

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT ***En Physique***

Présentée par : RAHMANI MOHAMED

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : Modélisation et simulation numérique

Intitulée

Description précise des écarts de bandes électroniques dans les alliages Si_{1-y}Cy avec
le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ-LDA)

Soutenue le : 19/02/2020

Devant le jury composé de :

Président : Khachai Houari

Examineurs : Khenata Rabah

Boukabrine Fouzia

Directeur de thèse : Yakoubi Abdelkader

Professeur, UDL de SBA

Professeur, U. de Mascara

MCA, UDL de SBA

Professeur, UDL de SBA

Année universitaire 2019-2020

Remerciements

Louange à notre créateur qui nous a incités à acquérir le savoir. C'est à lui et avant tout que j'adresse ma gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à mon encadreur de thèse Le Professeur Abdelkader YAKOUBI, pour ses compétences, sa grande patience et surtout ses qualités humaines. Vos suggestions, conseils et remarques ont beaucoup contribué à mon amélioration et ma formation en doctorat. Je vous suis très reconnaissant pour votre encadrement régulier, ordonné et motivant. et pour m'avoir fait profiter de vos expériences.

Je remercie les rapporteurs qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger cette thèse

Je remercie le professeur Khachai Houari UDL Sidi bel abbès, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Comme j'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury. Je remercie vivement le professeur : Khenata Rabah Université de Mascara et Docteur : Boukabrine Fouzia d'avoir acceptés de jurer ma soutenance de doctorat.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans la réalisation et la rédaction de ce modeste travail. précisément Mr : Khachai Houari (Professeur Université Djillali Liabes SBA) – Mr : Azzaz Yahia (MCA Université Djillali Liabes SBA)- M^{lle} Boudjemaa Souhila (MCA Université Aboubaker Belkaid Telemcen) -M^{lle} Asmaa Saim (MCA Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf Oran)-M^{lle} Belkheir Fatiha(Doctorante Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf Oran)-M^{lle} Zerfaoui Hana(Doctorante Université de Larbi Tébessi Tébessa).

Je n'oublie pas d'adresser mes sincères gratitude à toute personne qui m'a aidé pendant ce chemin de formation sans oublier avec qui j'ai pris les initiatives du code WIEN2K Mr :Lazreg ABDELKADER (MCA université Djillali Liabes SBA).

Un Grand merci à mes amis et mes collègues :Bassoud A ; Mérazi Y ;Chibane M ;Yahiaoui I ;Miloud Abid O ;Morsli S;...

Un grand merci à tous

Dédicace

A l'âme de Mon Père

A toi ma très chère au monde Ma Mère

A tous mes frères et sœurs et leurs petites familles

A mon beau père et toute sa famille

Comme je dédie ce travail à tous ceux que j'aime

MUHAMMAD

Titre	Page
Sommaire.....	01
Liste des figures.....	03
Liste des tableaux.....	07
Introduction	08
Introduction générale.....	09
Références.....	13
Chapitre I : Généralités sur les alliages	15
I.1.Généralités sur le carbure de silicium.....	16
I .2. Propriétés du SiC.....	17
I .3. Applications du carbure de silicium.....	19
I .4. Notions sur les alliages.....	20
I .5. les alliages semi-conducteurs binaires.....	20
I .6. Historique de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ et ses applications.....	21
Références.....	23
Chapitre II : Méthodes de calcul	25
II.1. Introduction.....	26
II.2. Equation de Schrödinger d'un cristal.....	27
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	28
II.4. Approximation de Hartree-Fock.....	27
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	29
II.5.1. La densité électronique.....	30
II.5.2. L'approche de Thomas-Fermi.....	30
II.5.3. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	31
II.5.3.1 Théorème 1.....	31
II.5.3.2 Théorème 2.....	32
II.5.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	33
II.5.4.1. L'approche de la densité locale(LDA).....	33
II.5.4.2. L'introduction du spin.....	34
II.5.4.3. Les améliorations sur l'approximation locale.....	35
a-L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	35
b- Approximation pour les systèmes fortement corrélées (LDA+U).....	35
II.5.5. Les équations de Kohn et Sham.....	37
II.5.6 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	38
Références.....	41
Chapitre III : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ...	43
III.1.Introduction.....	44
III.2. La méthode APW (augmented planes waves).....	45
III.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	46
III.4. Les rôles de l'énergie de linéarisation.....	48
III.5. La Méthode LAPW+LO.....	49
III.6. La méthode APW+lo.....	50
III.7. Représentation du potentiel et de densité de charge.....	51
III.7.1. Détermination du potentiel.....	51
• La résolution de l'équation de Poisson.....	51
III.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation.....	55
III.9. Le code WIEN2K.....	57
III.9.1.L'initialisation.....	58

III.9.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	58
III.9.3. Calcul des propriétés.....	59
III.9.4. Considérations techniques du WIEN2k	59
III.9.4.1. Paramètre de coupure	58
III.9.4.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	58
Références	61
Chapitre IV : Résultats et discussion	63
IV.1. Les Détails de calcul.....	64
IV.2. Propriétés structurales de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$	65
IV.3. Propriétés électroniques de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$	72
IV.3.1. Densité de charge électronique	72
IV.3.2. Structures de bandes électroniques.....	78
IV.3.3. la variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration	82
IV.3.4. Calcul du paramètre de bowing de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$	86
IV.4. Propriétés thermodynamiques.....	89
IV.4. 1. La capacité calorifique à volume constant.....	92
IV.4. 2. Température de Debye	94
IV.4. 2.1. Variation du Température de Debye en fonction de la concentration.....	94
IV.4. 2.2. Variation du Température de Debye en fonction de Pression.....	95
IV.4. 2.3. Variation du Température de Debye en fonction de la Température	98
IV.4.3. Variation du module de compressibilité « B »:.....	101
Références	106
Conclusion Générale	107
Conclusion	108
Résumé	110
Publication	111

LISTES DES FIGURES

Figure I.1 : Tétraèdre de base du SiC. Un atome de carbone est lié à quatre atomes de silicium premiers voisins.....	17
Figure I.2 : Structure tétragonale du SiC.....	18
Figure I.3 : Exemple de structure cristallographique des polytypes 3C, 4H et 6H	19
Figure I.4 : Photo du miroir du télescope spatial Herschel	20
Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	40
Figure III.1: potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a)Potentiel total, (b) potentiel Muffin-tin.....	44
Figure III.2: région de cœur et région interstitielle.....	45
Figure III.3: : Solution de l'équation de poisson en utilisant la méthode de la pseudo-charge	54
Figure III.4: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	56
Figure III.5 : Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides.....	59
Figure III.6: la structure du programme Wien2k.....	60
Figure IV.1: variation du paramètre du réseau « a_{eq} » et « a_{vca} » en fonction de la concentration y de l'alliage binaire $Si_{1-y}C_y$ pour une supercellule de 08 atomes	70
Figure IV.2: variation du paramètre du réseau « a_{eq} » et « a_{vca} » en fonction de la concentration y de l'alliage binaire $Si_{1-y}C_y$ pour une supercellule de 32 atomes	71
Figure IV. 3 : Profil de la densité de charge de valence du Si diamant (distance le long de la direction<111>).....	74

Figure IV. 4 : Profil de la densité de charge de valence du C diamant (distance le long de la direction<111>).....	74
Figure IV. 5 : Profil de la densité de charge de valence du Si ₄ C ₄ zinc-blende (distance le long de la direction<110>).....	75
Figure IV. 6 : Profil de la densité de charge de valence du Si ₇ C ₁ zinc-blende (distance le long de la direction<110>).....	75
Figure IV. 7 : Profil de la densité de charge de valence du Si ₁₅ C ₁ zinc-blende (distance le long de la direction<101>).....	76
Figure IV. 8 : Profil de la densité de charge de valence du Si ₃₁ C ₁ zinc-blende (distance le long de la direction<111>).....	76
Figure IV. 9 : Profil de la densité de charge de valence du SiC réalisé par F.varchon et al.....	77
Figure IV.10 : Structure de bandes de Si diamant par l'approximation LDA et mBJ.....	78
Figure IV.11: Structure de bandes de C diamant par l'approximation LDA et mBJ.....	79
Figure IV.12: Structure de bandes de Si ₇ C ₁ zinc-blende par l'approximation LDA et mBJ.....	79
Figure IV. 13: Variation de l'énergie du gap de l'alliage Si _{1-y} C _y (08 atomes) en fonction de la concentration y.....	83
Figure IV. 14: Variation de l'énergie du gap de l'alliage Si _{1-y} C _y (08 atomes) en fonction de la concentration y après le fittage.....	85
Figure IV. 15 : Changement de la capacité calorifique à volume constant C _v de Si et C en fonction de la température	93
Figure IV. 16 : Changement de la capacité calorifique à volume constant C _v de l'alliage binaire Si _{1-y} C _y	93

en fonction de la température.....

Figure IV. 17: Variation de la température de Debye de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ (08 atomes) en fonction de la concentration y **94**

Figure IV. 18: (a)Variation de la température de Debye de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ en fonction de la concentration y après le fittage (b)le calcul théorique présenté par S.Adachi et AL **95**

Figure IV. 19: Variation de la température de Debye en fonction de la pression du C (supercellule 08 atomes)..... **96**

Figure IV. 20: Variation de la température de Debye en fonction de la pression du Si (supercellule 08 atomes)..... **96**

Figure IV. 21: Variation de la température de Debye en fonction de la pression du Si_4C_4 **97**

Figure IV. 22: Variation de la température de Debye en fonction de la pression du Si_7C_1 **97**

Figure IV. 23: Variation de la température de Debye en fonction de la température du C (supercellule 08 atomes)..... **98**

Figure IV. 24: Variation de la température de Debye en fonction de la température du Si (supercellule 08 atomes)..... **99**

Figure IV.25: Variation de la température de Debye en fonction de la température du Si_4C_4 **99**

Figure IV. 26: Variation de la température de Debye en fonction de la température du Si_7C_1 **100**

Figure IV. 27: La variation de module de compressibilité B du Si en fonction de la température pour 0-20 GPa **102**

Figure IV. 28: La variation de module de compressibilité B du Si_4C_4 en fonction de la température pour 0-20 GPa..... **102**

Figure IV. 29: La variation de module de compressibilité B du Si_4C_4 en fonction de la température pour 0-20 GPa..... **103**

Figure IV. 30: La variation de module de compressibilité B du Si_4C_4 en fonction de la température pour 0-20 GPa..... **103**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres du réseau a (Å) calculées par le LDA et le VCA pour l'alliage binaire Si_{1-y}Cy et C, Si (supercellule à 08 atomes).....	66
Tableau IV.2 : Valeurs des paramètres de réseau a (Å) calculées par le LDA et le VCA pour l'alliage binaire Si_{1-y}Cy et C, Si (supercellule à 16 atomes).....	67
Tableau IV.3 : Valeurs de paramètre de réseau a (Å) calculées par le LDA et le VCA pour l'alliage binaire C, Si et Si_{1-y}Cy (supercellule de 32 atomes).....	68
Tableau IV. 4: Paramètres atomiques caractérisant les éléments Si et C et leur électronégativité selon l'échelle de Phillips.....	73
Tableau IV.5 : L'énergie de bande interdite directe de l'alliage binaire Si_{1-y}Cy	81
Tableau IV.6 : Décomposition du bowing optique et la déformation de volume(VD), échange de charge (CE) et la relaxation structurale (SR). Les valeurs est données en eV.....	88
Tableau IV.7 : Valeurs de la capacité calorifique à volume constante C_V , la capacité calorifique à pression constante C_P et de température de Debye.....	91

Introduction

Introduction Générale :

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Particulièrement depuis un siècle[1]: électronique (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD, etc.), automobile (moteurs, carrosserie, phares, etc.), aéronautique, énergies renouvelables (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, etc.

La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition de phases, etc.) confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues. De ce fait un grand nombre de recherches est tourné vers la science des matériaux.

La conception d'un cristal parfait est actuellement physiquement impossible, mais ce sont souvent ses défauts structuraux qui rendent intéressant un matériau. On utilise donc les défauts dans les matériaux cristallins (tels que précipités, joints de grains, atomes interstitiels, lacunes, dislocations, etc.) pour créer des matériaux avec les propriétés désirées.

L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux.

De nos jours, il est possible d'effectuer des calculs avec une grande exactitude basés sur la modélisation et la simulation numérique. Ceci peut atteindre un système contenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes qui étaient inaccessibles à l'expérience ou nécessite une longue période.

Aujourd'hui la rapidité de calcul ainsi que leur fiabilité a compressé le temps de recherche, des travaux de thèse réalisés pendant des années à l'époque des décennies cinquante et soixante du XX^{ème} siècle ; on peut les réaliser en quelque mois actuellement ; par les méthodes ab-initio qui sont devenues un outil de base pour les calculs des propriétés des systèmes les plus complexes.

La simulation numérique constitue un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, car l'expérience est impossible ou imprécise. La simulation devient l'expérience du théoricien. Inversement, l'étude expérimentale de certains systèmes conduit à des modélisations complexes dont l'étude analytique n'est pas possible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de valider ou non le modèle.

La simulation numérique permet aussi d'identifier les mécanismes responsables des effets observés et de tester les modèles.

Introduction Générale

Depuis quelques années, les chercheurs disposent, pour la croissance de matériaux semi-conducteurs, de moyens d'élaboration sophistiqués, comme l'épitanie par jets moléculaires, qui leur permettent de contrôler la fabrication de nanostructures à la monocouche près. Ces techniques ont été particulièrement exploitées avec la famille des composés (III-V), sur la base de substrats d'arséniure de gallium (GaAs) et de phosphure d'indium (InP).

Les développements les plus spectaculaires sont venus de l'association sous forme d'hétérojonctions, de puits quantiques ou de super-réseaux, d'alliages ternaires et quaternaires dont on peut faire varier à volonté la largeur de la bande interdite (gap).

Les alliages représentent une classe importante des matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées en modifiant un des composants de l'alliage. Les chercheurs ont montré le potentiel théorique de ces alliages : un gap permettant d'atteindre de grandes longueurs d'onde (1-10 μ m) combiné à un paramètre de maille permettant d'épitanier ces alliages en accord de maille sur des substrats variés.

Au-delà du progrès énorme enregistré dans la technologie des semi-conducteurs, la communauté s'est trouvée contrainte de consacrer de nombreux travaux à la conception de matériaux nouveaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs et élargir ainsi leur champ d'application.

L'intérêt de ces composés est encore renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par la combinaison d'éléments appartenants à deux colonnes du tableau périodique (III-IV, II-VI...). Certains alliages sont utilisés pour leurs propriétés électroniques, d'autres pour leurs propriétés optiques. Les semi-conducteurs (III-V), ont été principalement étudiés pour leurs propriétés optiques. Ils sont notamment utilisés pour la fabrication de dispositifs fonctionnant dans le proche infrarouge tels que les diodes lasers.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales parmi ces méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW l'une des méthodes les plus précises pour le calcul des propriétés des matériaux, elle est basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentées respectivement dans le code de calcul WIEN2k.

Ce travail de thèse est exploité par ces méthodes de calculs pour déterminer les propriétés du matériau choisi et de soumettre les résultats à la comparaison avec l'expérience ou d'autre méthodes utilisées dans d'autres recherches.

Le SiC est un semi-conducteur à large gap [2, 3] qui a attiré beaucoup d'attention dans le domaine de la microélectronique comme alternative au silicium pour des applications dans des conditions difficiles telles hautes températures, hautes fréquences, la haute puissance où les milieux soumis à de forts rayonnements. Ceci est dû aux propriétés physiques exceptionnelles de ce matériau. C'est pourquoi leurs alliages binaires représentent une classe importante des matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, où les propriétés électroniques sont ajustées en modifiant un des composants de l'alliage soit le Silicium ou le carbone ou les deux composants au même temps avec des concentrations choisies [4-18].

Les alliages semi-conducteurs IV-IV sont très intéressants car leur gap peut être modifié en variant la composition de l'alliage, l'introduction du C dans les hétérostructures à base de Si a attiré autant d'attentions. Des études et travaux sont réalisées sur l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$, pour déterminer et comprendre avec précision le comportement de ce binaire, avec plusieurs concentrations notamment à la faible concentration de C dans le binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ [19, 20], mais sans résultats satisfaisants, proche de l'expérimental.

L'idée d'introduire du carbone en substitution dans l'alliage binaire est simple, mais le passage à la pratique l'est moins. Pour les praticiens de l'épithaxie, le carbone est le plus souvent un polluant redoutable qu'il faut éradiquer par tous les moyens, en particulier sur la surface des substrats avant dépôt. La contamination liée au carbone se traduit notamment par la formation et la précipitation de carbone de silicium. Ce composé, stable à haute température, limite la mobilité de surface des espèces absorbées et constitue une source de centres de nucléation tridimensionnelle qui favorise l'apparition de défauts de croissance. Une deuxième difficulté apparaît également en raison de la faible solubilité du carbone : celle-ci reste de l'ordre de 10^{-6} même en approchant le point de fusion du silicium[1]. Ceci se traduit notamment par la ségrégation et l'accumulation en surface de cet élément.

les calculs *ab initio* montrent que la nature du problème est entièrement différente et que l'approximation du cristal virtuel devient inutile. La présence d'atomes de carbone en proche voisin se traduit par une forte réorganisation locale du réseau cristallin. Dans ces conditions, l'énergie de la bande de conduction du matériau décroîtrait fortement au fur et à mesure que le carbone est incorporé pour aboutir à une énergie de bande interdite nulle (métal) pour une concentration de carbone de l'ordre de 15% ! Nul doute que les expériences futures seront primordiales pour confirmer ou infirmer une telle prédiction.[21]

Dans ce travail, nous essayons de rechercher et de répondre à la prédiction de ces études, sur les résultats atteints du comportement métallique de ce binaire dans les faibles concentrations [22, 23].

Le présent travail exposé dans cette thèse est subdivisé et organisé comme suit:

Introduction Générale

Le premier chapitre contient la partie bibliographie, nous présentons des généralités et des notions sur les alliages et sur les propriétés de l'alliage binaire Si-C étudié dans notre thèse.

Le chapitre deux présente les méthodes standards de calcul, c'est un outil théorique pour effectuer l'étude des propriétés structurales et électroniques des matériaux. Le calcul est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la théorie des pseudo potentiels pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence, les équations de Kohn-Sham et les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du mBJ-LDA ont été adressées.

Le troisième chapitre est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).

Le quatrième chapitre nous présentons les principaux résultats numériques obtenus, concernant les propriétés électroniques, structurales et thermodynamiques, leurs interprétations, et leurs comparaisons avec les résultats expérimentaux trouvés. Les grandeurs calculées sont les suivantes : paramètre de maille, énergie totale, structure électronique (le gap énergétique), la capacité calorifique à volume constant, la capacité calorifique à pression constante et la température de Debye.

Finalement, notre travail est achevé par un cinquième chapitre qui contient une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

Références

- [1] J. Wood, "The top ten advances in materials science," *Materials today*, vol. 11, pp. 40-45, 2008.
- [2] F. Pinaud, X. Michalet, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Iyer, and S. Weiss, "Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 1679-1687, 2006.
- [3] J. Camassel and S. Contreras, "Matériaux semiconducteurs à grand gap: le carbure de silicium (SiC)," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 1990, pp. 1-17, 2012.
- [4] M. Bhatnagar and B. J. Baliga, "Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 40, pp. 645-655, 1993.
- [5] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, "Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets," *Physical Review B*, vol. 48, p. 17791, 1993.
- [6] K. Brunner, W. Winter, K. Eberl, N. Jin-Phillipp, and F. Phillipp, "Fabrication and band alignment of pseudomorphic Si_{1-y}C_y, Si_{1-x-y}Ge_xC_y and coupled Si_{1-y}C_y/Si_{1-x-y}Ge_xC_y quantum well structures on Si substrates," *Journal of crystal growth*, vol. 175, pp. 451-458, 1997.
- [7] G. Theodorou, G. Tsegas, and E. Kaxiras, "Theory of electronic and optical properties of 3C-SiC," *Journal of applied physics*, vol. 85, pp. 2179-2184, 1999.
- [8] T. Itoh, Y. Hasegawa, T. Fujiwara, A. Masuda, and S. Nonomura, "Preparation of wide gap and low resistive hetero-structured SiC_x films as wide gap window of solar cells," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 338, pp. 123-126, 2004.
- [9] M. Schmidt, A. Schoepke, L. Korte, O. Milch, and W. Fuhs, "Density distribution of gap states in extremely thin a-Si:H layers on crystalline silicon wafers," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 338, pp. 211-214, 2004.
- [10] A. Yakoubi, B. Bouhafs, M. Ferhat, and P. Ruterana, "Predictive study of electronic properties of silicon-carbon alloys," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 122, pp. 145-151, 2005.
- [11] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, and A. N. Marchenkov, "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene," *Science*, vol. 312, pp. 1191-1196, 2006.

- [12] A. K. Ray and M. Huda, "Silicon-carbide nano-clusters: A pathway to future nano-electronics," *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 3, pp. 315-341, 2006.
- [13] P. Mélinon, B. Masenelli, F. Tournus, and A. Perez, "Playing with carbon and silicon at the nanoscale," *Nature materials*, vol. 6, pp. 479-490, 2007.
- [14] W. J. Choyke, H. Matsunami, and G. Pensl, *Silicon carbide: recent major advances*: Springer Science & Business Media, 2013.
- [15] M. Merzkirch, C. Blümel, R. Rössler, K. Schell, E. Bucharsky, and K. Weidenmann, "Manufacturing and Characterization of Interpenetrating SiC Lightweight Composites," *Procedia CIRP*, vol. 18, pp. 102-107, 2014.
- [16] B. Román-Manso, S. M. Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, M. Terrones, P. Miranzo, and M. Belmonte, "Aligned carbon nanotube/silicon carbide hybrid materials with high electrical conductivity, superhydrophobicity and superoleophilicity," *Carbon*, vol. 80, pp. 120-126, 2014.
- [17] Y. Liu, C. Hu, W. Feng, J. Men, L. Cheng, and L. Zhang, "Microstructure and properties of diamond/SiC composites prepared by tape-casting and chemical vapor infiltration process," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 3489-3498, 2014.
- [18] H. Wu, Y. Li, Y. Yan, J. Yin, X. Liu, Z. Huang, S.-H. Lee, and D. Jiang, "Processing, microstructures and mechanical properties of aqueous gelcasted and solid-state-sintered porous SiC ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 3469-3478, 2014.
- [19] K. Brunner, K. Eberl, and W. Winter, "Near-band-edge photoluminescence from pseudomorphic Si_{1-y}C_y/Si quantum well structures," *Physical review letters*, vol. 76, p. 303, 1996.
- [20] D. Harame, "SiGe, Ge, and related compounds 3: materials, processing, and devices," 2008.
- [21] G. Theodorou, G. Tsegas, P. C. Kelires, and E. Kaxiras, "Electronic and optical properties of Si_{1-y}C_y alloys," *Physical Review B*, vol. 60, p. 11494, 1999.
- [22] A. A. Demkov and O. F. Sankey, "Theoretical investigation of random Si-C alloys," *Physical Review B*, vol. 48, p. 2207, 1993.
- [23] Y. Abdelkader, " Etude de premier-principes de l'effet de desordre sur les propriétés structurales et électroniques dans les alliages Si_{1-y}C_y" Thèse de Doctorat en Physique, UDL,Sidi Bel Abbes 2005.

Chapitre I

Généralités sur les alliages

I.Généralités :**I.1. Généralités sur le carbure de silicium:**

Le carbure de silicium (SiC) est un composé observé dès 1824 par le scientifique suédois Jons J. Berzelius lors d'une tentative de synthèse de diamants, c'est un composé rare à l'état naturel. En 1901 Eugène G. Acheson en Amérique fonde du carbone et du silicate d'aluminium en faisant passer un fort courant dans une électrode de carbone plongée dans une poudre de silicate d'aluminium, des cristaux brillants c'étaient formés sur l'électrode de carbone, ce nouveau alliage était composé de 70% de silicium et de 30% de carbone[1]

En 1905 Ferdinand H. Moissan le découvre à l'état naturel dans un fragment de météorite tombé en Arizona. Les propriétés semi-conductrices furent découvertes en 1907 par H. Round.

La synthèse du matériau présente cependant une difficulté, en particulier la température mise en jeu est très élevée avec un nombre important des polytypes près de 200 structures, se répartissant en deux grandes structures cristallographiques, le α -SiC de structure hexagonale compacte, et le β -SiC de structure cubique à face centrée.[2]

La réalisation des premiers échantillons très purs de SiC monocristallin fut en 1955 par la méthode de synthèse J.A. Lely en Allemagne.

Le carbure de silicium est un matériau avec un comportement qui absorbe le rayonnement solaire (visible et IRC) [3], le SiC est chimiquement inerte et thermiquement stable à très haute température [4-6].

L'amélioration de la qualité et de la pureté du SiC (notamment le procédé de purification de Lely modifié) et le développement d'autres procédés de fabrication (CVD, pyrolyse...), associés à la maîtrise des procédés de densification des poudres (notamment grâce aux travaux de Prochazka et al, sur les ajouts de frittage[7].

ont permis de mieux apprécier les multiples et remarquables propriétés de ce matériau et d'étendre son utilisation dans de nombreuses applications.

Le carbure de silicium (SiC) fait partie de la catégorie des matériaux semi-conducteurs à large gap. En microélectronique, ce matériau suscite de l'intérêt pour ses propriétés intrinsèques telles que son énergie de bande interdite (3.2 eV pour le poly type 4H), la vitesse de saturation de ses électrons ($2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$), son fort champ de claquage ($2.5 \cdot 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$), et sa conductivité thermique (4.9 W.cm^{-1}). Ces propriétés lui confèrent des qualités nettement supérieures aux semi-conducteurs classiquement utilisés en microélectronique (Si, GaAs) pour des applications dans des conditions extrêmes telles que des applications à haute température, pour l'électronique de puissance et pour les hyperfréquences.

I.2. Propriétés du SiC :

le SiC est un matériau qui fait partie à la famille des matériaux à large gap, il est peu influencé par la température ; Il est devenu rapidement très important dans, l'aérospatial, les industries nucléaires et l'automobile. Chimiquement il est inerte, car seules quelques bases concentrées, portées à haute température peuvent le dégrader. Il est insensible aux radiations et possède une dureté trois fois supérieure à celle du silicium. La mobilité relativement restreinte des porteurs de charges présente un inconvénient évident pour les applications à la microélectronique contrairement au diamant. En revanche, les valeurs assez élevées du champ de claquage et de la vitesse de dérive limite des électrons sont d'autres qualités du SiC. Une caractéristique intéressante du SiC est son existence possible sous de nombreux polytypes différents. Le SiC est constitué d'empilement de bicouches élémentaires Silicium Carbone. Celles-ci sont identiques quel que soit la structure considérée. La différence se fait dans la manière de les empiler. Elles sont constituées d'un plan compact de silicium superposé à un plan de carbone. La maille élémentaire est constituée d'un tétraèdre de carbone au centre duquel est placé un atome de Si. Il existe trois arrangements possibles entre les bicouches, notés A, B et C, comme le montre la Figure I. [8][9][10]

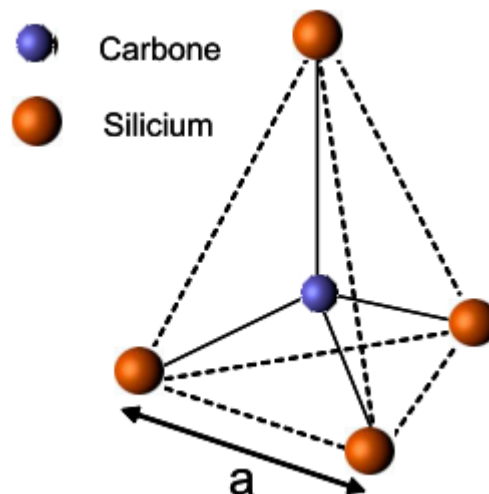


Figure I.1 : Tétraèdre de base du SiC. Un atome de carbone est lié à quatre atomes de silicium premiers voisins

Il existe un seul polytype de structure cubique nommé 3C-SiC ou bien β -SiC, un grand nombre de polytypes de structure hexagonale (Figure I.2) : polytypes nommés 2H-, 4H-, 6H-SiC (Figure I.3 ect..., et un grand nombre de polytypes rhomboédriques nommés 15R-, 21R-, 27R-SiC etc...

Ensemble, plus de 200 polytypes différents du carbure de silicium sont identifiés par «Laue patterns». Les polytypes hexagonaux et rhomboédriques sont collectivement référés comme α -SiC[8].

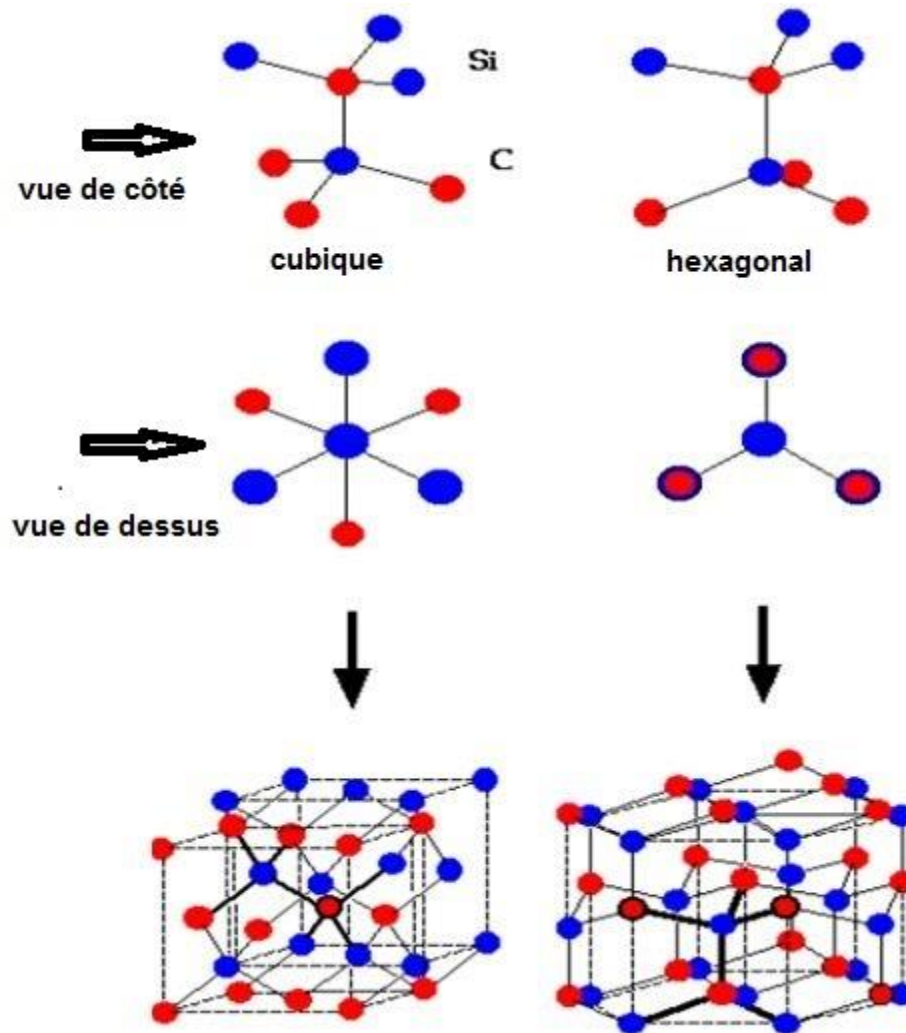


Figure I.2 : Structure tétragonale du SiC.

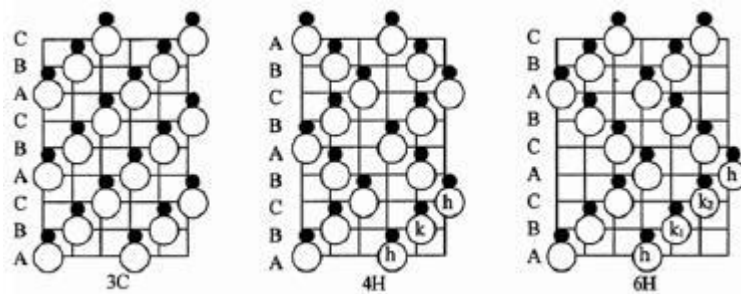


Figure I.3 : Exemple de structure cristallographique des polytypes 3C, 4H et 6H [9]

I.3. Applications du carbure de silicium :

En dehors des applications en électronique, les propriétés réfractaires du SiC, associées à sa légèreté et à sa résistance aux environnements agressifs (résistance aux bases et acides forts, aux oxydants et aux composés chlorés) rendent ce matériau particulièrement attrayant pour les domaines de l'automobile, de l'aéronautique, de l'aérospatial ou encore dans les secteurs de l'énergie (centrale thermique, nucléaire), domaines pour lesquels les matériaux sont soumis à des hautes températures et à des environnements agressifs. A titre d'exemple, le carbure de silicium est utilisé dans des outils de coupe et outils abrasifs, dans des systèmes d'échangeur de chaleur, dans des dispositifs de freinage automobile ou encore comme support pour les filtres à particules des pots d'échappement... Le SiC est également le principal élément dans la constitution du miroir du télescope spatial Herschel[11] (Figure I.4) .

