 : Constante diélectrique, partie réel et imaginaire des alliages quaternaires InAsNP pour les différentes concentrations x et y.

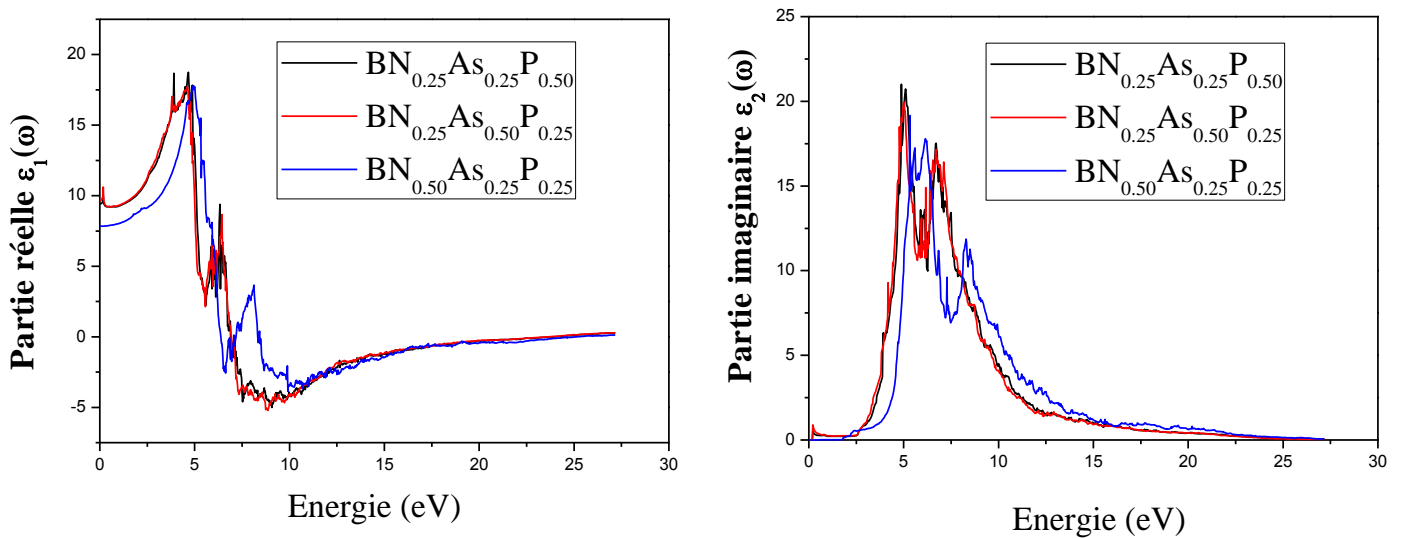


Fig. III.29 : Constante diélectrique, partie réel et imaginaire des alliages quaternaires BNAsP pour les différentes concentrations x et y .

III.7.2 Indice de réfraction

La figure III.30 représente les courbes de variation d'indice de réfraction $n(\omega)$ des alliages quaternaires InAsNP et BNAsP pour toutes les concentrations x et y . Les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ ont été calculées en utilisant la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ et montrent un excellent accord avec les valeurs calculées à l'aide des différents modèles présentés dans les équations 15-18 (chapitre I). Les valeurs calculées sont résumées dans le tableau III.8.

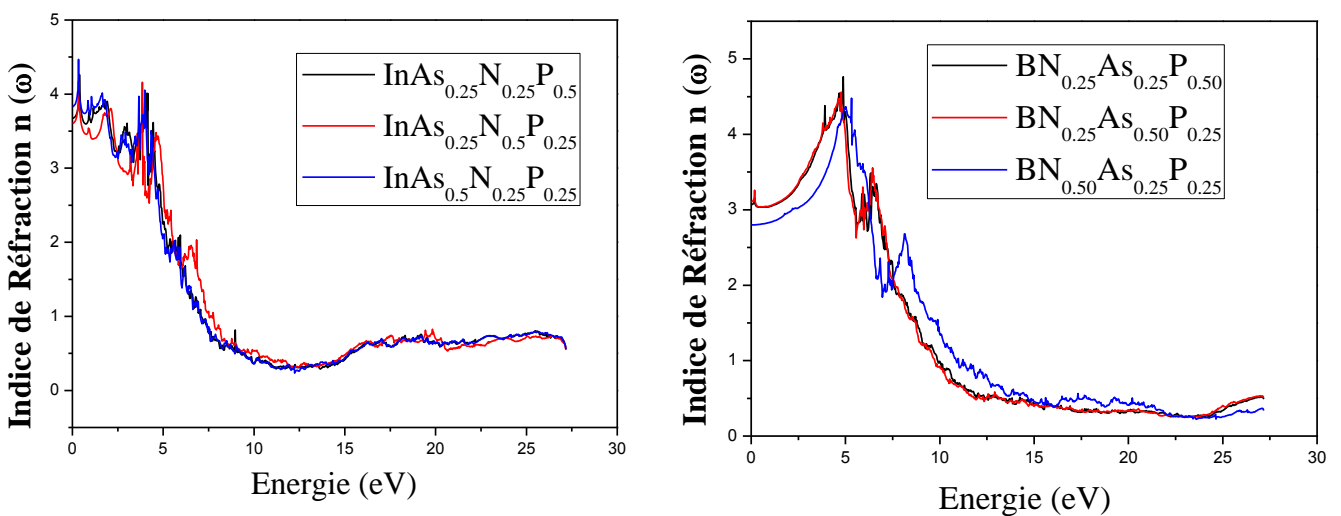


Fig. III.30 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie, pour les alliages quaternaires InAsNP et BNAsP.

Composés	FP-LAPW $n(\omega=0)$	Herve- Vandam $n(\omega=0)$	Ravindra $n(\omega=0)$	Reddy $n(\omega=0)$	Moss $n(\omega=0)$
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$	3.6	3.35	3.6	3.6	3.32
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$	3.69	3.44	3.6	3.8	3.47
$\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	3.85	3.48	3.7	3.9	3.53
$\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.5}$	3.06	3.40	3.64	3.76	3.40
$\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$	3.10	3.40	3.64	3.75	3.39
$\text{BN}_{0.50}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	2.79	3.09	3.35	3.19	2.99

Tableau III.8. L'indice de réfraction pour les alliages quaternaires

III.7.3 Energie Loss

De plus, les spectres de la fonction de perte pour toutes les compositions de nitrure et d'arséniure des alliages quaternaires ont été calculés et présentés sur la figure III.31.

Globalement, les constantes optiques des alliages quaternaires changent légèrement avec les compositions de nitrure et d'arséniure. Les spectres de la fonction de perte décrivent la perte d'énergie d'un électron rapide traversant les alliages. On observe à partir de la figure que pour un photon dont l'énergie est inférieure à l'écart de bande du composé considéré, aucune perte d'énergie ne se produit, ce qui signifie qu'aucune diffusion ne se produit. Les pics à environ 14,8, 16,5, 17,5, 23,79, 24,34 et 25,42 pour les quaternaires $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$, $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$, $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{BN}_{0.50}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ respectivement, dans la fonction de perte sont des pics de résonance plasmatique et sont les points de la transition d'un caractère métallique au diélectrique.

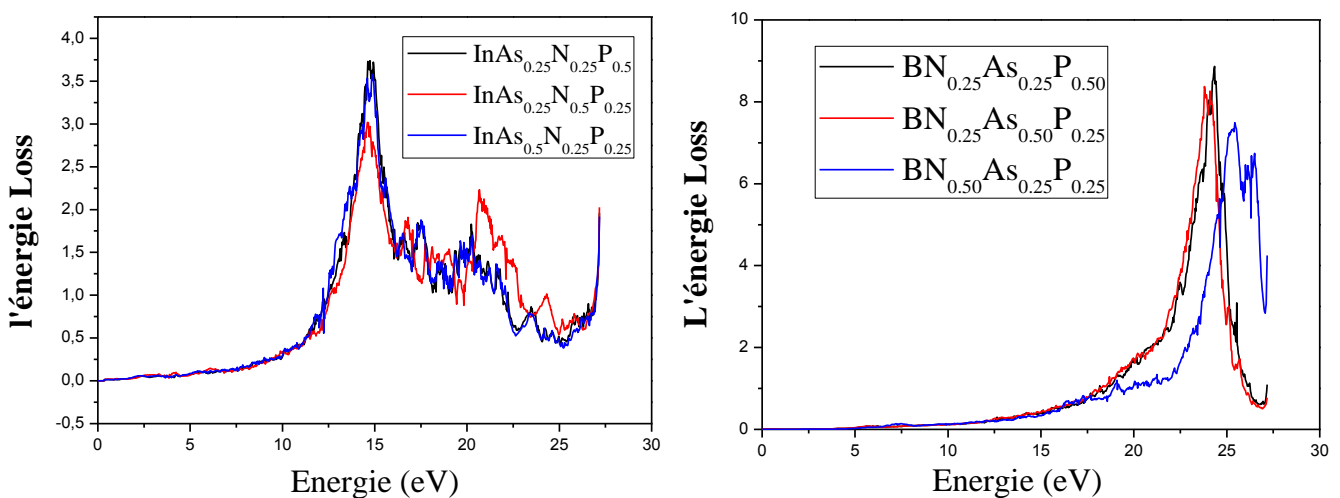


Fig. III.31 : L'énergie Loss pour les alliages quaternaires InAsNP et BNAsP.

III.8 Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques

Lorsqu'un matériau est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier le comportement de celui-ci sous l'effet de perturbations externes telles que : pression, température, champ électrique, champ magnétique, ...etc.

Dans notre étude nous avons choisi la pression hydrostatique comme interférence extérieure, nous avons donc étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques précisément sur le gap énergétique ainsi sur les propriétés optiques tel que la constante diélectrique, l'indice de réfraction et l'énergie perdu (loss energy).

Nous avons d'abord calculé les valeurs des constantes de réseau en fonction de la pression à P égal à 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa en utilisant la formule ci-dessous [50]:

$$a(P) = a(0) \left[1 + \left(\frac{B'}{B} \right) P \right]^{\left(\frac{-1}{3B'} \right)} \quad (\text{III.20})$$

Où B est le module de compressibilité, B' est la première dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression et a(P) est le paramètre du réseau à la pression P.

Ensuite nous avons calculé la structure de bande des alliages quaternaires sous l'effet de la pression hydrostatique pour les différentes compositions (x, y) en utilisant l'approche TB-mBJ, après cela, nous avons calculé les énergies de gap direct et indirect, les résultats obtenus ont été résumés dans le tableau III.9 et tracés en fonction de la pression dans la figure III.32.

A partir de cette figure, on observe un déplacement vers le bas des énergies de bande interdite directe $E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$ et indirecte $E_{(\Gamma \rightarrow X)}$ lorsque la pression hydrostatique appliquée augmente, ce qui est probablement dû à la diminution de la constante de réseau par la pression.

Nous avons adapté nos résultats à une fonction quadratique donnée dans la formule empirique [50] :

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (\text{III.21})$$

Où $E_g(0)$ représente l'énergie de la bande interdite à pression nulle, P est la pression en GPa, α et β sont respectivement les coefficients de pression du premier et du deuxième ordre. Les coefficients de pression calculés α et β obtenus à partir des courbes ajustées sont résumés dans le tableau III.10.

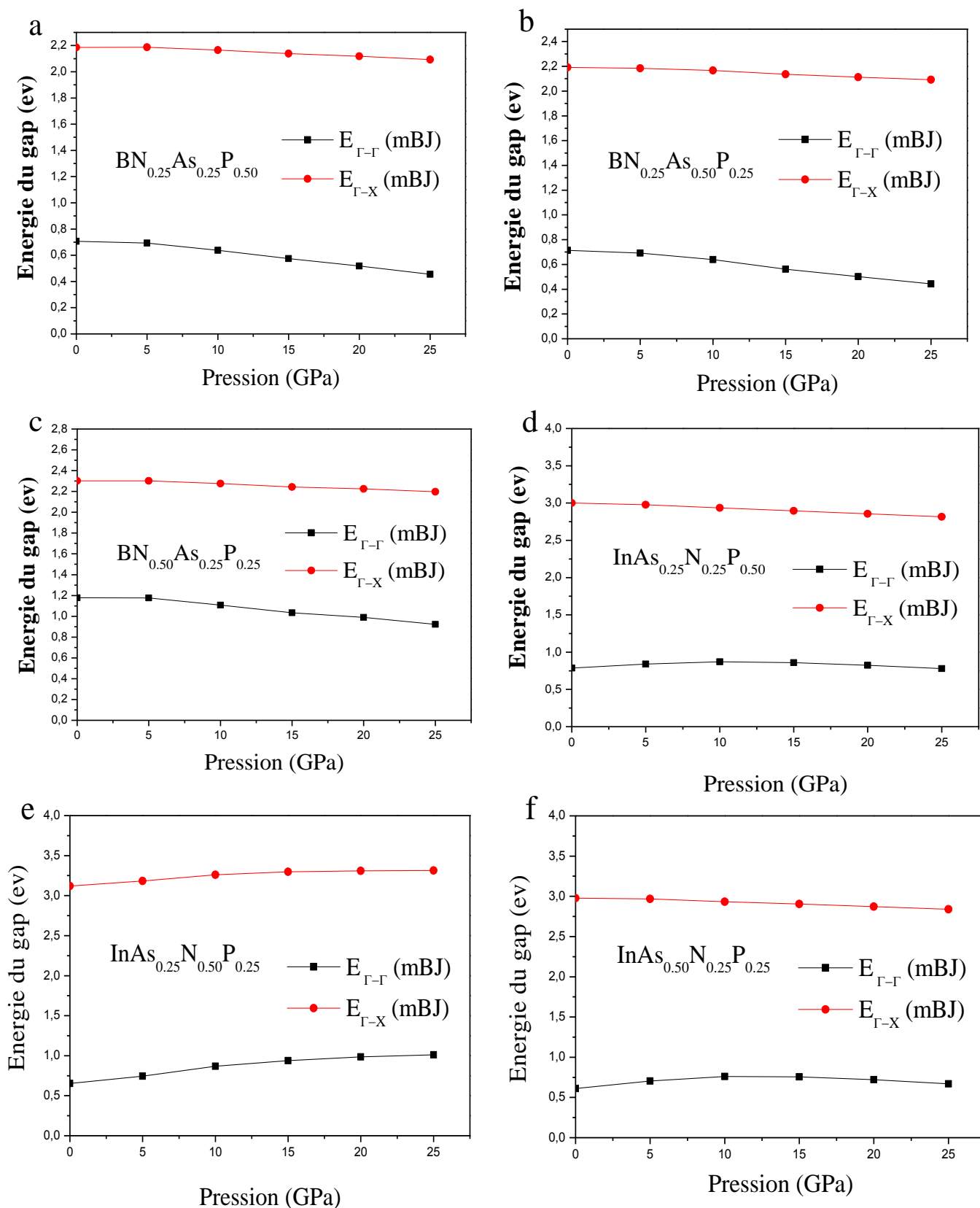


Fig. 32. Energie du gap directe et indirecte en fonction de la pression des composés : (a) $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, (b) $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$, (c) $\text{BN}_{0.50}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$: (d) $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, (e) $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et (f) $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$.

Composés	Energie de gap (eV)	Pression Hydrostatique P (GPa)					
		0	5	10	15	20	25
BN_{0.25}As_{0.25}P_{0.5}	E _{Γ→Γ}	0.707	0.692	0.638	0.574	0.518	0.455
	E _{Γ→X}	2.185	2.185	2.165	2.138	2.117	2.092
BN_{0.25}As_{0.5}P_{0.25}	E _{Γ→Γ}	0.714	0.691	0.639	0.561	0.501	0.442
	E _{Γ→X}	2.190	2.184	2.166	2.135	2.112	2.091
BN_{0.5}As_{0.25}P_{0.25}	E _{Γ→Γ}	1.178	1.177	1.074	1.034	0.989	0.922
	E _{Γ→X}	2.302	2.301	2.276	2.243	2.225	2.197
InAs_{0.25}N_{0.25}P_{0.5}	E _{Γ→Γ}	0.785	0.841	0.871	0.858	0.822	0.779
	E _{Γ→X}	2.999	2.976	2.935	2.896	2.854	2.815
InAs_{0.25}N_{0.5}P_{0.25}	E _{Γ→Γ}	0.653	0.745	0.867	0.939	0.985	1.012
	E _{Γ→X}	3.119	3.182	3.260	3.298	3.310	3.313
InAs_{0.5}N_{0.25}P_{0.25}	E _{Γ→Γ}	0.611	0.703	0.760	0.756	0.719	0.670
	E _{Γ→X}	2.976	2.967	2.933	2.905	2.871	2.838

Tableau III.9. Energies de gap directe et indirecte des alliages quaternaires sous pression hydrostatique.

Composés	Bande interdite	α (10^{-2} eV/GPa)	β (10^{-4} eV/GPa)
BN_{0.25}As_{0.25}P_{0.5}	E _{Γ→Γ}	-0.606	-0.0179
	E _{Γ→X}	-0.168	-0.0926
BN_{0.25}As_{0.5}P_{0.25}	E _{Γ→Γ}	-0.767	-0.0151
	E _{Γ→X}	-0.26	-0.0653
BN_{0.5}As_{0.25}P_{0.25}	E _{Γ→Γ}	-0.68	-0.0166
	E _{Γ→X}	-0.261	-0.0755
InAs_{0.25}N_{0.25}P_{0.5}	E _{Γ→Γ}	1.303	-0.054
	E _{Γ→X}	-0.608	-0.059
InAs_{0.25}N_{0.5}P_{0.25}	E _{Γ→Γ}	2.6	-0.045
	E _{Γ→X}	1.8	-0.040
InAs_{0.5}N_{0.25}P_{0.25}	E _{Γ→Γ}	2.13	-0.077
	E _{Γ→X}	-0.35	-0.087

Tableau III.10. Les coefficients de pression hydrostatique, α et β pour les composés quaternaires

Nous avons rapporté sur les propriétés optiques sous différentes valeurs de pression pour les alliages quaternaires. Les fonctions diélectriques en fonction de l'énergie des photons et le comportement des indices de réfraction ainsi que l'énergie Loss à différentes pressions hydrostatiques ont été étudiés.

Les Figures III.33 et III.34 représentent respectivement les fonctions diélectriques des alliages quaternaire BNAsP et InAsNP pour différentes compositions (x, y) à pression hydrostatique égale à 0, 15 et 25 GPa. On peut voir la similarité des spectres de la fonction diélectrique sous différentes valeurs de pression, à l'exception d'un léger décalage expliqué par l'effet de la pression sur les énergies de bandes.

