



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Physique.

Filière : Physique.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

BOUATTOU Abir

THEME :

Evolution des propriétés optiques du mononitride de titane dopé avec Zr

Soutenu le : 05/10/2023

Devant le jury composé de :

Abdelaziz Boukra	Professeur	Université de Mostaganem	Président
Belkacem Benchehida	M. C. B.	Université de Mostaganem	Examinateur
Zahira Faiza Meghoufel	M. C. A.	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

Je remercie infiniment mon encadrante Mme Zahira Faiza Meghoufel. à laquelle j'exprime toute ma gratitude pour m'avoir encadré et guidé.

Je tiens également à remercier Mr. Abdelaziz Boukra pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr. Belkacem Benchehida pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie également Melle Mahi Fatma, doctorante au laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (**SEA2M**) pour m'avoir aidé et appris beaucoup de choses.

J'ai apprécié vivement le soutien moral de ma famille et de mes amis pendant la préparation de ce mémoire.

Liste des figures:

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Schématisation du plasmon de surface.	5
Figure I.2	Interface métal/diélectrique.	6
Figure I.3	Courbe de dispersion de plasmon de surface.	7
Figure I.4	(a) Couplage par un prisme, (b) relation de dispersion pour un couplage par prisme.	8
Figure I.5	(a) Couplage par un réseau, (b) relation de dispersion pour un couplage par réseau.	9
Figure II.1	Interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière: absorption, réflexion, transmission.	11
Figure II.2	Schéma d'une structure de bandes montrant les transitions interbandes et intrabandes.	13
Figure III.1	Le cycle self-consistent du calcul de la densité électronique utilisé dans WIEN2k.	22
Figure III.2	Représentation du composé (a) TiN et de ses alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$ et 1) (b) $Ti_{0,75}Zr_{0,25}N$, (c) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$, (d) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}N$ et (e) ZrN. Les sphères verres, bleues et rouges correspondent aux atomes de Ti, Zr et N, respectivement.	24
Figure III.3	Courbes d'optimisation du composé TiN et ses alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$).	27
Figure III.4	Structures de bandes des composés TiN et ZrN.	28
Figure III.5	Densités d'états totales et partielles du composé TiN et de ses alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$ et 1).	30

Figure III.6	(a) Parties réelles (ϵ_1) et (b) imaginaires (ϵ_2) des permittivités diélectriques des alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$ et 1).	32
Figure III.7	(a) La fonction de pertes et (b) la réflectivité des alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75, 1$).	33
Figure III.8	Facteur de qualité Q_{SPP} du système d'alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75, 1$).	35

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
Tableau III.1	Constante de réseau a (Å), module de rigidité B_0 (GPa) et sa première dérivée B' à l'équilibre, l'énergie total E_0 (Ry) des alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1).	26
Tableau III.2	Paramètres optiques calculés, fréquence plasma ω_p et fréquence de transition ω_c ainsi que les maximas (pics) des énergies de pertes des composés $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0,0,25,0,5,0,75,1$).	31

Table des matières

RESUME	1
INTRODUCTION GENERALE	2
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	3

Chapitre I:

Généralités sur les plasmons

I.1 THEORIE DES PLASMONS.....	4
<i>I.1.1. Plasmons de surface</i>	4
<i>I.1.2. Plasmons de volume</i>	5
I.2. VECTEUR D'ONDE DU PLASMON ET RELATION DE DISPERSION	5
I.3. MECANISME D'EXCITATION DES PLASMONS	7
<i>I.3.1. Couplage par prisme</i>	8
<i>I.3.2. Couplage par réseau</i>	8
I.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	10

Chapitre II:

Propriétés optiques

II.1. INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE	11
II.2. LES PROPRIETES OPTIQUES	11
<i>II.2.1. Fonction diélectrique complexe</i>	12
<i>II.2.2. Indice de réfraction complexe</i>	14
<i>II.2.3. Conductivité optique</i>	15
<i>II.2.4. Réflectivité</i>	15
<i>II.2.5. Fonction de pertes d'énergie</i>	15
<i>II.2.6. Coefficient d'absorption</i>	16
II.3. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	17

Chapitre III:

Résultats et discussion

III.1. CODE WIEN2k	18
<i>III.1.1. Calcul self consistant et Propriétés calculées</i>	18
<i>III.1.2. Approximations utilisées dans code WIEN2k</i>	18
III.1.2.a. Approximation de le densité locale (LDA)	18
III.1.2.b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	19
<i>III.1.3. Algorithme du code WIEN2k</i>	20
III.2. DETAILS DE CALCUL	23

III.3. PROPRIETES STRUCTURALES	25
III.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES.....	26
<i>III.4.1. Structure de bandes</i>	26
<i>III.4.2. Densité d'états</i>	26
III.5. PROPRIETES OPTIQUES	31
III.6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	36
CONCLUSION GENERALE	38

Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du mononitride de titane (TiN) dopé par substitution du titane avec l'atome de Zirconium (Zr) à des concentrations ($x=0,25, 0,5, 0,75$ et 1). Le TiN est un binaire qui cristallise dans la structure Rocksalt (NaCl), et est utilisé comme conducteur dans les dispositifs plasmoniques. Afin d'améliorer les propriétés de surface de ce composé métallique, ce dernier a été dopé avec l'atome de Zr. Le matériau garde sa nature métallique. Les principales transitions optiques se font entre les orbitales N-p et Ti/Zr-d. Les fréquences plasma du matériau mère est calculé et comparé avec le matériau dopé. Les alliages avec l'atome de Zirconium présentent moins de pertes optiques en surface et une réflectivité moins élevée. Le calcul du coefficient de qualité Q_{SPP} permet de conclure que le ZrN est le meilleur matériau qui favorise la propagation des plasmons de surface.