Les premières applications grand public du SiC furent des LEDs bleues, en 1990, supplantées plus tard par des LEDs bleues (In)GaN en 1996. Les études de performances du SiC démarrèrent alors parallèlement dans le monde entier, le SiC représente plus de 5% des papiers depuis quelques années[12]. Le carbure de silicium absorbe le rayonnement solaire (visible et IRC) mais est aussi très émissif dans le domaine spectral des rayonnements infrarouge (IRM et IRL) [3]. L'absorbeur volumique devra certes absorber le rayonnement solaire.

Ce matériau est adapté pour des applications en tant qu'absorbeur pour sa bonne tenue aux hautes températures, sa bonne conductivité thermique, la possibilité de mettre en forme facilement des mousses hautement poreuses et enfin sa capacité à absorber le rayonnement solaire[13].

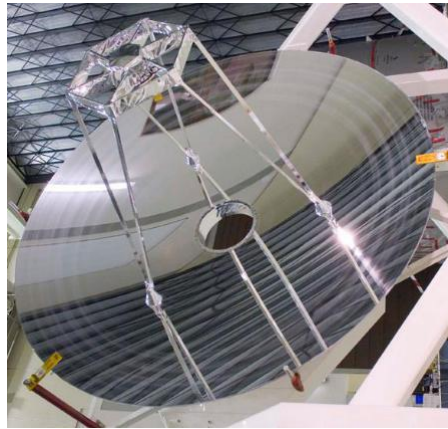


Figure I.4 : Photo du miroir du télescope spatial Herschel[11].

I.4. Notions sur Les alliages :

Les alliages représentent une classe importante de matériaux dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage. Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme été réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition est très vite associée à d'autres matériaux. Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique[14].

I.5. Les alliages semi-conducteurs binaires :

Un alliage est un mélange résultant de l'incorporation à un métal d'un ou de plusieurs éléments (métalliques ou non), réalisée pour modifier certaines de ces propriétés ou de conférer des propriétés nouvelles.

Les techniques modernes de la croissance cristalline et de la purification des semi-conducteurs ont permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires.

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [15] :

- alliage binaire de la forme $A^n B^{8-n}$:

$A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF, ...

$A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ...

$A^{III} B^V$: GaAs, InSb, BN, AlAs, ...

$A^{IV}B^{IV}$: SiC, SiGe, ...

- alliage binaire de la forme A^nB^{10-n} :

$A^{IV}B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe, ...

- alliage binaire de la forme A^nB^{7-n} :

A^IB^{VI} : CuS, CuO, Cu₂O, ...

I.6. Historique de l'alliage $Si_{1-y}C_y$ et ses applications :

Le silicium est le matériau de base de 90% de l'industrie micro électronique et c'est un matériau clé en électronique par son faible cout, sa grande disponibilité, sa grande conductivité thermique et sa bonne qualité. De plus, il facilite grandement la fabrication des circuits intégrés car son oxyde SiO₂ est très stable et un bon isolant[16]. Par contre certaines propriétés du silicium sont relativement moins pratiques que celles d'autres matériaux semi-conducteurs. Toutefois, les semi-conducteurs IV- IV sont rapidement apparus comme les matériaux de choix pour une large gamme d'applications.

Les alliages semi-conducteurs IV-IV sont très intéressants car leur gap peut être modifié en variant la composition de l'alliage. L'un des systèmes les plus étudiés est le $Si_{1-y}Ge_y$. Dont le gap peut varier d'une façon monotone à partir de 1.12 jusqu'à 0.66eV aussi bien que y augmente de 0.0 à 1.0. Dans plusieurs applications électroniques et optiques il est désirable d'avoir un gap plus large que celui du Si pur. L'inclusion du C dans l'alliage pseudomorphique $Si_{1-y}Ge_y$ sur un substrat de Si peut compenser l'effet de contrainte selon les travaux de divers groupes[17, 18]

La première tentative réussie pour croître l'alliage $Si_{1-y}C_y$ a été rapporté par Poshill et *al* [19]. Grâce à une technique de déposition chimique, ils ont pu avoir un alliage de 7- μ m d'épaisseur avec une concentration de carbone de 3.5%. Après, Iyer et *al* ont présenté des résultats concernant la croissance [20]et la stabilité [21] de l'alliage pseudomorphique $Si_{1-y}C_y$ sur du Si contenant plus de 5% de carbone. L'incorporation de carbone au-delà de quelques pourcent (>5%) entraînerait une modification notable de la structure : microscopiquement, la présence d'atomes de carbone en proches voisins produit une déformation de l'empilement de type zinc-blende et la rupture de certaines liaisons entre le silicium et le carbone. Il en résulte la formation de deux types de liaison : une liaison de type diamant proche de celle observée dans le carbure de silicium (β -SiC) ainsi qu'une liaison plus courte de type graphite. Les conséquences de cette réorganisation locale des liaisons sur la structure de bandes du matériau épitaxié sont importantes. On s'attend a priori à pouvoir, comme dans le cas de l'alliage $Si_{1-y}Ge_y$, extrapoler l'énergie de bande[22].

Par plusieurs méthodes l'influence du carbone sur les propriétés électroniques de l'alliage amorphe ($a\text{-Si}_{1-y}\text{C}_y$) sont étudiées par Knief et Niessen [23] en utilisant la méthode tight-binding Kelires et Deteneer [24] ; en utilisant la méthode pseudopotentiel ab-initio, en montrant que les alliages $c\text{-Si}_{1-y}\text{C}_y$ d'ordre chimique partiel sont beaucoup favorisés énergétiquement. La structure atomique microscopique de la phase cristalline des alliages $c\text{-Si}_{1-y}\text{C}_y$ a été étudiée par Theodorou et al[25]. Les travaux expérimentaux estiment la contrainte epitaxiale dans le gap en supposant que le potentiel de déformation de l'alliage est égale à celui du Si[22].

Références

- [1] A. Ekoue, "Caractérisations électriques et physico-chimiques des oxydes sur Carbure de Silicium: Application à une technologie MOSFETs," *Thèses de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2002.
- [2] W. R. Lambrecht, S. Limpijumnong, S. Rashkeev, and B. Segall, "Electronic band structure of SiC polytypes: A discussion of theory and experiment," *Physica status solidi (b)*, vol. 202, pp. 5-33, 1997.
- [3] B. Rousseau, S. Guevelou, G. Domingues, J. Vicente, C. Caliot, and G. Flamant, "Prediction of the radiative properties of reconstructed alpha-SiC foams used for concentrated solar applications," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 1545, 2013.
- [4] X.-m. Hou, K.-C. Chou, and F.-s. Li, "A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide," *Ceramics International*, vol. 35, pp. 603-607, 2009.
- [5] M. J. Balat, "Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16, pp. 55-62, 1996.
- [6] K. Guerfi, S. Lagerge, M. Meziani, Y. Nedellec, and G. Chauveteau, "Influence of the oxidation on the surface properties of silicon carbide," *Thermochimica acta*, vol. 434, pp. 140-149, 2005.
- [7] S. PROCHAZKA and R. M. SCANLAN, "Effect of boron and carbon on sintering of SiC," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58, pp. 72-72, 1975.
- [8] P. R. Van Loan, "A study of polytypism in silicon carbide," *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, vol. 52, pp. 946-956, 1967.
- [9] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, and D. A. Petti, "Handbook of SiC properties for fuel performance modeling," *Journal of nuclear materials*, vol. 371, pp. 329-377, 2007.
- [10] Rohm and Haas Co., "Product sheet." .
- [11] B. Lanfant, "Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone," 2014.
- [12] M. Coyaoud, "Caractérisation fonctionnelle de composants en carbure de silicium," Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2002.

- [13] J. Mollicone, "Fonctionnalisation de supports de SiC par imprégnation de sols et-ou de suspensions en vue d'améliorer les rendements de conversion d'échangeurs solaires," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2015.
- [14] N. Mott and H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys Oxford University Press," *New York, NY*, 1936.
- [15] P. Kiréev, "La Physique des Semiconducteurs (Mir, Moscow, 1975)," *Google Scholar*, p. 294, 1996.
- [16] D. Bordel, "Développement de nouveaux substrats compliant pour l'hétéroépitaxie de semiconducteurs," Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2007.
- [17] K. Eberl, S. Iyer, S. Zollner, J. Tsang, and F. LeGoues, "Growth and strain compensation effects in the ternary $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloy system," *Applied physics letters*, vol. 60, pp. 3033-3035, 1992.
- [18] J. Strane, H. Stein, S. Lee, B. Doyle, S. Picraux, and J. Mayer, "Metastable SiGeC formation by solid phase epitaxy," *Applied physics letters*, vol. 63, pp. 2786-2788, 1993.
- [19] J. Posthill, R. Rudder, S. Hattangady, G. Fountain, and R. Markunas, "On the feasibility of growing dilute $\text{C}_x\text{Si}_{1-x}$ epitaxial alloys," *Applied physics letters*, vol. 56, pp. 734-736, 1990.
- [20] S. Iyer, K. Eberl, M. Goorsky, F. LeGoues, J. Tsang, and F. Cardone, "Synthesis of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloys by molecular beam epitaxy," *Applied physics letters*, vol. 60, pp. 356-358, 1992.
- [21] M. Goorsky, S. Iyer, K. Eberl, F. Legoues, J. Angilello, and F. Cardone, "Thermal stability of $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}$ strained layer superlattices," *Applied physics letters*, vol. 60, pp. 2758-2760, 1992.
- [22] Y. Abdelkader, " Etude de premier-principes de l'effet de desordre sur les propriétés structurales et électroniques dans les alliages $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$," UDL, Sidi Bel Abbes, 2005.
- [23] S. Knief and W. Von Niessen, "The electronic structure of amorphous silicon-carbon alloys," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 255, pp. 242-249, 1999.
- [24] P. Kelires and P. Denteneer, "Theory of electronic properties of amorphous silicon-carbon alloys: Effects of short-range disorder," *Solid state communications*, vol. 87, pp. 851-855, 1993.
- [25] G. Theodorou, G. Tsegas, P. C. Kelires, and E. Kaxiras, "Electronic and optical properties of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloys," *Physical Review B*, vol. 60, p. 11494, 1999.

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1. Introduction :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger, Cependant la résolution de cette équation devient rapidement très complexe. En pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement non seulement des plus proches voisins, mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. En général il n'est pas possible de résoudre cette équation, de sorte que le calcul des états d'énergies du système passe nécessairement par un certain nombre d'hypothèses (approximations) simplificatrices que nous allons discuter au cours de ce chapitre, où l'objectif de ces approximations est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\psi=E\psi$.

II.2. Equation de Schrödinger d'un cristal :

Un solide est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le problème est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules à partir des lois de la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où H est l'hamiltonien du système, ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde du cristal.

L'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Tel que T_e est l'énergie cinétique des électrons, T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons, V_{n-n} est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux. Pour un système ayant M noyaux et N électron, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^M \sum_{I>J}^M \frac{1}{r_{IJ}} \quad (\text{II.3})$$

La mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction ; on doit faire des approximations. Dans cette optique plusieurs méthodes furent élaborées afin de simplifier la résolution d'un problème à un corps. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux, C'est l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer[1], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab initio, Elle se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron où les degrés de liberté des noyaux et des électrons sont découplés. La différence de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. Dans ce contexte l'énergie cinétique des noyaux est nulle, et l'énergie coulombienne V_{n-n} due à la répulsion entre noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies ; Alors l'hamiltonien devient :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{\text{ext}} \quad (\text{II.4})$$

Les parties non-constantes de l'hamiltonien issues de cette double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électron, l'énergie potentiel due aux interactions électron-électron, et l'énergie potentiel des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Dans la mesure où le problème de (N+M) corps a été simplifié, et comme on a déjà dit, Les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement qui sont déplacés dans un potentiel externe des noyaux. On a donc réduit la complexité du problème, mais la solution de l'équation de Schrödinger reste toujours difficile, et il faut introduire une autre approximation.

II.4. Approximation de Hartree-Fock :

Le modèle de Hartree, ou méthode du champ auto-cohérent (self-consistent en anglais), est une description dans laquelle les électrons sont des particules indépendantes obéissant au principe d'exclusion de Pauli (deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment). On cherche la fonction d'onde de l'état fondamental comme un déterminant de Slater construit sur des

fonctions d'ondes individuelles. Ces fonctions d'ondes sont en fait inconnues et la méthode consiste à les déterminer de manière à minimiser l'énergie de l'atome.

L'approximation de Hartree-Fock[2, 3] et donc une méthode vibrationnelle dans laquelle on cherche les fonctions individuelles qui conduisent à l'énergie de liaison la plus basse. Ce faisant on est amené à résoudre un ensemble de Z équation couplées ; dite équations de Hartree-Fock dont la structure est similaire à celle d'une équation de Schrödinger pour une particule dans le champ moyen $V(r)$. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H_i = \sum \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.5})$$

Tel que :

$U_i(r_i)$: L'énergie potentielle de l'électron (i).

$V_i(r_i)$: Le champ effectif de Hartree.

Ce dernier est composé de deux contributions :

$$V_N(r) = -Ze^2 \frac{1}{r-R} \quad (\text{II.6})$$

et

$$V_H(r) = -e \int dr' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} \quad (\text{II.7})$$

D'une façon plus :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{II.8})$$

Avec ce potentiel effectif, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = E \psi_i(r) \quad (\text{II.9})$$

Le potentiel électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit, l'une des interactions manquantes est l'échange ; qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe lequel des deux électrons menant à décrire le système à N corps par :

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{II.10})$$

Et puisque les électrons sont des fermions (spin $\frac{1}{2}$), l'approximation de Hartree a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger, mais le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte dans cette approximation. D'après Hartree-fock la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [3], ce déterminant comprend des fonctions d'ondes mono électroniques comme combinaisons linéaire de toutes les fonctions d'Hartree.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi \Psi_1(1) & \psi \Psi_2(2) & \dots & \psi \Psi_1(N) \\ \psi \Psi_2(1) & \psi \Psi_2(2) & \dots & \psi \Psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi \Psi_N(1) & \psi \Psi_N(2) & \dots & \psi \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable, Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour les systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Il est raisonnable de penser que les meilleures approximations seront celles qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Parmi les méthodes ab-initio, La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) [4, 5] est une reformulation du problème à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique, a pour but essentiel de calculer la densité électronique et l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction dans son état fondamental. Cette théorie fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Elle a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964[6] puis Kohn et Sham en 1965[7]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. Le concept fondamental de cette théorie est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Il est attractif d'utiliser cette densité donc on n'a pas besoin de connaître la fonction d'onde mais seulement la densité électronique.

II.5.1. La densité électronique :

On peut définir les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables, la densité électronique et par définition, est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire ($d\tau$) défini par r , C'est une quantité positive, Elle s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur l'espace.

$$\begin{aligned} \rho(r \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(r) dr &= N \end{aligned} \quad (II.12)$$

Elle permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. ρ est défini dans l'espace physique à 3 dimensions alors que ψ est défini dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions. Pour résumer on peut dire que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées (Thomas-Fermi, X_α).

II.5.2. L'approche de Thomas-Fermi :

Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en petites boîtes, i.e. en volume élémentaire dr , dans lesquelles les électrons ont le comportement d'un gaz homogène de densité constante. Ici le potentiel est défini par l'action des noyaux ($V_{ext}(r) = -\frac{Z_{nuc}}{r}$) ainsi que par l'action électronique des électrons en r_2 sur ceux en r_1 :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_{ee}(r_1, r_2) \quad (II.13)$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur le théorème de Hünenberg et Kohn. L'hamiltonien général est composé de trois parties :

$$H = T + V + U \quad (II.14)$$

Où : T , V , U correspond respectivement aux énergies cinétiques, potentielles, d'interaction de Hartree.

Avec :

$$T = - \sum_{i=1}^N \nabla^2 \quad (II.15)$$

Et :

$$V = \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II.16})$$

Et :

$$U = \sum_{i \neq j=1}^N V_{el-el}(r_i - r_j) \quad (\text{II.17})$$

II.5.3. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Théorème 1 :

Dans une première partie Hünenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique, Ainsi toutes les quantités physiques concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de ρ :

$$E = E(\rho) \quad (\text{II.18})$$

Un des grands attrait des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , Au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables. Et puisque le nombre d'électrons est fixé par ρ alors il s'ensuit que toutes les propriétés électroniques du système sont déterminées également par la densité électronique $\rho(r)$. L'énergie est aussi obtenu à partir du potentiel, alors c'est une fonctionnelle unique de la densité, C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT, et si le potentiel extérieur change, la densité change aussi, est une fonctionnelle inconnu à cause de $E_{xc}(r)$ (l'énergie d'échange et de corrélation), cette énergie apparait comme la différence entre la vrais énergies cinétiques et celles d'un gaz d'électron sans interaction d'une part, et la différence entre la vrais énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant aussi toutes les contributions multi corps. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonction d'onde utilisée pour construire la densité.

Théorème 2 :

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Hünenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelle de cette densité. Ce théorème peut être aussi énoncé de la façon suivante :

« Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental ».

$$E(\rho_0) = MinE(\rho) \quad (II.19)$$

Sous-tend le principe vibrationnel, Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

Et donc les fonctions d'ondes mono-électroniques s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) - \varepsilon_i\right] \psi_i(r) = 0 \quad (II.20)$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{r_i - r_j} \rho(r_j) + V_{xc}(r) \quad (II.21)$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\psi_i(r)|^2 \quad (II.22)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (II.23)$$

Les orbitales K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\psi_j(K, r) = \sum C_{ij} \Phi_i(K, r) \quad (II.24)$$

Où : $\Phi_i(K, r)$ sont les fonctions de base.

C_{ji} les coefficients de développement ou de l'expansion.

Pour résoudre cette équation il faut déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale.

Dans sa formulation, la DFT est exacte puisque tous les effets multi corps sont sous-jacents du terme ($E_{xc}(r)$). Mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham [7] deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour E_{xc} , alors on est obligé de passer par des approximations. Malheureusement les théorème de Hohenberg et Kohn ne fournissant pas une expression bien définie de cette fonctionnelle $E[\rho]$. Et pour remédier, plusieurs approximations ont été rapportées sur la DFT. Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation ; l'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électronique. Il correspond au principe de Pauli. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

En ce qui concerne l'effet de la corrélation, ce terme peut être subdivisé en deux catégories : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique ; La partie dynamique désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$, la corrélation non-dynamique fait référence aux autres déficiences de la prise en compte des effets de corrélation électronique.

II.5.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées.

II.5.4.1. L'approche de la densité locale(LDA) :

Pour pouvoir utiliser le formalisme de Kohn-Sham, il faut définir le terme d'échange et corrélation. Afin de définir ce potentiel plusieurs approches ont été proposées. L'approximation LDA[8]. C'est l'une des fonctionnelles de la DFT, Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. La densité au point calculé, Le gaz d'électron est pris de la même densité que la densité au point calculé.

$$E_c[n(r)] = -\frac{3}{4} \frac{3}{\pi} \int n(r)^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (\text{II.25})$$

Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [9], c'est l'approximation la plus simple pour approximer la fonctionnelle de la densité ($E_{xc}(r)$). Kohn et Sham ont proposé un développement pour l'énergie d'échange-corrélation. La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulé par Dirac :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.26})$$

Où $\varepsilon_{xc}(r)$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par l'électron. Cette énergie est divisée en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (\text{II.27})$$

Malgré que la LDA soit une approximation efficace, Elle a certains inconvénients comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [10, 11]. Il a été démontré que la LDA donne des résultats suffisamment faibles pour les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Elle est donc exacte pour le système à densité constante comme les métaux simples, Cette approximation prédit les propriétés de métaux qui diffèrent du gaz d'électron homogène et pour expliquer cette partie on doit annuler les deux erreurs de la LDA.

II.5.4.2. L'introduction du spin :

Il existe également une version de la LDA dans le cas où la polarisation des spins est prise en compte, la LDA conduit naturellement à la LSDA (Local Spin Density Approximation), l'introduction du spin consiste à considérer deux populations ; alors que l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (\text{II.28})$$

Dans ce cas le théorème généralisé de Hohenberg-Kohn pour l'état fondamental qui est une fonctionnelle de deux densités de spin permet d'écrire :

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{II.29})$$

Cette approximation est exacte pour les systèmes à distribution électronique homogène.

II.5.4.3. Les améliorations sur l'approximation locale :

a- L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation) [12] en anglais, On peut envisager l'amélioration de la distribution de densité en ajoutant le terme suivant du développement en gradient, ce qui permet de mieux représenter l'hétérogénéité de la densité électronique, et puis l'introduction du gradient est la manière la plus naturelle pour améliorer la LDA, où l'énergie d'échange-corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \mathcal{E}_{xc}[n, \nabla n] d^3r \quad (\text{II.30})$$

La partie échange est calculée sur la même base que pour la LDA, mais en ajoutant un facteur d'amélioration $f(\xi)$ dépendant du gradient :

$$E_x^{GGA}[n] = \int n(r) \mathcal{E}_x^{hom}[n(r)] f(\xi) d^3r \quad (\text{II.31})$$

Avec :

$$\xi = \frac{(\nabla n)^2}{[2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}]^2 n^{\frac{5}{3}}} \quad (\text{II.32})$$

Les travaux de Perdew et ses collaborateurs[12] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple la description de l'état fondamental du Fer, la LSDA le donnant comme Fe (cubique face centré), Perdew et ses collaborateurs ont remarqué que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse, cette remarque a été confirmée par la GGA

b- Approximation pour les systèmes fortement corrélés (LDA+U) :

L'annulation partielle de l'interaction propre contenue dans le terme de Hartree par le terme d'échange-corrélation limite les possibilités de ces fonctionnelles (LDA, GGA) à calculer les propriétés des composés divers. En effet lorsque le matériau contient des atomes avec des états

très localisés on peut obtenir des pics très étroits, d'origine atomique, dans la densité d'état, ou encore des résonances dans la fonction spectrale, liés à des effets à N corps tel que l'effet Kondo. Les méthodes standards employées jusqu'ici, comme la LDA, ne s'appliquent pas, ou mal, aux matériaux contenant des atomes ayant des orbitales d (ou f) partiellement remplies. La LDA a prouvé son efficacité pour les systèmes peu corrélés. Néanmoins les matériaux fortement corrélés sont des exemples où la LDA est incapable de décrire l'état fondamental. En particulier l'erreur de self-interaction, inhérente aux méthodes à un électron ne distinguant pas les orbitales est corrigée. Cette erreur est d'autant plus grande que les électrons sont localisés. Ces interactions locales ne sont pas prises en compte explicitement par l'approximation LDA.

La LDA est limitée Dans les systèmes qui contiennent les états d ou f qui sont fortement corrélés, on constate que le modèle du gaz homogène n'est plus valable, Les électrons d ne sont pas délocalisé entre atomes, Cet effet provient des interactions d'échange et de corrélation très importantes entre ces électrons et la DFT ne prètent pas à décrire parfaitement ces interactions. La LDA+U [4, 7, 9, 10, 13] (U est un paramètre de répulsion électrostatique) consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) on considérant les électrons d comme localisées. Bien que la LDA fournisse une bonne approximation pour l'énergie d'interaction moyenne de coulomb, elle ne décrit pas correctement les interactions fortes coulombiennes et d'échange entre les électrons. Le but principal de LDA+U est d'identifier ces orbitales atomiques et de décrire leurs interactions électroniques en tant qu'états fortement corrélés. Les autres orbitales sont délocalisées et bien décrites par la LDA. La manière de procéder la LDA+U est de définir une sphère autour des atomes, La fonction d'onde à l'intérieur de cette zone peut être décomposée en fonction des orbitales atomiques si la sphère est de diamètre assez petit. Il est possible de définir une sphère pour des orbitales d ou f qui sont très localisées, dans laquelle ces caractères (d ou f) peuvent être facilement identifiés et qui sont complètement contenue dans cette sphère du à la grande localisation de ces orbitales.

$$E_{LDA+U}[\rho^\sigma(r), n] = E_{LDA}[n^\sigma] + E_{Hubbard}[\rho^\sigma(r)] - E_{dc}[[\rho^\sigma(r)]] \quad (II.33)$$

Contrairement à la l'énergie LDA qui est une fonctionnelle de la densité. Les termes $E_{Hubbard}$ et E_{dc} sont fonctionnels de la matrice de densité $\rho^\sigma(r)$

Les paramètres U et J entrent dans la détermination des éléments de matrice de l'interaction coulombienne.

Le paramètre U représente la moyenne des termes de répulsion coulombienne entre les différentes orbitales 3d d'un même site (différents) :

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum \langle mm' | V(r-r') | mm' \rangle = F^0. \quad (\text{II.34})$$

On peut aussi calculer la moyenne, sur les différentes orbitales 3d d'un site du terme d'échange :

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m \neq m'} \langle mm' | V(r-r') | mm' \rangle. \quad (\text{II.35})$$

Pour résumer, on peut dire comparée aux fonctionnelles LDA et GGA que la LDA+U décrit un couplage plus grand entre les électrons pour les orbitales localisées. Cette approche peut aussi être appliquée à la GGA, ce qui correspond à la GGA+U.

II.5.5. Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) * \psi_i(r)$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative, en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérentes (figure 1). La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de symétries dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S) = 0$ (H Représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement). Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn-Sham. La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé, on retourne à la première étape et on mélange les deux densités de charge :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.36})$$

i : La i^{eme} itération

α : Un paramètre de mixage.

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(M)^3$ et cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solide) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

II.5.6 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

Tran et Blaha [14] ont utilisé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [Becke (2006)]. Cette nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [15], a été testé par Tran et Blaha [16]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Cette amélioration été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [16] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [17, 18] et la méthode GW [19-21].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [16] se présente comme suit :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ} = c U_{x,\sigma}^R(r) + (3c - 2) 1/\pi \sqrt{5/12} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.37})$$

Où $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$

Est la densité d'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (\text{II.38})$$

Est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [22] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (II.38) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r), \nabla \rho_\sigma(r), \nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$ et le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{1/3} \quad (\text{II.39})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II.37), le terme c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$ [16] :

$$c = \alpha + \beta \left[\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3(r') \right]^{1/2} \quad (II.40)$$

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

L'équation (II.37) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$U_x^{LDA}[\sigma] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}}$ (quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$

Qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [23] ($U_{x,\sigma}^{BR}(r) \cong U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$). Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.37) (sans $(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2} U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

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

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [23], Tran et Blaha [16] ont utilisé l'équation II.48 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II.48 est Considéré comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange exacte est donnée par c .

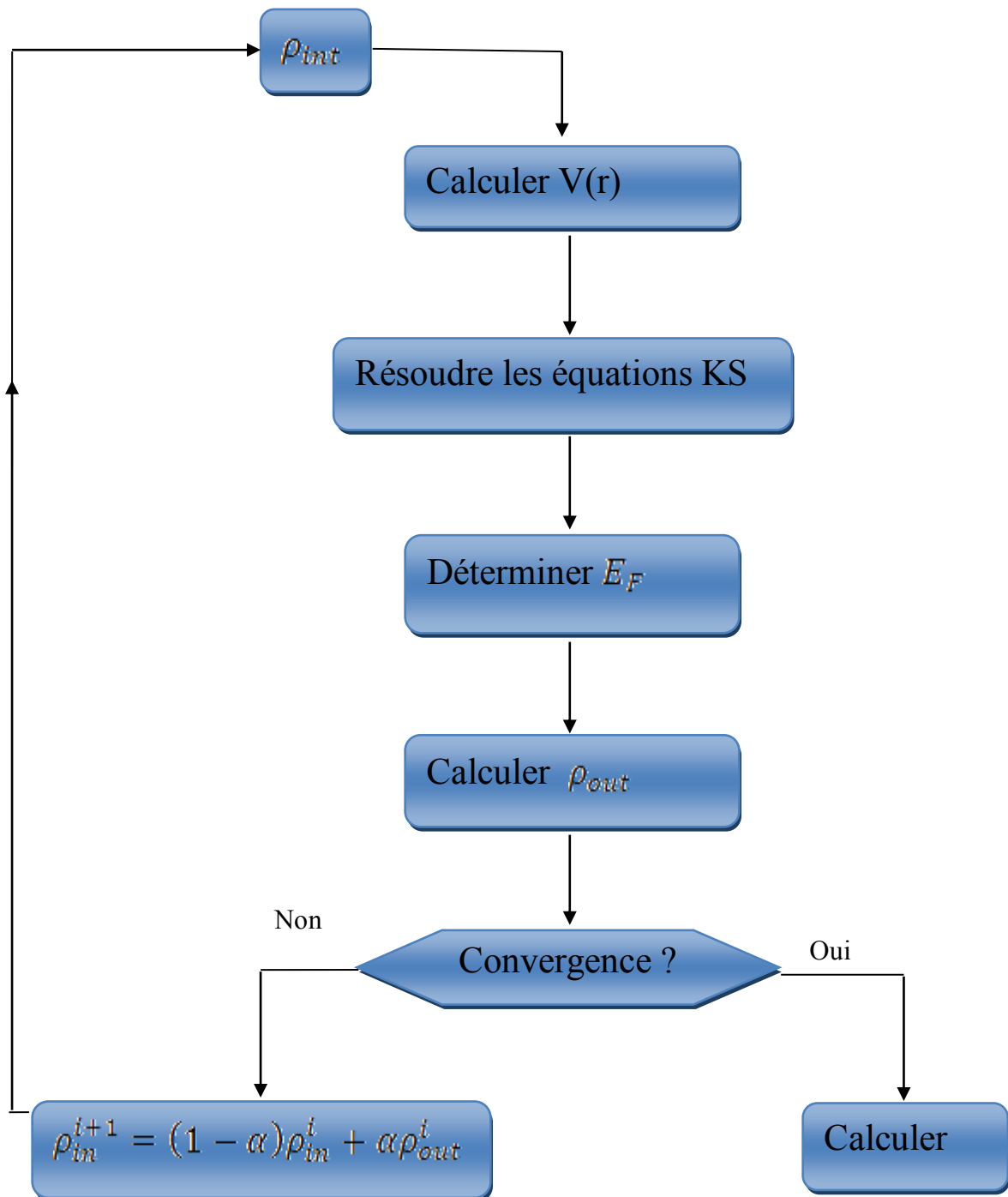


Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Références

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [2] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [3] V. Fock, "„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [4] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*: Springer Science & Business Media, 2006.
- [5] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, p. 1253, 1999.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [8] R. M. Dreizler and J. da Providência, *Density functional methods in physics* vol. 123: Springer Science & Business Media, 2013.
- [9] D. Ceperley, "DM Ceperley and BJ Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [10] R. O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, p. 689, 1989.
- [11] S. Matar, J. Riecken, B. Chevalier, R. Pöttgen, A. Al Alam, and V. Eyert, "Electronic and magnetic properties and chemical bonding of Ce M Sn (M= Rh, Ru) from first principles," *Physical Review B*, vol. 76, p. 174434, 2007.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [13] V. Antonov, B. Harmon, and A. Yaresko, *Electronic structure and magneto-optical properties of solids*: Springer Science & Business Media, 2004.
- [14] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, "Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 196208, 2007.
- [15] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: AIP, 2006.

- [16] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [17] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," *The Journal of chemical physics*, vol. 123, p. 174101, 2005.
- [18] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, "Screened hybrid density functionals applied to solids," *The Journal of chemical physics*, vol. 124, p. 154709, 2006.
- [19] W. G. Aulbur, M. Städele, and A. Görling, "Exact-exchange-based quasiparticle calculations," *Physical Review B*, vol. 62, p. 7121, 2000.
- [20] S. V. Faleev, M. Van Schilfgaarde, and T. Kotani, "All-Electron Self-Consistent G W Approximation: Application to Si, MnO, and NiO," *Physical review letters*, vol. 93, p. 126406, 2004.
- [21] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections," *Physical review letters*, vol. 99, p. 246403, 2007.
- [22] A. Becke and M. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. 39, p. 3761, 1989.
- [23] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical review*, vol. 81, p. 385, 1951.

Chapitre III

**Méthodes des ondes planes augmentés
linéarisées (FPLAPW)**

III.1.Introduction :

Il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans les solides pour comprendre les différentes propriétés de ces derniers. Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent, leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono électronique de Kohn et Sham. Parmi ces méthodes on trouve la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves). Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [1, 2] reprise ensuite par Andersen[3], Est une modification de la méthode des ondes planes augmentées APW développée par Slater, Elle est considérée comme la méthode la plus précise à l'heure actuelle, alors il suffit de revoir les différents aspects de la méthode APW avant d'exposer le principe de LAPW.