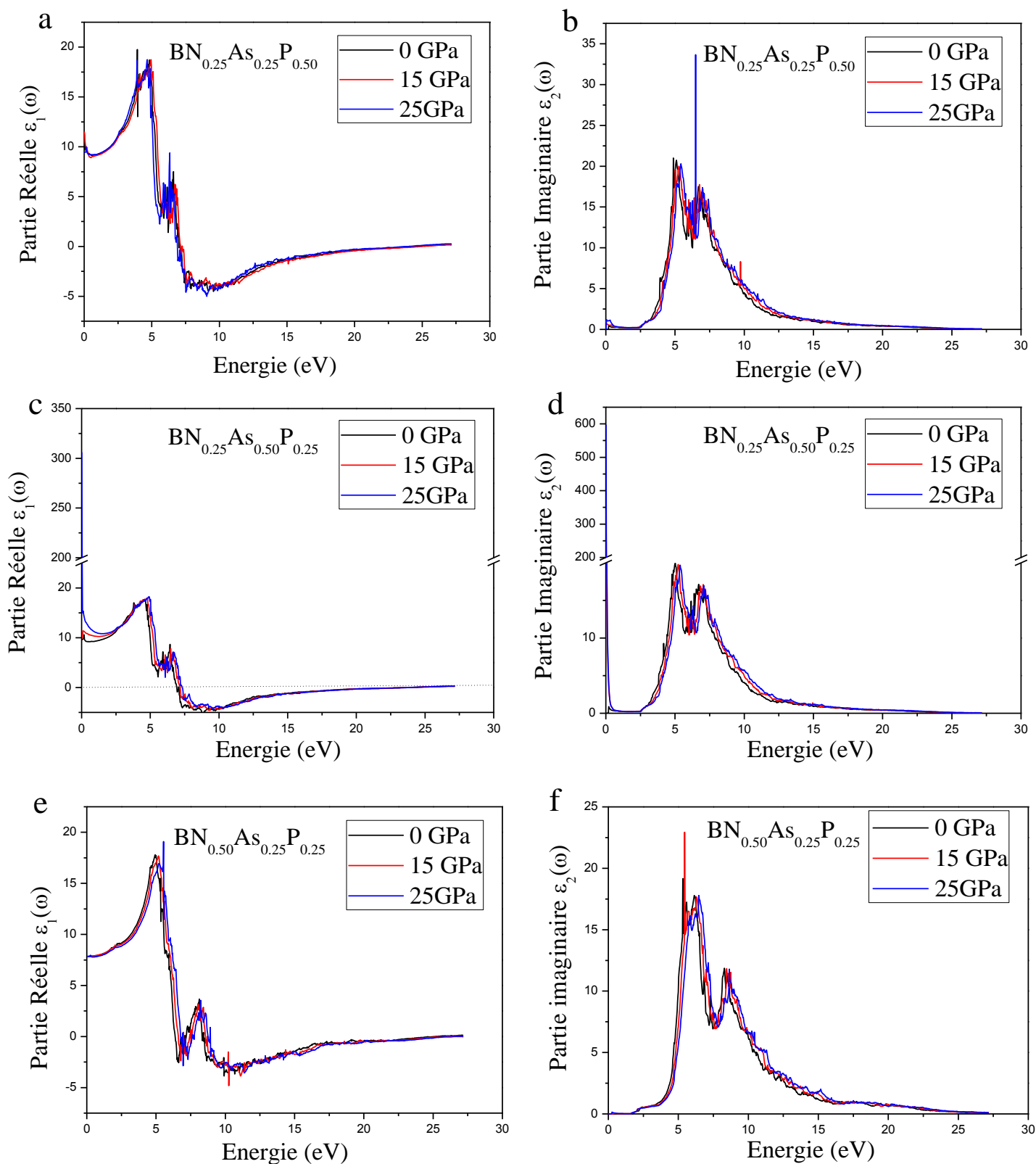


Fig. III.33 : Constante diélectrique sous pression hydrostatique pour l'alliage quaternaire BNAsP.

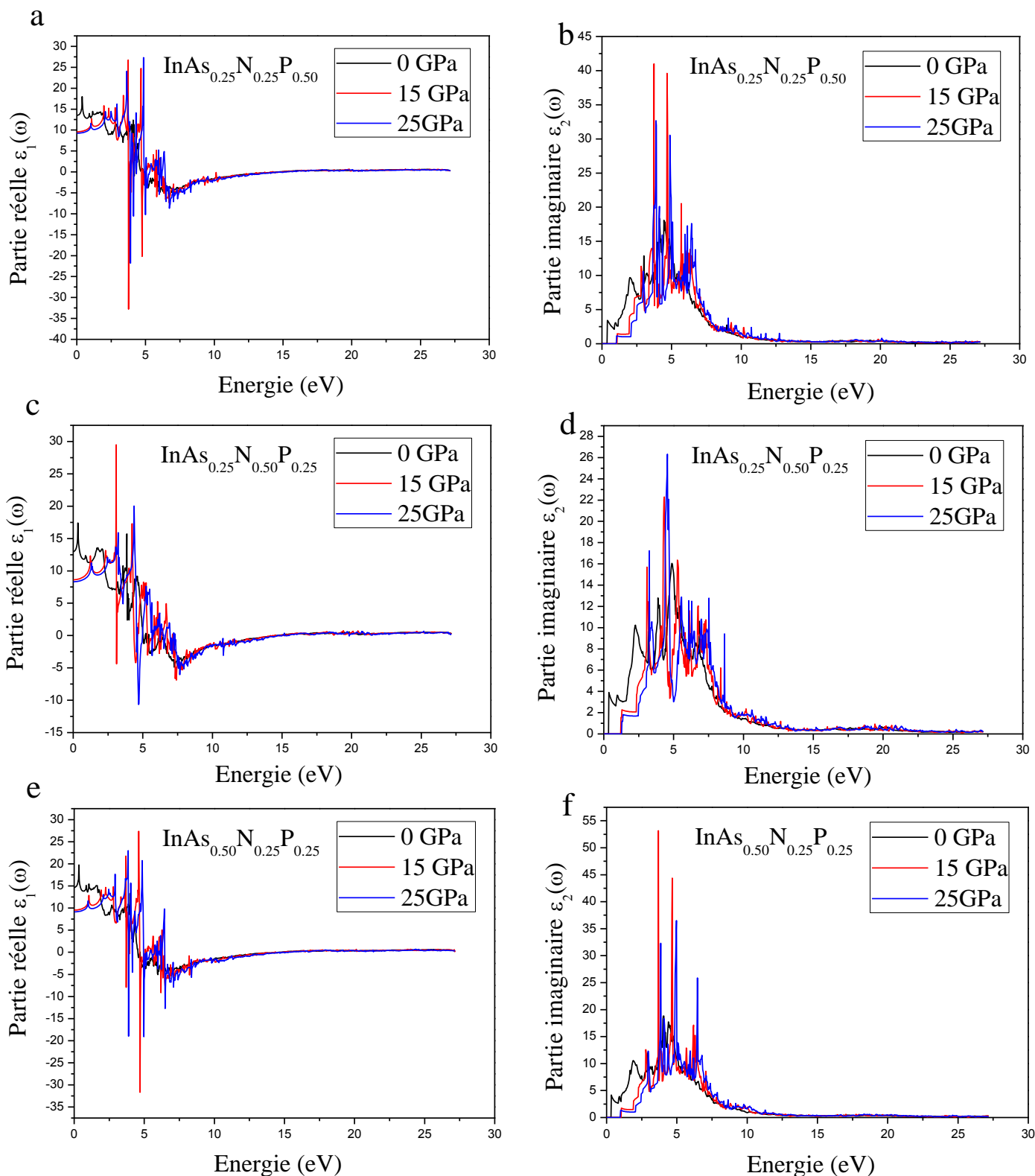


Fig. III.34 : Constante diélectrique sous pression hydrostatique pour l'alliage quaternaire InAsNP.

D'autre part, l'indice de réfraction a été aussi calculé sous l'effet de la pression hydrostatique pour les alliages quaternaires avec les différentes compositions (x, y). La figure III.35 représente un prototype pour les composés $\text{BN}_{0.50}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ et $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ pour des pressions égales à 0, 15 et 25 GPa. On observe une diminution de la valeur de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la pression en raison de la condensation des atomes et de la compression du volume cellulaire unitaire. En gros, on peut constater que la pression ne présente aucun effet significatif et ceci confirme la stabilité des propriétés optiques de ces matériaux.

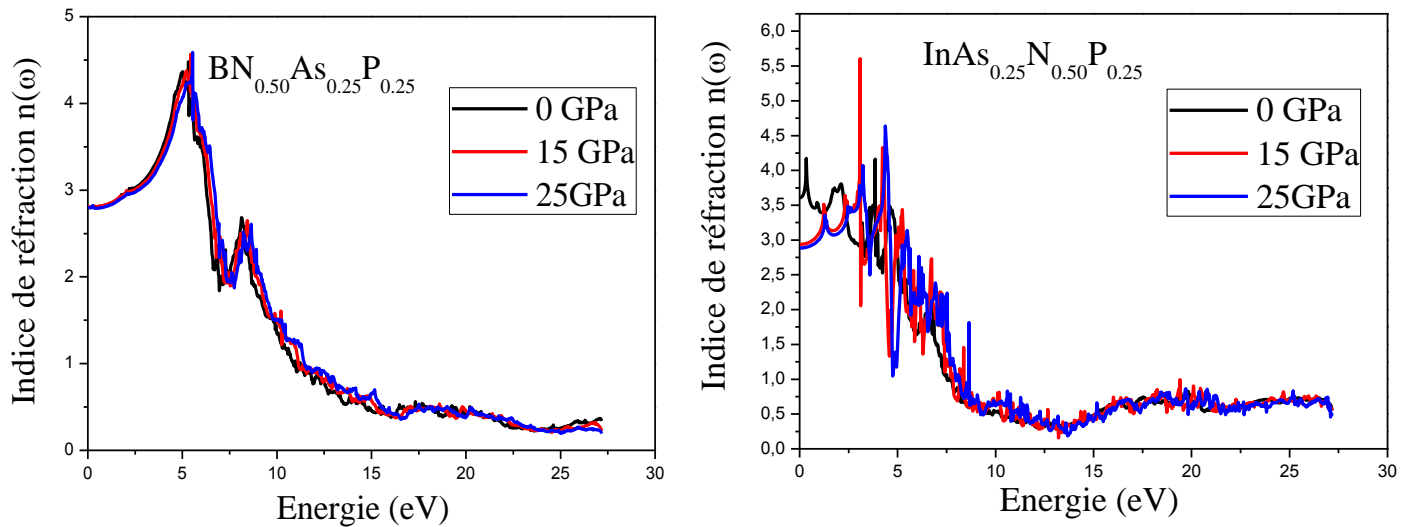


Fig. III.35 : L'indice de réfraction sous pression hydrostatique pour les alliages quaternaires InAsNP et BNAsP.

Connaître la fonction de perte d'énergie est un outil primordial pour l'étude de différents aspects des matériaux [51]. La fonction de perte d'énergie d'électrons pour les composés $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ sous pression est tracée sur la Figure III.36.

Nous observons sur cette figure que pour un photon dont l'énergie est inférieure à l'énergie de la bande interdite du composé considéré, aucune perte d'énergie ne se produit et cela signifie qu'il n'y a pas de diffusion. Dans la plage d'énergie intermédiaire, on observe une diffusion inélastique et la perte est maximale, où les pics majeurs pour une pression égale à zéro sont situés respectivement à 23,79 et 14,89 eV pour les composés $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$. Ces pics dans le spectre de perte d'énergie sont décalés vers une énergie plus élevée sous pression et correspondent à la résonance du plasma et la fréquence correspondante est appelée fréquence plasmatique.

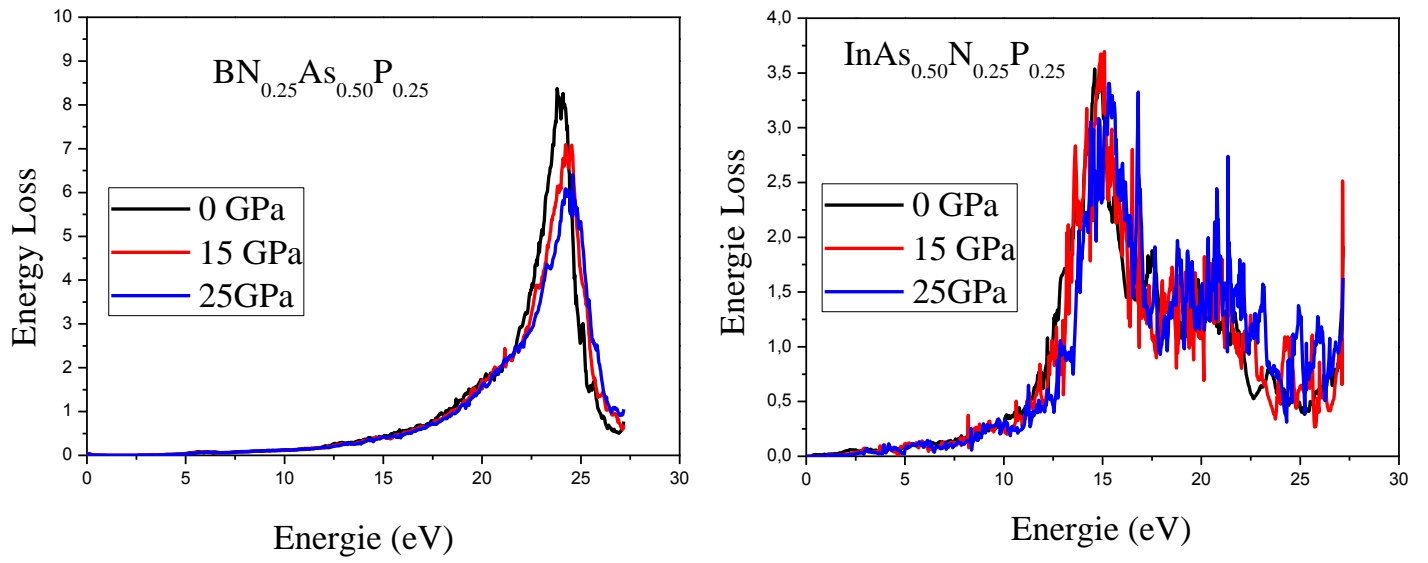


Fig III.36. L'énergie Loss sous pression hydrostatique pour les alliages quaternaires $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$.

III.9 Conclusion

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, le module de compressibilité par rapport à la pression ont été calculées et comparées aux résultats théoriques obtenus précédemment.

Ensuite, nous avons déterminé les propriétés électroniques. Le calcul des structures de bandes confirme la nature du gap des composés étudiés, et les densités d'états (DOS) nous ont permis de distinguer les différents modes de contribution des états électronique des matériaux considérés.

Pour étudier le comportement de nos alliages vis-à-vis l'interaction avec le rayonnement, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et l'énergie perdue.

Finalement, d'après notre expérience courte sur l'utilisation du code Wien2k, et le bon accord que présentent nos calculs avec les résultats calculés par d'autres méthodes, il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet une bonne prédiction des propriétés physiques des matériaux.

Références

- [1] R.M. Wentzcovitch and M.L. Cohen, “Theory of structural and electronic properties of BAs,” *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, pp. 6791, 1986.
- [2] B. Vanlalruata, L. Hnamte and R.K.Thapa, Study of Electronic and Optical properties of Boron Arsenide, International Conference on Electrical, Electronics, and Optimization Techniques (ICEEOT) – 2016
- [3] Y. Al-Douri and A. H. Reshak 2011 *Appl. Phys. A* 104 1159
- [4] J. L. Bredin 1994 *Science* 263 487
- [5] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 266 (2003).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [7] Z. Wu and R.E. Cohen 2006 *Phys. Rev. B.* 73 1
- [8] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, 1996 *Phys. Rev. Lett.* 77 3865
- [9] F. D. Murnaghan, 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 244
- [10] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, 2012 *Phys. Rev. B* 85 1
- [11] Y. Shi Hand Duan, 2008 *Phys. Lett. A* 373 165
- [12] A. Abdiche , H. Abid, R. Riane and A. Bouaza, 2010 *Acta Phys. Polonica* 117
- [13] M. I. Ziane, B. Zouaoui, T. Ouahrani and B. Hamza, 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* 30 181
- [14] F. J. Ben, M. Debbichi and M. Said, 2007 *Microelectron. J.* 38 860
- [15] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz and A. Mujica, 2000 *Phys. Rev. B* 62 16612
- [16] R. Ahmed, S. J. Hashem far, H. Akbarzadeh, M. Ahmed and F. Aleem, 2007 *Computat. Mater. Sci.* 39 580
- [17] S. Q. Wang and H. Q. Yes, 2002 *Phys. Rev. B* 66 235111
- [18] K. H. Hellwege, O. Madelung, H. Landolt, R. Bornstein, *Semiconductors (Physics of Group IV Elements and III–V Compounds). New Series, Group III, 17, Pt. a* Springer Verlag, Berlin, 1982 p. 602.
- [19] W. Shen and A. Zunger, 1999 *Phys. Rev. B* 60 5404
- [20] P. E. Van Camp, V. E. van Doren and J. T. Devreese, 1990 *Phys. Rev. B* 41 1598

- [21] J. Furthmüller, J. Hafner and G. Kresse, "Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials." *Physical review B* 50.21 (1994): 15606.
- [22] R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohen, Electronic and structural properties of BN and BP, *Phys. Rev. B* 34, 1071 (1986).
- [23] R. M. Wentzcovitch, S. Fahy, M.L. Cohen, and S. G. Louie, Ab initio study of graphite diamond transitions in BN, *Phys. Rev. B* 38, 6191 (1988).
- [24] Y. N. Xu and W. Y. Ching, Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures, *Phys. Rev. B* 44, 7787 (1991).
- [25] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, "Electronic and structural properties of cubic BN and BP." *Physical Review B* 51.20 (1995): 14705.
- [26] R. M. Wentzcovitch, M. Renata, K. J. Chang, and M. L. Cohen, "Electronic and structural properties of BN and BP." *Physical Review B* 34.2 (1986): 1071.
- [27] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Crystal and Solid State Physics, Vol. III of Landolt Bornstein, edited by O. Madelung (Springer, Berlin, 1972).
- [28] R. Ahmed, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed and Fazal-e-Aleem, "Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds." *Computational materials science* 39.3 (2007): 580-586.
- [29] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs and A. Tadjer, (2004). First-principles elastic constants and electronic structure of BP, BAs, and BSb. *physica status solidi (b)*, 241(13), 2881-2885.
- [30] W. Wetzling and J. Windscheif, "Elastic constants and refractive index of boron phosphide." *Solid state communications* 50.1 (1984): 33-34.
- [31] L. Hamioud, A. Boumaza, S. Touam, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, R. Khenata and S. Bin Omran, "First-principles calculations of the structural, electronic, optical and thermal properties of the BN x As_{1-x} alloys." *Philosophical Magazine* (2016): 1-18.
- [32] M. Guemou, B. Bouhafs, A. Abdiche, R. Khenata, Y. Al Douri and S. Bin Omran, First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of cubic B_xGa_{1-x}As alloys, *Physica B* 407 (2012) 1292–1300.
- [33] 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 BN_xAs_{1-x} alloys, *Physica B* 436 (2014), pp. 33–40.

- [34] F. El Haj Hassan, and H. Akbarzadeh, "First-principles investigation of $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$ and $\text{BP}_x\text{As}_{1-x}$ ternary alloys", *Materials Science and Engineering: B* 121.1 (2005): 170-177.
- [35] O. Nemiri, S. Ghemid, Z. Chouahda, H. Meradji and F. El Haj Hassan, 2013 *Int. J. Mod. Phys. B* 27 1350166
- [36] L. Vegard, *Zeitschrift Fur Physik*, 5, 17 (1921).
- [37] O. Madelung, M. Schulz, H. Londolt, R. Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Cryst Solid State Phys*, 17, Springer Verlag, Berlin, 1987
- [38] P. Rochon and E. Fortin, 1975 *Phys. Rev. B* 12 5803
- [39] *Properties of Group III-Nitrides*, Ed. J.H. Edgar, EMIS Data Reviews 11, INSPEC, London 1994, p. 10233.
- [40] F. Bechstedt and R. Del Sole, 1988 *Phys. Rev. B* 387710
- [41] M. Rezek and Ş. Katircioğlu. "The structural and electronic properties of BN and BP compounds and $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 478.1 (2009): 531-537.
- [42] N. Chimot, J. Even, H. Folliot and S. Loualiche, *Physica B* 364 (2005) 263.
- [43] A. Zaoui and F. El Hadj Hassan, "Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave calculations of structural and Electronic Properties of BN, BP, Bas and BSb," *J. Phys.: Condens. Matter*. 13, pp. 253-262, 2001.
- [44] M. P. Surh, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 9126.
- [45] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafis and B. Sahraoui, *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163.
- [46] Landolt-Börnstein, *New Series Vol. 17, Pt. a*, Springer, Berlin, 1982; Landolt-Börnstein, *New Series Vol. 3*, Madelung ed, Springer, Berlin, 1972.
- [47] C. C. Wang, M. Cardona and A. G. Fischer, "Preparation, Optical Properties, and Band Structure of Boron Monophosphide." *Rca Review* 25.2 (1964): 159-167.
- [48] R. J. Archer, et al. "Optical absorption, electroluminescence, and the band gap of BP." *Physical Review Letters* 12.19 (1964): 538.
- [49] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys.Rev* 140 (4A) 1133 (1965).
- [50] S. Adachi, R. Y. Koyama, E. E. Loebner, and R. C. Lucas, *Properties of Group III -V and II-VI Semiconductors* (New York: Wiley, 2005) (Chapter 2).
- [51] S. Loughin, R.H. French, L.K. Noyer, W.Y. Ching, Y.N. Xu, *J. Phys. D* 29 (1996) 1740.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse fait l'objet d'une étude théorique sur les propriétés physiques des composés formés à partir de la III^{ème} et la V^{ème} colonne du tableau périodique y compris les alliages binaires BP, BN, BAs, InP, InN et InAs, leurs alliages ternaires relatifs BNAs, BNP, BAsP, InNP, InAsP et InAsN, ainsi que les alliages quaternaires InAsNP et BNAsP.

Un calcul ab-initio a été développé en utilisant la méthode tout électron à base des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW), implémentée dans le code de calcul Wien2k, dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces composés, d'autre part, la tendance des propriétés électroniques et optiques sous l'effet de la pression hydrostatique était aussi considérée.

En examinant les résultats obtenus à travers les calculs effectués sur les propriétés de l'état fondamental des composés binaires, comportant l'énergie totale, le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B', nos calculs présentent un bon accord avec les données théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature, ce qui confirme la puissance et la validité des méthodes utilisées.

A partir de cette étude, la prédiction des propriétés physiques des composés ternaires et quaternaires présente de nouveaux résultats en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentés (LAPW), avec la considération des différentes approximations dans le traitement du terme d'échange et de corrélation. En résumant ces résultats, on peut noter :

Une diminution du paramètre de réseau dans les composés ternaires $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ et $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$, inversement avec l'augmentation en concentration du nitrogène

Une augmentation du paramètre de maille est remarquée avec l'augmentation en concentration d'arséniure dans les alliages ternaires $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ et $\text{BAs}_x\text{P}_{1-x}$.

La proportionnalité entre le module de compressibilité et les constantes de réseau est vérifié pour tous les alliages considérés.

Nous notons également le même comportement pour les constantes du réseau et les modules de compressibilités des alliages quaternaires ce qui permet de conclure que ces variations sont clairement dues au rayon atomique de l'arsenic et le nitru.

Pour les propriétés électroniques, on note que tous les composés considérés à base d'indium (In), pour différentes concentrations en nitrogène et arséniure, sont des semi-conducteurs, avec une bande interdite de nature directe à l'exception des composés binaires BN, BAs et BP qui sont des semi-conducteurs à gap indirect. En outre, les alliages ternaires à base de bore (B) présentent un gap de type direct seulement pour un taux de 12 à 77% de la concentration de nitrure et de 25% à 77% de la concentration d'arséniure.

Il est établi que le gap énergétique varie proportionnellement aux concentrations des nitrures et d'arséniures, une diminution du gap direct avec l'augmentation du nitrure, par contre, une augmentation du gap lorsque l'augmentation de la concentration d'arséniure.

Il est important de noter que les alliages quaternaires sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites de caractère directe d'environ 0.78 eV, 0.65 eV et 0.61 eV pour $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ respectivement et de 0,70, 0,71 et 1,17 pour $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, $\text{BN}_{0.25}\text{As}_{0.50}\text{P}_{0.25}$ et $\text{BN}_{0.50}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ respectivement, ce qui définit l'importance de ces matériaux dans la technologie optoélectronique, tout en offrant l'avantage d'adapter le gap énergétiques, en variant la composition, par conséquent, la dépendance et l'ajustement des propriétés optiques à savoir la constante diélectrique, l'indice de réfraction et l'énergie loss.

Sous l'effet de la pression hydrostatique, les paramètres électroniques et optiques des composés quaternaires présentent une bonne stabilité.

Pour toutes les concentrations, les énergies de formations calculées sont négatives ce qui signifie que nos alliages quaternaires peuvent être formés pour toutes les compositions considérées, cependant, il est noté que les alliages riches en nitrure sont les plus stables.

En raison de l'absence de données relatives à cette classe de matériaux, notre travail présente une première étude prédictive à vérifier par des futures études expérimentales et théoriques.

Annexes

I. Hattabi, A. Abdiche*, R. Moussa, R. Riane, K. Hadji, F. Soyalp, Dinesh Varshney, S.V. Syrotyuk and R. Khenata

First-Principle Study of the Structural, Electronic, and Optical Properties of Cubic $\text{In}_x\text{N}_{1-x}\text{P}_{1-x}$ Ternary Alloys under Hydrostatic Pressure

DOI 10.1515/zna-2016-0100

Received March 16, 2016; accepted July 8, 2016; previously published online August 5, 2016

Abstract: In this article, we present results of the first-principle study of the structural, electronic, and optical properties of the InN, InP binary compounds and their related ternary alloy $\text{In}_x\text{N}_{1-x}\text{P}_{1-x}$ in the zinc-blend (ZB) phase within a nonrelativistic full potential linearised augmented plan wave (FP-LAPW) method using Wien2k code based on the density functional theory (DFT). Different approximations of exchange–correlation energy were used for the calculation of the lattice constant, bulk modulus, and first-order pressure derivative of the bulk modulus. Whereas the lattice constant decreases with increasing nitride composition x . Our results present a good agreement with theoretical and experimental data. The electronic band structures calculated using Tran-Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) approach present a direct band gap semiconductor character for $\text{In}_x\text{N}_{1-x}\text{P}_{1-x}$ compounds at different x values. The electronic properties were also

calculated under hydrostatic pressure for ($P=0.00, 5.00, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0$ GPa) where it is found that the InP compound change from direct to indirect band gap at the pressure $P \geq 7.80$ GPa. Furthermore, the pressure effect on the dielectric function and the refractive index was carried out. Results obtained in our calculations present a good agreement with available theoretical reports and experimental data.

Keywords: Band Gap; $\text{In}_x\text{N}_{1-x}\text{P}_{1-x}$; Optical Properties; Pressure Effect; Semiconductor.

1 Introduction

Semiconductor compounds are the basis materials for different fields of technologies, as well as new classes of optoelectronic devices. Some examples include high electron mobility and transistors, heterostructures, light-emitting diodes, photodetectors, and modulators.

The InN and InP compounds are interesting semiconductor materials for high-frequency electronic devices, by reason of its superior speed electrons. These alloys have undergone a variety of experimental and theoretical studies. Recently, in experimental study, the electronic structure of InP was studied by Ley et al. [1]. Aspnes and Studna measured the dielectric function of III–V semiconductors of InP and obtained more other optical constants in the energy range 1.5–6.0 eV [2]. Besides, the dielectric constants of InP compound between 0.7 and 5.0 eV including a band gap around 1.42 eV measured by Herzinger et al. [3]. The direct band gap of high-quality wurtzite InN films is reported [4, 5] to be from 0.65 to 1 eV. The band gap of the cubic InN is foreseen to be within this range or slightly lower. This allows manufacturing the high-speed LDs and PDs for optical communication systems [4]. On the other hand, some results for structural and electronic properties were reported by Boussahla et al. [6], as well as Ben Fredj et al. [7, 8]. The strong dependence of the band gap on the N content has made diluted III–V

*Corresponding author: A. Abdiche, Applied Materials Laboratory, Research Center, University of Sidi-bel-Abbes, 22000 Sidi-bel-Abbes, Algeria, Tel.: +213 05 60 62 40 49, E-mail: abdiche_a@yahoo.fr

I. Hattabi: Laboratoire Synthèse et Catalyse, Ibn Khaldoun Université de Tiaret, Postbox78-Zaaroura, 14000 Tiaret, Algeria

R. Moussa: Physic Department, University of Sidi-bel-Abbes, Sidi-bel-Abbes 22000, Algeria

R. Riane: Applied Materials Laboratory, Research Center, University of Sidi-bel-Abbes, 22000 Sidi-bel-Abbes, Algeria

K. Hadji: Science and Technology Département Ibn Khaldoun Université de Tiaret, Postbox78-Zaaroura, 14000 Tiaret, Algeria

F. Soyalp: Yüzüncü Yıl University, Faculty of Education, Department of Physics, Van 65080, Turkey

Dinesh Varshney: Materials Science Laboratory, School of Physics, Vigyan Bhavan, Devi Ahilya University, Khandwa Road Campus, Indore 452001, India

S.V. Syrotyuk: Semiconductor Electronics Department, National University “Lviv Polytechnic”, S. Bandera str. 12, Lviv 79013, Ukraine

R. Khenata: Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algerie

nitrides important materials for a variety of applications, including long wavelength optoelectronic devices [9, 10] and high-efficiency hybrid solar cells [11, 12]. Several theoretical studies of band structure calculations using density functional theory (DFT) have addressed the unusually strong dependence of the fundamental gap on the N content in the group III–N–V alloys [13, 14]. Recently, structural and electronic properties of $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys were investigated in full range ($0 < x < 1$) by Aslan et al. [15].

Some of the III–V compounds, in particular the InP, InN, and their ternary $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ solid solutions form crystals with zinc blende arrangement, which is based on the cubic space group $F\bar{4}3m$ in which the lattice parameter obeys to the Vegard's law and varies linearly with the composition x of nitrogen [16].

Here, we investigate the structural, electronic, and optical properties of the cubic InN and InP binary compounds together with their related ternary $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ solid solutions using the first-principles calculations by performing the Tran–Blaha-modified, Becke–Johnson (TB-mBJ) approach band structure calculations. The electronic and optical properties were also carried out under hydrostatic pressure effect. The calculations were made

by applying a nonrelativistic full potential linearised augmented plane waves (FP-LAPW) method in the context of the DFT as implemented in the Wien2k package [17].

2 Computational Details

Calculations were performed using DFT because of the efficiency of this approach for different systems. For periodic systems, we have gathered an extensive experience with the all-electron full-potential linearised plane wave (FP-LAPW)-based code Wien2k [18]. This code uses “forces” to optimise the crystal structure. The periodical calculations of properties, at the k-space through the Fourier transformations techniques, employed in expansions of both the electronic wave functions and the potential generated by the nucleus.

The exchange–correlation potential was treated within the generalised gradient approximation (WC-GGA). In addition to this approximation, the (local density approximation, LDA) and (PBE-sol GGA) was also applied for computing structural properties such as the lattice

Table 1: The lattice constants (a), bulk modulus (B), and pressure derivative of the bulk modulus (B') for the InN, InP, and the zinc blende $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys.

Composition x	Parameters	This work			Other theoretical studies	Experimental data
		WC-GGA	PBEsol-GGA	PW-LDA		
InN	a (Å)	4.9926	4.9918	4.9471	4.945 ^a , 4.98 ^b	4.98 ^f
	B (GPa)	140.5343	137.2588	145.5469	145 ^a , 155.35 ^b	137 ^e
	B'	4.1757	3.7960	3.6884	4.75 ^c , 4.49 ^b	
$\text{InN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$	a (Å)	5.2638	5.2624	5.2131		
	B (GPa)	103.3437	103.0356	111.7882		
	B'	4.7490	4.3744	4.7623		
$\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	a (Å)	5.5052	5.5036	5.4525		
	B (GPa)	84.1868	83.7418	92.0391		
	B'	4.5969	4.1304	4.3859		
$\text{InN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$	a (Å)	5.7105	5.7087	5.6579		
	B (GPa)	73.0259	72.8655	78.5801		
	B'	4.3392	4.5467	4.6981		
InP	a (Å)	5.8814	5.8789	5.8299	5.72 ^d , 5.85 ^g	5.86 ^d
	B (GPa)	67.7383	67.2997	71.0719	73.66 ^d , 76.10 ^h	72.00 ^d
	B'	4.3041	4.5021	4.6221	4.20 ⁱ	4.80 ⁱ

^aRef. [21].

^bRef. [22].

^cRef. [23].

^dRef. [7].

^eRef. [24].

^fRef. [25].

^gRef. [26].

^hRef. [8].

ⁱRef. [27].

constants, bulk modulus, and their pressure derivatives. The obtained results were fitted using the Birch–Murnaghan’s equation of state [19].

In order to model the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys with different compositions $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75,$ and 1.0 , we have used a cubic cell $1 \times 1 \times 1$ with eight atoms. For each configuration, the band gap energy, the dielectric constants, and

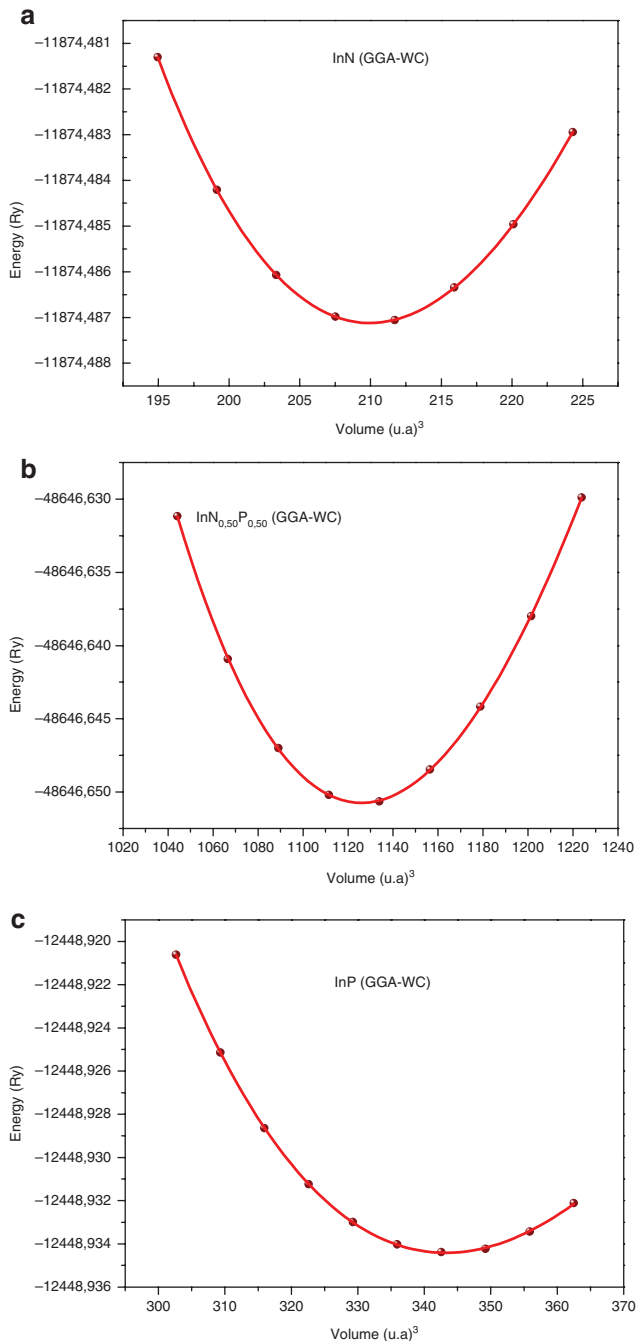


Figure 1: Energy versus volume curves of (a) InN , (c) InP , and (b) $\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ compounds for WC-GGA exchange–correlation energy approximations.

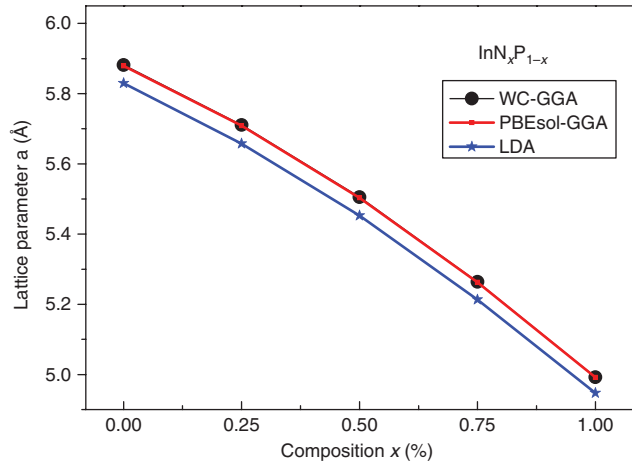


Figure 2: Variation of the lattice constant versus composition, x , of the (ZB) $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloy.