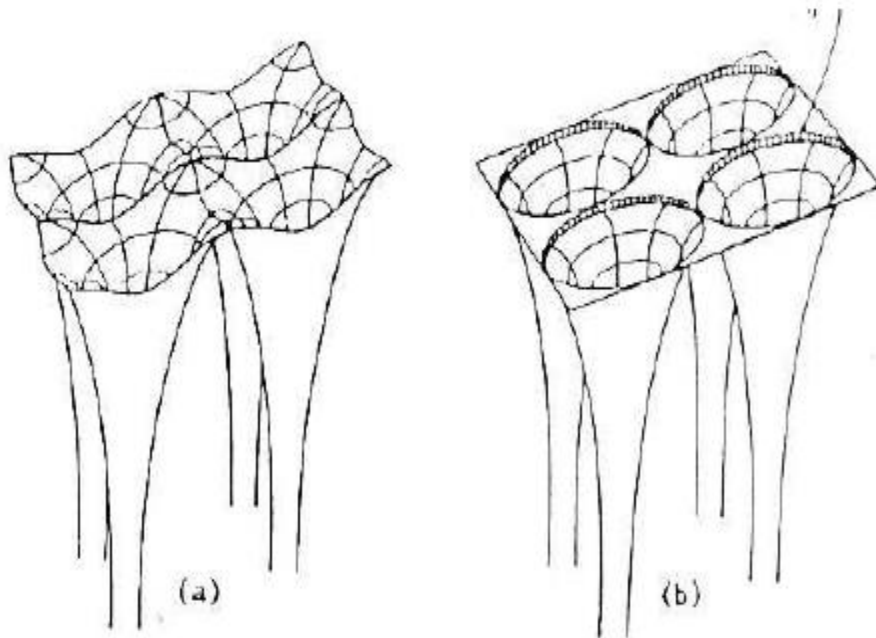


Figure III.1 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions

(a)Potentiel total, (b) potentiel Muffin-tin

III.2. La méthode APW (augmented planes waves):

La méthode APW a été imaginée pour pallier au problème des conditions aux limites inhérentes à cellulaire. Elle est basée sur l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Dans son article, et en 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented plane wave). Il a introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin (figure III-1.a). Selon cette approche la cellule unitaire est divisée en deux régions (figure III-1.b): région de cœur et région interstitielle. Dans la première, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme Muffin-tin présentant une symétrie sphérique à l'intérieure de la sphère MT de rayon R . Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant, et la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G + K)r] & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 41})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G et A_{lm} : Coefficients de développement.

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

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III. 42})$$

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'équation de linéarisation.

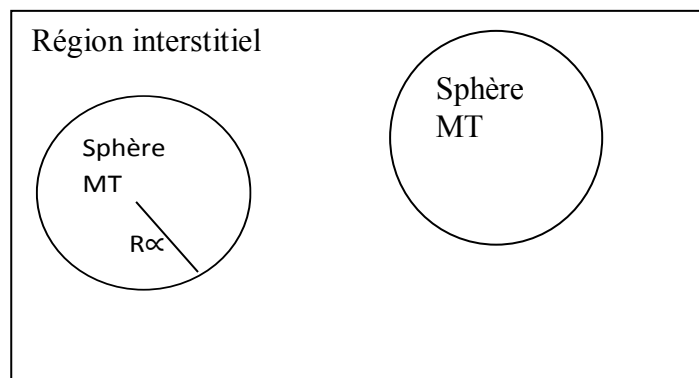


Figure III.2: région de cœur et région interstitielle

Slater a justifié le choix de ces fonctions, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas où le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Il prouve que E_l est égale à la valeur propre E . Les coefficients A_{lm} sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-tin. Ces coefficients doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R) Y_{lm}^\mu(k + G) \quad (\text{III. 43})$$

Avec j : la fonction de Bassel.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

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.

Une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées APW_s.

Les fonctions APW_s sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . Cette énergie doit être égale à celle de la bande d'indice G , et par conséquent les bandes d'énergies ne peuvent être obtenue par une simple diagonalisation, ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Parmi les difficultés de la méthode APW est l'asymptote ; les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, Parmi ces dernières, On cite le travail d'Andersen. Cette modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$. La puissance et l'exactitude de cette nouvelle méthode, dite méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW.

III.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

En 1975, Andersen a étendu ces travaux et a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivés sont continus en les égalisant pour une énergie fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure des bandes, flexible et exacte. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW. La fonction de base de la Méthode FP-LAPW possède des ondes planes

dans la région interstitielle comme dans la méthode APW et harmoniques sphériques dans les sphères, Ces fonctions sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leur dérivé $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW mais avec E_l fixe et $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (\text{III. 44})$$

Les fonctions d'ondes augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G+K)r] & \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \in S \end{cases} \quad (\text{III. 45})$$

A_{lm}, B_{lm} : sont les coefficients correspondant aux fonctions $U_l, \dot{U}_l$ respectivement.

Et par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III. 46})$$

$O((E - E_l)^2)$: signifi l'erreur quadratique énergétique, est une autre erreur sur les énergies de bandes de l'ordre de $O(E - E_l)^4$. Mais malgré cette erreur les fonctions LAPW_s forment une bonne base permettant avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large.

La méthode FLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. On note ici quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- Dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande, par contre dans la méthode LAPW, elles sont obtenues avec une seule diagonalisation.
- La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à celle de la méthode APW à l'intérieur de la sphère. Ceci provient du fait que les fonctions de base de la FP-LAPW_s possèdent plus de liberté variationnelle que celle de la méthode APW_s où le paramètre E_l est fixe au lieu d'être variationnel.

- Lors du passage de la méthode LAPW à la APW, l'erreur introduite est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ pour les fonctions d'ondes et $(E - E_l)^4$ pour les énergies de bandes.
- Le problème de l'asymptote dans la méthode LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.

III.4. Les rôles de l'énergie de linéarisation :

Le choix du paramètre E_l doit être au centre de la bande du spectre d'énergie. Afin d'obtenir de bons résultats, car comme on a déjà vu les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, et dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'application de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes[4]. Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état du cœur. Cependant si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème est résolu.

L'efficacité du calcul réalisé à partir de la base LAPW dépend comme de nombreuses autres méthodes de calcul de structure de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées. Ce dernier est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales $4f$ [5, 6], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [7-9]. Ce problème peut s'amplifier lorsque le système considéré est caractérisé par certaines distances interatomiques élevées tandis que d'autres distances de liaison appartenant à des régions différentes du système sont courtes. La méthode LAPW n'est pas adaptée au traitement des états de semi-cœur. La méthode LAPW+LO, établie par Singh [10] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

III.5. La Méthode LAPW+LO :

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et $\dot{U}_l r$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur, et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère.

Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence. Pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal peuvent être décrits, ce problème est introduit par la linéarisation de l'équation séculaire, par exemple on peut citer les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états du cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Dans ce cas il existe une fraction de charge en dehors de la sphère atomique MT dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinée dans cette sphère. Pour surmonter cet inconvénient de la méthode LAPW, on utilise deux fenêtres d'énergie et on résout séparément les équations séculaires résultantes. Cependant, cette méthode souffre du risque que les fonctions propres correspondant aux deux fenêtres ne soient pas orthogonales.

Une autre méthode plus intéressante appelée LAPW+LO [11], utilise une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées LO, La solution consiste alors à ajouter à la base une orbitale localisée (LO) pour décrire ces états de semi-cœur :

$$\psi_{\vec{r},LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} \ddot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) \right) Y_m^l(\vec{r}) \in S_{\alpha} & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.47})$$

Où $E_l^{\alpha'}$ est choisit dans la zone d'énergie des états de semi-cœur. Les coefficients A , B , et C sont déterminés en normant la fonction d'onde et en imposant qu'elle soit nulle, ainsi que sa dérivée, sur S_{α} . Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.6. La méthode APW+lo :

Considérons à nouveau les APW et évaluons-les aux énergies E_l^α :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G + K)r] & \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \in S \end{cases} \quad (\text{III. 48})$$

Les fonctions dans la méthode APW ne sont pas suffisantes pour décrire correctement les fonctions propres $\Psi_{nk}(r)$ lorsque l'on s'éloigne des E_l^α . La méthode LAPW pallie à cet inconvénient en ajoutant un terme d'ordre supérieur aux fonctions radiales, mais au prix d'un coefficient supplémentaire, B qui est déterminé en imposant la continuité de la dérivée des LAPW sur S . Cette condition supplémentaire nécessite d'accroître la taille de la base LAPW par rapport à la méthode APW. Tekeda [11], Petru [12], smrka [13], Shaughnessy [14] Sjösted, Nordstrom et Singh [15], qui ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en introduisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo. Elle consiste à utiliser une base APW

standard mais en considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Une base APW+lo est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

- Des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l^α :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G + K)r] & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{III. 49})$$

- Des orbitales locales :

$$\psi_{\vec{r}, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha, lo} \ddot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) \right) Y_m^l(\vec{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.50})$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, lo}$ et $B_{lm}^{\alpha, lo}$ sont déterminés par normation, et par l'annulation de la fonction sur S_{α} . Lorsque ces fonctions sont utilisées dans la base, via l'introduction d'ondes planes fictives, on constate qu'en général, pour obtenir des résultats identiques, la taille de la

base est inférieure à celle utilisée dans la méthode LAPW. Les orbitales locales (l_o) sont relativement similaires aux orbitales (LO) mais elles s'écartent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales l_o sont nulles sur la sphère et normalisées.

En revanche la méthode LAPW est bien adaptée aux états s et p . Dans ce cas l'utilisation des APW+ l_o n'est pas nécessaire, et devient même plus coûteuse : on ajoute $2l+1$ orbitales à la base sans réduire de façon significative le G_{max} . La méthode la plus efficace consiste donc à utiliser des fonctions LAPW pour des états relativement délocalisés, et des APW+ l_o pour des états localisés.

III.7. Représentation du potentiel et de densité de charge :

Dans la méthode LAPW, le potentiel et la densité de charge doivent avoir la même flexibilité que les fonctions d'ondes dans les deux régions. Cependant, une application directe fournit un nombre excessif de paramètres à stocker.

III.7.1. Détermination du potentiel

- **La résolution de l'équation de Poisson :**

La densité de charge est donnée par un développement sur les harmoniques du réseau dans la région muffin-tin et par un développement sur les stars dans la région interstitielle. Dans l'équation de KS le potentiel utilisé comprend le terme d'échange et de corrélation ainsi que le terme coulombien $V_c(r)$, ce dernier est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire. Ce terme là est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III. 51})$$

Ce n'est pas facile d'intégrer cette équation avec les conditions aux limites dans l'espace réel. Wienert [16] a développé une méthode hybride, basée sur trois observations :

- a- La densité de charge dans la zone interstitielle est faible et elle varie rapidement à l'intérieur des sphères.
- b- Le potentiel de Coulomb à l'extérieur de la sphère dépend de la charge interstitielle et des multipoles de la charge à l'intérieur de la sphère.

c- Une combinaison linéaire d'ondes planes décrit complètement la densité de charge interstitielle.

Cette méthode est appelée la méthode de pseudo-charge.

La densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{III. 52})$$

Les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III. 53})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (\text{III. 54})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III. 55})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (2.34b)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{III. 56})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III. 57})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{III. 58})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\}$$

(III. 59)

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

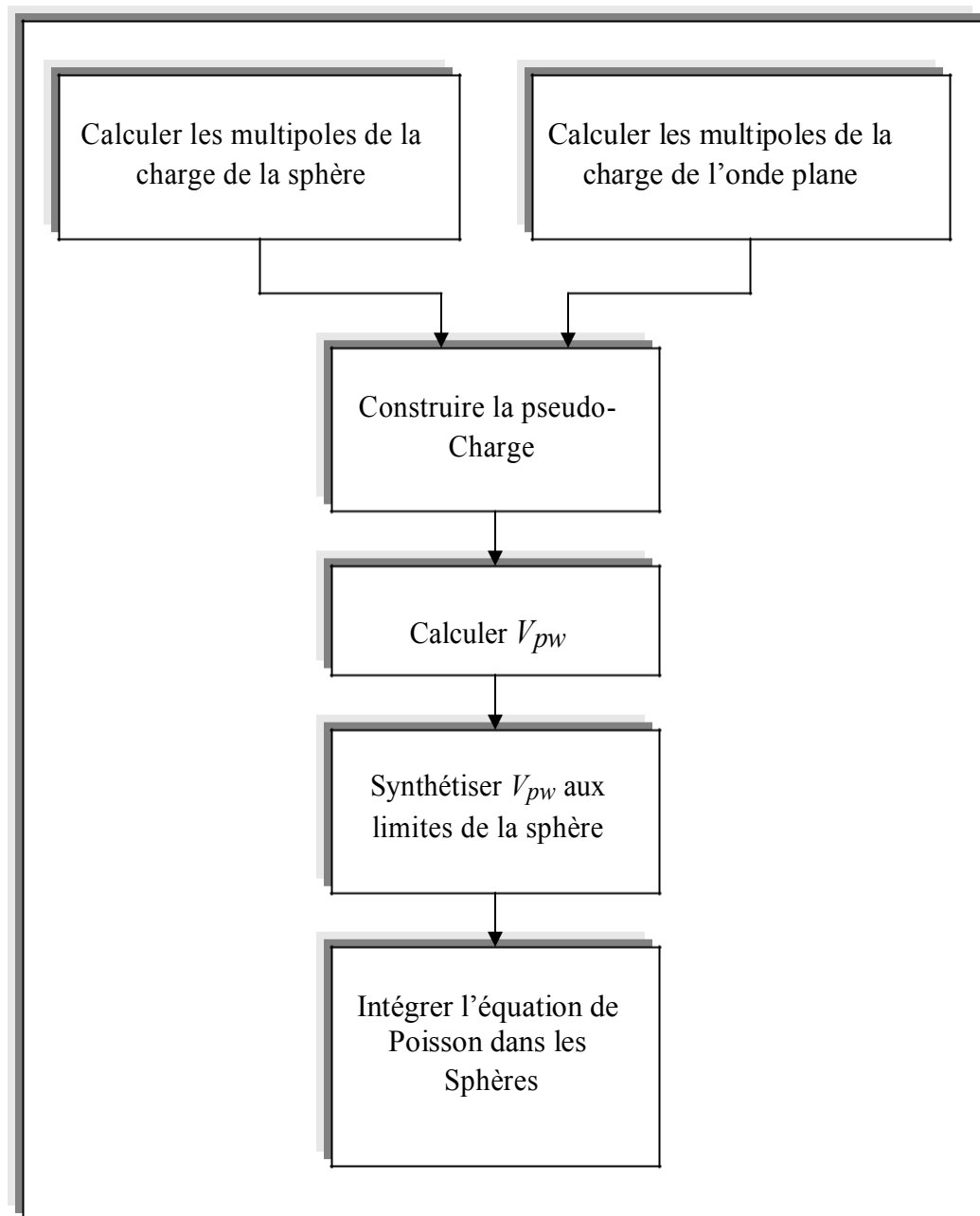


Figure III. 3 : Solution de l'équation de poisson en utilisant la méthode de la pseudo-charge.

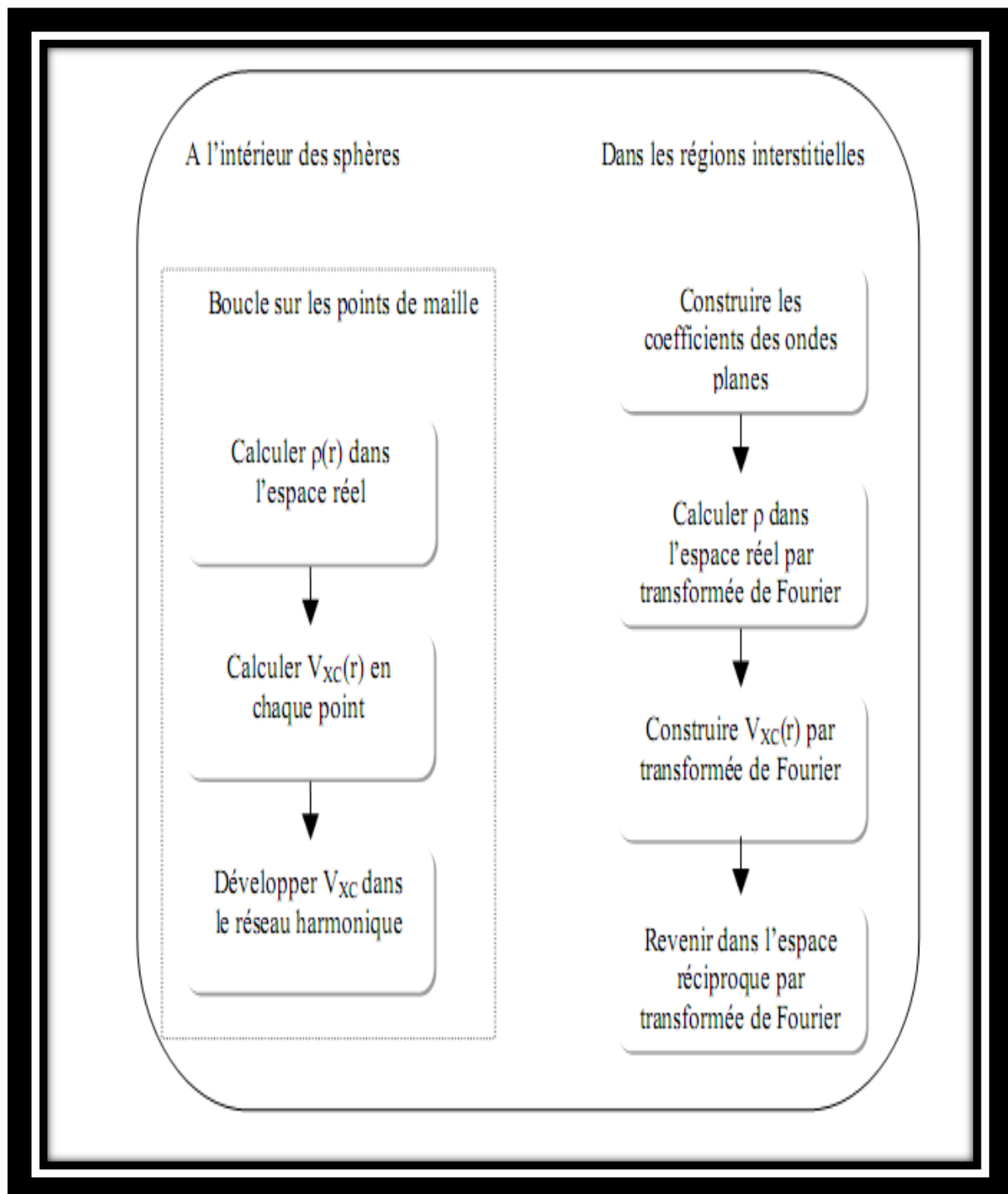
III.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III-3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [17, 18].

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III. 60})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

**Figure III.4:** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation

III.9. Le code WIEN2K :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, Cette méthode est implémentée dans le code Wien2k [22]. Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [23]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le Wien2K [24], est une version améliorée du Wien97 [25], le paramètre de coupure est le plus important paramètre dans le code wien2k. Il détermine le nombre des fonctions de base (la taille des matrices) correspondant au deuxième terme de l'équation III. 61. La convergence des calculs est bien contrôlée par ce paramètre qui représente le produit entre le plus petit rayon des sphères atomiques R_{mt} dans la maille unitaire et la grandeur du plus grand vecteur d'onde K noté K_{max} du deuxième terme de l'équation III. 62.

Ce code est constitué de plusieurs "petits" programmes indépendants reliés par des 'C-SHELL SCRIPTS' qu'on décrit ci-dessous :

1-L'initialisation :

NN : liste les distances entre proches voisins jusqu'à un certain ordre spécifié à partir du rayon de coupure R_{mt} qu'on propose ($R_{mt}=2$ u.a). Cette procédure aide à la détermination du rayon des sphères atomiques qui ne doivent pas être jointives (le non chevauchement des sphères).

LSTART : permet de générer les densités atomiques et de déterminer également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes. (états de cœur ou de valence).

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 contrôlé par le rayon de coupure $R_{mt} \cdot K_{max}$ (en général entre 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par LSTART.

2-Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : ce calcul est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les

forces,ect ...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé, constitué des différentes étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

LAPW2 : compte les densités de valence à partir des valeurs propres.

LCORE : compte les états de cœur et les densités.

MIXER : mixe toutes les densités.

3-Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcul la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : Calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : Calcule les propriétés optiques.

XSPECTRE : Calcule les structures des spectres d'absorption et émissions des rayons X.

4- Considérations techniques du WIEN2k :

4. 1. Paramètre de coupure :

C'est le plus important paramètre dans le code wien2k. Il détermine le nombre des fonctions de base (la taille des matrices) correspondant au deuxième terme de

l'équation III-44. La convergence des calculs est bien contrôlée par ce paramètre qui représente le produit entre le plus petit rayon des sphères atomiques R_{mt} dans la maille unitaire et la grandeur du plus grand vecteur d'onde K noté K_{max} du deuxième terme de l'équation III-44.

4. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin:

A priori le nombre de vecteurs k appartenant à la zone de Brillouin est très grand, car il correspond au nombre de mailles du cristal. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand. Afin de réduire le coût numérique du calcul de la densité et comme les solides sont caractérisés par des structures périodiques, dans le calcul ab initio des matériaux, on essaye toujours de réduire le système le maximum possible. Un

solide doit être réduit en une super-cellule. Cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première Zone de Brillouin (ZB) caractérisée par le vecteur d'onde k . Par opérations de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (ZBI). Et finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points k . La figure III.5 illustre schématiquement ces étapes de réduction du solide étudié.

Donc, l'échantillonnage des points k consiste à diviser la ZBI en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour effectuer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen [Chadi (1973)], de Joannopoulos et Cohen [Joannopoulos (1973)], d'Evarestov et Smirnov [Evarestov (1983)] ou celle de Monkhorst et Pack [Monkhorst (1976)]. C'est cette dernière méthode que nous utilisons dans nos calculs. La méthode consiste à établir un échantillonnage dans les trois directions $k_1 \times k_2 \times k_3$ de l'espace de la zone de Brillouin. Certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la maille. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre de points k correspond à une opération linéaire en temps de calcul.

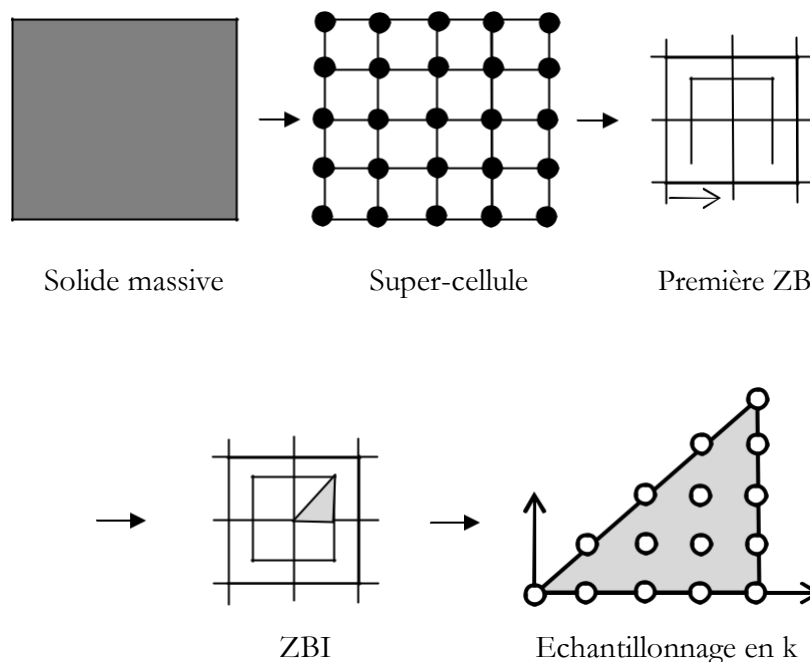


Figure III.5 : Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides

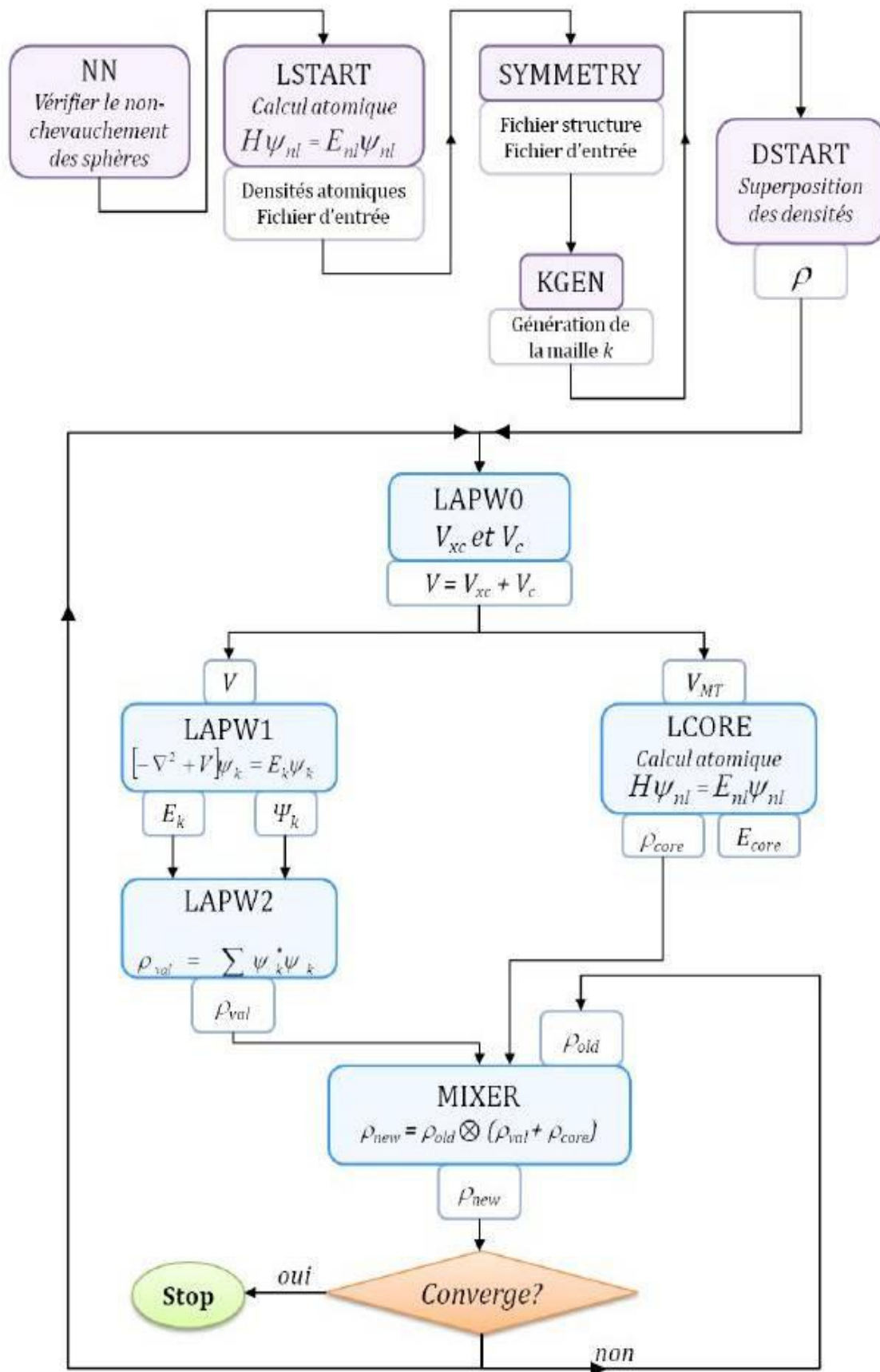


Figure III.6 : la structure du programme Wien2k

Références

- [1] J. C. Slater, " Wave Function in a Period, 1937," *Phys. Rev. Lett.*, vol. Vol. 51, 1937.
- [2] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," in *Advances in quantum chemistry*. vol. 1, ed: Elsevier, 1964, pp. 35-58.
- [3] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, p. 3060, 1975.
- [4] K. S. a. R. A. P. Blaha, "Computer Code WIEN93," *Technical University*, 1993.
- [5] D. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, p. 7451, 1991.
- [6] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, p. 8858, 1990.
- [7] D. Singh and H. Krakauer, "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, p. 1441, 1991.
- [8] P. Blaha, D. Singh, P. Sorantin, and K. Schwarz, "Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions," *Physical Review B*, vol. 46, p. 1321, 1992.
- [9] D. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, p. 5849, 1992.
- [10] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, p. 6388, 1991.
- [11] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.
- [12] J. Petrů and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 35, pp. 62-71, 1985.
- [13] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 34, pp. 694-704, 1984.
- [14] M. I. D. G.R. Evans *J.Phys .F14*, 1987.
- [15] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid state communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.

- [16] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 22, pp. 2433-2439, 1981.
- [17] R. Singleton, "A short bibliography on the fast Fourier transform," *IEEE Transactions on Audio and Electroacoustics*, vol. 17, pp. 166-169, 1969.
- [18] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. 17, pp. 361-383, 1963.
- [19] L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," *Physical Review B*, vol. 33, p. 823, 1986.
- [20] E. Wigner, "On the interaction of electrons in metals," *Physical review*, vol. 46, p. 1002, 1934.
- [21] A. Williams, J. Kübler, and C. Gelatt Jr, "Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 19, p. 6094, 1979.
- [22] O. MADELUNG, "Numerical data and functional relationships in science and technology," *Landolt Bornstein, New Series, Group III*, vol. 22, p. 117, 1982.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k."
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [25] K. S. P. Blaha and J. L. P. Dufek, "Wien97," *Vienna University of Technology*, 1997.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Les Détails de calcul

Pour explorer les propriétés structurales et électroniques de l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ qui appartient à la famille des semi-conducteurs. Nous présentons une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémenté dans le code de calcul WIEN2K[1]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé deux approximations la première est l'approche de la densité locale (LDA)[2] paramétrisée par Perdew et Wang et l'approximation du potentiel d'échange modifié proposé par Beck-Johnson, dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin-tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}) ce produit représente le plus grand vecteur des K_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\phi_{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} C_{K_n} e^{K_n \cdot r} \quad (\text{IV.1})$$

Avec $K_n = G_n + K$

Où G_n sont des vecteurs du réseau réciproque et k est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham[3] sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la méthode FP-LAPW[4] selon la méthode variationnelle linéaire[5].

Le choix particulier de rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide, en effet des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grand et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux K utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin le choix des points K doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Nous avons utilisé un produit $R_{mt} \times K_{max} = 7$ et pour le $R_{mt} = 1.9$ et 1.8 pour le Si et le C respectivement, durant nos calculs concernant le choix de la grille des points spéciaux dans la zone de Brillouin irréductible, nous avons choisi un $K = 200$ points pour l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$. L'optimisation se fait en se basant sur la convergence des grandeurs ayant rapport avec les propriétés à calculer, le critère de convergence que nous avons choisi est $ec = 1 \text{ mRy}$ au moyen huit itérations est nécessaire pour atteindre la convergence et le paramètre $G_{max} = 12 \text{ (a.u.)}^{-1}$, les fonctions de bases (densités électroniques, potentiels....) sont étendues en combinaisons

d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques avec un cutoff $L_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. La configuration électronique de Si et de C est :

Si:[Ne] $3S^2 3P^2$ et C:[He] $2S^2 2P^2$ dans nos calculs nous avons traité les états Si:[Ne] et C:[He] Comme étant des états de cœur et le reste, c'est -à-dire Si: $3S^2 3P^2$ et C: $2S^2 2P^2$ comme étant des états de valence. L'énergie de coupure qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence est de -6 Ry

IV.1. Propriétés structurales

Les propriétés de l'état fondamental de l'alliage binaires $Si_{1-y}C_y$ sont obtenues en utilisant un calcul non relativiste par minimisation de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de *Murnaghan* [6].

$$E_T(V) = \frac{B_0}{B'_0} V \left[\frac{V_0/V}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (IV. 2)$$

Où le module de rigidité est donnée par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_r}{dV^2} \quad (IV. 3)$$

Pour optimiser les paramètres du réseau ainsi que l'énergie minimale du système un processus en deux étapes est fait. Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de *Hellmann-Feynman*[7], est basée sur la procédure mini qui fait partie de la norme du code *WIEN2K* . Cette tâche mini détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu'à ce que la force moyenne descende en dessous d'un certain seuil, ou la variation d'énergie est négligeable (force zéro). Deuxièmement, l'énergie de l'alliage est calculée pour une grille de valeurs de volume V et du paramètre de réseau a .

Pour notre alliage binaire nous avons pris la structure cristalline cubique (zinc-blende) La procédure consiste à chercher l'équilibre du système. Une fois l'équilibre atteint, nous avons calculé les propriétés structurales. Le calcul est fait pour une supercellule de 08 ,16 et 32 atomes avec la valeur de concentration « y » différente pour chaque supercellule, les valeurs d'équilibre obtenues pour le paramètre de maille et le module de compressibilité ainsi que leur dérivés sont présentées dans les tableaux suivants 1,2 et 3.

Tableau IV.1: Valeurs des paramètres du réseau a (Å) calculées par LDA et VCA pour l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ (supercellule de 08 atomes).

Y concentration (08 atomes)	a_{eq}	a_{VCA}	Autres calculés	Valeurs expérimentaux	B	B'
0	5.463	5.463	5.314 ^a 5.407 ^d 5.49 ^e	5.429 ^b 5.431 ^c	74.6654 99 ^b	4.5669 4.2 ^b
0.125	5.213	5.222	5.218 ^a		106.8791	4.2288
0.25	4.979	4.981	4.979 ^a		125.9035	4.2262
0.375	4.69	4.74	4.694 ^a		162.2396	4.03
0.5	4.332	4.499	4.329 ^a		229.0889	3.9694
0.625	4.201	4.258	4.202 ^a		247.0565	3.9148
0.75	4.033	4.017	4.038 ^a		280.897	3.862
0.875	3.816	3.776	3.821 ^a		344.5318	3.8552
1	3.535	3.535	3.540 ^a 3.533 ^d 3.51 ^e	3.567 ^b	465.1424 443 ^b	3.6645 4.00 ^b

a.b :Réf.[8].[9]

c :Réf. [10]

d :[11]

e:[12]

Tableau IV.2: Valeurs des paramètres de réseau a (Å) calculées par LDA et VCA pour l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ (supercellule à 16 atomes).