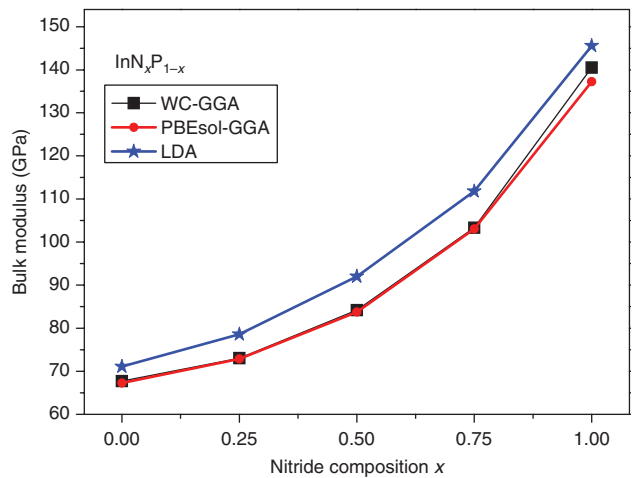


Figure 3: Variation of the bulk modulus versus composition, x , of the (ZB) $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloy.

the refractive index were studied under hydrostatic pressure effect for different values of pressure ($P = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ GPa). The matrix size was defined with a parameter $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$ equal to 8, where the R_{mt} denotes the minimum radius of the sphere in unit cell, and K_{max} yields the extent of the largest K vector in the plane wave expansion. The muffin-tin radii of In, N, and P are adopted to be 2.1, 1.4, and 1.7 Bohr, respectively. We have chosen a value of -6.0 Ry for the energy cutoff between the core and the valence states for both compounds, we have fixed $l_{\text{max}} = 10$ for wave function expansion inside the atomic spheres and the charge density was Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 12$ (Ryd). The integrals over the Brillouin zone are performed up to 47 k -points, the energy convergence was selected as 0.0001 Ry.

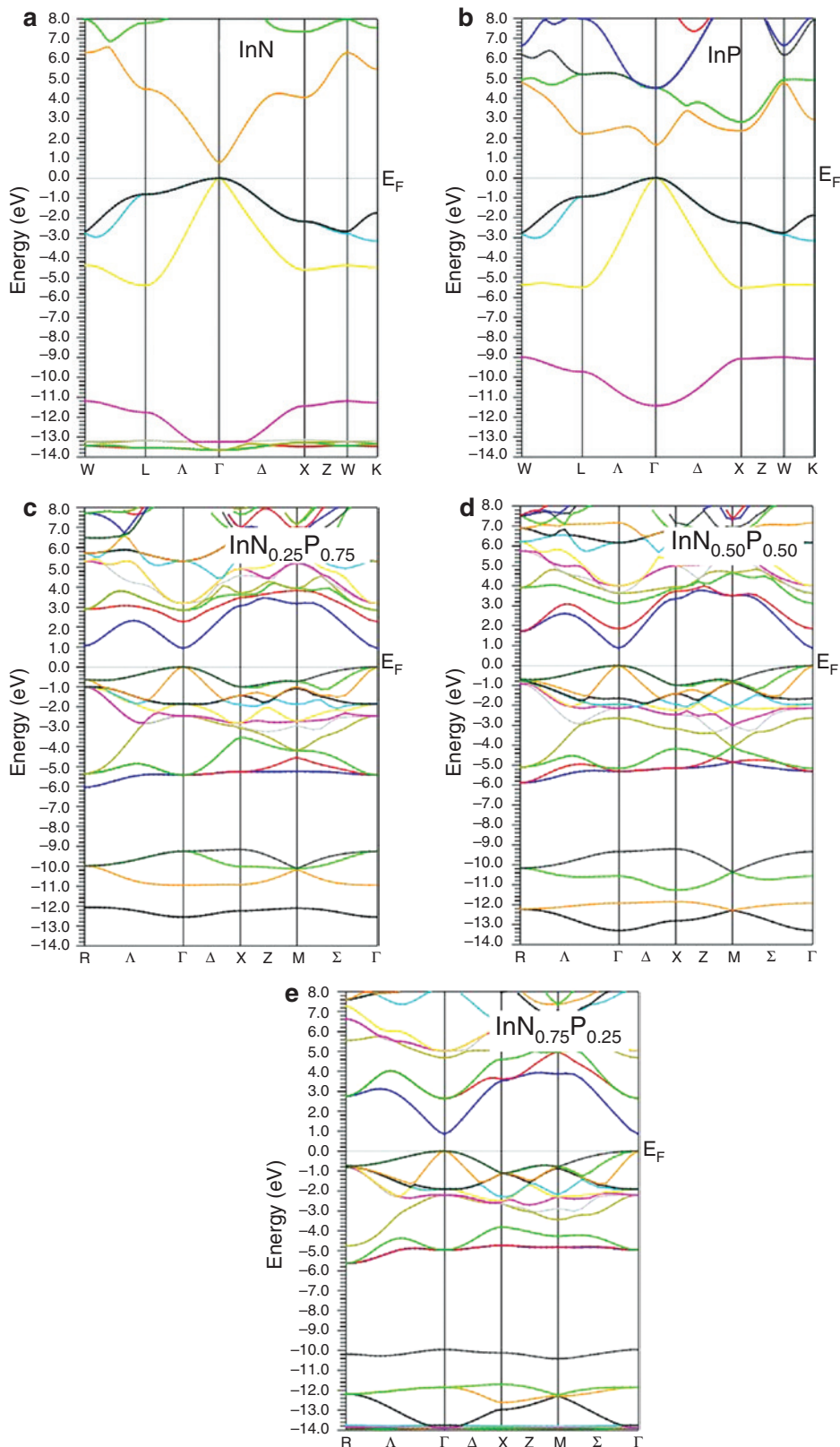


Figure 4: (a, b) The electronic band structures of the cubic (a) InN and (b) InP alloys within TB-mBJ approximation. The electronic band structures of the cubic (c) $\text{InN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, (d) $\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ and (e) $\text{InN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ alloys within TB-mBJ approximation.

Table 2: The band gap energies of the direct and indirect transitions of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ compounds for the compositions ($x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.00), where the values are given in electron volts.

Composition x at P atom	Band gap energy (eV)	This work	Other theoretical studies	Experimental data
		LDA_mBJ		
InN	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.79110	0:69 ^a	0.7 ^b
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.06859	2.765 ^c	2:11 ^d
$\text{InN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.86179		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.52952		
$\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.87223		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.35265		
$\text{InN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.94014		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.07013		
InP	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.66753	1.423 ^e	1.35 ^f
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.36479	1.63 ^g	2.21 ^f

^aRef. [30].^bRef. [25].^cRef. [22].^dRef. [31].^eRef. [32].^fRef. [33].^gRef. [27].

The band structures were calculated using the TB-mBJ approach with the parameterisation of Koller et al. [20]. The total and partial densities of states (DOSs) were calculated. We have to note that for the DOS calculations, we have used a denser k-mesh of 3000 k-points and we have distinguished the In ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), N ($1s^2$), and P ($1s^2 2s^2 2p^6$) as inner-shell electrons from the valence electrons of In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$), N ($2s^2 2p^3$), and P ($3s^2 3p^3$) shells.

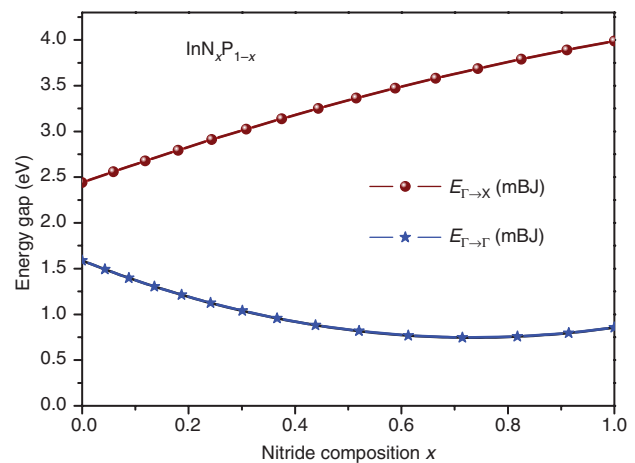
3 Results and Discussion

3.1 Structural Properties

The lattice constants (a), bulk modulus (B), and pressure derivatives of the bulk modulus (B') at the corresponding volumes of cubic $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys using the LDA, WC-GGA, and PBEsol-GGA approximations, for different compositions ($x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$), are computed. Results obtained are summarised in Table 1, together with available measured values and other theoretical available data. Our calculated lattice constants are very close to those given in the literature. We show as a prototype in Figure 1 the variation of total energy as a function of volume by fitting the total energies to the Murnaghan's equation of state [19].

The difference can be observed between the lattice parameter value of InP ($x=0, a_0=5.88 \text{ \AA}$) compound, and

these of the InN ($x=1, a_0=4.99 \text{ \AA}$) can be explained by the difference in the atomic radius of the P (0.98 \AA) atom from that of the atom N (0.65 \AA), which allows us to note that the decrease in lattice parameter of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ ternary compounds have an inversely relationship with increasing x composition. In opposition to the lattice constant a_0 and in concordance with the proportionality between the Bulk modulus and the lattice constants: $B \propto V_0^{-1}$ [28], the bulk modulus increases with increasing x composition. The calculated equilibrium lattice constants of $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys are plotted as a function of x composition in Figure 2. We

**Figure 5:** The variations curves versus composition x of each band gap ($E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}, E_{\Gamma \rightarrow X}$) of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys.

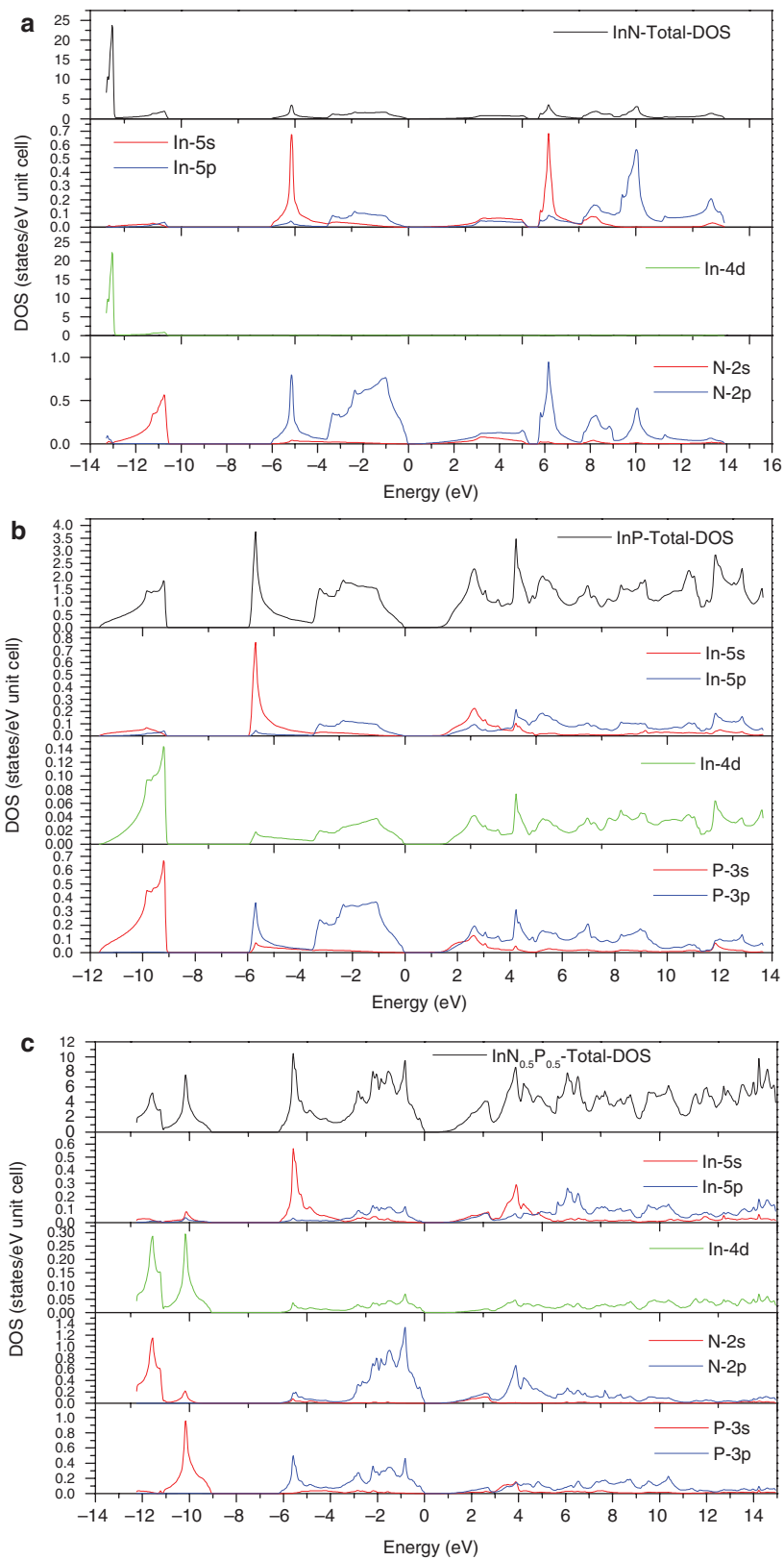


Figure 6: The total and partial density of states for the (a) InN, (b) InP, and (c) $\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ alloys.

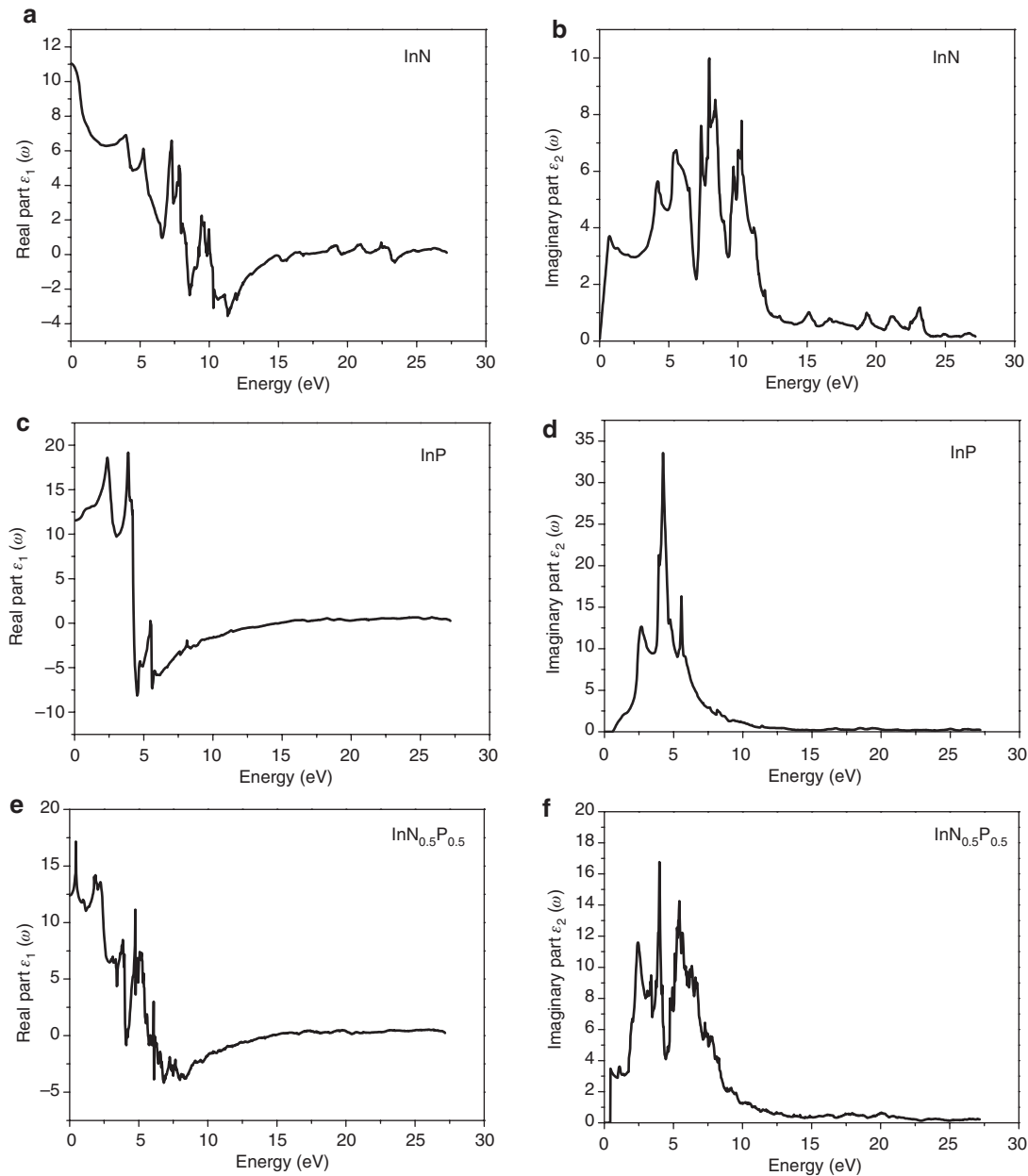


Figure 7: The real and imaginary parts of the dielectric function of the (ZB) (a, b) InN, (c, d) InP, and (e, f) $\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ alloys.

Table 3: The refractive index n of the $\text{InN}_{1-x}\text{P}_x$ compounds ($x=0.00, 0.50, 1.00$).

Compound	FP-LAPW $n(\omega=0)$	Herve-Vandam $n(\omega=0)$	Ravindran $n(\omega=0)$	Reddy $n(\omega=0)$	Moss $n(\omega=0)$	Kumarn $(\omega=0)$	Other works $n(\omega=0)$
InN	3.32	3.39	3.59	3.83	3.31	3.63	2.92 ^a
$\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	3.52	3.34	3.55	3.74	3.24	3.53	–
InP	3.39	2.86	3.15	3.08	2.75	2.85	3.32 ^b

^aRef. [40].

^bRef. [41].

can observe a slight deviation from the Vegard's law [29], the physical origin of this deviation should be mainly due to the difference in atomic radii and the lattice mismatch between binary compounds InP in an InN which is at about 15.11%. A quadratic polynomial function is used to fit the calculated values of the structural properties. The fit function is given as follow:

$$a(x) = xa_{\text{InN}} + (1-x)a_{\text{InP}} - x(1-x)b \quad (1)$$

The bowing parameters of the lattice constants curves are found to be equal to -0.27051 , -0.27074 , and -0.25371 for the WC-GGA, PBEsol-GGA, and PW-LDAs, respectively.

With the same scheme, we have calculated the bowing parameter of the bulk modulus for $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, solid solutions. Values are 82.0594 , 75.1226 , and 67.1898 for the WC-GGA, PBEsol-GGA, and PW-LDA approaches, respectively. The bulk modulus versus composition x for the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys are depicted in Figure 3. Unfortunately, we have not found any report in literature for more comparison of our results for the ternary alloys $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$.

3.2 Electronic Structure

In this section, the energy band structures and the density of states DOS are investigated for both binary constituents InP, InN, and their related ternary alloys $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$. For a wide range of materials, standard DFT calculations using modern approximations as well as the generalised gradient approach (GGA), the local density LDA, and other approximations give extremely useful results in structural properties calculations, but it is known that they underestimate dramatically the band gaps of most semiconductors and leads to incorrect prediction comparing with experimental results. In this regard, we have introduced the Tran-Blaha-modified Becke Johnson (TB-mBJ) approach in our calculations. The TB-mBJ approximation gives a very much improved band gaps for a large variety of materials including semiconductors.

In this approach, the TB-mBJ potential is given by

$$V_x^{\text{TB-mBJ}}(r) = cV_x^{\text{BR}}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}} \quad (2)$$

where c is given by

$$c = A + B\sqrt{g'}$$

$$g' = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{1}{2} \left(\frac{|\nabla\rho\uparrow(r)|}{\rho\uparrow(r)} + \frac{|\nabla\rho\downarrow(r)|}{\rho\downarrow(r)} \right) \quad (3)$$

where g' is the average of $g=|\nabla\rho|/\rho$ in the unit cell of volume V_{cell} . According to a fit to the experimental values of band gaps, A and B parameters values are $A = -0.012$ and $B = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.

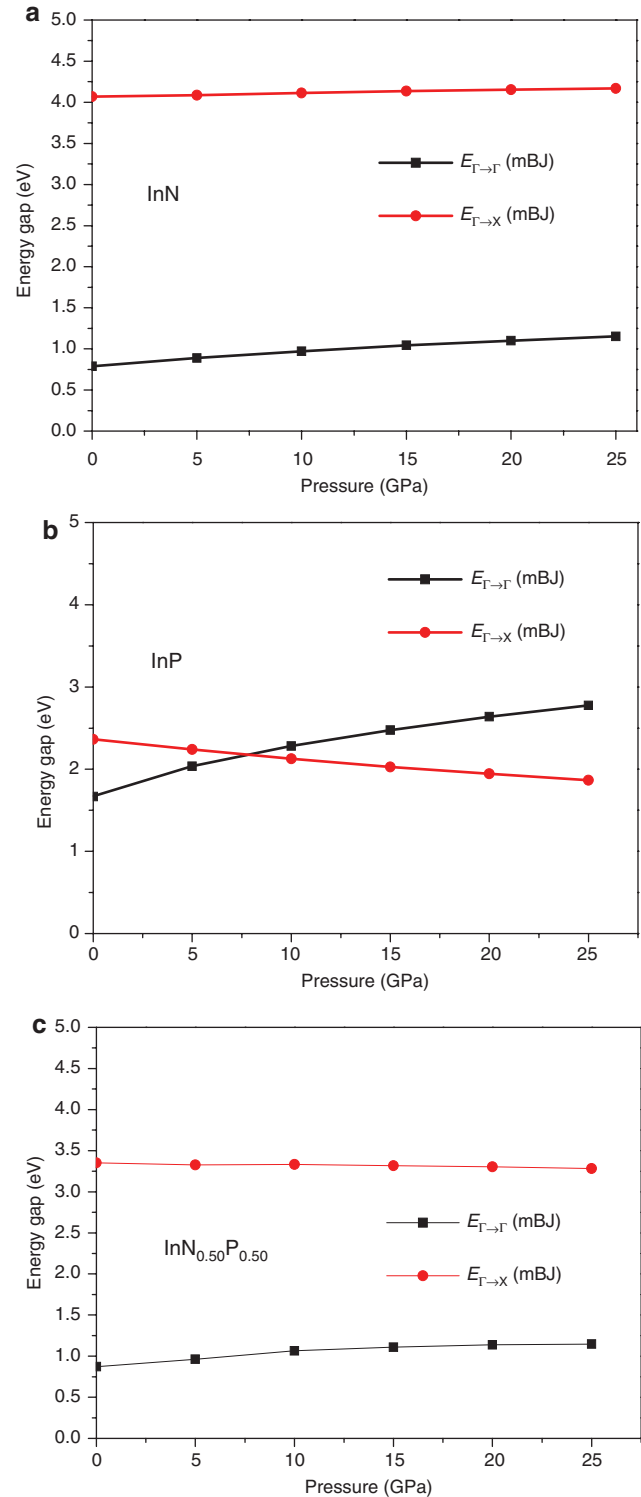


Figure 8: The direct and indirect band gaps energies versus pressure of (a) InN, (b) InP, and (c) $\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ alloys.

Table 4: The direct and indirect gap energies of the InN, InP, and $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ compounds at different pressure values with TR-mBJ approach.

Composition x at P atom	Band gap energy (eV)	Hydrostatic pressure P (GPa)					
		0	5	10	15	20	25
InN	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.79110	0.88842	0.97088	1.04396	1.10098	1.15155
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.06859	4.08692	4.11275	4.13811	4.15406	4.17004
$\text{InN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.86179	0.98163	1.07573	1.15816	1.22139	1.27984
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.52952	3.61036	3.67263	3.72586	3.76517	3.80134
$\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.87223	0.96123	1.06396	1.10902	1.13676	1.14807
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.35265	3.32565	3.33382	3.31844	3.30200	3.28279
$\text{InN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.94014	0.98412	0.97020	0.92748	0.87693	0.82095
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.07013	3.02893	2.98615	2.94030	2.89729	2.85431
InP	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.66753	2.03754	2.28303	2.47566	2.63950	2.77618
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.36479	2.24213	2.12825	2.02815	1.94413	1.86804

Table 5: The hydrostatic pressure coefficients, α and β for the cubic InN, InP, and $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ compounds.

Compounds	Band gap (TB-mBJ)	α (10^{-2} eV/GPa)	β (10^{-4} eV/GPa)
InN	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	2.03, 2.54 ^a	-2.39, -1.51 ^a
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	0.51, 0.59 ^a	-0.36, -0.53 ^a
$\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	2.34	-4.91
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	-0.14	-0.42
InP	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	6.97, 7.81 ^a	-10.7, -10.53 ^a
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	-2.61, -2.09 ^a	2.51, 1.65 ^a

^aRef. [43].

Results obtained using this approach are closed to the available experimental data. The calculated band structures of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ compounds at different composition $x=(0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00)$, within the TB-mBJ approximation, are shown in Figure 4.

Our calculations allow us to notice that the considered compounds are semiconductors in the range of all concentrations with a direct band gap of about 0.79, 0.87, and 1.66 eV, for the InN, $\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, and InP, respectively. These values confirm the importance of these compounds for the design and analysis of various optoelectronic and photonic devices.

Results obtained here for the direct band gap ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) and indirect one ($\Gamma \rightarrow X$), for each concentration x , are reported in Table 2. It is clearly seen that the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ direct band gap ($E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$) increases when composition x decreases and can be explained by the effect of N-dopant on the decrease in lattice parameter and also the presence of new energy bands in the material. Inversely, the indirect ($E_{\Gamma \rightarrow X}$) band gap decreases with the P-dopant augmentation.

Moreover, the variation curves versus composition x of each band gap ($E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$, $E_{\Gamma \rightarrow X}$) undergo a simple polynomial quadratic fit and are shown in Figure 5. The $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ bowing factor values of the energy gap is found to be

1.5625 and -0.5007 eV for direct and indirect transitions, respectively.

The equations of fitted curves of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ direct and indirect band gaps are given by the following equations:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.587 - 2.2936x + 1.5625x^2 \quad (4)$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.4411 + 2.0475x - 0.5007x^2 \quad (5)$$

3.3 Density of States

The density of states tells us how many states per unit energy exist in the vicinity of a certain energy level.

Figure 6 shows the total and the partial densities of states of InN, InP, and $\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ alloys, respectively. They were calculated using the plane wave-local density approximation (PW-LDA). It can be seen from Figure 6a that the valence band comprises two regions, a lower (LVB) and upper (UVB) bands, respectively. For the InN compound, the In-4d and N-2s states are dominant in the LVB, with a high contribution of In-4d states, while the UVB is dominated by In-5s states, with a little contribution of In-5p and N-2s states. The conduction band (CB) is essentially populated by In-5s, In-5p and N-2p states.

It is seen from Figure 6b that the In-4d and P-3s orbital contribute to the UVB of the DOS in InP binary compound. The uppermost part of the valence band is dominated of the In-5p and P-3p states, with a small contribution of In-4d states. The CB is formed of a mixture of all states, with a high contributions of the In-5s and P-3p orbitals.

It is observed from Figure 6c that in the $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ ternary alloy, the LVB is mainly populated by In-4d, N-2s

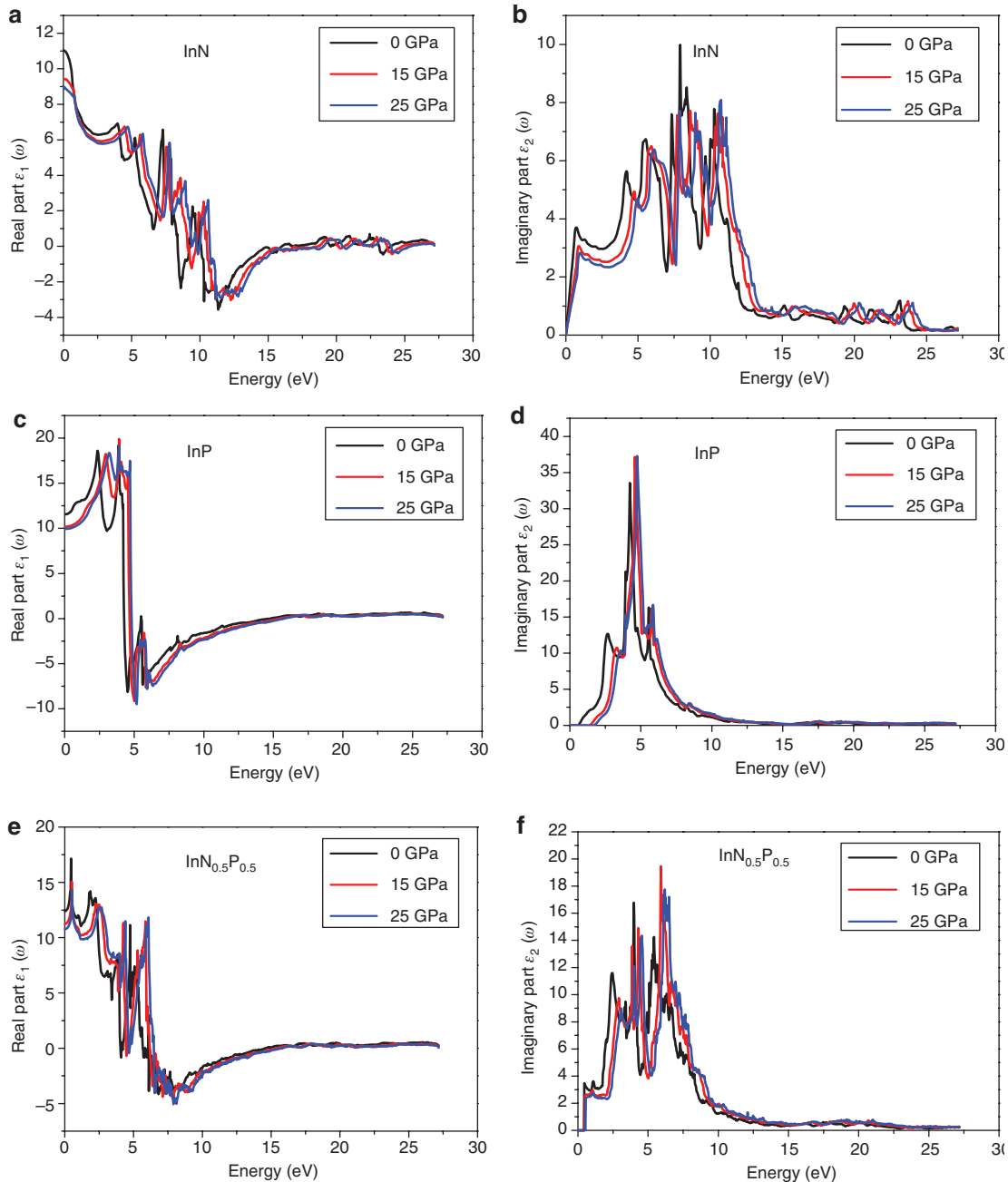


Figure 9: The dielectric function of (a, b) InN, (c, d) InP and (e, f) $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ compounds under hydrostatic pressure at 0.0, 15, and 25 GPa.

and P-3s states. The UVB is essentially formed by In-5s and a mixture of In-5p, N-2p and P-3p states. The CB results from a mixture of In-5s, In-5p, and a small contribution of N-2p and P-3p states.

4 Optical Properties

In order to investigate the optical properties of the ternary alloys $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, we have studied all the possible transitions

between valence and CBs. The frequency-dependent dielectric functions $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ [34], the real and imaginary parts of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$ are given by the following equations:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6)$$

In the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$, the momentum dipole elements

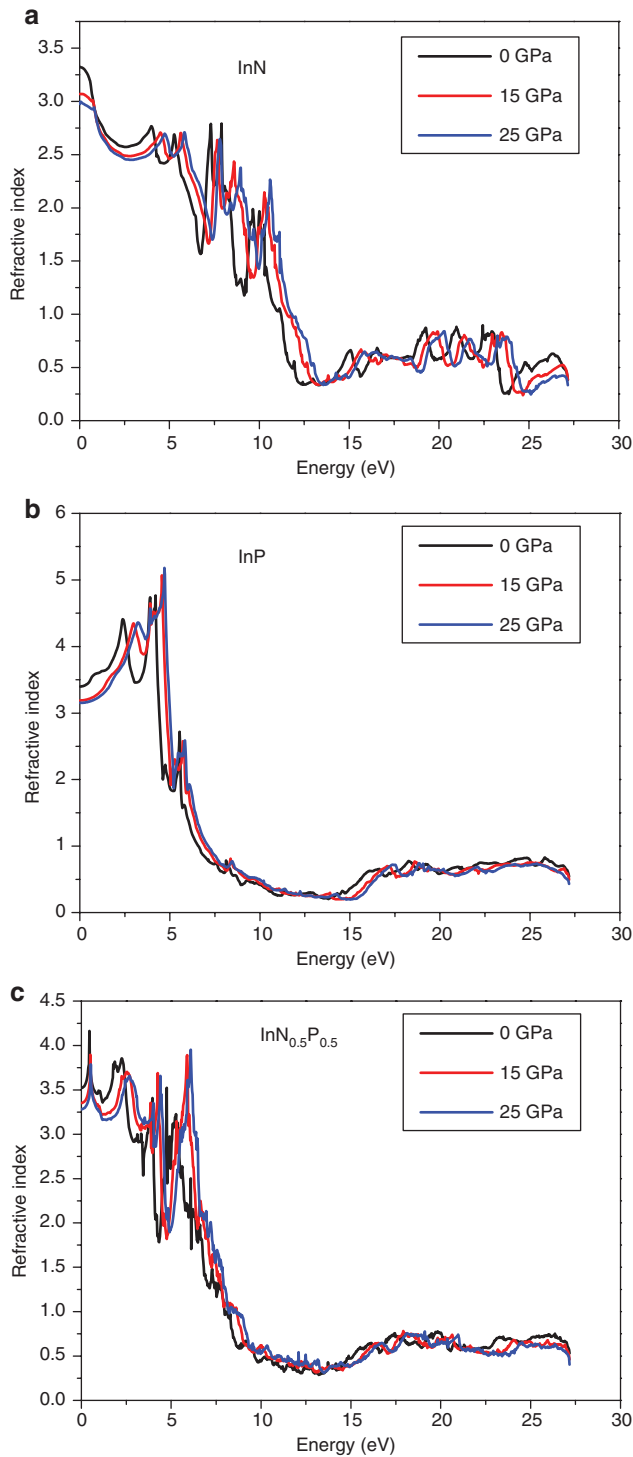


Figure 10: The refractive index of (a) InN, (c) $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$, and (b) InP compounds under hydrostatic pressure at 0.0, 15, and 25 GPa, respectively.

$$M_{cv}(k) = \langle u_{vk} | \delta \nabla | u_{ck} \rangle \quad (7)$$

describes the direct transitions between the valence band and the CB u_{vk} and u_{ck} states, respectively, with δ as a unit

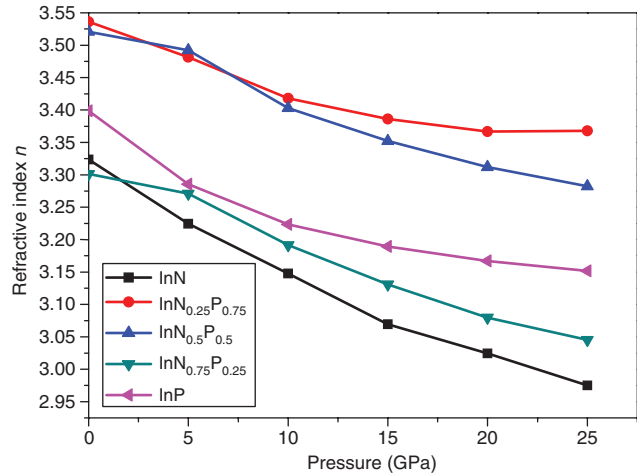


Figure 11: The refractive indices variation versus pressure of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys at different composition of x .

vector defining the electric field. The integral is carried out over the first Brillouin zone.

On the other hand, P designates that the integral is to be evaluated in the principal value sense in the real part $\varepsilon_1(\omega)$. This latter can be calculated from imaginary part by means of the Kramers–Kronig transformation [35].

The spectral variations of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ within the real and imaginary parts for the InN, InP compounds, and their related ternary $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ alloy at the composition $x = 0.5$ are shown in Figure 7.

From the variation curves of the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ according to the energy, which reflects the absorption of the material. We can get different direct interband transitions. The main peaks of the structure are visible at 3.70, 5.63, 7.6, and 9.98 eV which correspond well to the InN compound at energies 0.72, 4.20, 7.33, 7.93 eV, respectively. These peaks may belong to the electronic direct transition from In-3p states to In-4s and N-2p states as predicted by Usman et al. [36]. The peak around 7.33 eV is attributed to 3p, 4s valence states of Indium to N-2p and In-4s [36]. Whereas, the peak at 9.98 eV is related to mixed transitions.

For the InP alloy, we observe two peaks located at 2.73 and 4.23 eV. We have to note that our calculated peak positions are much closer to Feng et al. data (3.06, 4.69 eV) [37] than the calculated values (2.40, 4.10 eV) [38] using the FPLMTO method. The first peak corresponds mainly to the interband direct transitions from the top of valence bands to the bottom of CBs.

The maximum of absorption is located at 9.98, 33.55, and 16.76 eV for InN, InP, and $\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, respectively.