Y concentration (16 atomes)	a_{eq}	a_{VCA}	Autres calculs	Valeurs expérimentaux	B	B'
0	5.463	5.463		5.429 ^b 5.431 ^c	74.5105 99 ^b	4.583 4.2 ^b
0.0625	5.375	5.3425			76.7292	4.4142
0.125	5.238	5.222	5.238 ^a		103.503	4.2052
0.1875	5.154	5.1015			107.6236	4.1926
0.25	5.062	4.981	5.062 ^a		113.3498	4.1039
0.3125	4.954	4.8605			121.3791	4.2505
0.375	4.663	4.74	4.663 ^a		146.3698	3.9934
0.4375	4.775	4.6195			133.3805	4.1029
0.5	4.668	4.499	4.668 ^a		148.5156	3.5729
0.5625	4.544	4.3785			161.3879	4.2828
0.625	4.41	4.258	4.410 ^a		184.8151	3.696
0.6875	4.257	4.1375			211.8672	4.0611
0.75	4.138	4.017	4.138 ^a		237.8094	4.9403
0.8125	4.005	3.8965			283.3831	4.5951
0.875	3.853	3.776	3.853 ^a		335.609	4.4863
0.9375	3.681	3.6555			393.0672	3.9728
1	3.535	3.535		3.567 ^b	350.5429 443 ^b	4.3776 4.00 ^b

a,b :Réf. [13].[9]

c :Réf.[10]

Tableau IV. 3: Valeurs de paramètre de réseau a (Å) calculées par LDA et VCA pour l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ (supercellule de 32 atomes).

Y concentration (32 atomes)	a_{eq}	a_{VCA}	Autre calcule	Valeurs expérimentaux	B	B'
0	5.402	5.402		5.429 ^a 5.431 ^b	95.9726 99 ^b	4.1615 4.2 ^b
0.03125	5.357	5.34365625			97.614	4.2018
0.09375	5.263	5.22696875			103.2196	4.1835
0.5	4.333	4.4685			234.3279	4.4948
1	3.535	3.535		3.567 ^b	307.9082 443 ^b	4.3257 4.00 ^b

a.b :Réf. [13].[9]

Les paramètres de réseaux calculés montrent un bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature, réalisés soit par d'autres calculs ou expérimentalement. On remarque que le paramètre de réseau « a » est inversement proportionnel avec la composante « y » dans l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ (Figure IV. 1) avec une large déviation du « a_{eq} » par rapport à « a_{vca} » dus au désaccord de maille entre le Si et le C.

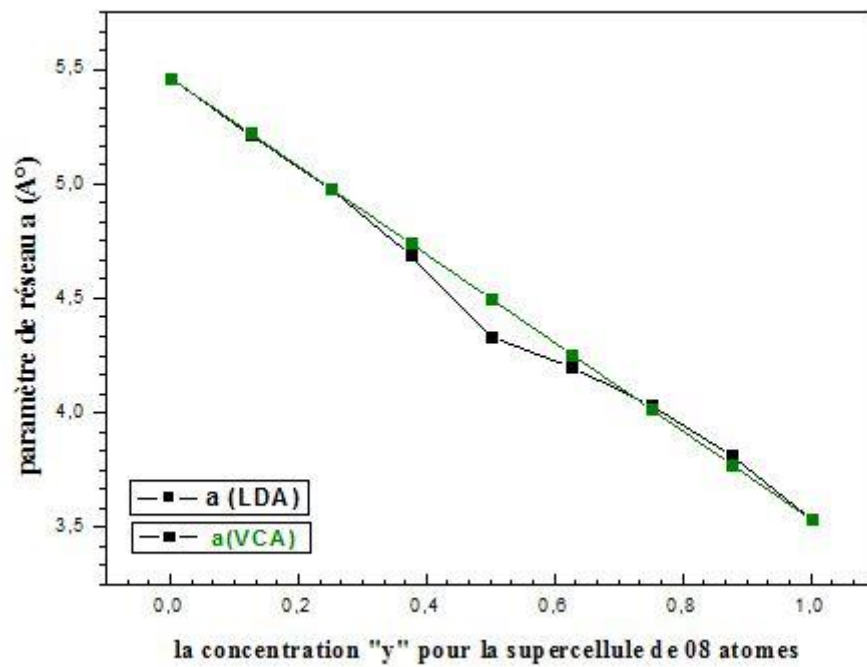


Figure IV.1: variation du paramètre du réseau « a_{eq} » et « a_{vca} » en fonction de la concentration y de l'alliage binaire $Si_{1-y}C_y$ pour une supercellule de 08 atomes

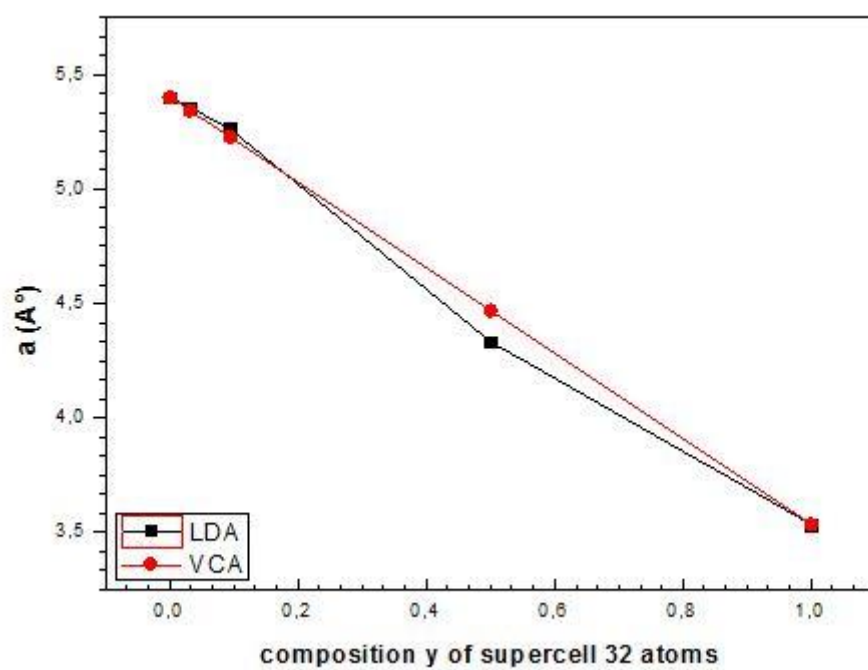


Figure IV.2: variation du paramètre du réseau « a_{eq} » et « a_{vca} » en fonction de la concentration y de l'alliage binaire $Si_{1-y}C_y$ pour une supercellule de 32 atomes

On a fait une comparaison à l'aide de la loi de Végard, cette loi est une approche qui nous donne des déviations par rapport à la linéarité de la courbe du paramètre de réseau « a » en fonction de la concentration « y ». En effet pour un alliage binaire le paramètre de réseau s'écrit selon la loi de Végard comme suit :

$$a(A_{1-y}B_y) = (1-y) a_A + y a_B \quad (\text{IV. 4})$$

a_A et a_B sont les paramètres cristallins des composés A et B respectivement ; et $a(A_{1-y}B_y)$ est le paramètre de réseau de leur composé binaire $A_{1-y}B_y$. Nous constatons une faible déviation entre le paramètre de réseau d'équilibre par la LDA et par rapport à la loi de Végard, avec un écart entre -0.002 et 0.04 dans le calcul de la supercellule de 08 atomes et entre -0.07 et 0.16 dans le calcul de la seperculture de 16 atomes. Avec ces valeurs nous pouvons dire que l'alliage binaire $Si_{1-y}C_y$ est obéissant à la loi de Végard. Pour le module de rigidité ainsi que ses dérivés, il est proportionnel à la concentration « y » du Carbone dans l'alliage binaire $Si_{1-y}C_y$. On remarque que sa valeur est importante, donnant une rigidité et une stabilité à ce composé binaire (Tableau IV. 1, 2,3)

IV.3. Propriétés électroniques

IV.3.1. Densité de charge électronique :

Les densités de charge de valence de Si et C ainsi que les concentrations choisies du binaire $Si_{1-y}C_y$ sont représentées dans les figures IV. 2, 3,4,5,6 et 7. En comparant la densité de charge de valence du Si (figure IV.2) avec celle du C (figure IV.3), le diamant a une caractéristique de double bosse remarquable le long de la liaison. La contribution principale à cette caractéristique provient du caractère p des bandes de valences. A cause de l'absence d'états p dans le cœur, les électrons de valence p de l'atome du carbone pénètrent relativement tout près du noyau que ceux du Si. Ainsi la position maximale se déplace tout près du noyau.

On remarque que Si et C possèdent une liaison covalente avec une distribution symétrique des électrons de valence dans le centre de la région liante entre proche voisin comme c'est représenté dans les deux figures ; figure IV. 2 et figure IV. 3. En comparant la densité de charge de valence du Si calculée (figure IV. 2), avec la densité de valence du modèle de Deutsch[14, 15]. En observant un excellent accord entre la théorie et la fonction expérimentale, de même la comparaison de la densité de charge de valence du C calculée (figure IV. 3) avec le résultat de densité du modèle de TTKS[16] montre un excellent accord. Même remarque

avec la densité de charge réalisée par F.Varchon et Al[17] comme il est présenté dans la figure IV.8 ou il ya une ressemblance topographique.

Pour l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ la densité de charge entre l'anion et le cation et le partage des électrons induit par l'effet de la mécanique quantique entre l'atome de Si et de C est du au déplacement du maximum de la densité de charges vers le coté de l'anion cela est du à une différence du potentiel du cation et de l'anion. le transfère important de charge du cation vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation.(voir tableau ..)

Dans les figures données (figure IV. 4,5,6,7) de la densité de charges de valence de l'alliage montre que les électrons ne sont pas rigoureusement au centre de la liaison et que la charge liante est déplacée du centre entre les atomes vers l'atome du C. la liaison dans les concentrations $y = 0.125$, 0.5 , 0.0625 , 0.03125 , possède un caractère ionique important puisque le C est plus électronégatif ainsi il a tendance a attiré les électrons de Si autour de lui.

Tableau IV. 4: Paramètres atomiques caractérisant les éléments Si et C et leur électronégativité selon l'échelle de Phillips[18].

Elément	Si	C
Configuration électronique	$\text{Ne}3s^23p^2$	$\text{He}2s^22p^2$
ZV (nombre des électrons de valence)	1.41	2.50

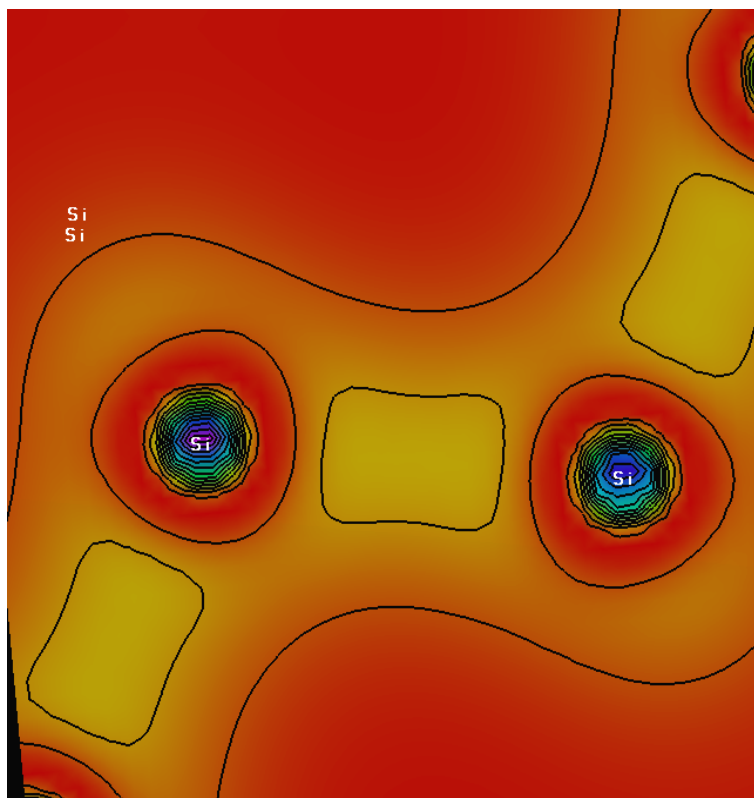


Figure IV. 3 : Profil de la densité de charge de valence du Si diamant (distance le long de la direction<111>)

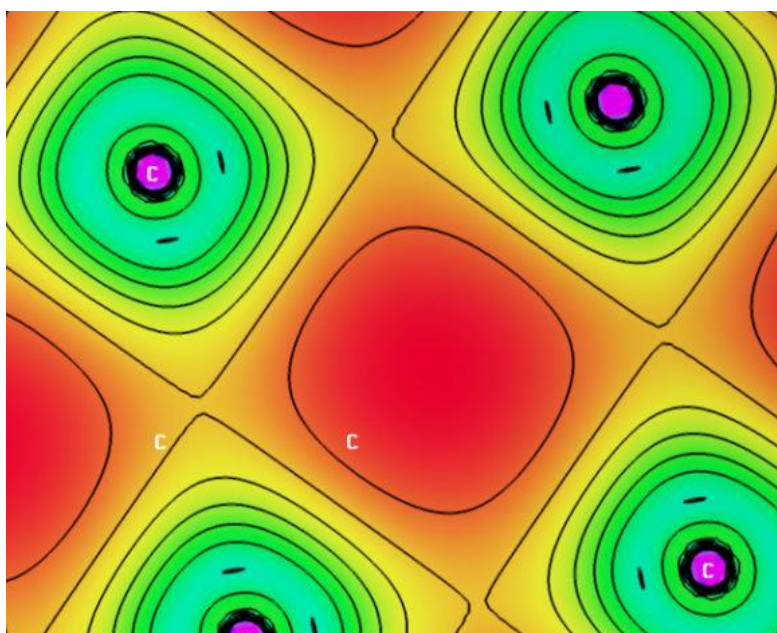


Figure IV. 4 : Profil de la densité de charge de valence du C diamant (distance le long de la direction<111>)

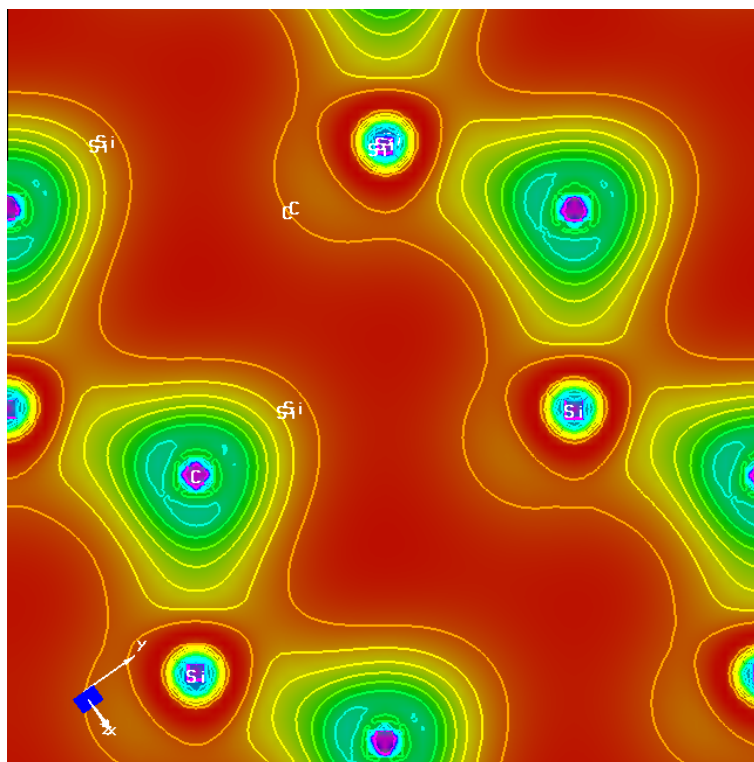


Figure IV. 5 : Profil de la densité de charge de valence du Si_4C_4 zinc-blende (distance le long de la direction $\langle 110 \rangle$)

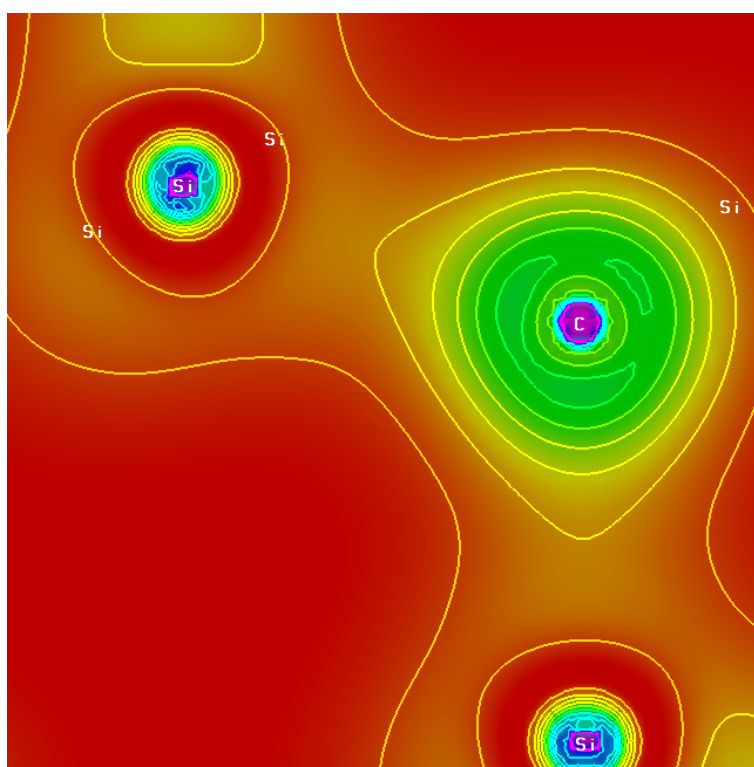


Figure IV. 6 : Profil de la densité de charge de valence du Si_7C_1 zinc-blende (distance le long de la direction $\langle 110 \rangle$)

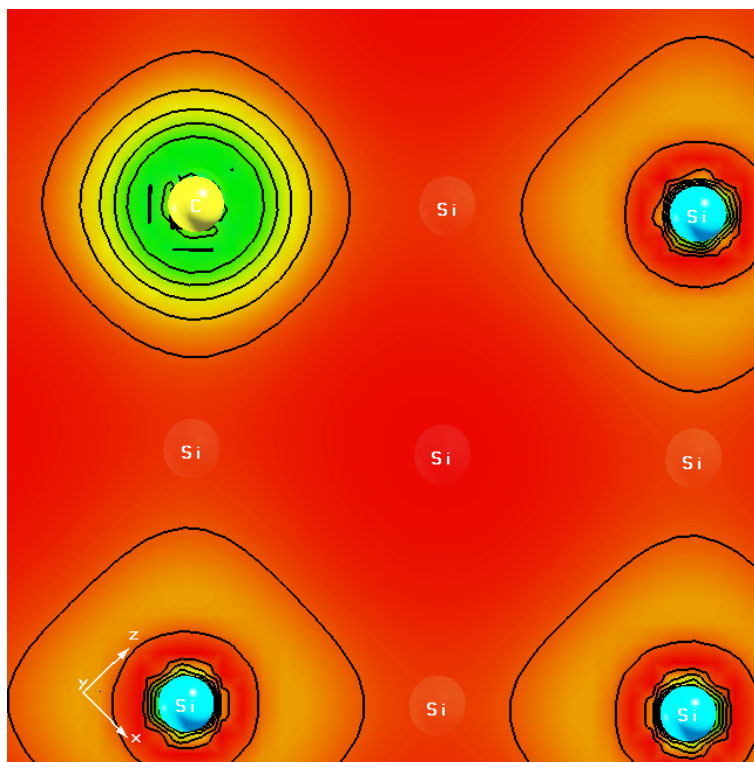


Figure IV. 7 : Profil de la densité de charge de valence du Si_{15}C_1 zinc-blende (distance le long de la direction $\langle 101 \rangle$)

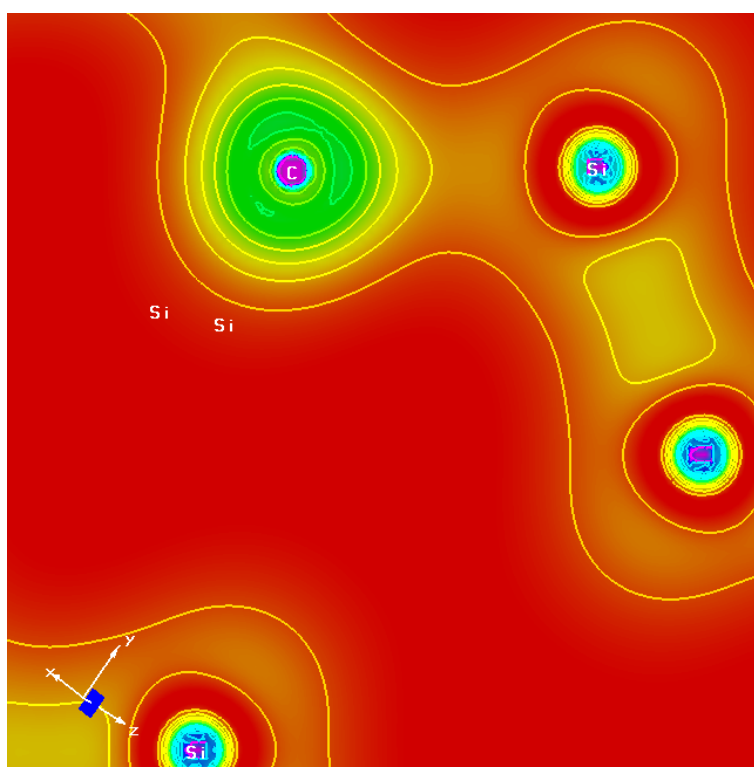


Figure IV. 8 : Profil de la densité de charge de valence du Si_{31}C_1 zinc-blende (distance le long de la direction $\langle 111 \rangle$)

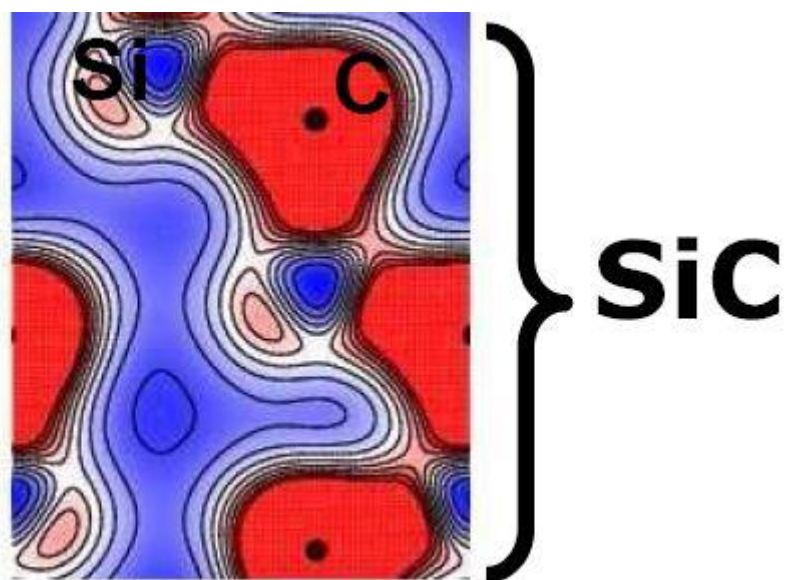


Figure IV. 9 : Profil de la densité de charge de valence du SiC réalisé par F.Varchon et al[17].

IV.3.2. Structures de bandes électroniques :

Nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques de l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ vu l'importance des gaps d'énergie afin d'optimiser et d'élargir les applications des dispositifs semi-conducteurs. Le gap d'énergie est connu pour être l'un des paramètres les plus importants parce qu'il est fortement relié à leur longueur d'onde de fonctionnement dans les applications optoélectroniques.

Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique afin d'améliorer les valeurs des gaps, et le calcul avec les paramètres de réseau optimisés et de l'approche de Végard, l'approximation de MBJ a été également utilisée, Ceci afin d'améliorer les résultats des gaps énergétiques. Le Si et le C sont des semi-conducteurs à gap indirects (Figure IV.10, IV.11) ainsi que leur composé binaire SiC. On a trouvé que l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ possède aussi un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$ (Figure IV.12)

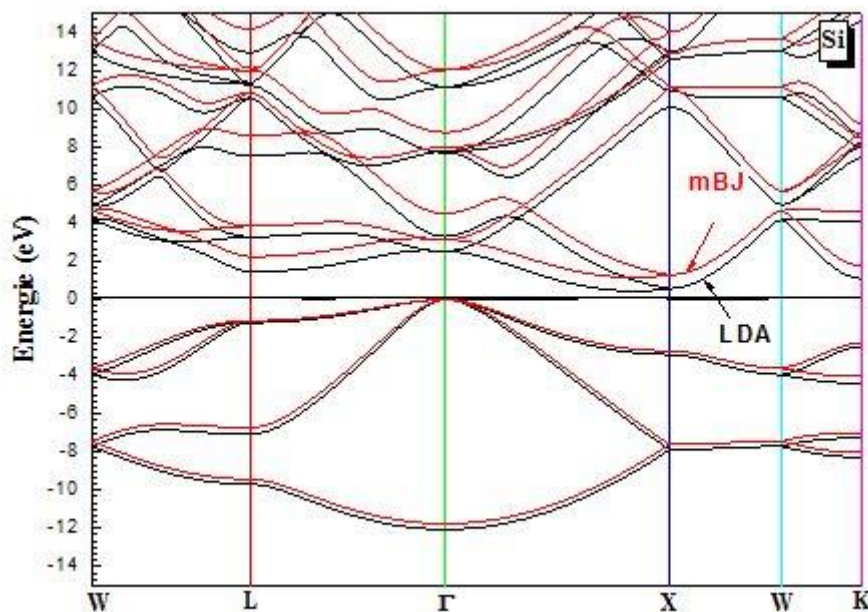


Figure IV. 10: Structure de bandes de Si diamant par l'approximation LDA et mBJ

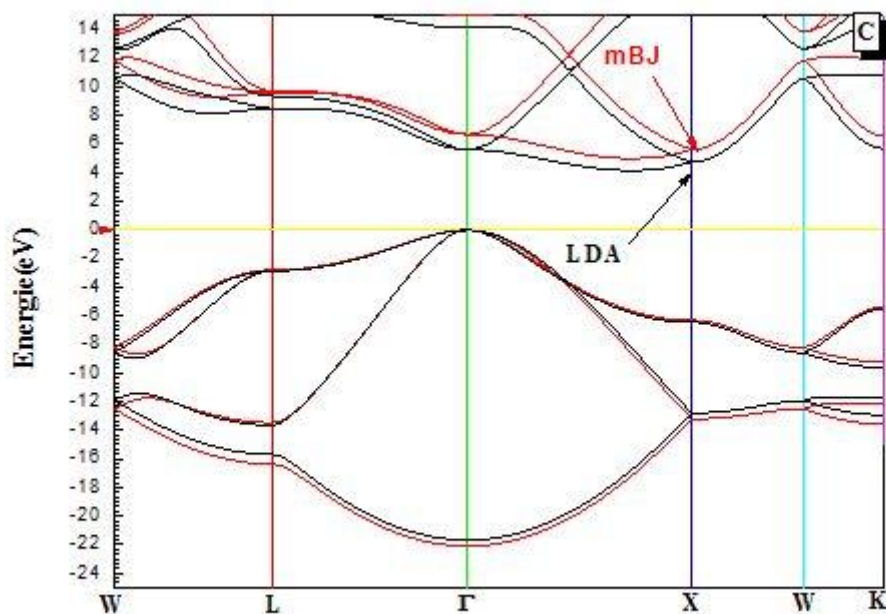


Figure IV. 11: Structure de bandes de C diamant par l'approximation LDA et mBJ

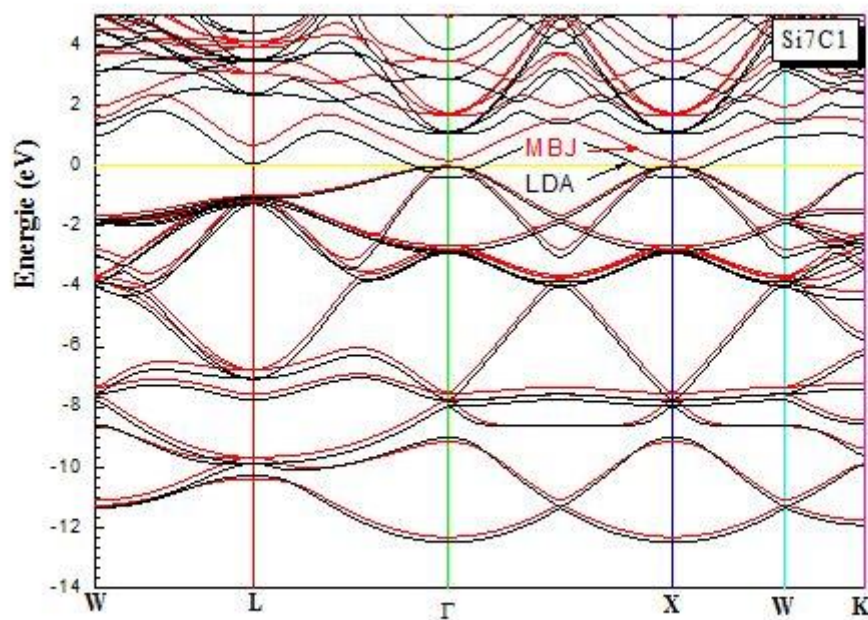


Figure IV. 12: Structure de bandes de l'alliage binaire Si7C1 (zinc-blende) par l'approximation LDA et MBJ

Les structures de bandes sont calculées à l'aide des deux approximations LDA et MBJ-LDA les résultats obtenus pour notre alliage ainsi que leur constituants Si et C sont rassemblés dans le tableau 4, les résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Tableau IV. 5: L'énergie de bande interdite directe de l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$.

Y	E_g LDA (eV) Notre cal	E_g MBJ (eV) Notre cal	E_g (eV) VCA	Autre cal ^a	Valeurs expérimentaux
Si	0.578(-50.6%)	1.295(+10.68%)	1.357	1.75 ^d -0.52 ^f	1.17 ^h
C	4.763(-13.08%)	5.638(+2.88%)	5.639	5.9 ^d -4.01 ^f	5.5 ^e -5.48 ^h
0 ^a	0.591	1.301	1.342	1.05 ^e	
0.125 ^a	-0.35	0.177	0.24		
0.25 ^a	0.012	0.307	0.309		
0.375 ^a	0.712	1.478	1.084		
0.5 ^a	1.302	2.272	2.354	4.3 ^d -1.31 ^e -2.2 ^e -2.26 ^g	2.39 ^d
0.625 ^a	1.521	2.233	2.172		
0.75 ^a	1.472	2.298	3.322		
0.875 ^a	2.963	3.822	3.854		
1 ^a	4.763	5.635	5.366	4.88 ^d	
0 ^b	0.591	1.281			
0.0625 ^b	0	0.357			
0.125 ^b	0.034	0.425			
0.1875 ^b	0.044	0.605	0.015		
0.25 ^b	0.104	0.816			
0.3125 ^b	0.186	0.933	0.229		
0 ^c	0.644	1.062	1.272		
0.03125 ^c	0.267	0.862	0.908		

a.b.c:supercellule de 8 atomes et16 atomes et 32 atoms respectivement.

d : Ref.[19]

e-h:Ref.[20]

f:Ref.[21]

g:Ref.[11]

On constate que nos résultats obtenus en utilisant la LDA sont sous-estimés par rapport à l'expérience ce qui est prévisible et attendu, étant donné que les méthodes basées sur le formalisme de la DFT adoptent ce comportement. Nos valeurs du gap calculées à l'aide de la LDA sont sous-estimées et incomparables avec celles de l'expérience. Par contre, en utilisant l'approximation MBJ, les gaps sont nettement améliorés, ils sont plus proches de ceux de l'expérience donc l'approximation MBJ nous permet de calculer les gaps énergétiques avec une précision qui résout le problème de défaillance de la DFT relatif au gap [22].

IV.3.3. la variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration :

La figure IV. 13 montre la variation des gaps énergétiques de l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ en fonction de la concentration « y »

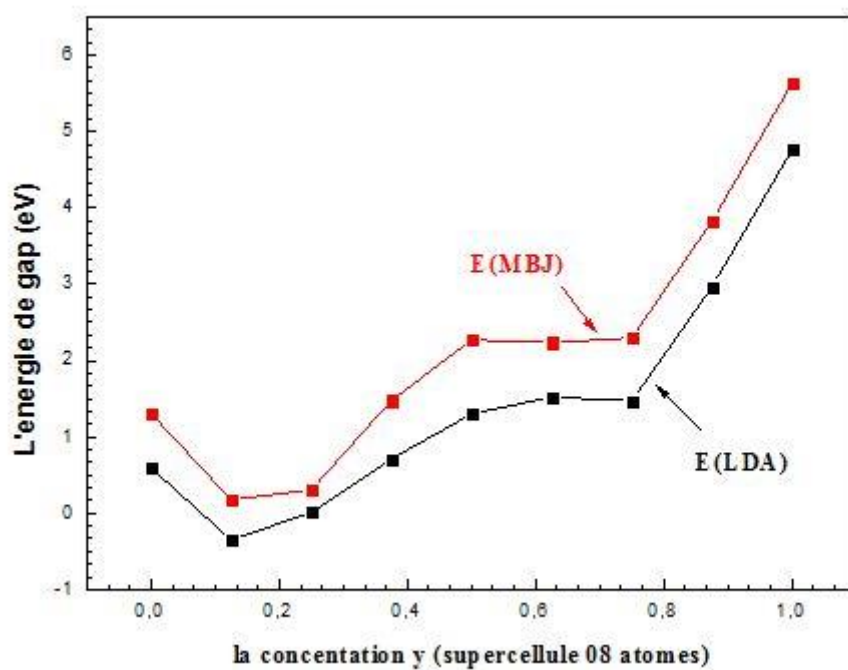


Figure IV. 13: Variation de l'énergie du gap de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ (08 atomes) en fonction de la concentration y

On remarque que le gap énergétique augmente de façon non linéaire en fonction de la concentration, les courbes correspondent à des interpolations quadratiques (fit) de la forme suivante:

$$E(y)=E_0+A y+ B y^2 \quad (\text{IV. 5})$$

Où B est le paramètre de désordre du gap énergétique, les résultats obtenus sont selon les approximations utilisées :[23]

$$\text{LDA : } E(y)=0.62 - 2.97 y+ 6.73 y^2 \quad (\text{IV. 6})$$

$$\text{MBJ : } E(y)=0.90 -2.02 A y+ 6.43 y^2 \quad (\text{IV. 7})$$

$$\text{VCA : } E(y)=0.80 - 1.34 y+ 5.88 y^2 \quad (\text{IV. 8})$$

Après la réalisation du calcul de fittage nous avons obtenus une courbe présentée dans la figure IV.13.