Moreover, we have calculated the refractive index $n(\omega)$ using the following relation:

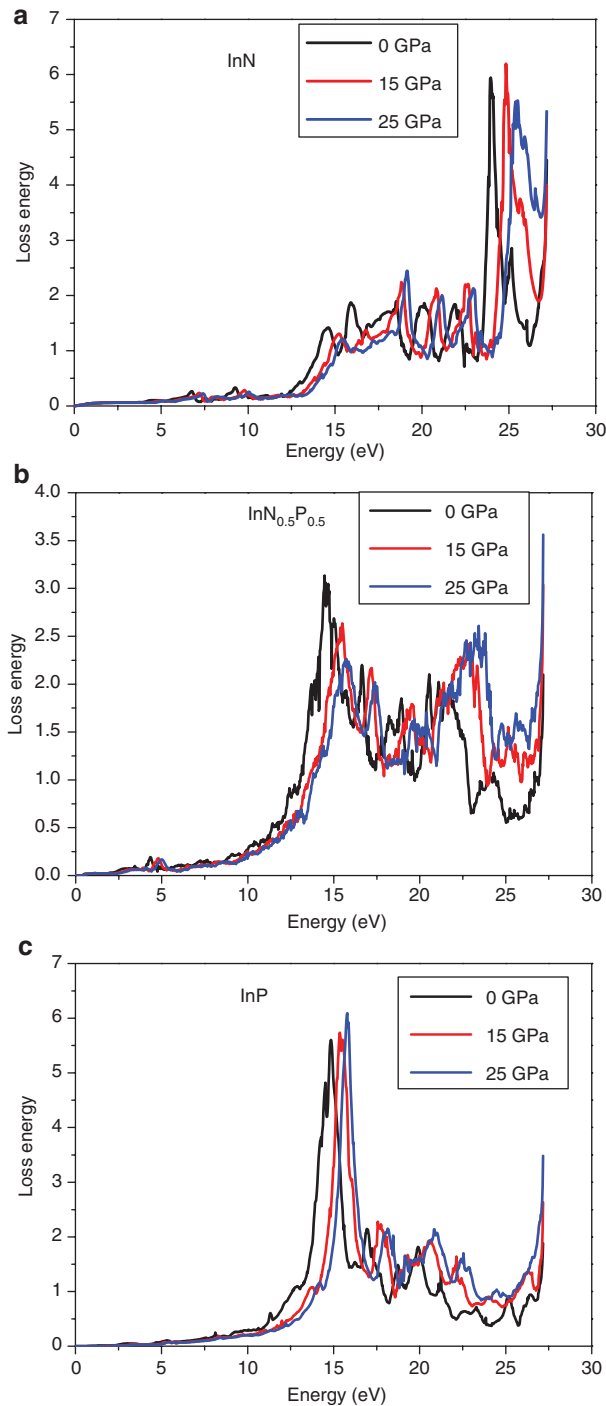


Figure 12: Energy loss of (a) InN, (c) InP, and (b) $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ compounds under pressure of 0.0, 15, and 25 GPa, respectively.

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Other models were used to calculate the refractive index $n(\omega)$ for comparison and confirmation of results. These models are presented as follow:

Moss model [39]:

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV} \quad (9)$$

where n and E_g are, respectively, the refractive index and the energy gap.

Ravindra model [39]:

$$n = 4.084 - 0.62 E_g \quad (10)$$

Herve-Vandamme model [39]:

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (11)$$

where A is the hydrogen ionisation energy 13.6 eV and $B = 3.47$ eV is a constant presumed to be the difference between the UV resonance energy and the band gap E_g .

Reddy model [39]:

$$n^4 (E_g - 0.365) = 154 \quad (12)$$

Kumar and Singh model [39]:

$$n = K E_g^C \quad (13)$$

where $K = 3.3668$ and $C = -0.32234$.

The static values of the refractive index $n(\omega)$ for $\omega = 0$ are listed in Table 3. As can be seen from Figure 10, the refractive index $n(\omega)$ decreases when increasing the nitrogen composition x . The values obtained here are also computed using different models (8–12), cited above, for the validation and comparison purposes. Results agree well between these models.

5 Hydrostatic Pressure Effect

When a material is destined for a technological application, it becomes necessary to study the comportment of the material under external disturbances such as pressure, temperature, electric field, and magnetic field. In this article, we have chosen to study the hydrostatic pressure on the energy gaps and the optical properties.

Variations of band gap energies and optical properties under hydrostatic pressure were calculated using the FP-LAPW methods within LDA and TB-mBJ approach, respectively. Firstly, we have calculated the lattice constant values as a function of pressure at P equal to 0, 5, 10, 15, 20, and 25 GPa, using the following formula [42]:

$$a(P) = a(0) \left[1 + \left(\frac{B'}{B} \right) P \right]^{\left(\frac{-1}{\varepsilon B'} \right)^2} \quad (14)$$

where B is the bulk modulus, B' the pressure derivative of the bulk modulus, and $a(P)$ the lattice parameter at the indicated pressure P .

The direct and indirect band gap energies of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ at $x = 0.00, 0.50,$ and 1.00 compositions were computed and plotted in Figure 8.

When the applied pressure is increased, a small variation for both gap energies is observed with an increase in the direct band gap $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ and a decrease in the indirect band gap $E_{\Gamma \rightarrow X}$, and that is due to the decrease of the lattice constant (volume compression). We can also notice that the InP compound changes character from a direct to an indirect band gap semiconductor at $P \geq 7.80$ GPa. The direct and indirect band gap energy values are listed in Table 4. Furthermore, we have fitted our results to a quadratic function as given in the empirical formula [42]:

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (15)$$

where $E_g(0)$ represents the band gap energy at zero pressure, P is the pressure in GPa, α and β are the first- and second-order pressure coefficients, respectively. The pressure coefficients α and β obtained from the fitted curves of the cubic InN and InP binary compounds as well as the $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ ternary alloy are summarised in Table 5. Results obtained here are compared to the available data where a good agreement is observed for binary constituents. We have to note that we have not found any report in literature for comparison.

We reported on the optical properties under different values of pressure for InN, InP, and $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ alloys. The dielectric functions versus photon energy and the behaviour of refractive indices at various hydrostatic pressures were investigated and shown in Figures 9 and 10, respectively. We can see the similarity of spectra of the dielectric function under different values of pressure except of a slight shift explained by the effect of pressure on the band energies. On the other hand, the refractive index decreases slightly due to the condensation of atoms and compression of the unit cell volume. It is clearly seen from Figure 10a–c that the refractive index decreases dramatically versus pressures for the InN compound. For the second binary compound InP, we observe a decrease in the value of the refractive index versus pressure. The maximum of the value of the refractive index is found to be equal to 5.4 and observed at the energy value of 4.85 eV. The refractive index of the ternary alloy $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ obeys

to the same behaviour and the maximum of the refractive index is 4.24 and it is located at the energy value of 0.5 eV. Roughly, the pressure presents no significant effect and this confirms the stability of optical properties of our material.

In Figure 11, we present both the effect of the pressure and the nitride composition on the refractive index. The examination of the curve given in Figure 11 shows that the refractive index decreases upon increasing the pressure in the considered range and the same observation when regarding the composition increasing.

Knowing that the energy loss function is a primordial tool for the investigation of different aspects of materials [44]. Electron energy loss function for InN, InP, and $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$ under pressure are depicted in Figure 12. We observe from this figure that for a photon with energy lesser than the band gap of the considered compound no energy loss occurs and this means no scattering happens. In the intermediate energy range, inelastic scattering is observed and the loss energy value is maximal. The major peaks for a pressure equal to zero are located at 23.82, 14.61, and 13.90 eV for InN, InP, and the $\text{InN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$, respectively. These peaks in the energy loss spectrum are shifted to higher energy under pressure and correspond to plasma resonance and the corresponding frequency is the plasma frequency.

6 Conclusion

The structural, electronic, and optical properties of zincblende InN, InP, and $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ solid solutions have been carried out using the FP-LAPW method within DFT theory. We have considered the effect of pressure variations on the direct and indirect energy band gaps and optical properties of the InN, InP, and $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ compounds. The conclusions drawn from this study are as follows:

- (i) The lattice constant of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ decreases when increasing the concentration of nitride and the bulk modulus increases with the increase in the concentration x .
- (ii) The direct energy band gaps decrease upon increasing the nitride composition x . The $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ presents a direct band gap for all composition x .
- (iii) In the considered pressure range, the ternary alloy $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ presents direct band gap energy for each composition and we observe a small increasing for both direct and indirect band gap energies versus pressure.
- (iv) Under pressure, the structures of the optical parameters of both binary compounds and their ternary $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ solid solution present a good optical stability.

References

- [1] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **9**, 600 (1974).
- [2] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [3] C. M. Herzinger, P. G. Snyder, B. Johs, and J. A. Woollam, *J. Appl. Phys.* **77**, 1715 (1995).
- [4] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
- [5] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
- [6] Z. Boussahla, B. Abbar, B. Bouhafas, and A. Tadjer, *J. Solid State Chem. B* **178**, 2117 (2005).
- [7] A. Ben Fredj, M. Debbichi, and M. Said, *Microelectronic J.* **38**, 860 (2007).
- [8] K. H. Hellwege and O. Madelung, *Landolt- Bornstein, Semiconductors: (Physics of Group IV Elements and III–V Compounds)*. New Series, Group III, 17, Pt. a Springer Verlag, Berlin 1982, p. 602.
- [9] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, et al., *IEEE J. Sel. Top. Quant. Elect.* **3**, 719 (1997).
- [10] M. Kondow, T. Kitatani, M. C. Larson, K. Nakahara, K. Uomi, et al., *J. Cryst. Growth* **188**, 255 (1998).
- [11] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, D. Myers, and J. M. Olson, *J. Cryst. Growth* **195**, 409 (1998).
- [12] S. R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas, et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 729 (1999).
- [13] L.-W. Wang, L. Bellaiche, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4725 (1998).
- [14] A. Lindsay and E. P. O'Reilly, *Solid State Commun.* **112**, 443 (1999).
- [15] M. Aslan, A. H. Reshak, B. G. Yalcin, S. Bagci, and M. Ustundag, *Philos. Mag.* **96**, 991 (2016).
- [16] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York 1981.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, Austria 2001.
- [18] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 266 (2003).
- [19] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
- [20] D. Koller, F. Tran, and Blaha, *Phys. Rev. B* **85**, 1–8 (2012).
- [21] H. Shi and Y. Duan, *Phys. Lett.* **A373**, 165 (2008).
- [22] A. Abdiche, H. Abid, R. Riane, and A. Bouaza, *Acta Phys. Poloni. A* **117**, 924 (2010).
- [23] M. I. Ziane, B. Zouaoui, T. Ouhrni, and B. Hamza, *Mater. Sci. Semiconduct. Proc.* **30**, 181 (2015).
- [24] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz, and A. Mujica, *Phys. Rev. B* **62**, 16612 (2000).
- [25] R. Ahmed, S. J. Hashem Far, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, and F. E. Aleem, *Comput. Mater. Sci.* **39**, 580 (2007).
- [26] S. Q. Wang and H. Q. Yes, *Phys. Rev. B* **66**, 235111 (2002).
- [27] W. Shen and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **60**, 5404 (1999).
- [28] M. Guemou, B. Bouhafas, A. Abdiche, R. Khenata, Y. Al Douri, et al., *Physica B* **407**, 1292 (2012).
- [29] L. Vegard, *Zeitschrift Fur Physik* **5**, 17 (1921).
- [30] F. Bechstedt and R. Del Sole, *Phys. Rev. B* **38**, 7710 (1988).
- [31] D. Jenkins, *Properties of Group III-Nitrides* (Ed. J. H. Edgar), EMIS Data Reviews 11, INSPEC, London 1994, p. 10233.
- [32] P. Rochon and E. Fortin, *Phys. Rev. B* **12**, 5803 (1975).
- [33] O. Madelung and M. Schulz, *Landolt-Bornstein: numerical data and functional relationships in science and technology. Cryst Solid State Phys*, 17a. Springer-Verlag, Berlin 1987.
- [34] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd., UK 2009, p 307.
- [35] T. Ouahrani, A. H. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, et al., *J. Solid State Chem.* **183**, 46 (2010).
- [36] Z. Usman, C. Cao, and T. Mahmood, *Physica B* **430**, 67 (2013).
- [37] Z. Feng, H. Hu, S. Cui, and W. Wang, *Physica B: Condensed Matter* **404**, 2103 (2009).
- [38] R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, *Solid State Commun.* **104**, 249 (1997).
- [39] S. K. Tripathy, *Opt. Mater.* **46**, 240 (2015).
- [40] S. Berrah, *Phys. Scr.* **75**, 414 (2007).
- [41] S. K. Tripathy, *Opt. Mat.* **46**, 240 (2015).
- [42] S. Adachi, *Properties of Group III–V and II–VI Semiconductors*, Wiley, New York 2005, (Chapter 2).
- [43] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. T. Devreese, *Phys. Rev. B* **41**, 1598 (1990).
- [44] S. Loughin, R. H. French, L. K. Noyer, W. Y. Ching, and Y. N. Xu, *J. Phys. D* **29**, 1740 (1996).

First-principles study of structural, electronic and optical properties of cubic $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ triangular quaternary alloys*

I Hattabi¹, A Abdiche^{2,4,†}, F Soyalp³, R Moussa⁴, R Riane⁴, K Hadji⁴, S Bin-Omran⁵, and R Khenata^{2,‡}

¹Laboratoire synthèse et Catalyse, Ibn Khaldoun Université of Tiaret, Tiaret 14000, Algeria

²Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria

³Department of Physics, Faculty of Education, Yüzüncü Yıl University, 65080 Van, Turkey

⁴Science and Technology Département Ibn Khaldoun Université de Tiaret, Tiaret 14000, Algeria

⁵Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, Riyadh 11451, Saudi Arabia

(Received 15 July 2016; revised manuscript received 29 September 2016; published online 30 November 2016)

In this paper, we investigated the structural, electronic and optical properties of InAs, InN and InP binary compounds and their related ternary and quaternary alloys by using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT). The total energies, the lattice parameters, and the bulk modulus and its first pressure derivative were calculated using different exchange correlation approximations. The local density approach (LDA) and Tran–Blaha modified Becke–Johnson (TB-mBJ) approximations were used to calculate the band structure. Nonlinear variations of the lattice parameters, the bulk modulus and the band gap with compositions x and y are found. Furthermore, the optical properties and the dielectric function, refractive index and loss energy were computed. Our results are in good agreement with the validated experimental and theoretical data found in the literature.

Keywords: density functional theory, full potential linearized augmented plane wave, Tran–Blaha modified Becke–Johnson approximations, $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$

PACS: 31.15.A–, 64.70.kd, 64.70.kg

DOI: 10.1088/1674-1056/26/1/017303

1. Introduction

III–V semiconductor compounds have many advantages in the technology of modern optoelectronic devices^[1] due to their specific electronic and optical properties and can be used in a very wide application field, including high-frequency electronic devices in modern communication systems such as mobile phones, high-speed optoelectronics and solar cells.^[2,3]

Recently the electronic and optical properties of III–V binary semiconductors and their alloys have aroused great interest^[4–13] because of their direct band gaps and high refractive indices, which give this kind of interesting semiconductor applications in optoelectronic and photovoltaic devices as well as widespread utilities in the fabrication of high-efficiency solar cells. The large breakdown fields, high thermal conductivities and electron transport properties of III–V nitrides such as GaN, InN and AlN make them suitable for novel optoelectronic applications in the visible and ultraviolet spectral range.^[14]

Theoretical and experimental research has revealed an interesting property of InAs, InN and InP binary compounds that makes them very important materials in developing new technologies; hence, their ternary and quaternary alloys are expected to be very high-potential materials. Theoretical studies of these alloys offer the possibility of adapting parameters to

obtain new materials with desired properties. $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ triangular quaternary alloys are formed by three binary compounds: indium arsenide (InAs), indium nitride (InN) and indium phosphide (InP), which are III–V semiconductors with a zinc blende structure at equilibrium.^[15,16]

The aim of this work is to investigate the structural, electronic and optical properties of $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT), as implemented in the Wien2k code.^[17]

First, the structural and electronic properties of binary compounds were investigated and our results showed good agreement with the available data in the literature. Second, the structural properties, the lattice constants, and the bulk modulus and its first pressure derivative were computed for different ternary and quaternary alloys, and the direct and indirect band gap energy as well as the density of state (DOS) were also computed and plotted. Moreover, we studied the optical properties and investigated the dielectric constants, refractive index and energy loss. To the best of our knowledge, this study is the first quantitative theoretical report of the fundamental physical properties of triangular $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys.

*Project supported by the Deanship of Scientific Research at King Saud University Group (Grant No. PRG-1437-39).

†Corresponding author. E-mail: abdiche.a@yahoo.fr

‡Corresponding author. E-mail: khenata.rabah@yahoo.fr

2. Computational details

In this work, calculations were effectuated within the first-principles study using the Wien2k code based on the density functional theory (DFT). A non-relativistic full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW)^[18] was applied.

Structural properties were handled using three different approximations for the exchange and correlation: the generalized gradient approximation of Wu and Cohen^[19] (WC-GGA); Perdew–Burke–Ernzerhof (PBEsol-GGA),^[20] and the local density approach (LDA). The results were fitted using Birch–Murnaghan’s equation of state.^[21] The band structure was calculated within the Tran–Blaha modified Becke–Johnson with the parameterization of Koller *et al.*^[22]

For the total and partial densities of states (DOS), we considered In ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), As ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$), N ($1s^2$) and P ($1s^2 2s^2 2p^6$) to be inner-shell electrons from the valence electrons of In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$), As ($4s^2 3d^{10} 4p^3$), N ($2s^2 2p^3$) and P ($3s^2 3p^3$) shells.

We set the parameter $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$ equal to 8, whereas the muffin tin radii of In, As, N and P are set to 2.1, 1.9, 1.4,

and 1.7, respectively. The integrals over the Brillouin zone are taken up to $72k$ points for binary compounds and $47k$ points for ternary and quaternary alloys for a chosen supercell of 8 atoms $1 \times 1 \times 1$.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ triangular quaternary alloys are bounded by three ternary alloys, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, and $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, which are delimited in their turn by three binary compounds, InAs, InN, and InP.

We used a single cell of eight atoms to model $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ (x and $y = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$). The structural properties, such as the lattice constants, the bulk modulus and its first-order pressure derivative, were computed for binary, ternary and quaternary alloys within the (WC-GGA), (PBEsol-GGA) and (LDA) approximations and fitted to Birch–Murnaghan’s equation. The results for the binary constituents and the ternary and quaternary compounds are summarized in Tables 1 and 2, respectively.

Table 1. The lattice constants (a), bulk modulus (B) and the pressure derivative of the bulk modulus (B') for the InN, InPInAs, and their related zinc blende ternary alloys.