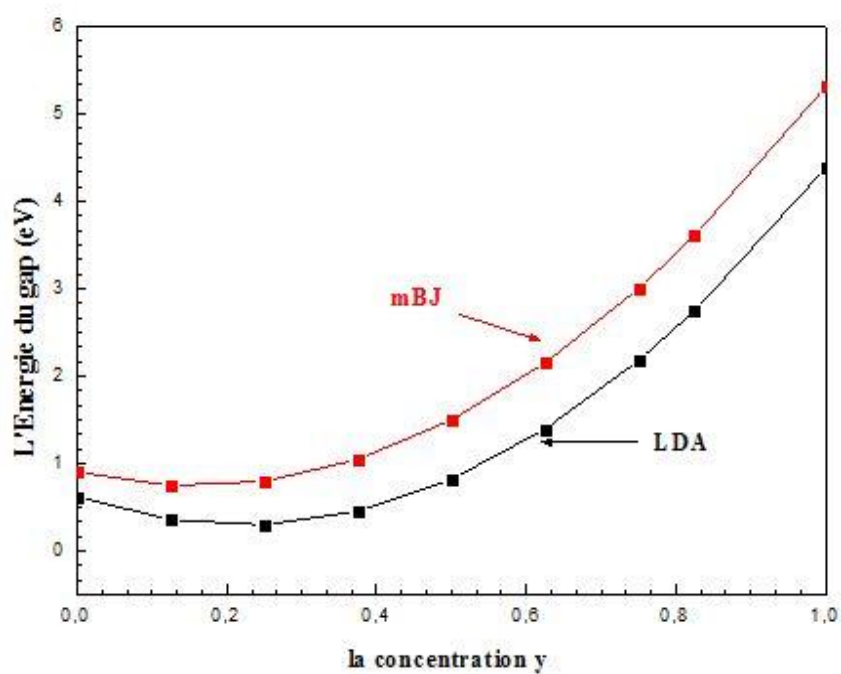


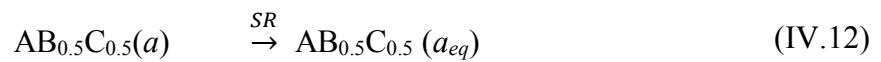
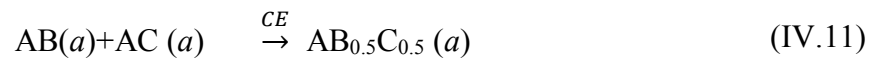
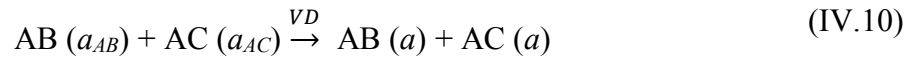
Figure IV. 14: Variation de l'énergie du gap de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ (08 atomes) en fonction de la concentration y après le fittage

IV.3.4. Calcul du paramètre de bowing de l'alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$:

Il a été éprouvé que le paramètre de bowing soit principalement dû aux différences des pas de réseau et des facteurs d'ionicté des composés parents de l'alliage. Pour comprendre et donner des explications aux origines physiques du paramètre de bowing, nous avons adopté l'approche de Zunger et al[23-25]. Dans cette approche le paramètre de désordre « b » est décomposé en trois contributions différentes. La déformation du volume « b_{VD} », le transfert de charge « b_{CE} » et la relaxation structurale « b_{SR} ». En considérant le fait que la dépendance du paramètre du désordre (le bowing) à la composition est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs à la concentration $y=0,5$. Le coefficient global du paramètre de désordre à $y = 0.5$ mesure le changement du gap selon la réaction suivante :



Où a_{AB} et a_{AC} sont les paramètres du réseau des composés parents Si et C respectivement et a_{eq} et le paramètre du réseau d'équilibre de l'alliage. La réaction IV.9 est décomposée en trois étapes suivantes :



La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le paramètre de désordre, sa contribution correspondante b_{VD} représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique, qui dans ce cas provient du changement de leurs paramètres du réseau individuel à celui de l'alliage $a = a(y)$ (loi de Vegard). La seconde contribution est celle du transfert de charge (CE). La contribution b_{CE} reflète l'effet de transfert de charge qui est dû au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau a . la dernière étape mesure le changement dû à la relaxation

structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé, à celui relaxé par b_{SR} . Par conséquent, le paramètre du désordre total b (bowing) est défini comme suit :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (\text{IV.13})$$

$$b_{VD} = 2[\epsilon_{AB}(a_{AB}) - \epsilon_{AB}(a) + \epsilon_{AC}(a_{AC}) - \epsilon_{AC}(a)] \quad (\text{IV.14})$$

$$b_{CE} = 2[\epsilon_{AB}(a) + \epsilon_{AC}(a) - 2\epsilon_{ABC}(a)] \quad (\text{IV.15})$$

$$b_{SR} = 4[\epsilon_{ABC}(a) - \epsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (\text{IV.16})$$

Où « E » est le gap énergétique calculé pour les paramètres cristallins et les structures atomiques indiqués. Tous les termes des équations (IV.14), (IV.15) et (IV.16) sont déterminés par un calcul auto-cohérent de la structure de band pour les deux approximations LDA et MBJ. Les résultats obtenus pour ces différentes contributions ainsi que les valeurs de bowing sont mentionnés dans le tableau. IV.6.

Tableau IV.6: Décomposition du bowing optique et la déformation de volume(VD), échange de charge (CE) et la relaxation structurale (SR). Les valeurs est données en eV.

y(08 atomes)	Bvd	Bce	Bsr	B
0				
0.125	2.10514286	41.1017143	-0.999	42.2078571
0.25	1.02133333	21.3993333	0.006	22.4266667
0.375	0.65173333	12.8432	-0.6566667	12.8382667
0.5	0.456	8.708	0.082	9.246
0.625	0.32106667	4.92426667	-0.0366	5.20873333
0.75	0.19466667	10.308	0.34133333	10.844
0.875	-0.0205714	-37.087429	0.00457143	-37.103429
1				

En utilisant l'approche de Zunger, nous voyons bien que le paramètre de désordre est causé principalement par la contribution du transfert de charge b_{CE} . Ceci est dû à la différence d'électronégativité des atomes Si (1.9) et C (2.55). La contribution du terme de déformation de volume b_{VD} est faible mais remarquable à cause de la différence entre les paramètres du réseau des composés parents le Si et le C ; de même nous pouvons dire que le terme b_{SR} est faible car nous avons considéré l'alliage $Si_{1-y}C_y$ ordonné. Le paramètre de désordre de l'alliage $Si_{1-y}C_y$ est plus important dans les petites concentrations et se diminue progressivement lorsque la valeur de « y » augmente.

En comparant l'écart de l'alliage $Si_{1-y}C_y$, il y a une diminution de gap énergétique de Si pur par addition de C dans les faibles concentrations ($y < 0,25$); Cette observation est prouvée par d'autres recherches [19, 26]. Mais en général ($y > 0,25$), nous constatons que l'écart du gap énergétique augmente avec le contenu C; nous interprétons l'élargissement par l'énergie introduite par le désordre de l'alliage et par les différences des potentiels ioniques entre Si et C, la distorsion locale des atomes de carbone à partir du paramètre de réseau de diamant (environ 0,14 Å), et les effets statistiques menant à un inhomogène élargissement des transitions inter bandes[27].

IV.4. Propriétés thermodynamiques :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés thermodynamiques du C, Si et leur composé binaire $Si_{1-y}C_y$. En utilisant le programme GIBBS[28] qui est basé sur le modèle quasi-harmonie de DEBYE[29] intégré dans le code de calcul WIEN2K.

La détermination des propriétés thermodynamiques est basée sur la connaissance de l'équation d'état thermique (EOS) et le potentiel chimique $G(P,T)$ par la générassane de la fonction de GIBBS non-équilibré $G^*(G;P,T)$. Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe et souffre d'une pression hydrostatique constante, l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de GIBBS hors équilibre de la phase cristalline[30].

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\Theta(V), T] \quad (IV.17)$$

$E(V)$: L'Energie total (ou l'énergie cohésive)

PV : correspond à l'état constant produit par une pression hydrostatique « P » pour un volume « V ».

T : Température

A_{vib} : L'énergie interne vibrationnelle (l'énergie de Helmholtz).

Selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon la contribution A_{vib} est écrite comme suit :

$$A_{\text{vib}}(\Theta, T) = nKT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) - D \frac{\Theta}{T} \right] \quad (\text{IV.18})$$

Θ est la température de Debye, n est la nombre d'atomes par unité de volume

$\frac{\Theta}{T}$ représente l'intégrale de Debye pour le solide isotope

$$\Theta_D = \frac{h}{K} \left(6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} r \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{B_S}{M}} f(\sigma) \quad (\text{IV.19})$$

Où M est la masse moléculaire par unité de volume, B_S est le module de compressibilité adiabatique [31] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV.20})$$

$f(\sigma)$ est donnée comme suit [32, 33]:

$$f(\sigma) = \{3[2(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma^{\frac{3}{2}}}{1-2\sigma} + (\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma})^{\frac{3}{2}}]^{-1}\} gty^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV.21})$$

On obtien les (P,T) d'équilibre par la minimisation de la fonction de GIBBS

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV.22})$$

Par la résolution de l'équation (IV.16) nous pouvons obtenir la capacité thermique C_V [34] :

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3 \frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right] \quad (\text{IV.23})$$

Les propriétés thermodynamiques sont déterminées dans une gamme de différentes températures de 0 à 1600 K ainsi que l'effet de pression, les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV. 7 : Valeurs de la capacité calorifique à volume constante C_V en J/mol/K, la capacité calorifique à pression constante C_P J/mol/K et de température de Debye en K

Eléments	C_V (à temperature ambiante)	C_P (à temperature ambiante)	Θ_D (à temperature ambiante)	Θ_D (à basse temperature)	Θ_D (à high temperature)
Si	1.96	1.98	670.49 645 ^a	673.96	660.36
C	6.84	6.85 1823.49	1823.49 1860 ^a	1824.50	1762.78
Si ₇ C ₁	1.60	1.63	631.56	638.50	604.21
Si ₆ C ₂	1.54	1.57	699.85	706.61	674.17
Si ₅ C ₃	1.42	1.44	804.00	809.56	764.35
Si ₄ C ₄	1.25	1.27	964.34	969.07	913.48
Si ₃ C ₅	1.18	1.20	1039.55	1044.24	980.03
Si ₂ C ₆	1.06	1.07	1151.92	1155.97	1083.18
Si ₁ C ₇	9.22	9.29	1325.67	1329.31	1240.24

a: Ref.[35]

IV.4.1. La capacité calorifique à volume constant :

La capacité calorifique à volume constant a été révélée (Figure IV.14), à très basse température la capacité calorifique est négligeable et la courbe commence avec une pente nulle, puis augmente fortement entre 50 et 500 K pour le silicium et entre 100 et 1500 K pour le carbone, et au delà de 500 K pour le Si et 1500 K pour le carbone, la capacité calorifique arrive à un régime linéaire, alors qu'à 300 K le carbone a déjà une capacité calorifique de 15 J/mol/K, le silicium n'atteint cette valeur que vers 700 K. à haute température, lorsque la température de l'échantillon est beaucoup plus grande que la température de Debye la capacité calorifique à volume constant est égale à 3 fois la constante des gaz parfaits. C'est la loi de Dulong-Petit [29, 36, 37] (la limite de Dulong-Petit).

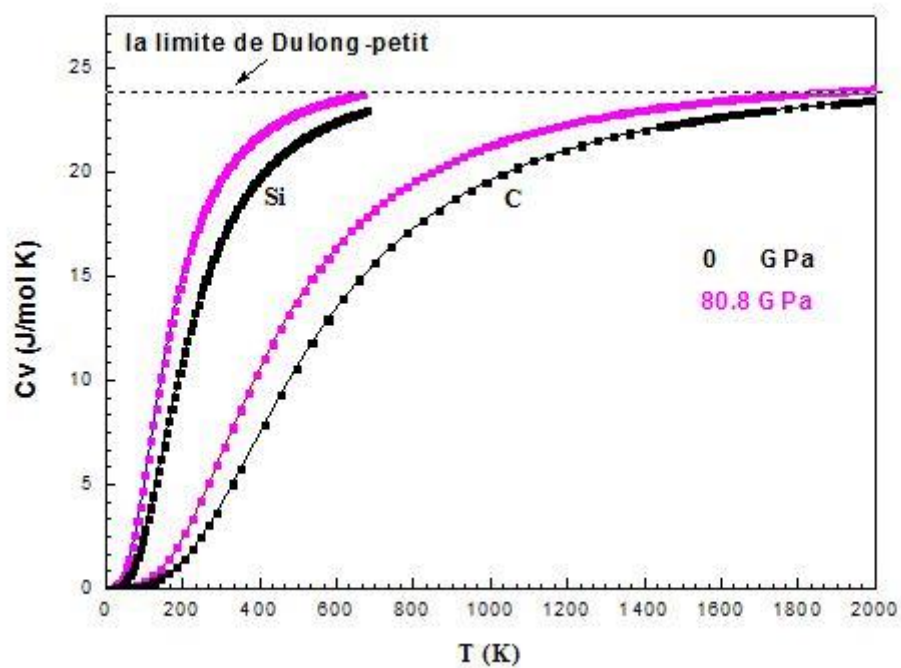


Figure IV. 15 : Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v de Si et C en fonction de la température

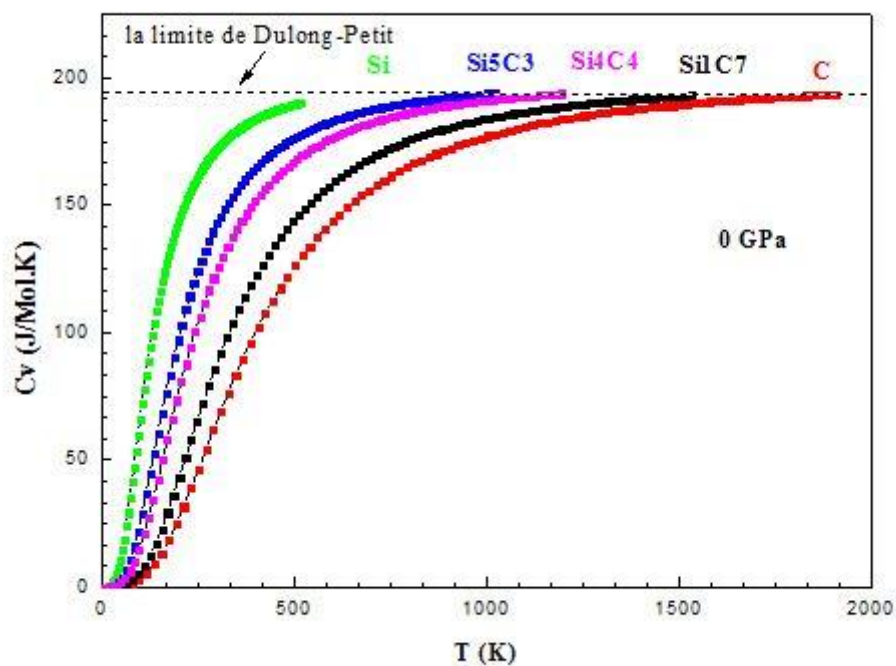


Figure IV. 16 : Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v de l'alliage binaire $Si_{1-y}C_y$ en fonction de la température

IV.4.2. Température de Debye :

IV.4.2.1. Variation de la température de Debye de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ en fonction de la Concentration « y » :

Les propriétés thermodynamiques de notre alliage binaire ont été déterminées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye dans lequel la température de Debye Θ_D (fréquence du phonon) ne dépend que du volume du cristal.

Dans la Figure IV.15 la température de Debye en fonction de la concentration y du binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ de la supercellule 8 atomes est tracer. on remarque que leur variation est linéaire et atteint leur valeur maximal pour les concentrations les plus près de y=1 avec lesquels les basses masses atomiques et la liaison atomique la plus courte [38].

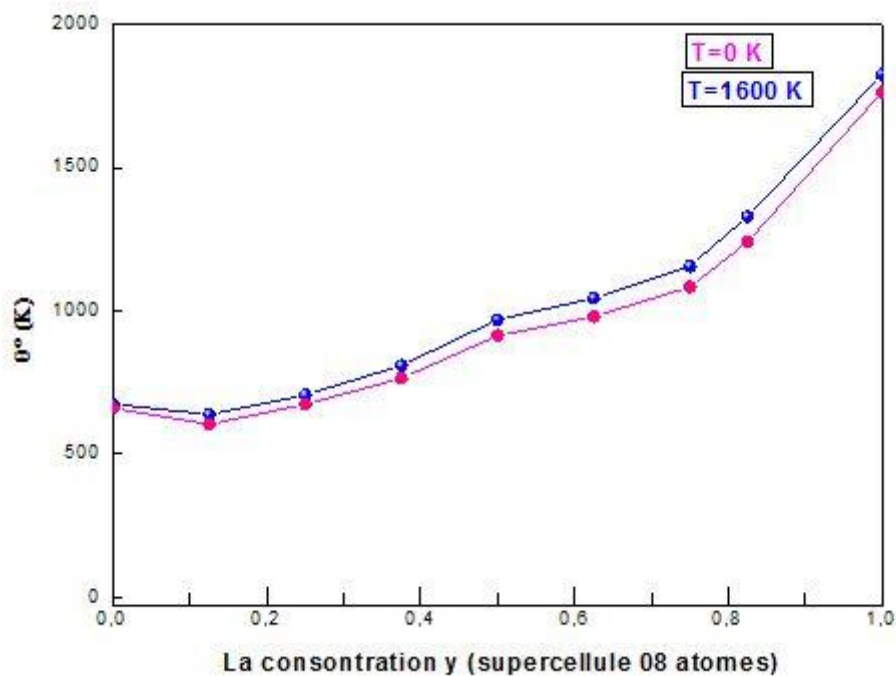
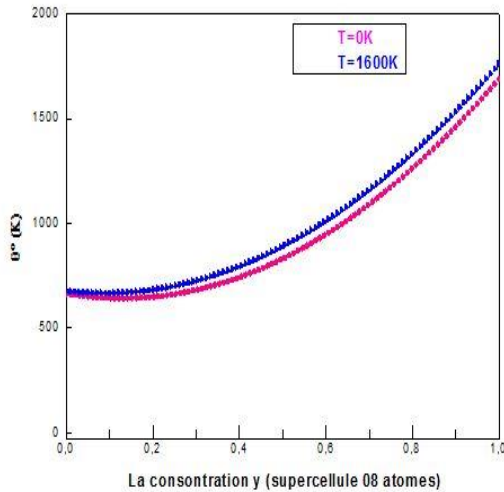
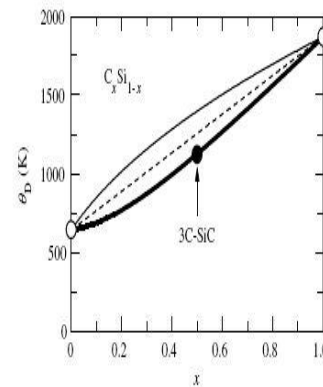


Figure IV. 17: Variation de la température de Debye de l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ (08 atomes) en fonction de la concentration y

Après la réalisation du calcul de fittage nous avons obtenus une courbe présentée dans la figure IV.16. On comparant notre travail avec la courbe réalisée par un calcul théorique présenté par S.Adachi et Al[38]. Nous observons qu'il y a un très bon accord avec notre calcul.



(a)



(b)

Figure 2.15 Debye temperature θ_D versus x for C_xSi_{1-x} at 300 K. The heavy solid, light solid and dashed lines are calculated from Equations (2.12), (2.13) and (2.14), respectively

Figure IV. 18: (a) Variation de la température de Debye de l'alliage $Si_{1-y}C_y$ en fonction de la concentration y après le fittage (b) le calcul théorique présenté par S.Adachi et AL[38]

IV.4.2.2. Variation de la température de Debye en fonction de la Pression :

Nous exposons dans les Figures IV (17),(18) ,(19) et (20) la variation de la température de Debye en fonction de la pression dans des différentes valeurs de température, il a été trouvé que la température de Debye varie linéairement en croissant.

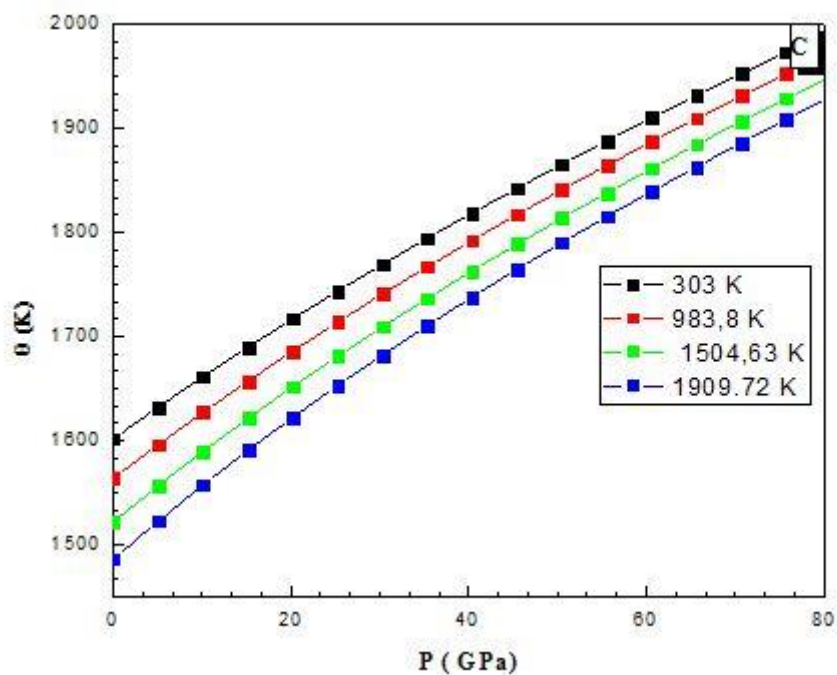


Figure IV. 19: Variation de la température de Debye en fonction de la pression du C (supercellule 08 atomes)

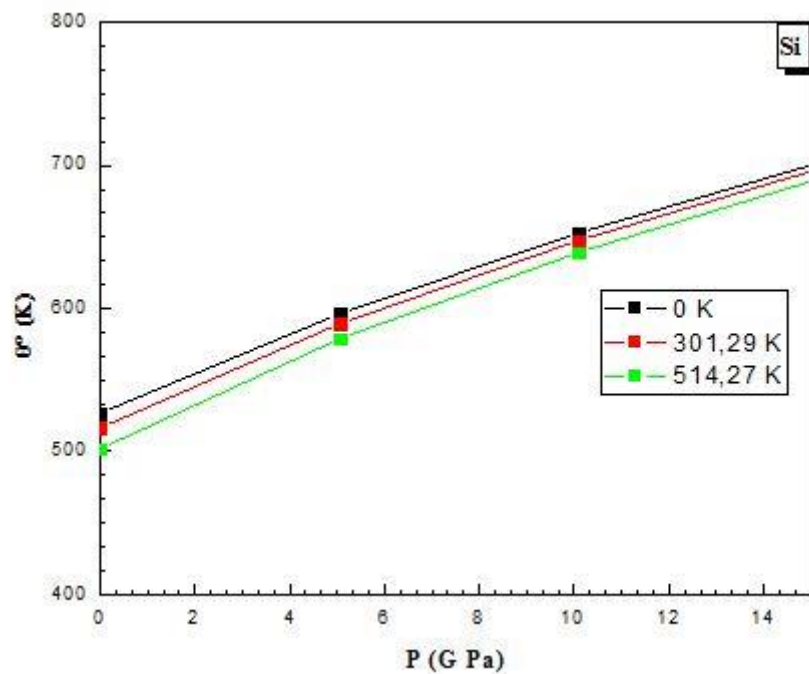


Figure IV. 20: Variation de la température de Debye en fonction de la pression du Si (supercellule 08 atomes)

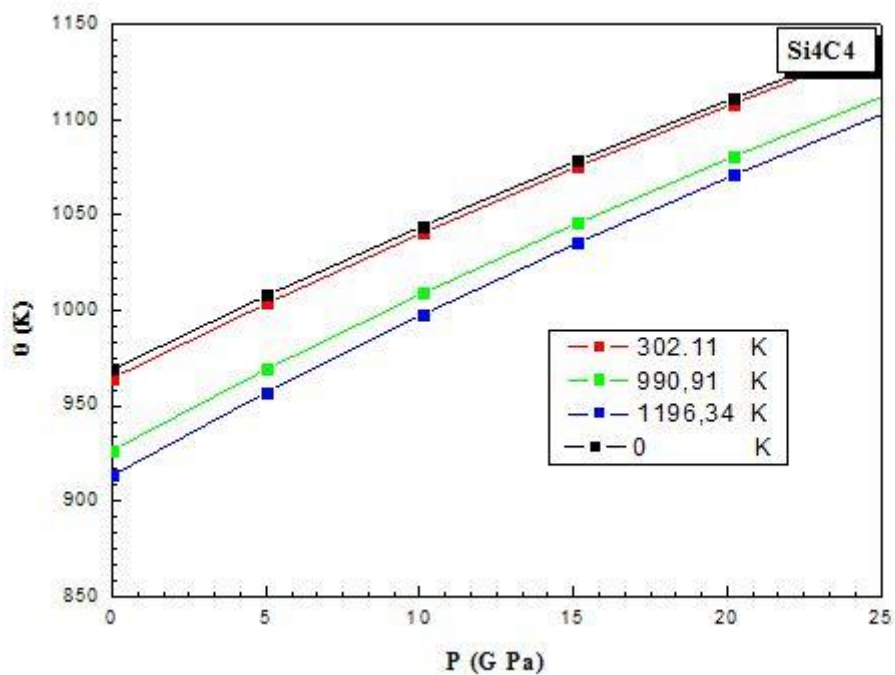


Figure IV. 21: Variation de la température de Debye en fonction de la pression du Si_4C_4

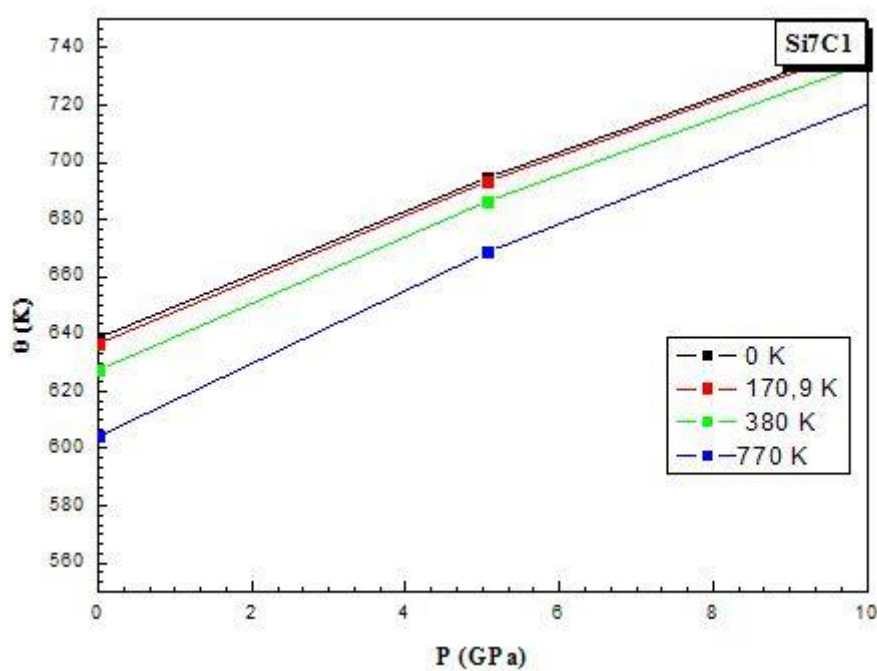


Figure IV. 22: Variation de la température de Debye en fonction de la pression du Si_7C_1

IV 4.2.3. Variation de la température de Debye en fonction de la Température :

Nous démontrons dans les Figures IV (21) ,(22),(23) et (24) la variation de la température de Debye en fonction de la température, On remarquant que pour différentes valeurs de pressions la température de Debye reste presque constante entre 0 et 150 K, et à partir de la valeur de 200 K la température de debye décroît presque linéairement

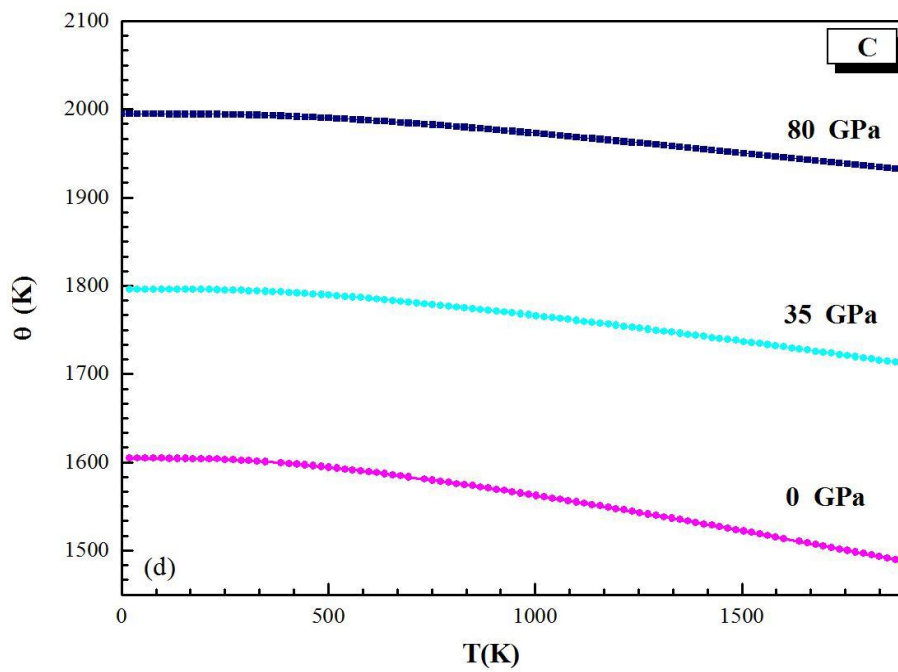


Figure IV. 23: Variation de la température de Debye en fonction de la température du C (supercellule 08 atomes)

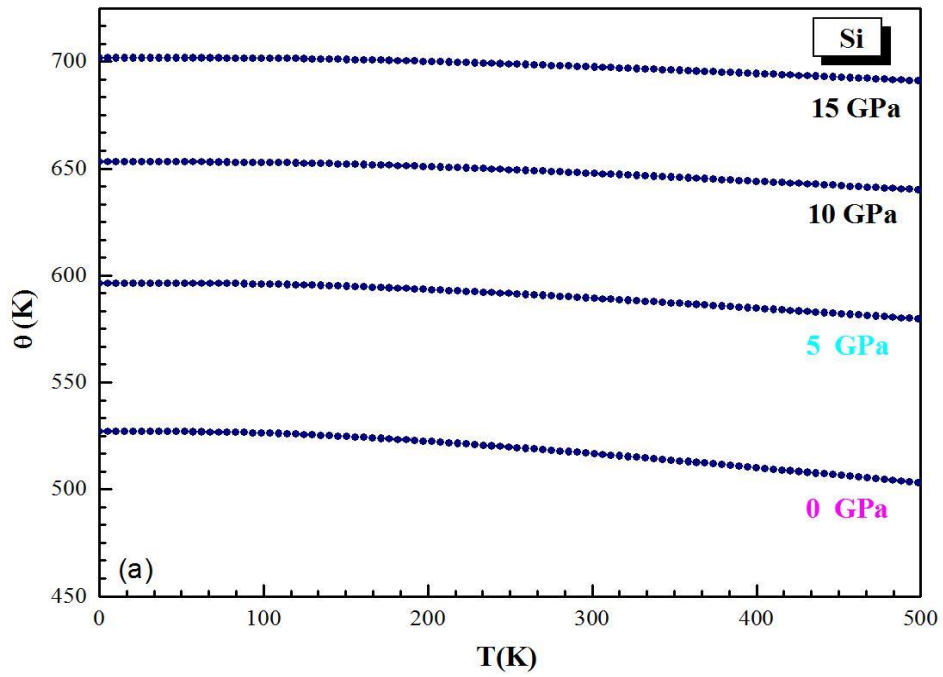


Figure IV. 24: Variation de la température de Debye en fonction de la température du Si (supercellule 08 atomes)

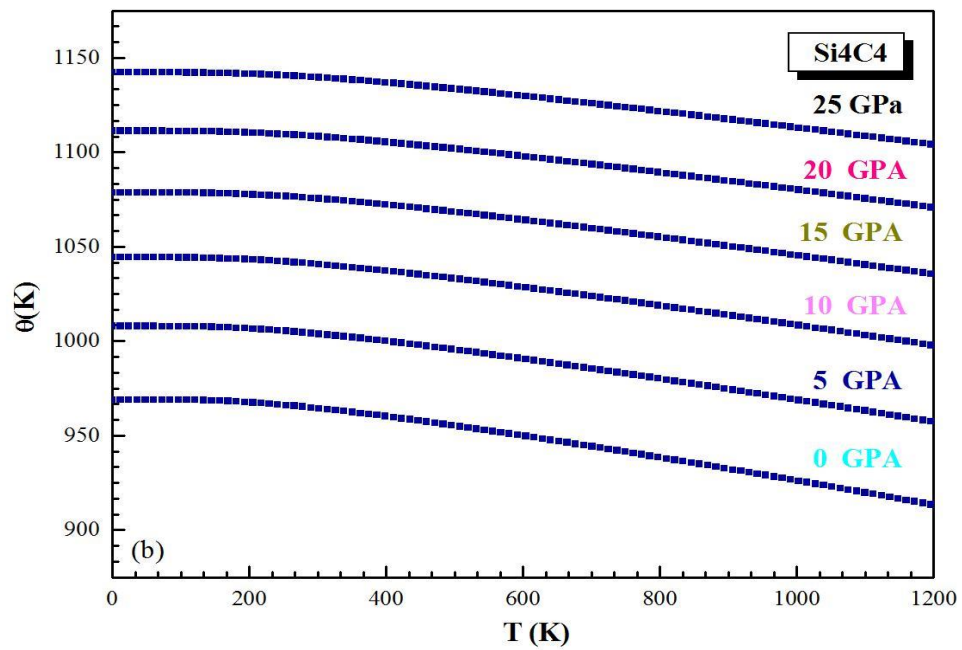


Figure IV.25: Variation de la température de Debye en fonction de la température du Si_4C_4

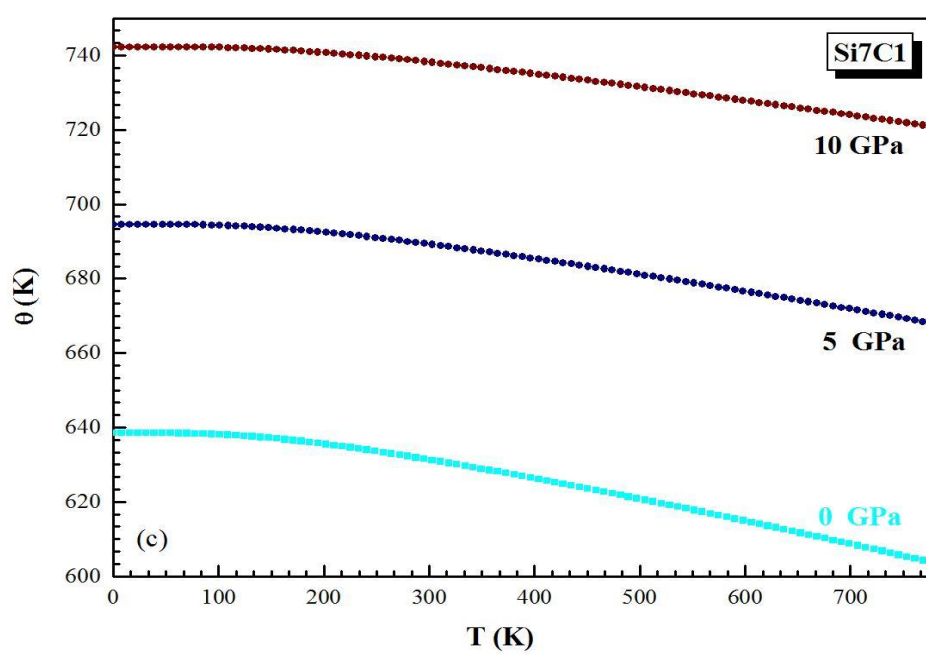


Figure IV. 26: Variation de la température de Debye en fonction de la température du Si_7C_1

IV.4.3. Variation du module de compressibilité « B »:

Les propriétés thermiques discutées sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 600-650-800-1200 K pour Si, C, Si₇C₁ et Si₄C₄, respectivement. Sur les figures IV (17), (18), (19) et (20), nous représentons la variation en fonction de la température et de la pression à 0-25 GPa sur le module de compressibilité « B » de Si, Si₄C₄, Si₇C₁ et C respectivement. La première remarque que l'on peut tirer de ces graphes est que le module de compressibilité « B » présente le même comportement sous température et pression pour les composés Si, C, Si₄C₄ et Si₇C₁. Par conséquent, il est inversement proportionnel à la température sous différentes pressions allant de 0 à 25 GPa, à basse température, la variation de la valeur de « B » est très faible, à des intervalles de température finis inférieurs à 100K, 200K, 150K et 250K pour Si, C, Si₇C₁ et Si₄C₄; respectivement. En revanche, la décroissance de la valeur de « B » devient de plus en plus importante pour $T \geq 500$ K aux températures élevées. Les résultats indiquent que les valeurs « B » diminuent avec la température à une pression donnée et augmentent avec la pression à une température donnée. Comme prévu, les alliages deviennent plus compressibles avec les températures très élevées.

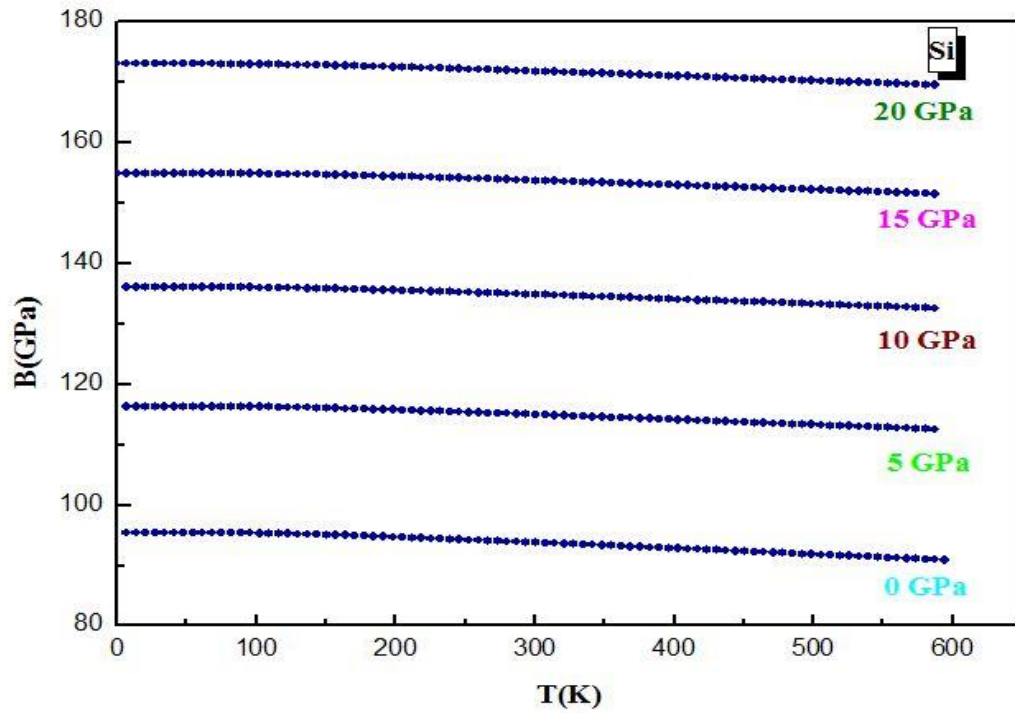


Figure IV. 27: La variation de module de compressibilité B du Si en fonction de la température pour 0-20 GPa

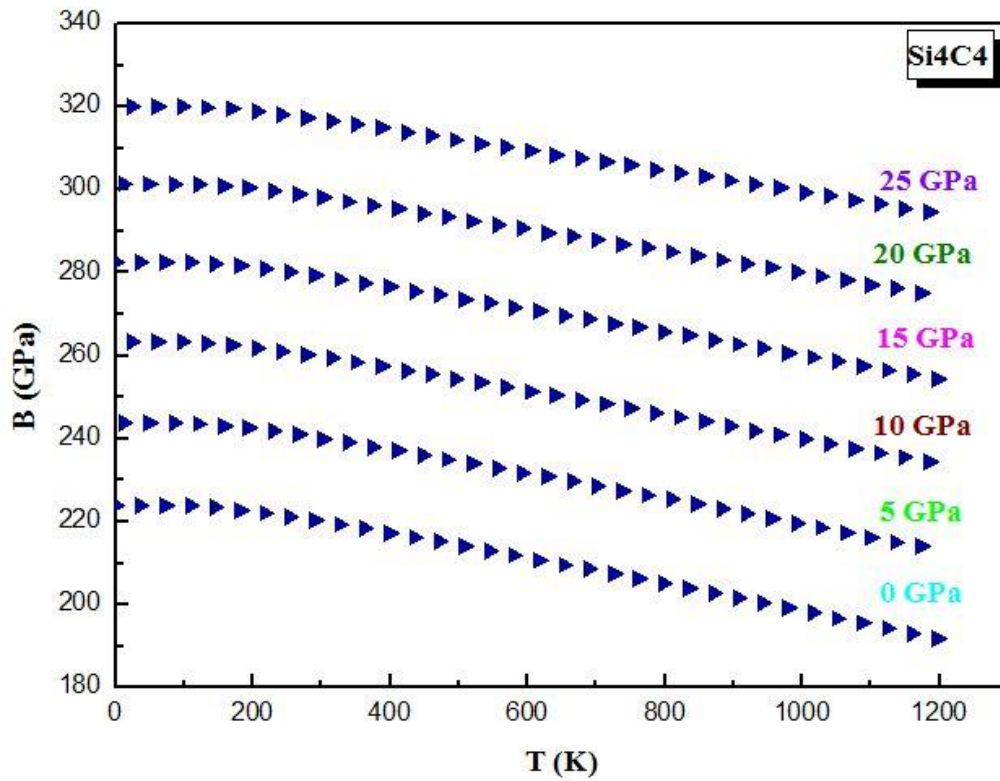


Figure IV. 28: La variation de module de compressibilité B du Si₄C₄ en fonction de la température pour 0-20 GPa

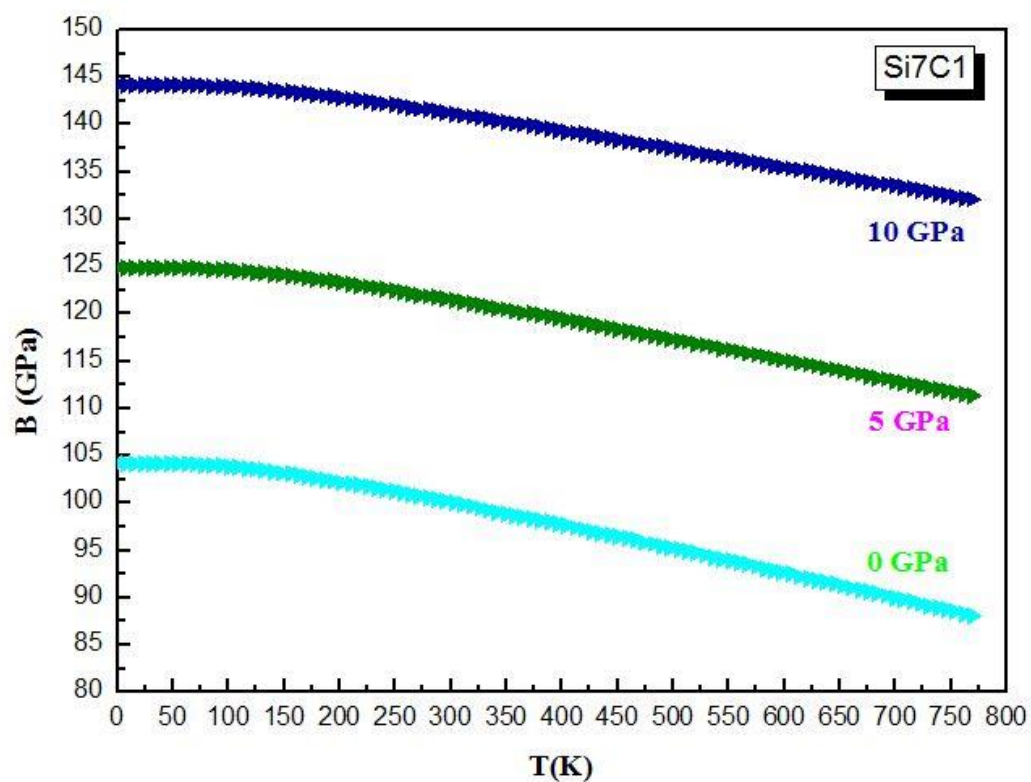


Figure IV. 29: La variation de module de compressibilité B du Si_4C_4 en fonction de la température pour 0-20 GPa

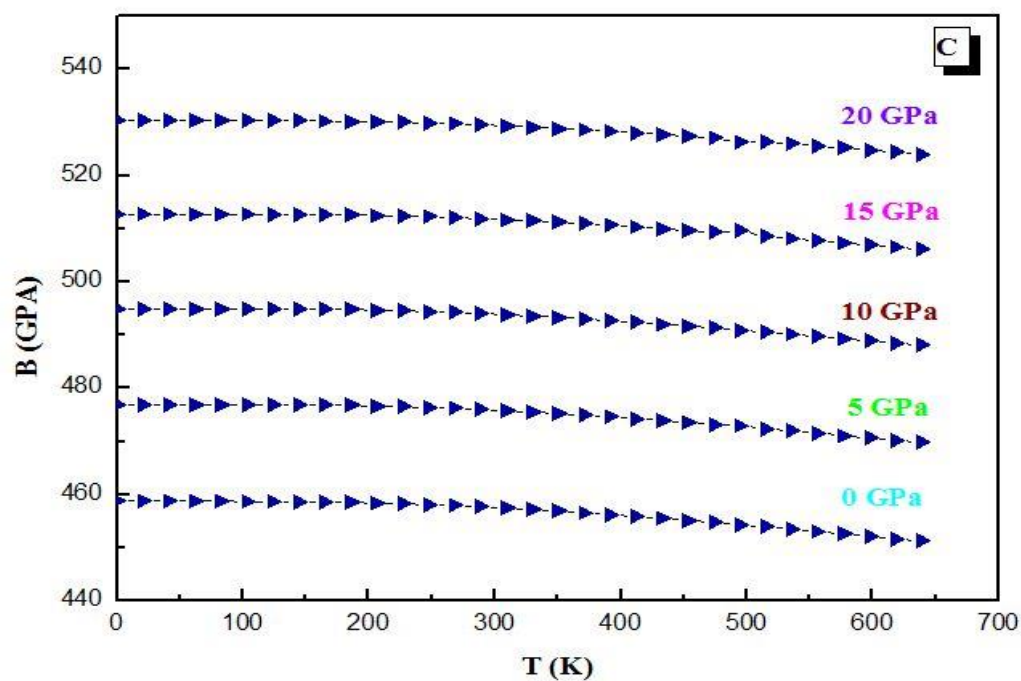


Figure IV. 30: La variation de module de compressibilité B du Si_4C_4 en fonction de la température pour 0-20 GPa

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [3] J. P. Perdew and M. Levy, "Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities," *Physical review letters*, vol. 51, p. 1884, 1983.
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Physical Review B*, vol. 24, p. 864, 1981.
- [5] R. Glowinski, *Lectures on numerical methods for non-linear variational problems*: Springer Science & Business Media, 2008.
- [6] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [7] P. Pulay, "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. Theory," *Molecular Physics*, vol. 17, pp. 197-204, 1969.
- [8] A. Yakoubi, B. Bouhafs, M. Ferhat, and P. Ruterana, "Predictive study of electronic properties of silicon-carbon alloys," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 122, pp. 145-151, 2005.
- [9] W. Hanke, T. Gölzer, and H. Mattausch, "Exchange-correlation potential for one-electron excitations in a semiconductor," *Solid state communications*, vol. 51, pp. 23-26, 1984.
- [10] M. S. Shur, *Handbook series on semiconductor parameters* vol. 1: World Scientific, 1996.
- [11] J. Camargo-Martínez and R. Baquero, "Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors," *Physical Review B*, vol. 86, p. 195106, 2012.
- [12] G. B. Adams, M. O'Keeffe, A. A. Demkov, O. F. Sankey, and Y.-M. Huang, "Wide-band-gap Si in open fourfold-coordinated clathrate structures," *Physical Review B*, vol. 49, p. 8048, 1994.
- [13] M. Yin, "Si-III (BC-8) crystal phase of Si and C: Structural properties, phase stabilities, and phase transitions," *Physical Review B*, vol. 30, p. 1773, 1984.

- [14] M. Deutsch, "The electronic structure of silicon," *Physics Letters A*, vol. 153, pp. 368-372, 1991.
- [15] B. Fisher, D. Wickerham, M. Deutsch, S. Anderson, C. Redmond, and E. Fisher, "Breast tumor recurrence following lumpectomy with and without breast irradiation: an overview of recent NSABP findings," in *Seminars in surgical oncology*, 1992, pp. 153-160.
- [16] T. Takama, K. Tsuchiya, K. Kobayashi, and S. Sato, "Measurement of the structure factors of diamond," *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 46, pp. 514-517, 1990.
- [17] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, and E. H. Conrad, "Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: effect of the substrate," *Physical review letters*, vol. 99, p. 126805, 2007.
- [18] J. Phillips, "Bonds and Bands in Semiconductors: New insight into covalent bonding in crystals has followed from studies of energy-band spectroscopy," *Science*, vol. 169, pp. 1035-1042, 1970.
- [19] A. A. Demkov and O. F. Sankey, "Theoretical investigation of random Si-C alloys," *Physical Review B*, vol. 48, p. 2207, 1993.
- [20] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, "Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets," *Physical Review B*, vol. 48, p. 17791, 1993.
- [21] S. Iyer, K. Eberl, M. Goorsky, J. Tsang, F. LeGoues, F. Cardone, and B. Ek, "Si_{1-y}C_y Alloys—Extending Si-Based Heterostructure Engineering," in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV*, ed: Springer, 1992, pp. 13-22.
- [22] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Improving the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 85, p. 155109, 2012.
- [23] G. Srivastava, J. L. Martins, and A. Zunger, "Atomic structure and ordering in semiconductor alloys," *Physical Review B*, vol. 31, p. 2561, 1985.
- [24] J. E. Bernard and A. Zunger, "Optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloys," *Physical Review B*, vol. 34, p. 5992, 1986.
- [25] J. E. Bernard and A. Zunger, "Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys," *Physical Review B*, vol. 36, p. 3199, 1987.
- [26] M. Ohfuti, Y. Sugiyama, Y. Awano, and N. Yokoyama, "Electronic structure of Si_{1-y}C_y and Si_{1-x-y}Ge_xC_y alloys with low C concentrations," *Physical Review B*, vol. 63, p. 195202, 2001.

- [27] S. Zollner, V. Vartanian, J. Liu, P. Zaumseil, H. Osten, A. Demkov, and B.-Y. Nguyen, "Optical Properties, Elasto-Optical Effects, and Critical-Point Parameters of Biaxially Stressed Si 1-y C y Alloys on Si," in *SiGe Technology and Device Meeting, 2006. ISTDM 2006. Third International*, 2006, pp. 1-2.
- [28] A. Otero-de-la-Roza and V. Lua  a, "Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data," *Computer Physics Communications*, vol. 182, pp. 1708-1720, 2011.
- [29] M. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model," *Computer Physics Communications*, vol. 158, pp. 57-72, 2004.
- [30] A. A. Maradudin, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*: Academic Pr, 1971.
- [31] M. Flórez, J. Recio, E. Francisco, M. Blanco, and A. M. Pend  s, "First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides," *Physical Review B*, vol. 66, p. 144112, 2002.
- [32] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*: Cambridge University Press, 2000.
- [33] E. Francisco, M. Blanco, and G. Sanjurjo, "Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs," *Physical Review B*, vol. 63, p. 094107, 2001.
- [34] M. Álvarez Blanco, "Métodos cu  nticos locales para la simulación de materiales i  nicos: fundamentos, algoritmos y aplicaciones," 1997.
- [35] P. Flubacher, A. Leadbetter, and J. Morrison, "The heat capacity of pure silicon and germanium and properties of their vibrational frequency spectra," *Philosophical Magazine*, vol. 4, pp. 273-294, 1959.
- [36] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [37] O. L. Anderson, "A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, pp. 909-917, 1963.
- [38] S. Adachi, *Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors* vol. 28: John Wiley & Sons, 2009.

Conclusion

Générale

Conclusion générale:

Le présent chapitre a été consacré pour analyser les résultats obtenus de nos calculs, nous avons utilisé la méthode ab-initio FP-LAPW pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermodynamique des composées Si et C ainsi que leur alliage binaire $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ on utilisant l'approximation LDA et mBJ-LDA.

- L'intérêt de notre travail a été fait sur l'étude des propriétés électroniques dans les faibles concentrations où l'alliage se comporte a un aspect prédit par des études ultérieures comme un métal.
- nous avons utilisés un potentiel (mBJ) qui nous a permis d'améliorer les résultats obtenus sur le paramètre de maille d'équilibre et sur le gap énergétique.
- Les énergies de bande interdite obtenues à partir des structures de bandes calculées concordent bien avec les données expérimentales rapportées, pour la concentration $y = 0.5$ on obtient un gap de 2.272eV, et pour la faible concentration $y = 0.125$ on a une prédiction du gap à 0.177eV.
- Nous avons également déterminé l'origine de l'écart énergétique avec l'approche de Zunger et Al; nous avons effectué la structure atomique microscopique des alliages.
- l'accord des résultats obtenus semble bon pour le paramètre d'équilibre et très satisfaisant pour l'énergie du gap.
- la température de Debye sa variation est linéaire et atteint leur valeur maximale pour les concentrations les plus près de $y=1$ avec lesquels les basses masses atomiques et la liaison atomique la plus courte
- la température de Debye à une variation identique par rapport à la variation de l'énergie du gap

En conclusion, nos résultats montrent que l'alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ a une très faible énergie et une large bande interdite. L'alliage dépend de la bande des composants Si et C. Les résultats indiquent que le $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ est très stable à haute température et peut être utilisé pour des applications dans des conditions difficiles. Les implications de ces résultats suggèrent que ce matériau devrait être étudié pour des nouvelles applications électroniques possibles, et d'ailleurs tous les autres systèmes à semi-conducteurs.

Nous espérons que ces résultats stimuleront l'intérêt expérimental pour ce matériau inexploré, mais probablement métastable.

Conclusion Générale

Nous avons présenté d'une façon simplifiée l'essentiel de la méthode ab-initio; en définissant la théorie de la fonctionnelle de densité, et les approximations la LDA et la mBJ-LDA, car c'est l'outil sur lequel se base le principe de fonctionnement du logiciel Wien2k.

ملخص:

في هذا البحث من أجل انجاز اطروحة الدكتوراه قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الهيكلية بالإضافة الى الخصائص الالكترونية و التارموديناميكية Si1-yCy للسبائك الثنائية (فحم-سليسيوم) بتركيز مختلفة و لخلية مكونة من 8 و 16 و 32 ذرة في اطار نظرية الكثافة المحلية و ذلك بالاعتماد على برنامج الحساب المطور من FP-LAPW باستعمال طريقة الامواج المستوية المتزايدة الخطية (ب بلاحة و معاونه) WIEN2K طرف فريق البحث النمساوي LDA. في عملنا قمنا بادخال التقريبات الحسابية المسمات بتقريب الكثافة المحلية mBJ-LDA و مقارنته بالتعديل المقترح على هذا التقريب المقدم من طرف (باك و جونسون) النتائج المحصل عليها اظهرت فرقا كبيرا و تحسنا معتبرا خاصة في التراكيز الصغيرة حيث نلاحظ ان المجال الالكتروني عند التركيز 0.125 كان سالب و بمقدار -0.016 eV. ففقر الى 0.177 eV بعد ادخال تعديل (باك-جونسون) على تقريب الكثافة المحلية نفس الملاحظة عند التركيز 0.5 المجال الالكتروني فقر من 1.302 eV الى 2.272 eV. و هي قيمة مقارنة للنتائج التجريبية البالغة لقيمة 2.39 eV. و من اجل دراسة الاصل الحسابية التي تعطي بالتدقيق الاصل المجهرى للتغير ZUNGER المجهرى للتحويل الالكتروني لهذه السبائك قمنا بادخال طريقة (زونقر) الالكتروني الحاصل خلال ترابط العناصر المكونة للسبائك و الخلائط المختلفة. و في الاخير قمنا بدراسة الخصائص التارموديناميكية لهذا التثنائي و تقديم التحليلات للنتائج المختلفة المحصل عليها و التي جاءت مقارنة للنتائج المحصل عليها من دراسات اخرى او للنتائج التجريبية. و هذا ما يؤهلها للاستعمال في تطبيقات عملية متعددة.

الكلمات المفتاحية:

LDA, mBJ-LDA نظرية الكثافة المحلية, سبائك الفحم-سليسيوم, الخصائص الالكترونية, الخصائص التارموديناميكية.

Abstract:

In this work, we study the structural, electronic and thermodynamic properties of the Si_{1-y}C_y binary alloy in a super cell of 08, 16 and 32 atoms using the method of full potential linearized augmented-plane-wave (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT); which is implemented directly in WIEN2K code. The exchange and correlation potential is treated with the local density approximation (LDA), the deviation of the lattice parameter depending on the concentration is analyzed by Vegard's law and the agreement of the results seems good. As well the modified exchange potential proposed by Becke-Johnson to calculate the gap has been applied. The results achieved by the local density approximation (LDA) are improved by the modified potential of mBJ-LDA. This correction can be observed especially in low concentrations y=0.125; the gap value increases from -0.016 eV to 0.177 eV and from y=0.5 the gap improved from 1.302 eV to 2.272 eV obtained by the LDA and the mBJ respectively; close to the experimental value 2.39 eV. In order to study the microscopic origin of the gap bowing, Zunger and Al's approach has been introduced. And finally, we calculated thermodynamic properties and discussed the results. The values of our results are in agreement with those of other theoretical and experimental results.

Key-words:

Density Functional Theory; Local Density Approximation; modified Becke-Johnson; Alloys; SiC; Electronic properties; Thermodynamic properties.

Résumé:

Dans ce travail de thèse nous avons étudié les propriétés structurales, électronique et thermodynamiques du binaire Si_{1-y}C_y pour une super-cellule de 08, 16 et 32 atomes par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le code de calculs WIEN2K, le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA); la linéarité du paramètre de réseau lié à la concentration est observé par la loi de Vegard. ainsi que le nouveau potentiel d'échange proposé par Becke-Johnson est utilisé pour vérifier le gap énergétique de la LDA dans les faibles concentrations, et corrigé les résultats limités. Nous avons obtenue par l'approximation LDA et mBJ-LDA respectivement pour y=0.125 la valeur du gap est varié de -0.016 eV vers 0.177 eV et pour y=0.5 le gap augmenté de 1.302 eV à 2.272 eV valeur proche de l'expérimental. afin de comprendre l'origine microscopique du gap nous avons utilisé l'approche du Zunger et Al. Finalisent notre travail par une étude des propriétés thermodynamiques et discuté à la fin nos résultats qui sont en bon argument avec d'autres résultats théoriques et proches de l'expérimentale.

Mots-clés:

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité; L'Approximation de la Densité Locale; potentiel modifié de Beck-Johnson; alliage; SiC; propriétés électroniques; propriétés thermodynamiques.

*Precise Description of the Variances of
Electronic Bands in the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ Alloys
Calculated with a Modified Becke-Johnson
Exchange Potential*

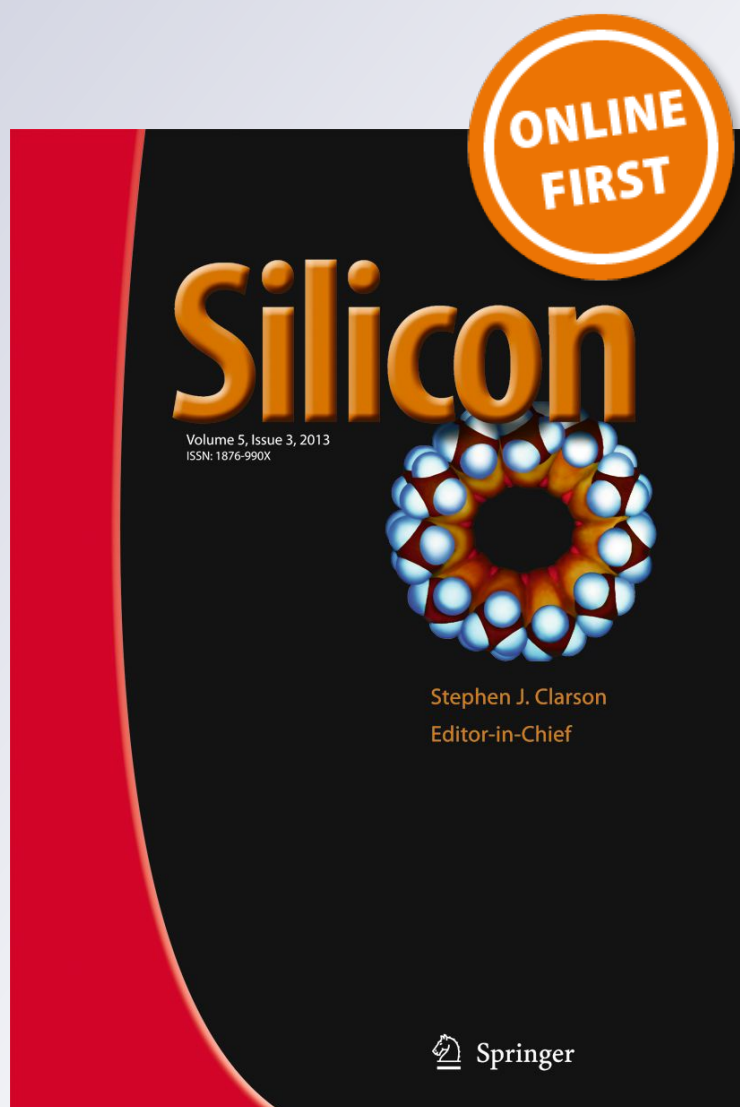
**Mohamed Rahmani & Abdelkader
Yakoubi**

Silicon

ISSN 1876-990X

Silicon

DOI 10.1007/s12633-019-00151-3



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



Precise Description of the Variances of Electronic Bands in the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ Alloys Calculated with a Modified Becke-Johnson Exchange Potential

Mohamed Rahmani¹ · Abdelkader Yakoubi¹

Received: 22 November 2018 / Accepted: 27 March 2019

© Springer Nature B.V. 2019

Abstract

In the present research paper, the structural, electronic and thermodynamic properties of the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary in a super cell consists of 08, 16 and 32 atoms were studied. The Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method was used within the Density Functional Theory (DFT); which was performed directly in WIEN2K code.. The exchange and correlation potential is treated with the local density approximation (LDA). The deviation of lattice parameter was analyzed by the use of Vegard's Law depending on the concentration and, therefore, the results seem to obey the Vegard's law. Moreover, the modified exchange potential proposed by Becke -Johnson to calculate the gap were applied. The results achieved by the local density approximation (LDA) and potential of modified Becke -Johnson (MBJ-LDA) was discussed. Difference in the gap was observed especially in low concentrations $y = 0.125$; the gap value increases from -0.016 eV to 0.177 eV and when $y = 0.5$ the gap improved from 1.302 eV to 2.272 eV obtained by the LDA and the MBJ respectively; close to the experimental value 2.39 eV. Next, in order to study the microscopic origin of the bowing gap, Zunger's approach was introduced. Finally, thermodynamic properties were calculated as well as the results were discussed. Based on the results, it can be concluded that the values obtained are in a better agreement with those of other theoretical and experimental data.

Keywords Silicon carbide · Density functional theory · Local density approximation · Modified Becke-Johnson · Alloys · Electronic properties · Thermodynamic properties

1 Introduction

Silicon carbide (SiC) is one of the promising semiconductors regarding to its utility in technology and industrial applications of great frequency and high temperature [1–3]. Quite recently, considerable attention has been paid to Silicon carbide (SiC) because of its potential applications in nano-electronic devices [4–19], Solar cells [20], Visible-light [21], photocatalytic activity [21] and Ceramic foam materials [22].

For several years, great effort has been devoted to the study of binary alloy $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$, in order to correctly determine and understand its behavior, with several concentrations especially in the low concentration of C in the binary $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ [23, 24]

although, the results are neither satisfactory, nor that substantially close to the experimental outcomes.

Based on the findings in literature presented herein, the purpose of this paper is to look for responses that are consistent with the hypothesis that binary $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ is metal in low concentration [25]. Work is carried out to study its electronic properties by calculating the energy gap; the remarkable properties of the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloys which were ensured by employing the modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential [26–29].