Composition x	Parameters	This work			Other theoretical studies	Experimental data
		WC-GGA	PBEsol-GGA	PW-LDA		
InN	$a/\text{\AA}$	4.9926	4.9918	4.9471	4.945 ^a , 4.98 ^b	4.98 ^f
	B/GPa	140.5343	137.2588	145.5469	145 ^a , 155.35 ^b	137 ^e
	B'	4.1757	3.7960	3.6884	4.75 ^c , 4.49 ^b	
InP	$a/\text{\AA}$	5.8814	5.8789	5.8299	5.72 ^d , 5.85 ^g	5.86 ^d
	B/GPa	67.7383	67.2997	71.0719	73.66 ^d , 76.10 ^h	72.00 ^d
	B'	4.3041	4.5021	4.6221	4.20 ⁱ	4.80 ⁱ
InAs	$a/\text{\AA}$	6.0898	6.0876	6.0298	5.9019 ^j	6.0583 ^j
	B/GPa	56.5406	56.3133	60.3092	61.90 ^j	57.90 ^j
	B'	4.0185	4.112	3.6884	4.487 ^j	4.79 ^j
$\text{InN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	$a/\text{\AA}$	5.5052	5.5036	5.4525		
	B/GPa	84.1868	83.7418	92.0391		
	B'	4.5969	4.5467	4.3859		
$\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	$a/\text{\AA}$	5.9882	5.9864	5.9321	5.997 ^k , 6.081 ^k	
	B/GPa	61.2399	61.0632	65.3308	60.82 ^k ,	
	B'	4.6824	4.7091	4.6646	52.86 ^k	
$\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	$a/\text{\AA}$	5.6432	5.6408	5.5833		
	B/GPa	73.9522	74.1169	80.106		
	B'	4.041	3.8789	4.6129		

^aRef. [28], ^bRef. [29], ^cRef. [30], ^dRef. [31], ^eRef. [32], ^fRef. [33], ^gRef. [34], ^hRef. [35], ⁱRef. [36], ^jRef. [37], and ^kRef. [38].

Table 2. The lattice constants (a), bulk modulus (B) and pressure derivative of the bulk modulus (B') for the zinc blende quaternary alloys.

Composition x	Parameters	This work			Other theoretical studies	Experimental data
		WC-GGA	PBEsol-GGA	PW-LDA		
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$	$a/\text{\AA}$	5.7717	5.7697	5.7153		
	B/GPa	69.0549	68.9951	71.548		
	B'	4.774	4.72	3.6102		
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$	$a/\text{\AA}$	5.5763	5.5732	5.5198		
	B/GPa	77.3433	76.0968	88.9881		
	B'	3.922	3.7396	3.9196		
$\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	$a/\text{\AA}$	5.8316	5.8300	5.7735		
	B/GPa	64.0390	64.6417	70.8649		
	B'	3.8116	4.0499	4.5821		

The calculated equilibrium lattice constants and bulk modulus for the $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, and $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ ternary alloys are plotted as functions of composition x in Figs. 1 and 2, respectively. The results show that the lattice parameter increases with the increase of the x composition for $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$ and $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ but decreases in the case of $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$. For $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$ and $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, we found a volume expansion due to the atomic radius of As, whereas we observe a volume compression in the case of $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ due to the introduction of the nitride atom N. We note that the lattice constant and bulk modulus are proportional: $D \propto V_0^{-1}$.^[23] Otherwise, the lattice mismatch for InAs, InN, and InP would cause a slight deviation from Vegard's law.^[24]

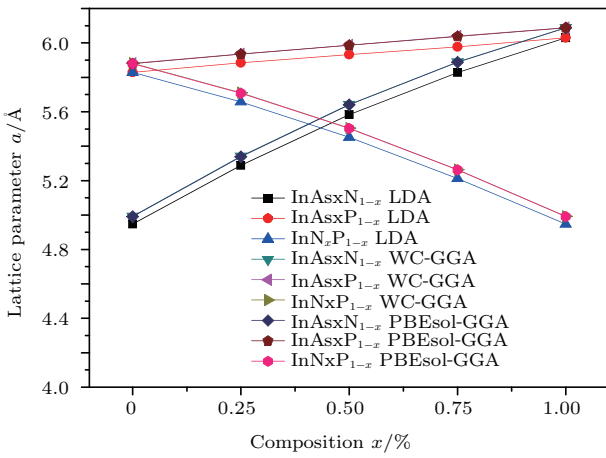


Fig. 1. (color online) Variation of the lattice constant versus composition x of the (ZB) $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$ and $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ ternary alloys.

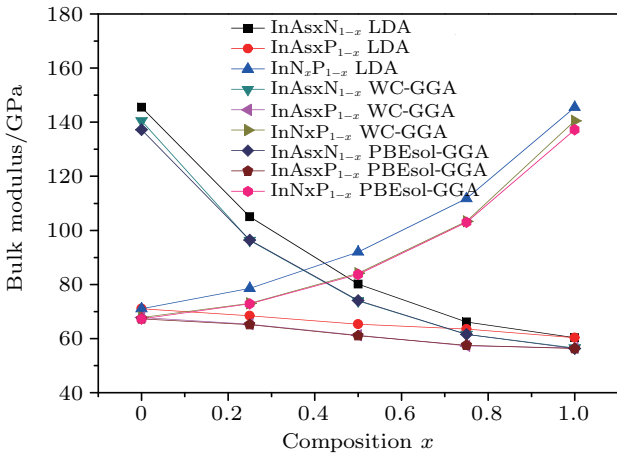


Fig. 2. (color online) Variation of bulk modulus versus composition x of the (ZB) $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$ and $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ ternary alloys.

The calculated values were fitted with a simple quadratic polynomial function given in the following formulas:

$$a(x) = xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{InP}} - x(1-x)b, \quad (1)$$

$$a(x) = xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{InN}} - x(1-x)b, \quad (2)$$

$$a(x) = xa_{\text{InN}} + (1-x)a_{\text{InP}} - x(1-x)b, \quad (3)$$

where a_{InAs} , a_{InP} , and a_{InN} are the lattice parameters of InAs, InP, and InN binary compounds respectively b is the bowing parameter of the lattice constant. The bulk modulus bowing parameters were calculated in the same scheme.

For the quaternary alloys, the variations in the lattice parameters and bulk modulus versus compositions x and y are summarized in Table 2 and depicted in Figs. 3 and 4. The triangular behavior of our quaternary alloys is due to its definition set ($1-x-y \geq 0$) for compositions x and y , which includes only three (x, y) pairs: (0.25, 0.25), (0.25, 0.50) and (0.50, 0.25). This combination gives us three quaternary compounds: $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$, and $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$. We also note the increase in the lattice constant with the arsenic composition increasing and a decrease with the nitride fraction increasing, which are clearly due to the atomic radius. There is inverse variation with the bulk modulus, which confirms the relationship between the bulk modulus and lattice constants.

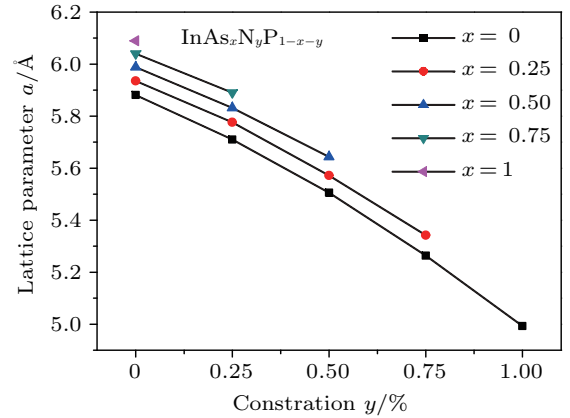


Fig. 3. (color online) Variation of the lattice constant versus compositions x and y of the (ZB) $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys.

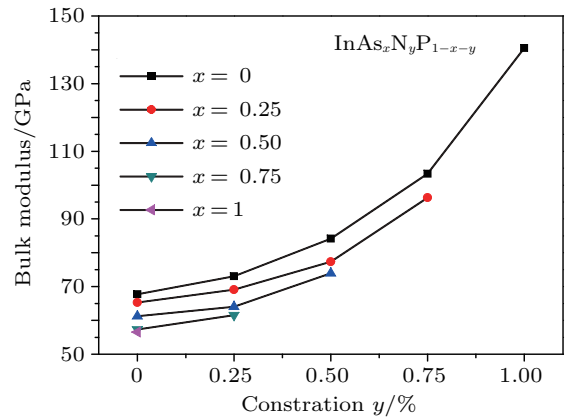


Fig. 4. (color online) Variation of bulk modulus versus compositions x and y of the (ZB) $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys.

Furthermore, we calculated the formation energy $E_{\text{form}}(x, y)$ of the quaternary alloys using:

$$E_{\text{form}}(x, y) = E_{\text{InAsNP}}(x, y) - xE_{\text{InAs}}$$

$$-yE_{\text{InN}} - (1-x-y)E_{\text{InP}}, \quad (4)$$

where E_{InAs} , E_{InN} , and E_{InP} are the total energies of the corresponding binary compounds.

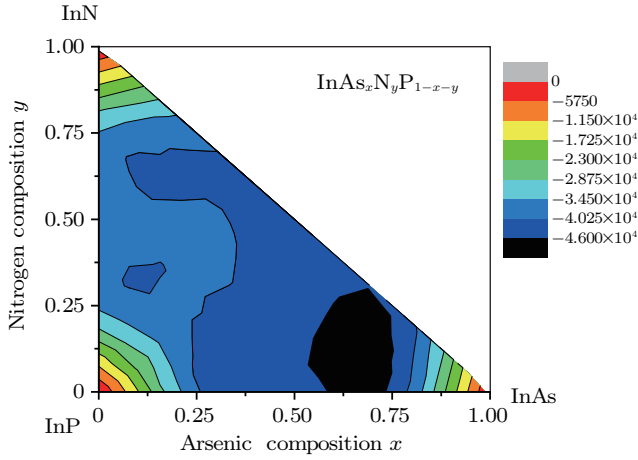


Fig. 5. (color online) Contour map of the calculated forming energy versus composition of zinc blende $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary solid solutions.

The variations in the formation energies are shown in a contour plot in Fig. 5. It is clearly seen that our alloys have a higher chance to be formed at the corner zones on the graph, the more one moves away from the corners, the formation becomes more difficult. Materials formed in the darker zone close to a 60% concentration of arsenic are the least stable materials. The energies obtained are negative, which means that our alloys can be formed for all compositions considered.

3.2. Electronic properties

3.2.1. Band structures

For binary and ternary alloys, the values of the band gap energies of the direct and indirect transitions were calculated using the Tran–Blaha modified Becke–Johnson (TB-mBJ) approach and are listed together with the data available in theoretical and experimental works in Table 3.

Table 3. The band gap energies of the direct and indirect transitions of the InN, InPInAs and their related zinc blende ternary alloys, where the values are given in eV.

Composition x at P atom	Band gap energy /eV	This work LDA_mBJ	Other theoretical studies	Experimental data
InN	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.79110	0.69 ^a	0.7 ^c
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.06859	2.765 ^b	2.11 ^d
InP	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.66753	1.423 ^e	1.35 ^f
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.36479	1.63 ^g	2.21 ^f
InAs	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.68182	0.568, 0.499	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.19368		
$\text{In}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.87223		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.35265		
$\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.1964	1.036, 0.766	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.8897		
$\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.45203		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.30711		

^aRef. [39], ^bRef. [29], ^cRef. [33], ^dRef. [40], ^eRef. [41], ^fRef. [42],

^gRef. [36].

We plotted the variations of the direct and indirect band gap versus the composition x of InNP, InAsN and InAsP ternary alloys (Fig. 6). The results show that our ternary alloys have a direct band gap for each composition x , and confirmed the importance of these materials in optoelectronic technology.

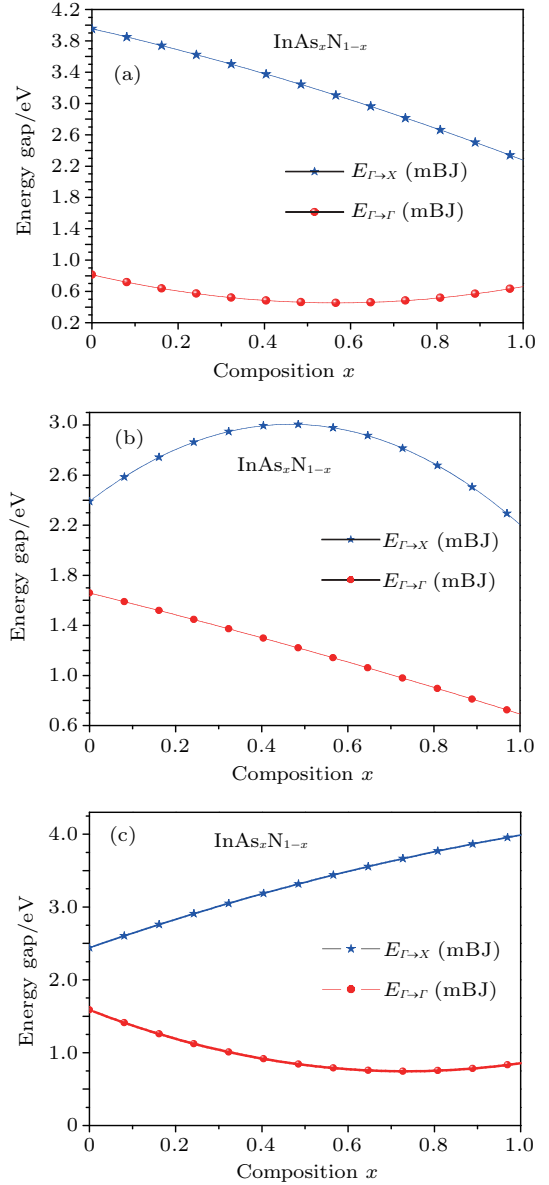


Fig. 6. (color online) The variations curves versus composition x of each band gap ($E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$, $E_{\Gamma \rightarrow X}$) of the $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ (a), $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$ (b), and $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ (c) ternary alloys.

Moreover, the computed values of the band gap are fitted to a quadratic polynomial, where the bowing factors of the direct energy band gap are found to be equal to 1.56, 1.11, and -0.12 for $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, and $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ respectively.

The equations of the fitted curves are as follows:

For $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.587 - 2.2936x + 1.5625x^2, \quad (5)$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.4411 + 2.0475x - 0.5007x^2. \quad (6)$$

For $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 0.81 - 1.26x + 1.11x^2, \quad (7)$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 3.95 - 1.27x - 0.4x^2. \quad (8)$$

For $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.65 - 0.84x - 0.12x^2, \quad (9)$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.39 + 2.63x - 2.81x^2. \quad (10)$$

For the band gap structure of $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys, the direct and indirect band gap energies were computed using the best approach TB-mBJ with the parameterization of Koller *et al.* The band structures are presented in Figs. 7(a)–7(c) for $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$, and $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$, respectively. Our calculations show that these materials are semiconductors with direct band gaps of approximately 0.78 eV, 0.65 eV, and 0.61 eV for

$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$, and $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$, respectively. The calculated values for the direct and indirect band gap energies are summarized in Table 4 and plotted as functions of compositions x and y in Figs. 8 and 9. The figures show the nonlinear behavior of each band gap and the decrease of the direct band gap versus composition: at a fixed composition x , the direct band gap energies decrease with y composition increasing. The indirect band gap energies increase with y composition increasing at a fixed composition x . The lowest value observed is 0.452 eV, which corresponds to the composition of 50% arsenic (As) and 50% nitride (N). These compositions correspond to the ternary $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ alloy. The higher value is found to be equal to 1.19 eV and corresponds to the ternary $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ compound.

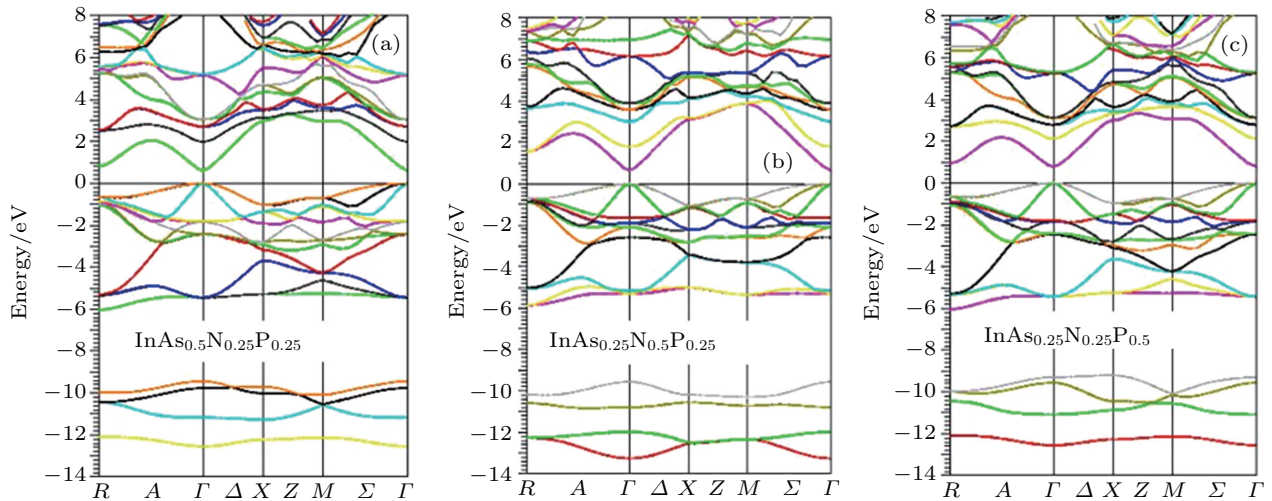


Fig. 7. (color online) The electronic band structures of the cubic (a) $\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$, (b) $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$, and (c) $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.50}$ quaternary alloys within TB-mBJ approximation.

Table 4. The band gap energies of the direct and indirect transitions of the zinc blende quaternary alloys, where the values are given in eV.

Composition x at P atom	Band gap energy/ eV	This work		Other theoretical studies	Experimental data
		LDA	LDA_mBJ		
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00792	0.78529		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.26488	2.99961		
$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{P}_{0.25}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.0000	0.65339		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.36104	3.11918		
$\text{InAs}_{0.50}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.0000	0.61100		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.27110	2.97629		

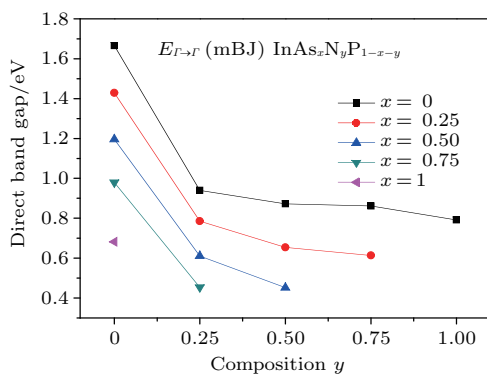


Fig. 8. (color online) The variation curves versus compositions x and y of the direct band gap ($E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$) of $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys.

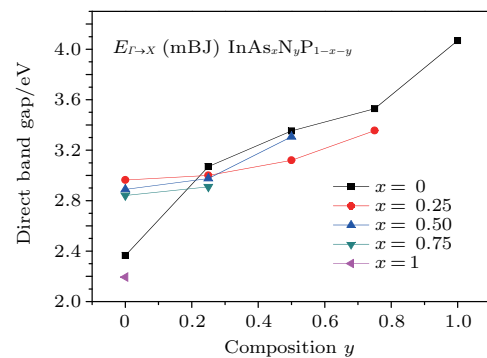


Fig. 9. (color online) The variation curves versus compositions x and y of the indirect band gap ($E_{\Gamma \rightarrow X}$) of $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys.