In this paper, we reported the calculations of the structural and electronic properties of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy with the use of supercells consists of 08, 16 and 32 atoms to understand thoroughly the effect of the cell sizes as well as the concentration of C in Si.

Further, we applied the full potential linearized augmented-plane-wave (FP-LAPW) method as the basis of density functional theory (DFT). In this approach, the local density approximation (LDA) and the composition dependence of the structural and electronic properties were used to identify parameter mesh and energy gap. In addition to this, we employed the modified Becke -Johnson method (mBJ) to analyze and compare the energy gaps.

✉ Mohamed Rahmani
rahmani_m77@yahoo.fr

¹ Laboratoire d'Étude des Matériaux & Instrumentations Optiques, Physics Department, University Djillali Liabes of Sidi Bel Abbes, Sidi Bel Abbes, Algeria

Table 1 Lattice parameter values, bulk modulus and its first pressure derivative obtained at equilibrium volume of C-Si and Si_{1-y}C_y with 08 atoms super cell using both LDA and VCA compared to experimental and other theoretical works

Y	a(Angstrom) with LDA	a(Angstrom) with (VCA)	Other calculated in (Angstrom)	Exp. in (Angstrom)	B (Gpa)	B'
0	5.463	5.463	5.314 ^a 5.4317 ^d 5.49 ^c	5.429 ^b 5.431 ^c	74.6654 99 ^b	4.5669 4.2 ^b
0.125	5.213	5.222	5.218 ^a		106.8791	4.2288
0.25	4.979	4.981	4.979 ^a		125.9035	4.2262
0.375	4.69	4.74	4.694 ^a		162.2396	4.03
0.5	4.332	4.499	4.329 ^a		229.0889	3.9694
0.625	4.201	4.258	4.202 ^a		247.0565	3.9148
0.75	4.033	4.017	4.038 ^a		280.897	3.862
0.875	3.816	3.776	3.821 ^a		344.5318	3.8552
1	3.535	3.535	3.540 ^a 3.533 ^d 3.51 ^c	3.567 ^b	465.1424 443 ^b	3.6645 4.00 ^b

^a Réf. [10]

^b Réf. [39]

^c Réf. [40]

^d Réf. [41]

^e Réf. [42]

Table 2 Lattice parameter values, bulk modulus and its first pressure derivative obtained at equilibrium volume of C-Si and Si_{1-y}C_y with 16 atoms super cell using both LDA and VCA compared to experimental and other theoretical works

Y	a(Angstrom) withLDA	a(Angstrom) with(VCA)	Other calculated in (Angstrom)	Exp. in (Angstrom)	B (Gpa)	B'
0	5.463	5.463		5.431 ^c	74.5105 99 ^b	4.583 4.2 ^b
0.0625	5.375	5.3425			76.7292	4.4142
0.125	5.238	5.222	5.238 ^a		103.503	4.2052
0.1875	5.154	5.1015			107.6236	4.1926
0.25	5.062	4.981	5.062 ^a		113.3498	4.1039
0.3125	4.954	4.8605			121.3791	4.2505
0.375	4.663	4.74	4.663 ^a		146.3698	3.9934
0.4375	4.775	4.6195			133.3805	4.1029
0.5	4.668	4.499	4.668 ^a		148.5156	3.5729
0.5625	4.544	4.3785			161.3879	4.2828
0.625	4.41	4.258	4.410 ^a		184.8151	3.696
0.6875	4.257	4.1375			211.8672	4.0611
0.75	4.138	4.017	4.138 ^a		237.8094	4.9403
0.8125	4.005	3.8965			283.3831	4.5951
0.875	3.853	3.776	3.853 ^a		335.609	4.4863
0.9375	3.681	3.6555			393.0672	3.9728
1	3.535	3.535		3.567 ^b	350.5429 443 ^b	4.3776 4.00 ^b

^a Réf. [10]

^b Réf. [39]

^c Réf. [40]

Table 3 Lattice parameter values, bulk modulus and its first pressure derivative obtained at equilibrium volume of C-Si and Si_{1-y}C_y with 32 atoms super cell using both LDA and VCA compared to experimental and other theoretical works

Y	a(Angstrom) with LDA	a(Angstrom) with (VCA)	Other calculated in (Angstrom)	Exp. in (Angstrom)	B (Gpa)	B'
0	5.402	5.402	—	5.429 ^a -5.431 ^b	95.9726 99 ^b	4.1615 4.2 ^b
0.03125	5.357	5.34365625	—		97.614	4.2018
0.09375	5.263	5.22696875	—		103.2196	4.1835
0.5	4.333	4.4685	—		234.3279	4.4948
1	3.535	3.535	—	3.567 ^a	307.9082 443 ^b	4.3257 4.00 ^b

^a Réf. [39]

^b Réf. [40]

As a result of investigations, this paper aims to describe correctly the electronic properties such as band gap in accordance with the current calculations that we set forth to be used to model the electronic properties of semiconductors.

The main objective was, thus, to present a full potential linear augmented plane wave method within DFT to calculate structural properties and electronic band structure of the deviation of the lattice parameters, and to give some observations as regards the utilization of the gap relative to Vegard's law [30–33].

In this paper, we have compared the obtained results with the experimental and theoretical investigations. The remainder of the paper is organized as follows: Section II outlines the computational details, Section III discusses the structural,

electronic and thermodynamic properties, Results are presented in Section IV, and finally, Section V concludes the paper.

2 Computational Details

To explore the structural, electronic and thermodynamic properties of Si_{1-y}C_y binary alloy. We presented an application of the method of Full Potential Linearized Augmented-Plane-Wave (FP-LAPW) [34] that is implemented in WIEN2K code [35]. Next, we used two approximations to the potential exchange and correlation. The first; is the local density approximation (LDA) parameterized by Perdew and Wang in [36–38] and the second is the approximation of the modified potential exchange proposed by Becke-Johnson (mBJ) in [26–29].

Fig. 1 Composition dependence of the calculated lattice constants of Si_{1-y}C_y binary alloy compared with Vegard's Law

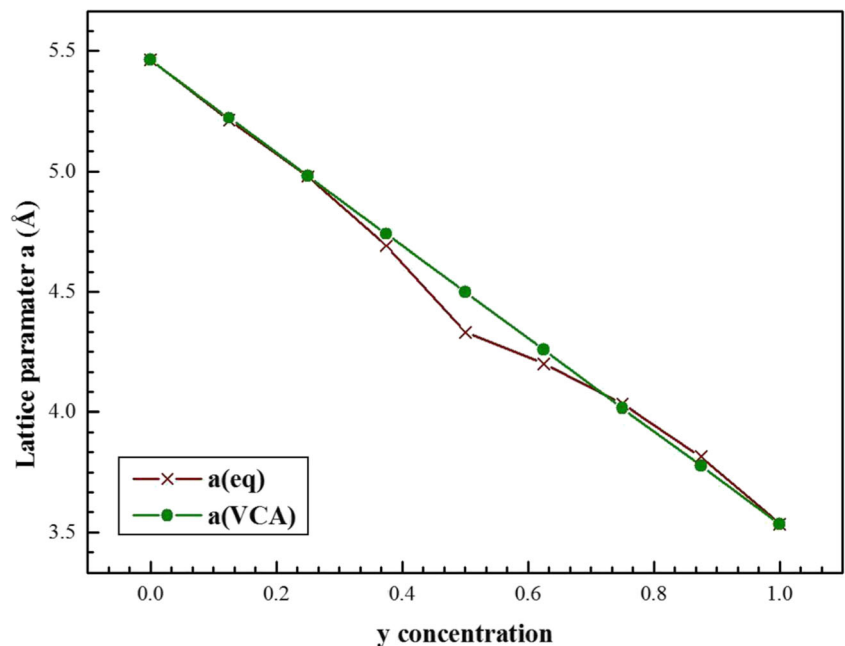


Table 4 The energy band gap of the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy compared to experimental and other theoretical works

Atom(s)	E_g (eV) LDA Our work	E_g (eV)MBJ Our work	E_g (eV) VCA	Other calculated	Experimental data
Si	0.578 (−50.6%)	1.295 (+10.68%)	1.357	0.52 ^f –1.75 ^d	1.17 ^h
C	4.763(−13.08%)	5.638 (+2.88%)	5.639	4.01 ^f –5.9 ^d	5.48 ^h –5.5 ^e
0 ^a	0.591	1.301	1.342	1.05 ^e	
0.125 ^a	−0.35	0.177	0.24		
0.25 ^a	0.012	0.307	0.309		
0.375 ^a	0.712	1.478	1.084		
0.5 ^a	1.302	2.272	2.354	1.31 ^e –2.2 ^f –4.3 ^d 2.26 ^g	2.39 ^d
0.625 ^a	1.521	2.233	2.172		
0.75 ^a	1.472	2.298	3.322		
0.875 ^a	2.963	3.822	3.854		
1 ^a	4.763	5.635	5.366	4.88 ^d	
0 ^b	0.591	1.281			
0.0625 ^b	0	0.357			
0.125 ^b	0.034	0.425			
0.1875 ^b	0.044	0.605	0.015		
0.25 ^b	0.104	0.816			
0.3125 ^b	0.186	0.933	0.229		
0 ^c	0.644	1.062	1.272		
0.03125 ^c	0.267	0.862	0.908		

^a, ^b, ^c 8atoms, 16atoms supercell and 32 atoms respectively

^d Ref. [25]

^{e–h} Ref. [5]

^f Ref. [44]

^g Ref. [41]

In order to verify the validity of the proposed method, we carried out several experiments to find out two essential parameters, which are perfectly described the studied systems. The first parameter is the product of the muffin-tin medium R_{MT} ray and K_{MAX} vector ($R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$, noted RK_{MAX}). The particular choice of muffin tin R_{MT} rays is performed so that the interstitial region between the different spheres is rendered as small as possible in order to ensure a rapid convergence. Indeed, small values of these rays involved a larger pore region. However, the latter is processed by planar waves, so that calculations time will be more important.

The second parameter is the number of special k-points that is used for integration in the Brillouin zone. In particular, we used the product $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}} = 7$ and the $R_{\text{MT}} = 1.9$ (a.u) and 1.8 (a.u) for the Si and C, respectively. Furthermore, the number of special k-points in the whole Brillouin zone (BZ) was selected as 200.

The optimization is based on the convergence of values related to the calculation's properties, The energy convergence that was chosen as 1mRy through eight iterations is necessary

to achieve the convergence. The G_{MAX} setting = 12 (a.u)^{−1} Basic functions (electronic densities, potential...) are extended in combinations of spherical harmonics around atomic sites with a cutoff $L_{\text{MAX}} = 10$ and in a series of Fourier in the pore region, The separation energy of valence and core states (cut-off energy) was chosen as −6 Ry. The electronic configuration of Si and C is as follows:

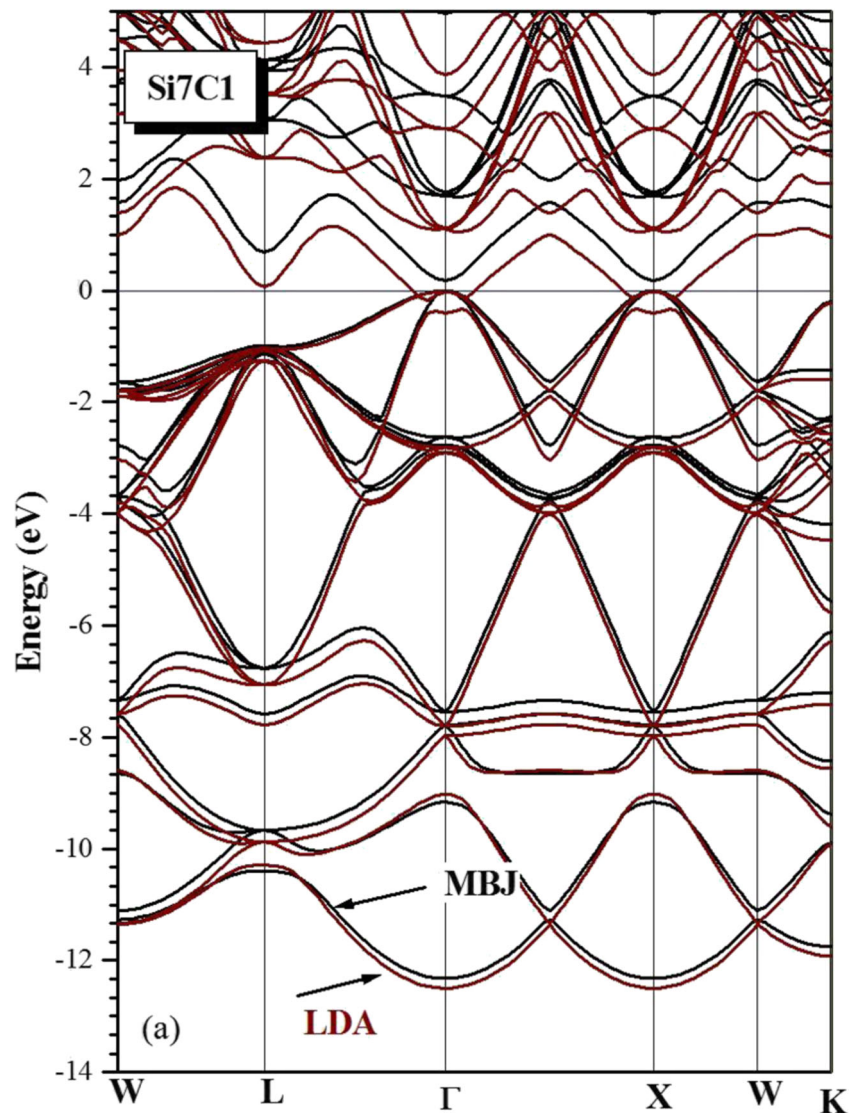
Si: [Ne] 3S23P2 and C: [He] 2S22P2. However, we have treated the States Si: [Ne] and C: [He] as the states of heart and the rest, that is to say, Si:3S23P2 and C:2S22P2 as the states of valence in our calculations.

3 Results and Discussion

3.1 Structural Properties

The properties of the fundamental state of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy are obtained; applying a non-relativistic calculation by

Fig. 2 a: The band structure for Si7C1 using LDA and mBJ-LDA calculation. **b:** The band structure for C using LDA and mBJ-LDA calculation. **c:** The band structure for Si using LDA and mBJ-LDA calculation



minimizing the total energy using the Murnaghan Equation Of State (EOS).

We first take the cubic crystal structure (diamond structure) and then derive the procedure. The main objective is to get the balance of the system. Once the balance is reached, we can calculate the structural properties. In this way, the calculation has been carried out for a supercell consists of 08, 16 and 32 atoms with a different concentration value of “y” for each supercell, equilibrium lattice parameters and bulk modulus B as well as its first derivative B' , which are discussed and compared with other calculations data investigations as can be seen from in Tables 1, 2 and 3.

Moreover, it should be noted that the lattice parameters obtained by this calculation show a good agreement with the results found in the literature that were demonstrated by either; the experiments [39] or the other calculations.

It should also be noted that the lattice parameter “a” is inversely proportional to the component “y” in the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy. (see Fig. 1).

To illustrate, a comparison was made using Vegard’s law. This law is considered as an approach that gives deviations from the linearity of lattice Parameter curve. Where ‘a’ is the lattice constant which is assumed to be “a” as a function of the concentration “y”, the lattice Parameter curve. Where ‘a’ is the lattice constant which is assumed to be binary alloy, the lattice parameter is written according to Vegard’s law, in the case of binary alloy, as follows [30–33]:

$$a(\text{A}_{1-y}\text{B}_y) = (1-y)a_A + ya_B \quad (1)$$

Where a_A and a_B are the crystal parameters of the compounds A and B respectively; $a(\text{A}_{1-y}\text{B}_y)$ is the lattice parameter of their binary compound A_{1-y}B_y .

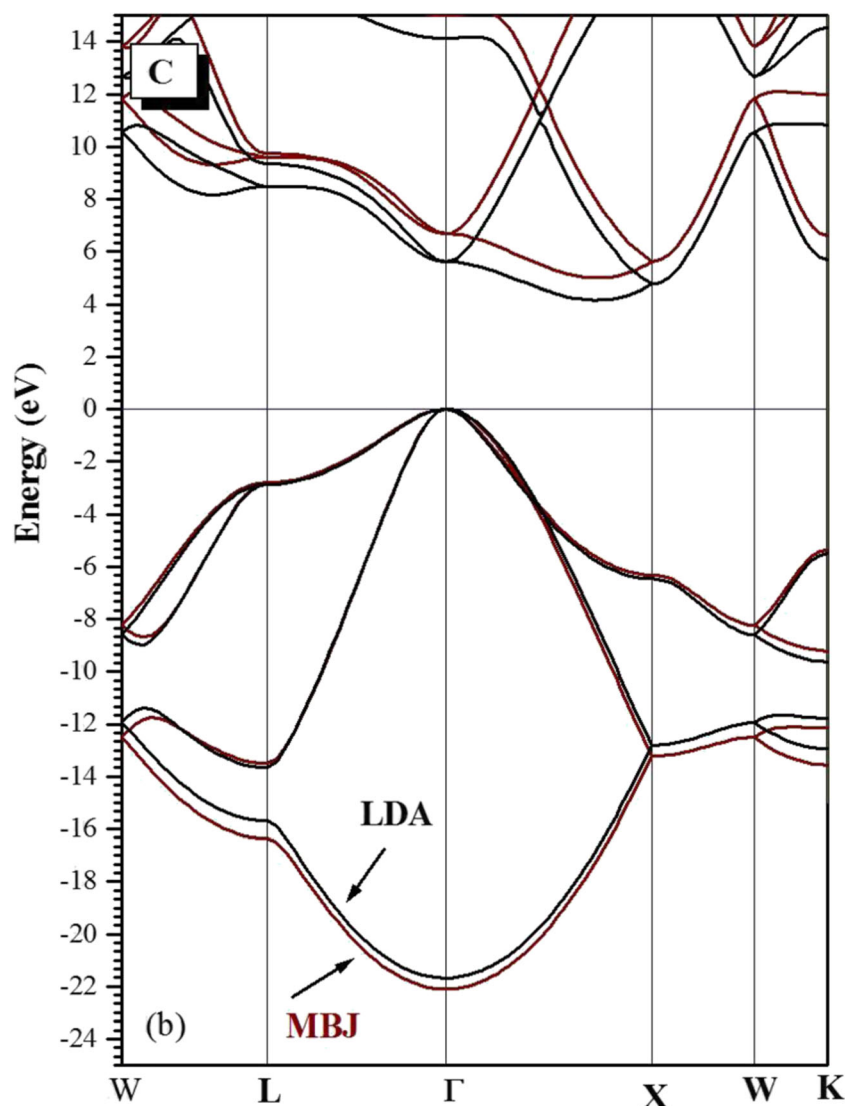


Fig. 2 (continued)

We can observe that there is a small deviation between the lattice parameter calculated by the LDA and that of Vegard's Law, with a difference ranged between -0.002 and 0.04 and between -0.07 and 0.16 in the calculations of 8-atoms supercell and 16-atoms supercell, respectively.

It is interesting to note that a smaller size of C atoms incorporated into the lattice of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary reduces the average volume of the alloy and hence, it's not difficult to demonstrate that our binary alloy is in a very good agreement with Vegard's Law in terms of the stated values.

Additionally, the modulus of rigidity and its derivatives is proportional to "y" concentration of the carbon in the binary alloy. Accordingly, this also indicates that by giving a rigidity and stability to this binary compound, it is possible therefore to note that its value is important.

3.2 Electronic Properties

In this section, we explore the possibility of studying the electronic properties of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy by highlighting the importance of energy gaps for optimizing and expanding the applications of semiconductor devices.

The energy gap is known to be one of the most important parameters because it is strongly connected to their wavelength of operation in optoelectronic applications. The bands structures were calculated according to the directions of high symmetry in the Brillouin zone of a cubic mesh, and the calculation of the lattice parameters with optimization. Further, the approach of Vegard's law and the approximation of mBJ also has been used in a view of improving the results of the energy gaps. Accordingly, the silicon and the carbon as well as

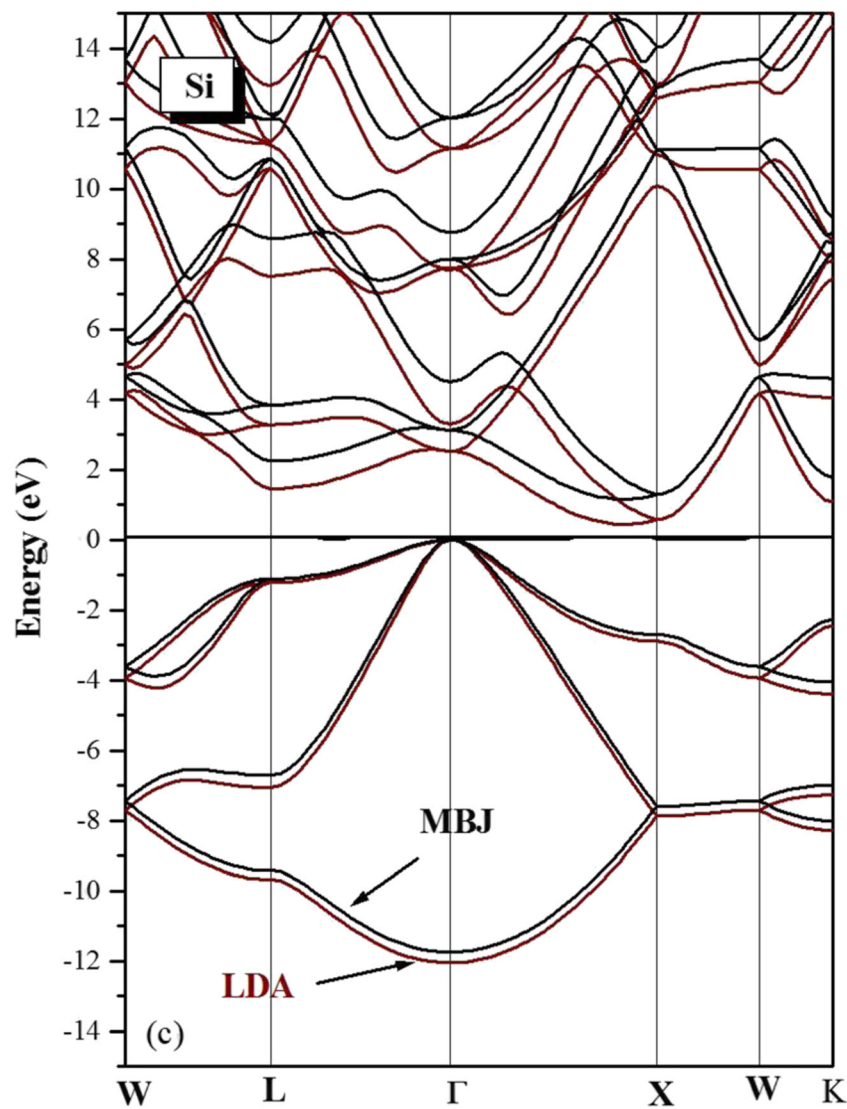


Fig. 2 (continued)

their binary silicon carbide compound are indirect gap semiconductors and thus, it has been concluded that the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy also has an indirect gap, in the direction $\Gamma \rightarrow \text{X}$.

The band structures are calculated using two approximations LDA and mBJ-LDA, the results obtained for the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy and their constituents Si and C are depicted in Table 4.

As can be seen from Fig. 2 (a), (b) and (c), there is a displacement with energy spacing in the conduction band. In contrast, the gap value increases from -0.016 eV to 0.177 eV for the concentration $y = 0.125$ or (12.5%). The results are compared with experimental and theoretical data available in the literature [5, 25, 41, 44]. The results thus obtained, by the use of the LDA, are underestimate what is predicted and expected compared to the experience, given the fact that the DFT-based methods adopt this behavior.

Anticipatively, the gap values calculated using the LDA 1.302 eV are underestimated and incomparable with

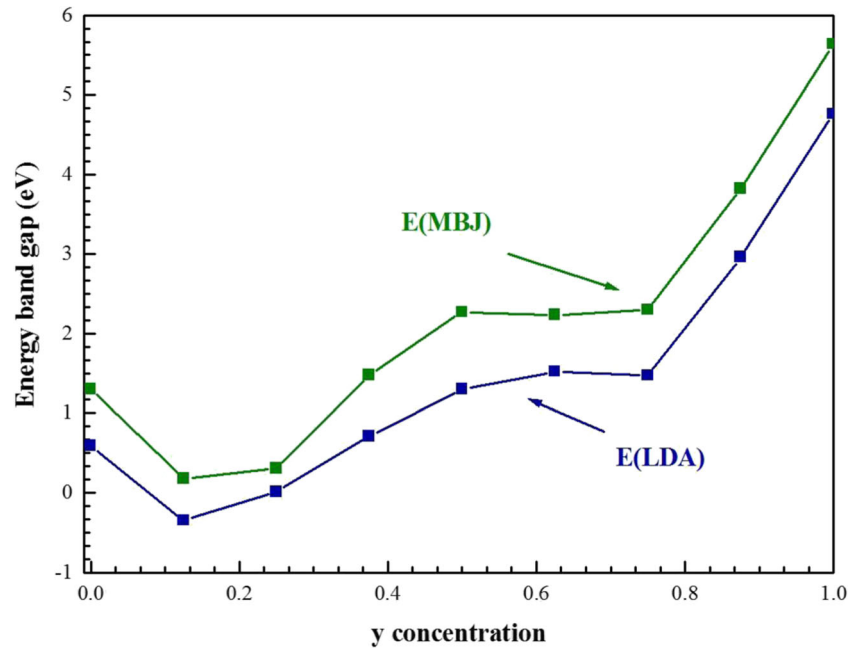
those of the experiment 2.39 eV for $y = 0.5$ concentration or (50%). By contrast, in using the mBJ approximation, the gaps are significantly improved 2.272 eV; they are closer to those of the experiment. In fact, the mBJ approximation allows us to calculate the energy gaps with a precision which overcomes the problem of the failure of DFT on the gap [41], that has been demonstrated in our results.

Figure 3 shows the variation of the energy gaps of the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy in function of the concentration of “y”.

Based on the above results, we should note that the energy gap does not increases linearly with concentration. The curves hence correspond to the quadratic interpolation (Fit) of the following form:

$$E(y) = E_0 + A y + B y^2 \quad (2)$$

Fig. 3 Band gap energies of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy as a function of C concentration using LDA and mBJ-LDA calculation



Where B is the disorder parameter of the energy gap, the results obtained are according to the approximations used:

$$\text{LDA} : E(y) = 0.62 - 2.97y + 6.73y^2 \quad (3)$$

$$\text{mBJ} : E(y) = 0.90 - 2.02y + 6.43y^2 \quad (4)$$

$$\text{VCA} : E(y) = 0.80 - 1.34y + 5.88y^2 \quad (5)$$

Consider Fig. 4 which depicts the band gap energies of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy in function of C concentration obtained by the fit.

As follows from the figures shown above, it has been revealed that the bowing parameter is mainly due to differences between the length of lattice parameters and the factors of ionicity of the parents of the alloy compounds [45–47].

To understand and explain the physical origins of the bowing parameter we have adopted the approach of Zunger and al [48]. In this approach, the disorder parameter “ b ” is broken down into three different contributions. The deformation of the volume “ b_{VD} ”, the charge transfer

Fig. 4 Band gap energies of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy in function of C concentration obtained by the fit

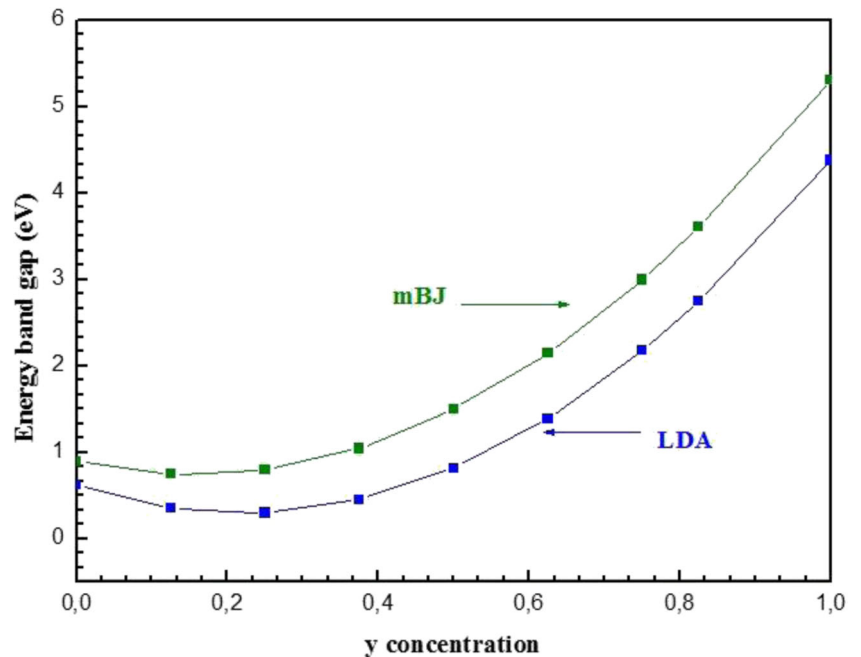
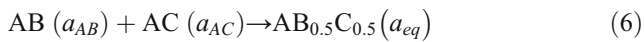


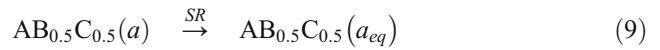
Table 5 Decomposition of optical bowing into volume deformation (vd), charge exchange (ce) and structural relaxation (sr) contributions

Y	B _{vd} (eV)	B _{ce} (eV)	B _{sr} (eV)	B(eV)
0				
0.125	2.105	41.101	−0.999	42.207
0.25	1.021	21.399	0.006	22.426
0.375	0.651	12.843	−0.656	12.838
0.5	0.456	8.708	0.082	9.246
0.625	0.321	4.924	−0.036	5.208
0.75	0.194	10.308	0.341	10.844
0.875	−0.020	−37.087	0.004	−37.103
1				

“ b_{CE} ” and the structural relaxation “ b_{SR} ”. Considering the fact that the dependence of the disorder parameter (the bowing) on the composition which is marginal, the authors have limited their calculations to the concentration $y = 0.5$. The overall coefficient of disorder parameter from $y = 0.5$ measure change of the gap, according to the following form:



a_{AB} and a_{AC} are the lattice parameters of the parent compounds Si and C, respectively; a_{eq} is the equilibrium lattice constant of the alloy. The reaction (06) is therefore broken down into three steps yields to:



To simplify, the first step measures the effect of the volume deformation (vd) on the disorder parameter. The corresponding contribution b_{VD} represents the relative response of the band structure of binary compounds AB and AC to the hydrostatic pressure, which in this case it approaches from the change in their settings related to the individual equilibrium lattice constants to the alloy value $a = a(y)$ (Vegard’s law).

Else, the second contribution is that of the charge exchange (ce). The b_{CE} contribution reflects the effect of the charge transfer that is due to the behavior at the lattice constant a . Moreover, the last phase measures the changes due to the structural relaxation (sr), in passing from the unrelaxed to the relaxed alloy by b_{SR} and therefore, the total parameter of disorder b (bowing) is defined as follows:

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (10)$$

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AB}(a_{AB}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] \quad (11)$$

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a) - 2\varepsilon_{ABC}(a)] \quad (12)$$

$$b_{SR} = 4[\varepsilon_{ABC}(a) - \varepsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (13)$$

>Where “ ε ” is the calculated energy gap for the lattice parameters and the atomic structures indicated, the all terms of the Eqs. (11, 12 and 13) are determined by a calculation of auto-coherent of band structure for the two approximations LDA and mBJ. The results thus obtained for these different contributions the values of the total gap bowing are figured out in Table 5.

By applying the Zunger’s approach [48]; we can reveal that the main contribution to the total gap bowing of $Si_{1-y}C_y$ binary alloy is owing to the charge exchange effect and

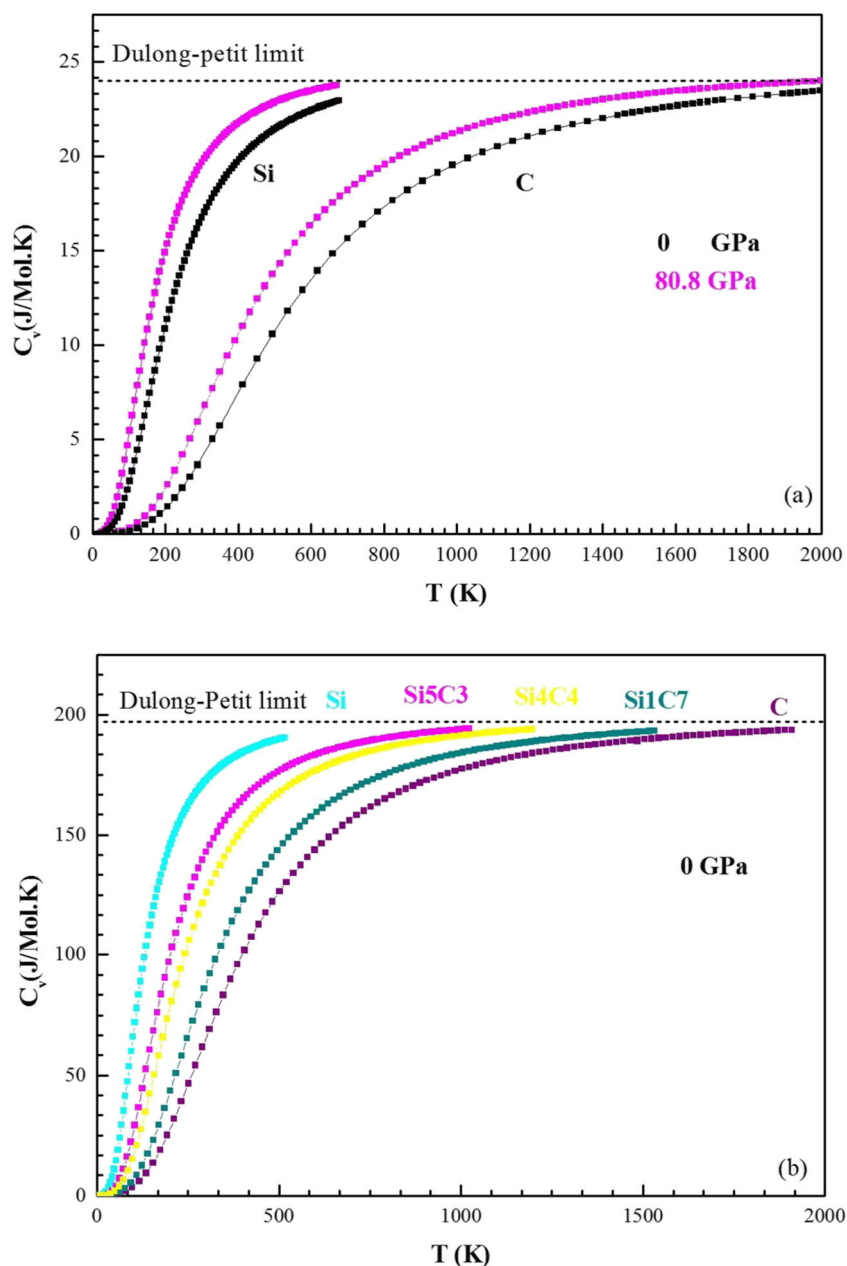
Table 6 Selection of thermal properties at 300 K: C_v and C_p in J/mol K; Debye temperature (K)

Elements	C_v (J/mol K) (at room temperature)	C_p (J/mol K) (at room temperature)	Θ_D (K) (at room temperature)	Θ_D (K) (at base temperature)	Θ_D (K) (at high temperature)
Si	1.96	1.98	670.49 645 ^a	673.96	660.36
C	6.84	6.85	1823.49 1860 ^b	1824.50	1762.78
Si ₇ C ₁	1.60	1.63	631.56	638.50	604.21
Si ₆ C ₂	1.54	1.57	699.85	706.61	674.17
Si ₅ C ₃	1.42	1.44	804.00	809.56	764.35
Si ₄ C ₄	1.25	1.27	964.34	969.07	913.48
Si ₃ C ₅	1.18	1.20	1039.55	1044.24	980.03
Si ₂ C ₆	1.06	1.07	1151.92	1155.97	1083.18
Si ₁ C ₇	9.22	9.29	1325.67	1329.31	1240.24

^a Ref. [56]

^b Ref. [57]

Fig. 5 a: Heat capacity at constant-volume of Si and C with temperature, at the 0–80 GPa pressure range. **b:** Heat capacity of the binary alloy $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ with the temperature



the difference in electronegativity of the atoms Si (1.9) and C (2.55). Notwithstanding the fact that the contribution of the term of deformation of volume b_{VD} is low, it remains remarkable because of the difference between the lattice parameters of the parent compounds Si and C.

Particularly, we may conclude that the term b_{SR} is low because we have considered that the alloy $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ is ordered/in order. The disorder parameter of the alloy $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ is more larger in the lower concentrations and gradually decreases as the value of “y” increases. Comparing the gap of the $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy there is a decrease of the pure Si gap by the

addition of C in the low concentrations ($y < 0.25$). Indeed, this observation has been proved by other researches [25, 49].

Furthermore, we notice that the gap increases with C content. We interpreted as a matter of fact that the widening (the energy introduced by alloy disorder) is as a result of differences in ionic potentials between Si and C. The local distortion of the C atoms from the diamond lattice sites (about 0.14 Å rms), and the statistical effects that leading to an inhomogeneous broadening of the interband transitions, as research shows in [47].

3.3 Thermodynamic Properties

In this work, we review the thermals properties of the C, Si and their binary alloys $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$. In effect, we used the computational package realized in the form of GIBBS [50] program which is based on the quasiharmonic Debye model [51]. In addition to this, the determination of the thermodynamic properties is based on the knowledge of the thermal equation of state (EOS) and the chemical potential $G(P,T)$ by by generating the GIBBS eq. $G^*(V, P, T)$:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\Theta(V), T] \quad (14)$$

This energy is solely in function of the volume, pressure and temperature only (V, P and T). According to the Debye model of the state density of phonon (vibration), the contribution A_{vib} is as follows:

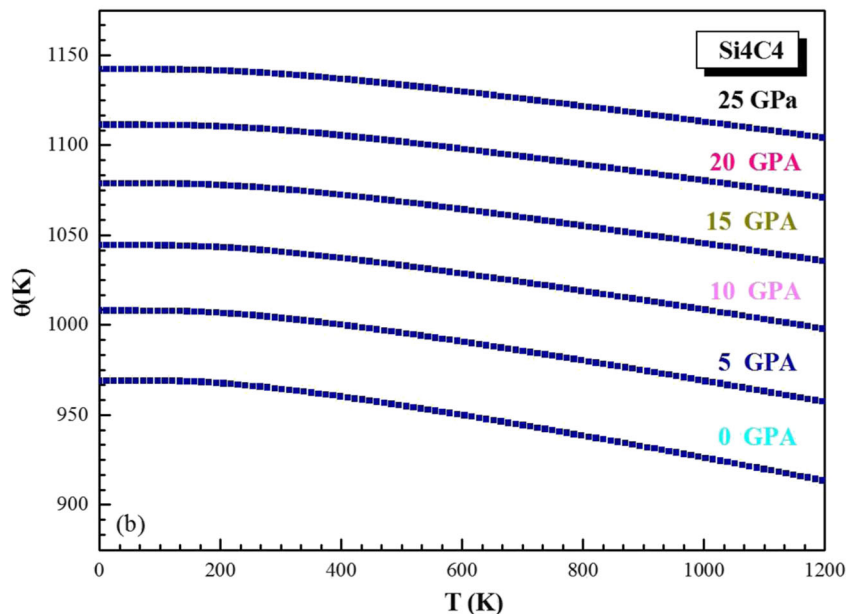
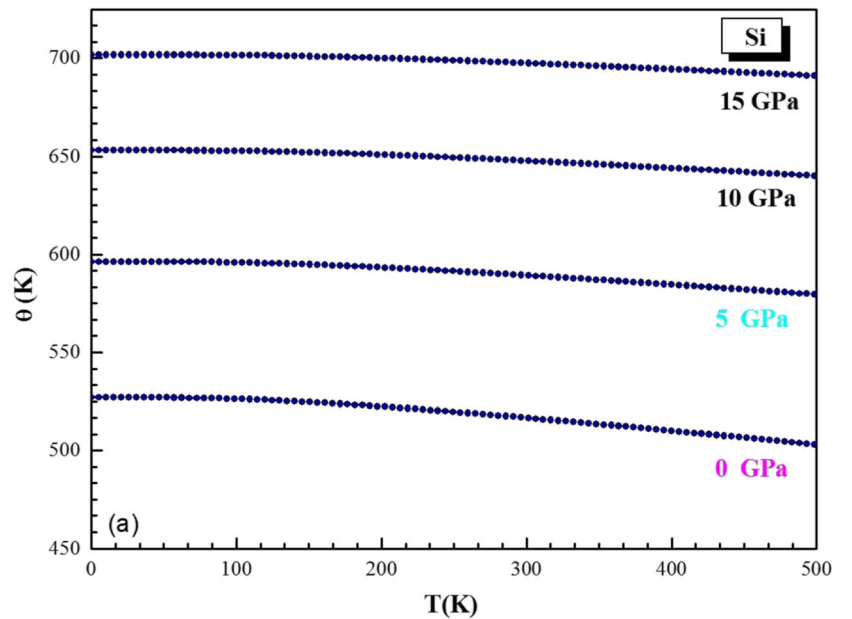
$$A_{\text{vib}}(\Theta, T) = nKT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) - D \frac{\Theta}{T} \right] \quad (15)$$

Where:

Θ Is the Debye temperature, n is the number of atoms per unit volume

$\frac{\Theta}{T}$ Represents the Debye integral for the isotropic solid

Fig. 6 a: The variation of Debye temperature with temperature for Si at 0–15 GPa. **b:** The variation of Debye temperature with temperature for Si_4C_4 at 0–25 GPa. **c:** The variation of Debye temperature with temperature for Si_7C_1 at 0–15 GPa. **d:** The variation of Debye temperature with temperature for C at 0–80 GPa



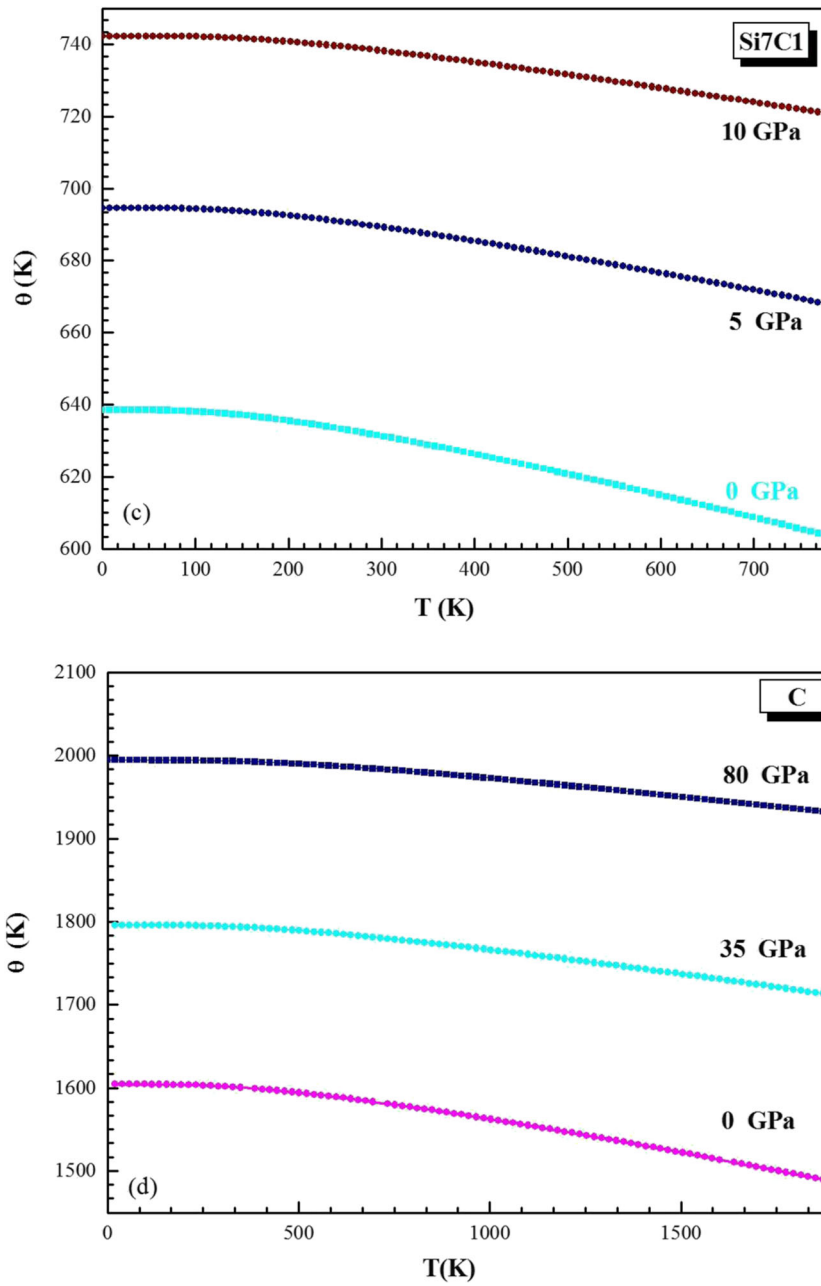


Fig. 6 (continued)

$$\Theta D = \frac{h}{K} \left(6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} r \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{B_S}{M}} f(\sigma) \quad (16)$$

Where:

M is the molecular weight per unit volume
 B_S is the module of the compressibility [52]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (17)$$

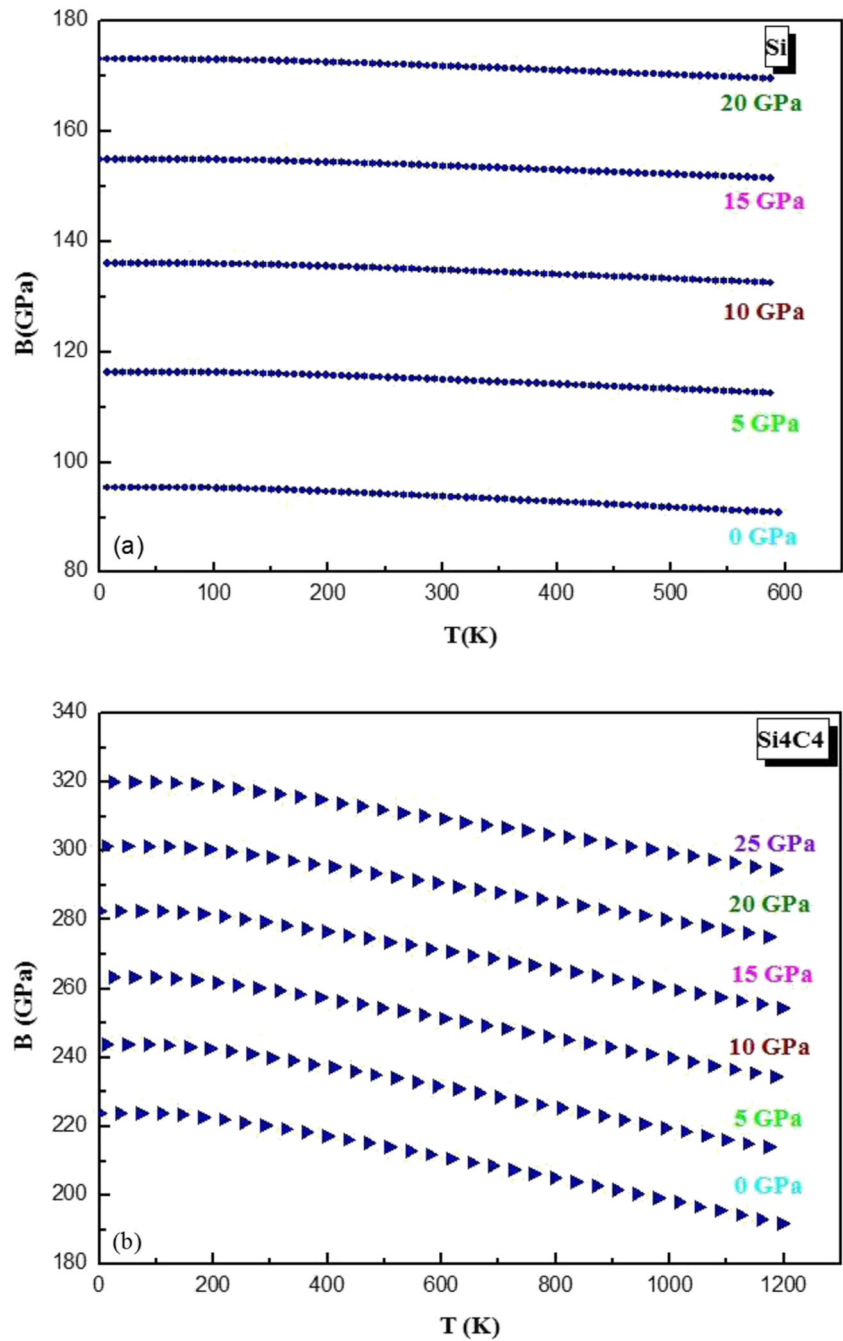
$f(\sigma)$ is given by the following function [53, 54]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma^{\frac{3}{2}}}{1-2\sigma} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (18)$$

We obtain the pressure and temperature equilibrium by the minimization of the GIBBS function:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (19)$$

Fig. 7 **a:** The variation of the bulk modulus with temperature for Si at 0–20 GPa. **b:** The variation of the bulk modulus with temperature for Si₄C₄ at 0–25 GPa. **c:** The variation of the bulk modulus with temperature for Si₇C₁ at 0–10 GPa. **d:** The variation of the bulk modulus with temperature for C at 0–20 GPa



By resolution of the eq. (14) we can get specific heat at constant volume, C_v [55]:

$$C_v = 3nk \left[4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad (20)$$

Consider Table 6 below, which depicts the thermal properties results obtained at different room temperatures.

3.3.1 The Specific Heat at Constant Volume

At a very low temperature the expansion is negligible, the curve starts with a zero slope, then increases sharply from 50 to 500 K for Si; and from 100 to 1500 for C, and above 500 K for Si and 1500 for C. Also, the specific heat at constant volume C_v gets the linear regime. (see Fig. 5 (a)).

Otherwise, the Carbon has already a heat capacity of 15 J/mol K at 300 K and the Silicon does not reach a value of

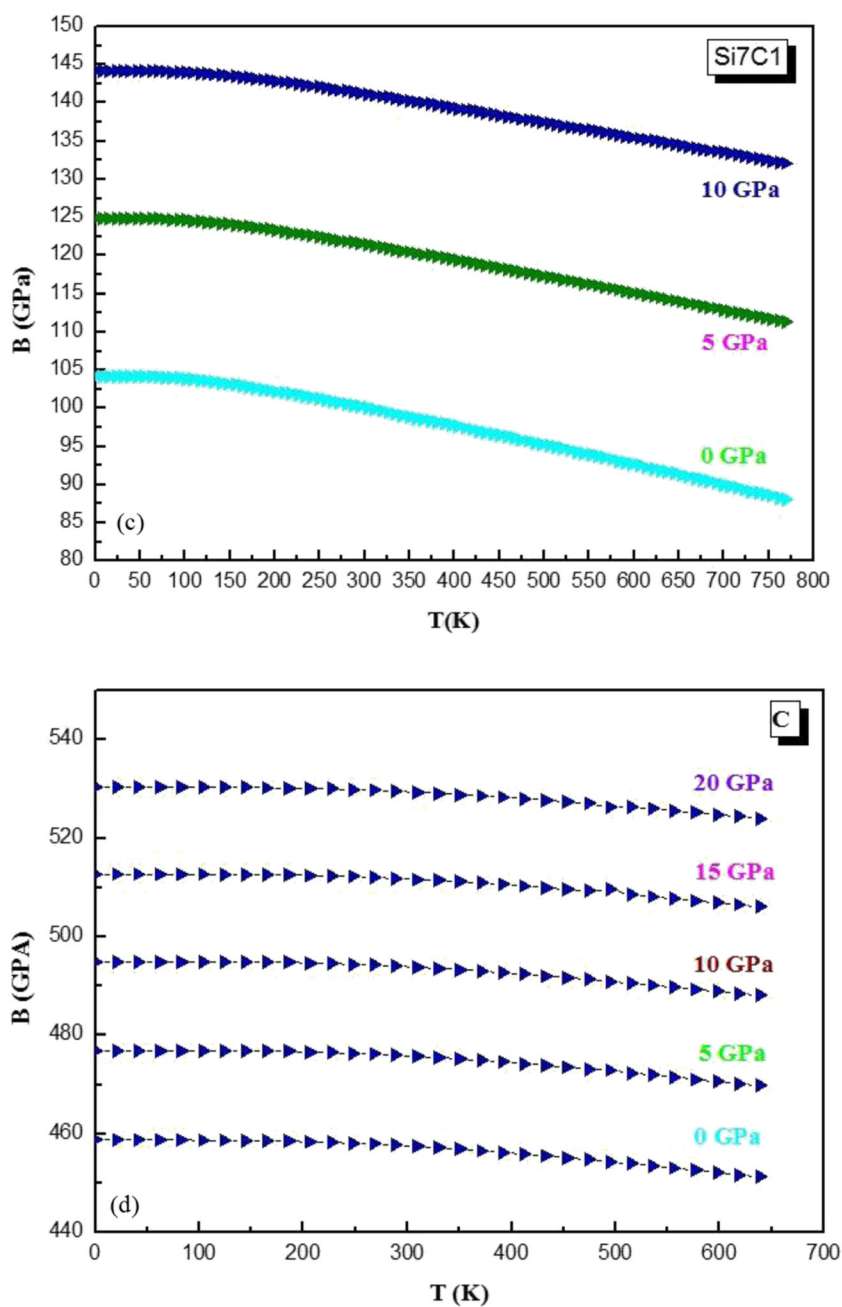


Fig. 7 (continued)

700 K, when the temperature is much greater than the Debye temperature. Therefore, the heat capacity at constant volume is thrice the value of the perfect gas at constant volume C_v and as such it is, it is the classical limit of Dulong-petit law ($C_v(T) \cong 3R$); (See Fig. 5 (b)). The results obtained for the compounds Si and C are very close to the results found in the literature [56]. For binary $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ the field of change is maintained between the heat capacity C_v of Si and the C_v of C as shown in Figs. 5(a) and 5(b).

3.3.2 Debye Temperature

The variation of Debye temperature (Θ_D) as a function of temperature and pressure for Si, C and $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ binary alloy ($y = 0, 1, 0.125, 0.5$) was illustrated in Fig. 6 (a), (b), (c) and (d).

As can be seen from these figures, the general behavior of Θ_D under temperature and pressure for Si_4C_4 and Si_7C_1 does not differ from that of both these compounds; namely, Si and C.

For different pressure values, we notice that the Debye temperature is almost constant between 0 and 150 K and between 0 and 500 K for Si and C, respectively.

Additionally, it decreases linearly when temperature exceeds 200 K for Si and 600 K for C.

For $y = 0.125$ and $y = 0.5$ concentration, we reveal that the value of Debye temperature increases with the concentration. Substantially, the increase in pressure significantly affects the rate of change of Θ_D in temperature.

3.3.3 The Bulk Modulus

The discussed thermal properties are determined in temperature range from 0 to 600–650–800–1200 K for Si;C;Si₇C₁ and Si₄C₄ respectively. In the Fig. 7 (a), (b), (c) and (d), we represent the variation as a function of temperature and pressure at 0–25 GPa on bulk modulus B of Si, Si₄C₄, Si₇C₁, and C respectively.

The first remark that can be drawn from these figures is that the bulk modulus displays the same behavior under temperature and pressure for the compounds Si, C, Si₄C₄, and Si₇C₁. Therefore, the bulk modulus is inversely proportional to the temperature under different pressures range from 0 to 25 GPa. At a low temperature, the change in the value of B is very small, at finite temperature intervals below 100 K, 200 K, 150 K and 250 K for Si, C, Si₇C₁ and Si₄C₄; respectively.

Contrastingly, the decay of the value of B becomes more and more important for $T \geq 500$ K at the high temperatures.

The results indicate that B values decreases with temperature at a given pressure and increases with pressure at a given temperature. As expected, the alloys become more compressible with the rising temperatures.

4 Conclusions

In this study, we have developed an approximate ab initio FP-LAPW method to investigate the structural and electronic properties of the Si; C and Si_{1-y}C_y layer by the use of LDA and mBJ-LDA approximations. The band gap energies obtained from the calculated band structures are well agreed with the reported experimental data. For the concentration $y = 0.5$ and we obtained a gap of 2.272 eV, whereas for the low concentration $y = 0.125$ we have a prediction of the gap at 0.177 eV. In addition, we have also determined the origin of the energy gap with Zunger's approach; we have performed the microscopic atomic structure of the alloys.

Our work was completed by a thermodynamic study through the variation of the heat capacity at constant volume. The variations of Debye temperature and bulk modulus as well as the alloy interest thermal properties are also calculated using the quasi-harmonic Debye model.

Summing up the results, it can be concluded that Si_{1-y}C_y layer has a very low energy and a large band gap and therefore, the alloy depends on the band of Si and C components.

This research was concerned with the Si_{1-y}C_y that is very stable at high temperature. However, our results have great potential for other applications in hard conditions. The findings suggest that this material should be studied further for possible new electronic applications, and for all other semiconductor systems. Clearly, further research on the issue would be of interest.

Acknowledgements The authors would like to acknowledge the assistance of Dr. BENZERGA Noureddine (benznourijones@gmail.com) from the University of Djillali Liabes faculty of letters and arts in reviewing the paper. The authors would like also to acknowledge the valuable proofreading of M^c OUENNAS Sara in the presence of TRANS-OFFICE (E-mail: transoffice2@gmail.com) which have improved the quality of this paper.

References

1. Pinaud F, Michalet X, Bentolila LA, Tsay JM, Dooze S, Li JJ, Iyer G, Weiss S (2006) Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes. *Biomaterials* 27:1679–1687
2. Camassel J, Contreras S (2012) Matériaux semiconducteurs à grand gap: le carbure de silicium (SiC). *Techniques de l'ingénieur* 1990: 1–17
3. She X, Huang AQ, Lucía Ó, Ozpineci B (2017) Review of silicon carbide power devices and their applications. *IEEE Trans Ind Electron* 64:8193–8205
4. Bhatnagar, M.; Baliga, B. J.(03/1993) Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices.IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 40, issue 3, pp. 645-655
5. Rohlffing M, Krüger P, Pollmann J (1993) Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets. *Phys Rev B* 48:17791
6. Brunner K, Winter W, Eberl K, Jin-Phillipp N, Phillipp F (1997) Fabrication and band alignment of pseudomorphic Si_{1-y}C_y, Si_{1-x-y}Ge_xC_y and coupled Si_{1-y}CySi_{1-x-y}GexCy quantum well structures on Si substrates. *J Cryst Growth* 175:451–458
7. Theodorou G, Tsegas G, Kaxiras E (1999) Theory of electronic and optical properties of 3C-SiC. *J Appl Phys* 85:2179–2184
8. Itoh T, Hasegawa Y, Fujiwara T, Masuda A, Nonomura S (2004) Preparation of wide gap and low resistive hetero-structured SiC X films as wide gap window of solar cells. *J Non-Cryst Solids* 338: 123–126
9. Schmidt M, Schoepke A, Korte L, Milch O, Fuhs W (2004) Density distribution of gap states in extremely thin a-Si: H layers on crystalline silicon wafers. *J Non-Cryst Solids* 338:211–214
10. Yakoubi A, Bouhafs B, Ferhat M, Ruterana P (2005) Predictive study of electronic properties of silicon-carbon alloys. *Mater Sci Eng B* 122:145–151
11. Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov AN (2006) Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* 312:1191–1196
12. Ray AK, Huda M (2006) Silicon-carbide nano-clusters: a pathway to future nano-electronics. *J Comput Theor Nanosci* 3:315–341
13. Mélinon P, Masenelli B, Tournus F, Perez A (2007) Playing with carbon and silicon at the nanoscale. *Nat Mater* 6:479–490
14. Choyke WJ, Matsunami H, Pensl G (2013) Silicon carbide: recent major advances. Springer Science & Business Media

15. Merzkirch M, Blümel C, Rössler R, Schell K, Bucharsky E, Weidenmann K (2014) Manufacturing and characterization of interpenetrating SiC lightweight composites. *Procedia CIRP* 18:102–107
16. Román-Manso B, Vega-Díaz SM, Morelos-Gómez A, Terrones M, Miranzo P, Belmonte M (2014) Aligned carbon nanotube/silicon carbide hybrid materials with high electrical conductivity, superhydrophobicity and superoleophilicity. *Carbon* 80:120–126
17. Liu Y, Hu C, Feng W, Men J, Cheng L, Zhang L (2014) Microstructure and properties of diamond/SiC composites prepared by tape-casting and chemical vapor infiltration process. *J Eur Ceram Soc* 34:3489–3498
18. Wu H, Li Y, Yan Y, Yin J, Liu X, Huang Z, Lee S-H, Jiang D (2014) Processing, microstructures and mechanical properties of aqueous gelcasted and solid-state-sintered porous SiC ceramics. *J Eur Ceram Soc* 34:3469–3478
19. Srivastava M, Rathee S, Siddiquee AN, Maheshwari S (2018) Investigation on the effects of silicon carbide and cooling medium during multi-pass FSP of Al-mg/SiC surface composites. *Silicon*:1–9
20. Zerfaoui H, Dib D, Kadem B (2018) The simulated effects of different light intensities on the SiC-based solar cells. *Silicon*:1–7
21. Haibo O, Jianfeng H, Xierong Z, Liyun C, Cuiyan L, Xinbo X, Jie F (2014) Visible-light photocatalytic activity of SiC hollow spheres prepared by a vapor–solid reaction of carbon spheres and silicon monoxide. *Ceram Int* 40:2619–2625
22. Mollicone J, Ansart F, Lenormand P, Duployer B, Tenaillon C, Vicente J (2014) Characterization and functionalization by sol–gel route of SiC foams. *J Eur Ceram Soc* 34:3479–3487
23. Brunner K, Eberl K, Winter W (1996) Near-band-edge photoluminescence from pseudomorphic Si 1–y C y/Si quantum well structures. *Phys Rev Lett* 76:303
24. Hameed D (2008) SiGe, Ge, and related compounds 3: materials, processing, and devices
25. Demkov AA, Sankey OF (1993) Theoretical investigation of random Si–C alloys. *Phys Rev B* 48:2207
26. Becke AD, Johnson ER (2006) A simple effective potential for exchange, ed: AIP
27. Tran F, Blaha P, Schwarz K (2007) Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *J Phys Condens Matter* 19:196208
28. Tran F, Blaha P (2009) Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange–correlation potential. *Phys Rev Lett* 102:226401
29. Koller D, Tran F, Blaha P (2012) Improving the modified Becke–Johnson exchange potential. *Phys Rev B* 85:155109
30. Friedel J (1955) LX. Deviations from Vegard's law. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 46:514–516
31. L. Vegard, "Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 5, pp. 17–26, 1921.
32. Kasper E, Schuh A, Bauer G, Holländer B, Kibbel H (1995) Test of Vegard's law in thin epitaxial SiGe layers. *J Cryst Growth* 157:68–72
33. Jacob K, Raj S, Rannesh L (2007) Vegard's law: a fundamental relation or an approximation? *Int J Mater Res* 98:776–779
34. Singh DJ (1994) Introduction to the LAPW method. Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method. Springer, pp 35–43
35. Blaha P, Schwarz K, Madsen G, Kvasnicka D, Luitz J (2001) wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties
36. J. P. Perdew, "JP Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992), Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy
37. Kohn W, Sham LJ (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 140:A1133
38. Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev* 136:B864
39. Broughton J, Bagus P (1989) 14 computer modelling of semiconductor interfaces. *Chemistry of the semiconductor industry*, p 306
40. Shur MS (1996) Handbook series on semiconductor parameters, vol 1. World Scientific
41. Adams GB, O'Keeffe M, Demkov AA, Sankey OF, Huang Y-M (1994) Wide-band-gap Si in open fourfold-coordinated clathrate structures. *Phys Rev B* 49:8048–8053
42. Koller D, Tran F, Blaha P (2011) Merits and limits of the modified Becke–Johnson exchange potential. *Phys Rev B* 83:195134
43. Iyer S, Eberl K, Goorsky M, Tsang J, LeGoues F, Cardone F, Ek B (1992) Si1–y C y Alloys—extending Si-based Heterostructure engineering," in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV*, ed: Springer, pp. 13–22
44. Camargo-Martínez J, Baquero R (195106, 2012) Performance of the modified Becke–Johnson potential for semiconductors. *Phys Rev B* 86
45. Van Vechten J, Bergstresser T (1970) Electronic structures of semiconductor alloys. *Phys Rev B* 1:3351
46. Jobst B, Hommel D, Lunz U, Gerhard T, Landwehr G (1996) E0 band-gap energy and lattice constant of ternary Zn1–xMgxSe as functions of composition. *Appl Phys Lett* 69:97–99
47. Zollner S, Vartanian V, Liu J, Zaumseil P, Osten H, Demkov A, Nguyen B-Y (2006) Optical Properties, Elasto-Optical Effects, and Critical-point parameters of Biaxially stressed Si 1–y C y Alloys on Si. SiGe technology and device meeting, 2006. ISTDM 2006. Third international, pp 1–2
48. Bernard JE, Zunger A (1987) Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys. *Phys Rev B* 36:3199
49. Ohfuti M, Sugiyama Y, Awano Y, Yokoyama N (2001) Electronic structure of Si 1–y C y and Si 1–x–y Ge x C y alloys with low C concentrations. *Phys Rev B* 63:195202
50. Otero-de-la-Roza A, Luaña V (2011) Gibbs2: a new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data. *Comput Phys Commun* 182:1708–1720
51. Blanco M, Francisco E, Luana V (2004) GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Comput Phys Commun* 158:57–72
52. Flórez M, Recio J, Francisco E, Blanco M, Pendás AM (2002) First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides. *Phys Rev B* 66:144112
53. Poirier J-P (2000) Introduction to the physics of the Earth's interior. Cambridge University Press
54. Francisco E, Blanco M, Sanjurjo G (2001) Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs. *Phys Rev B* 63:094107
55. Blanco M Á (1997) Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos: fundamentos, algoritmos y aplicaciones
56. Flubacher P, Leadbetter A, Morrison J (1959) The heat capacity of pure silicon and germanium and properties of their vibrational frequency spectra. *Philos Mag* 4:273–294
57. Clark C (1964) CD Clark, PJ Dean, and PV Harris, *Proc. Roy. Soc.(London)* A277, 312 in *Proc. Roy. Soc.(London)*, 1964, p. 312