It is important to note that we have not found any previous works in the literature regarding the triangular $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys, making this work a first prediction to be verified by future experimental and theoretical studies.

3.2.2. Density of states

To confirm the calculated band structures, we computed the total and partial densities of states for the quaternary

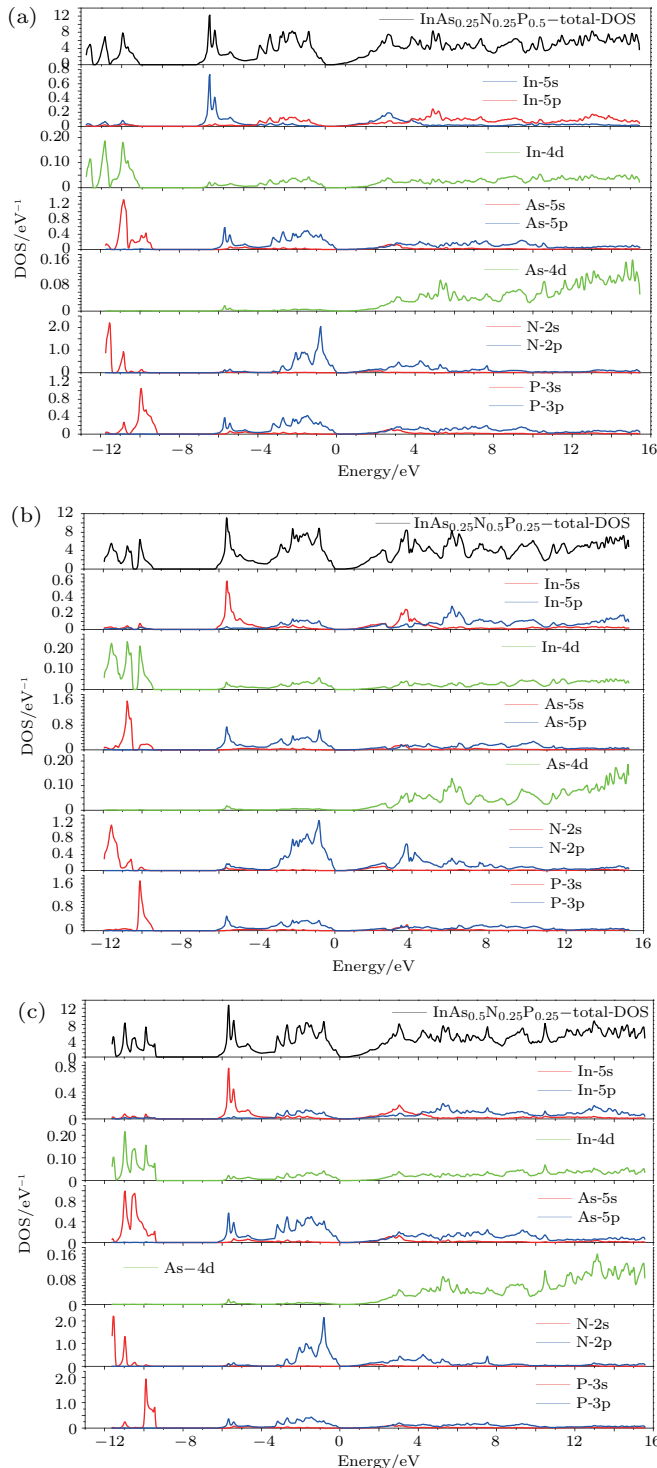


Fig. 10. (color online) The total and partial densities of states (DOSs) for (a) $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, (b) $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$, and (c) $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ alloys, respectively.

$\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$, and $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ alloys.

The results are shown in Fig. 10, which reveals the compatibility with the band structures. The density of states may be divided into three distinct regions: the conduction band (CB) results from a mixture of As-5p, N-2p and P-3p states, and the valence band (VB) comprises a lower (LVB) and an upper (UVB) band, where the lower band (LVB) consists mainly of In-4d states with a mixture of As-5s, N-2s and P-3s and the upper band (UVB) is dominated by the In-5s state with a small contribution the of As-5p, N-2p and P-3p states. For all quaternary alloys, a consistent contribution from the same orbital is observed, except for an upward trend in magnitude related to the values of x and y .

3.3. Optical properties

The optical properties of $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ quaternary alloys, such as the dielectric function with its real and imaginary parts, the refractive index and the loss energy, were computed and plotted in Figs. 11–13, respectively.

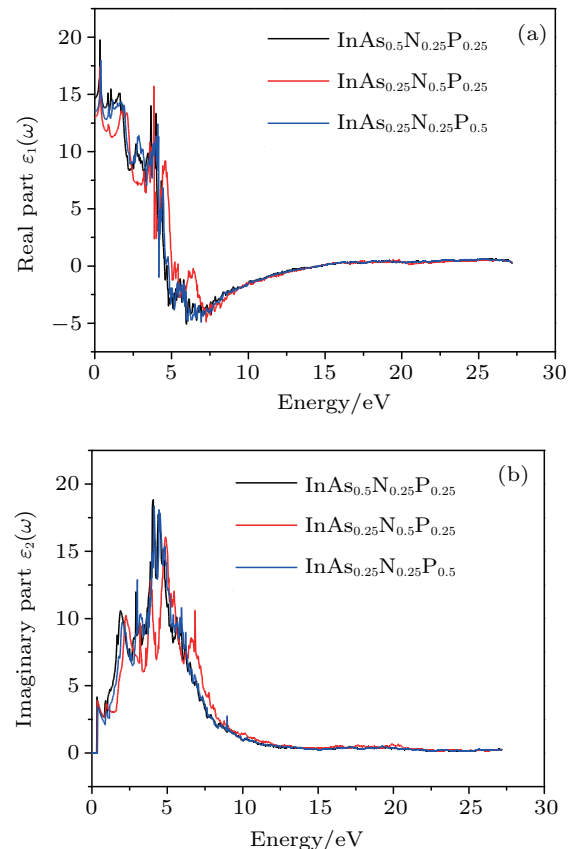


Fig. 11. (color online) The real parts (a) and imaginary parts (b) of the dielectric function of $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$, and $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ quaternary alloys.

The frequency-dependent dielectric functions $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ ^[25] the real and imaginary parts of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$, respectively, are given by the following

equations:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k, \quad (11)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (12)$$

In the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$, the momentum dipole elements

$$M_{cv}(k) = \langle u_{vk} | \delta \nabla | u_{ck} \rangle, \quad (13)$$

describe the direct transitions between the valence and the conduction band u_{vk} and u_{ck} states, respectively, with δ as a unit vector defining the electric field. The integral is taken over the first Brillouin zone. In the real part $\epsilon_1 \omega$, P indicates that the integral is to be evaluated in the principal value sense. This value can be calculated from the imaginary part using the Kramers–Kronig transformation.^[26]

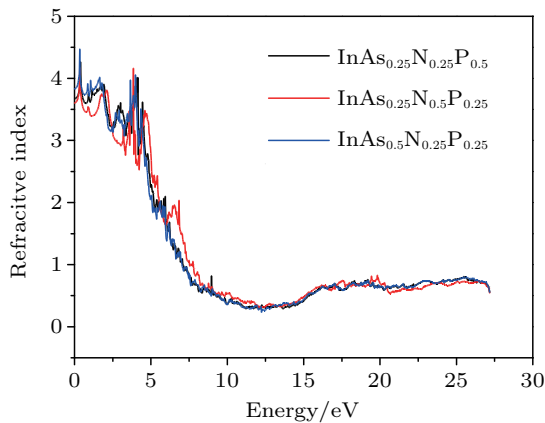


Fig. 12. (color online) The refractive indexes of $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$, and $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ quaternary alloys.

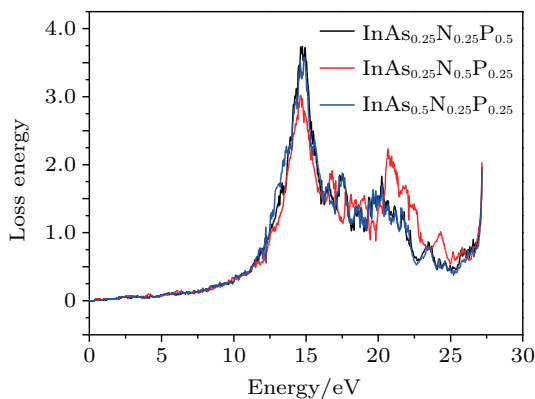


Fig. 13. (color online) Energy loss of $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$ and $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ quaternary alloys.

Moreover, we calculated the refractive index $n(\omega)$ using the dielectric function, given by the following expression

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2}. \quad (14)$$

Other models were used to calculate the refractive index $n(\omega)$ to compare and confirm the results. These models are presented as follows:

Moss model:^[27]

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV}, \quad (15)$$

where n and E_g are the refractive index and the energy gap, respectively.

Ravindra relation:^[27]

$$n = 4.084 - 0.62 E_g. \quad (16)$$

Herve–Vandamme relation:^[27]

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2, \quad (17)$$

where A is the hydrogen ionization energy 13.6 eV and $B = 3.47$ eV is a constant presumed to be the difference between the UV resonance energy and the band gap E_g .

Reddy relation:^[27]

$$n^4 (E_g - 0.365) = 154. \quad (18)$$

The curves in Figs. 11–13 show the similarity of the spectra, except for a slight shift explained by the effects of the variation of the nitride and arsenide concentrations (x, y) on the band energies.

In the imaginary part of the dielectric function displayed in Fig. 11(b), the absorptions of materials are visible in the main peaks at approximately 18.79, 17.72, and 16.1, at energies of approximately 4.06 eV, 4.39 eV, and 5.91 eV, respectively. These peaks may belong to the direct electronic transition from the top of the valence bands to the bottom of the conduction bands in the direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, which is known as the fundamental absorption edge. The real parts of the dielectric function for the considered compounds are shown in Fig. 11(a). The imaginary parts increase and present major peaks at low energy: the peaks are located at the energy of 0.4 eV and decrease with the increase of the energy, along with the appearance of some small peaks.

Figure 12 shows the refractive index $n\omega$ curves of the $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.25}$, and $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.25}\text{P}_{0.25}$ quaternary alloys. The static values of the refractive index $n(0)$ were computed using the real part of the dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ and show excellent agreement with the values calculated using different models presented in Eqs. (15)–(18). The calculated values are summarized in Table 5.

Overall, the optical constants of $\text{InAs}_x\text{N}_y\text{P}_{1-x-y}$ alloys change slightly with nitride and arsenide compositions. The loss function spectra presented in Fig. 13 describe the energy loss of a fast electron traversing the alloys. We observe from this figure that for a photon with energy less than the band gap of the considered compound, no energy loss occurs, which means that no scattering occurs. The peaks at approximately 14.8, 16.5, and 17.5 in the loss function are plasma resonance peaks and are the points of the transition from a metallic to dielectric character.

Table 5. Calculated refractive index $n(\omega)$ of InAsNP quaternary alloys.

Compound	FP-LAPW $n(\omega = 0)$	Herve-Vandam $n(\omega = 0)$	Ravindra $n(\omega = 0)$	Reddy $n(\omega = 0)$	Moss $n(\omega = 0)$
InAs _{0.25} N _{0.25} P _{0.5}	3.6	3.35	3.6	3.6	3.32
InAs _{0.25} N _{0.50} P _{0.25}	3.69	3.44	3.6	3.8	3.47
InAs _{0.50} N _{0.25} P _{0.25}	3.85	3.48	3.7	3.9	3.53

4. Conclusions

In this paper, we studied the structural, electronic, and optical properties of the InAs_xN_yP_{1-x-y} quaternary solid solutions. The results can be summarized as follows.

(I) We obtained different values of lattice constants, which offer the possibility of deposition on different substrates such as InP and GaAs.

(II) The band gap varies in a large band situated between 045 eV and 119 eV, which enlarges the application domain.

(III) The quaternary alloys can be formed in the range of compositions considered.

(IV) Optical stability is not affected by the changes in the compositions of nitride and arsenide.

References

- [1] Smokal V, Derkowska B and Czaplicki R 2009 *Opt. Mater.* **31** 518
- [2] Chen A B and Sher A 1980 *Phys. Rev. B* **23** 5360
- [3] Shimomura A, Anan T and Sugou S 1996 *J. Cryst. Growth* **162** 121
- [4] Johnson N F, Ehrenreich H, Hui P M and Young P M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 3655
- [5] Reshak A H 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 034710
- [6] Al-Douri Y and Reshak A H 2011 *Appl. Phys. A* **104** 1159
- [7] Bredin J L 1994 *Science* **263** 487
- [8] Borak A 2005 *Science* **308** 638
- [9] Levine J Hand Allan D C 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 41
- [10] Reshak A H and Auluck S 2007 *Physica B* **395** 143
- [11] Reshak A H 2005 *Eur. Phys. J. C* **47** 503
- [12] Tit N, Amrane N and Reshak A H 2010 *Cryst. Res. Technol.* **45** 59
- [13] Haq B U, Ahmed R, Hassan F E H, Khenata R, Kamin M K and Goumri S 2014 *Solar Energy* **100** 1
- [14] Kasap S and Cappers P (Eds.) 2006 *Springer Handbook of Electronics and Photonic Materials* (Springer)
- [15] Wang Y, Yin H, Cao R, Zahid F, Zhu Y, Liu L, Wang J and Guo H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235203
- [16] Marvin L, James C and Chelikowsky R *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* (in *Springer Series in Solid-State Sciences* Vol. 75) pp. 79–139
- [17] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology)
- [18] Schwarz K and Blaha P 2003 *Comput. Mater. Sci.* **28** 266
- [19] Wu Z and Cohen R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 1
- [20] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [22] Koller D, Tran F and Blaha P 2012 *Phys. Rev. B* **85** 1
- [23] Guemou M, Bouhaf B, Abdiche A, Khenata R, Al Douri Y and Bin O S 2012 *Physica B* **407** 1292
- [24] Vegard L 1921 *Zeitschrift Fur Physik* **5** 17
- [25] Adachi S 2009 *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (John Wiley & Sons)
- [26] Ouahrani T, Reshak A H, Khenata R, Amrani B, Mebrouki M, Otero-de-la Roza A and Luana V 2010 *J. Solid State Chem.* **183** 46
- [27] Tripathy S 2015 *Opt. Mater.* **46** 240
- [28] Shi H and Duan Y 2008 *Phys. Lett A* **373** 165
- [29] Abdiche A, Abid H, Riane R and Bouaza A 2010 *Acta Phys. Polonica* **117**
- [30] Ziane M I, Zouaoui B, Ouahrani T and Hamza B 2015 *Mater. Sci. Semicond Process* **30** 181
- [31] Ben F J, Debbichi M and Said M 2007 *Microelectronic J.* **38** 860
- [32] Serrano J, Rubio A Hernandez E, Munoz A and Mujica A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16612
- [33] Ahmed R, Hashem far S J, Akbarzadeh H, Ahmed M and Aleem F 2007 *Computat. Mater. Sci.* **39** 580
- [34] Wang S Q and Yes H Q 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235111
- [35] Hellwege K H Madelung O, Landolt H and Bornstein R 1982 *Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds* (New Series, Group III, 17a) (Berlin: Springer Verlag) p. 602
- [36] Shen W and Zunger A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 5404
- [37] van Camp P E, van Doren V E and Devreese J T 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1598
- [38] Nemiri O, Ghemid S, Chouahda Z, Meradji H and El Haj H F 2013 *Int. J. Mod. Phys. B* **27** 1350166
- [39] Bechstedt F and Del Sole R 1988 *Phys. Rev. B* **38** 7710
- [40] *Properties of Group III-Nitrides*, (Edgar J H Ed.), *EMIS Data Reviews* 11, INSPEC, London 1994, p. 10233
- [41] Rochon P and Fortin E 1975 *Phys. Rev. B* **12** 5803
- [42] Madelung O, Schulz M, Landolt H and Bornstein R 1987 *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology in Cryst. Solid State Phys.* 17 (Berlin: Springer Verlag)

Résumé

La science des matériaux comporte un certain nombre de domaines prioritaires, il s'agit des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs.

Le développement technologique n'aura pas eu lieu sans excellente connaissance des différents matériaux et leurs propriétés physiques. Les matériaux formés des éléments des groupes III et V constituent une nouvelle classe de matériaux caractérisées par des propriétés spécifiques qui leurs rendent très utiles pour des applications technologiques. Par exemple, Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications hyperfréquences.

Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne.

Notre travail est donc subdivisé en trois parties, la première est destinée à l'état de l'art des éléments III-V, alors que la deuxième partie est consacrée aux méthodes théoriques dans lesquelles notre travail a été effectué. Les fondements de la DFT sont exposés, ainsi que les détails de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et le code de calcul Wien2k basé sur ces théories. La troisième partie est réservée aux résultats et discussions. Cette dernière dans laquelle une étude sur les propriétés physiques fondamentales a été faite pour les alliages quaternaires $\text{InAs}_x\text{NyP}_{1-x-y}$ et $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ y compris les alliages binaires et ternaires relatifs à toutes les combinaisons possibles de $(x, y = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ et } 1)$. Nous avons considéré toutes les concentrations que prennent nos alliages et apporté des réponses aux propriétés physiques fondamentales de notre alliage tel que les propriétés structurales, électroniques et optiques en notant que ces deux derniers ont été investigués sous l'effet de la pression hydrostatique.

Abstract

Materials science has a number of priority areas, including polymers, composites and semiconductors.

Technological development will not have occurred without excellent knowledge of the different materials and their physical properties. The materials formed from Group III and V elements constitute a new class of materials characterized by specific properties that make them very useful for technological applications. For example, binary semiconductors such as gallium arsenide (GaAs), gallium antimonide (GaSb), indium phosphide (InP), indium arsenide (InAs), arsenide Aluminum (AlAs), but also the resulting ternary and quaternary alloys, have very interesting properties for microwave applications.

These ternary and quaternary alloys are made by partial substitution of one of the elements by an element of the same column. Our work is divided into three parts, the first part is devoted to the state of the art of elements III-V, while the second part is devoted to the theoretical methods in which our work has been carried out. The foundations of the DFT are exposed, as well as the details of the FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) method and the Wien2k calculation code based on these theories. The third part is reserved for results and discussions. The latter in which a study on the fundamental physical properties was made for quaternary alloys $\text{InAs}_x\text{NyP}_{1-x-y}$ and $\text{BN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ including binary and ternary alloys relating to all possible combinations of $(x, y = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ and } 1)$. We have considered all the concentrations that our alloys take and provided answers to the fundamental physical properties of our alloy such as structural, electronic and optical properties, noting that the latter two were investigated under the effect of hydrostatic pressure.