Mots clés: Plasmons de surface, DFT, Alliages, Propriétés optiques.

Abstract

In this work, we presented a theoretical study of the structural, electronic and optical properties of titanium mononitride (TiN) doped by substitution of titanium with the zirconium atom (Zr) at concentrations ($x=0.25, 0.5, 0.75$ and 1). TiN is a binary that crystallizes in the Rocksalt structure (NaCl), and used as a conductor in plasma devices. In order to improve the surface properties of this metallic compound, it was doped with the Zr atom. The material retains its metallic nature. The main optical transitions are between the N-p and Ti/Zr-d orbitals. The plasma frequencies of the parent material are calculated and compared with the doped material. Alloys with the zirconium atom have less optical losses on the surface and lower reflectivity. The calculation of the Q_{SPP} quality coefficient leads to the conclusion that ZrN is the best material for the propagation of surface plasmon.

Keywords: Surface plasmon, DFT, Alloys, Optical properties.

ملخص

في هذا العمل، قدمنا بدراسة نظرية للخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لأحادي نيتروم التيتانيوم (TiN) الذي تم استبدال فيه ب ذرة التيتانيوم بذرة الزركونيوم (Zr) بالتركيز المولية $x = 0.25$ و 0.5 و 0.75 و 1 . TiN هو مركب ثنائي يتبلور في بنية (NaCl) Rocksalt، ويستخدم كموصل في أجهزة البلازما. من أجل تحسين الخصائص السطحية لهذا المركب المعدني، تم استبدال Ti مع ذرة Zr. تحتفظ المادة بطبيعتها المعدنية. التحولات الضوئية الرئيسية هي بين مداري N-p و Ti/Zr-d. يتم حساب ترددات البلازما للمادة الأم ومقارنتها بسبائكها الحاوية على Zr. السبائك مع ذرة الزركونيوم لها خسائر طاقة أقل على السطح وانعكاسية أقل. يسمح لنا حساب معامل جودة Q_{SPP} باستنتاج أن ZrN هو أفضل مادة تعزز انتشار البلازمونات السطحية.

الكلمات الرئيسية: البلازمونات السطحية، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، السبائك، الخصائص الضوئية.

Introduction générale:

La découverte du phénomène de la résonance plasmonique date du début des années 1900 lorsque Wood observe d'une diffraction inhabituelle dans le spectre de la lumière sur des réseaux de diffraction optique se manifestant par des variations rapides de l'intensité des différents ordres spectraux diffractés dans certaines fréquences [1]. Il a été observé par la suite la première fois expérimentalement en 1936 que les électrons avec des énergies de quelques centaines à quelques milliers d'électrons volts perdaient de l'énergie en sauts lorsqu'ils étaient dispersés à partir d'une mince feuille de métal ou en passant par celle-ci. Cet effet n'a été compris qu'en 1953 lorsque Bohm et Pines [2,3] ont montré que les observations pouvaient être expliquées en termes d'excitations quantiques des oscillations plasmatiques dans le métal. Les électrons qui oscillent à la surface d'un métal sont appelés plasmons de surface. Kretschmann et Raether [4] ont démontré en 1968 que les rayonnements provenant de plasmons de surface pouvaient être excités et détectés par un dispositif de prisme semi-cylindrique. La résonance des plasmons de surface est une technique utilisée depuis le début des années 1990 en chimie analytique avec l'apparition du premier dispositif commercial fabriqué par Pharmacia Biosensor AB© (Suède), et est couramment dans la recherche pour la détection de molécules.

Références bibliographiques:

- [1] A. Hessel and A.A. Oliner, "A new theory of wood's anomalies on optical gratings", *Applied Optics* 4, 1275-1297 (1965).
- [2] Henkel, C., Joulain K., Carminati R. etGrffet J.-J., "Spatial coherence of thermal near fields", *Optics Communications* 186, 57-67 (2000).
- [3] A.V. Shchegrov, K. Joulain, R. Carminati, and J.-J. Greffet, "Near-Field Spectral Effects due to Electromagnetic Surface Excitations", *Phys. Rev. Lett.* 85, 1548 (2000).
- [4] Kretschmann E. and Raether H. "Radiative Decay of Nonradiative Surface Plasmons Excited by Light", *Z. Naturforsch*, 23 a, 2135-2136 (1968).

Chapitre I:

Généralités sur les plasmons

I.1. Théorie des plasmons:

La plasmonique est une branche totalement nouvelle de l'optique qui évolue rapidement. Elle apparaît au croisement de la nanotechnologie, de la mécanique quantique, de l'optique et de la physique de l'état solide. Elle est essentiellement utilisée dans la détection des molécules individuelles, virus et même pour le combat contre les cellules cancérigènes.

C'est un domaine qui permet d'étudier l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et les électrons libres à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique. Cette interaction donne naissance à des ondes appelées souvent plasmons.

Par définition, le plasmon est l'excitation d'un ensemble d'électrons qui se comportent comme une particule unique. Nous en distinguons deux types : plasmons de surface et plasmons de volume.

I.1.1. Plasmons de surface:

Les plasmons de surface (figure I.1) ont été prédits par Ritchie pour la première fois en 1957 [I.1]. Les plasmons de surface, désignés par PS ou SP en anglais, sont des ondes électromagnétiques transverses guidées se propageant simultanément à la surface d'un métal le long d'une interface plane et partiellement en profondeur. Ces derniers ne peuvent être excités qu'en utilisant un coupleur (prisme à réseau).

Le plasmon de surface provient du fait que la réponse du métal à l'excitation est comme un gaz d'électrons se trouvant à la surface du métal, noté plasma. La résolution des équations de l'électromagnétisme pour une onde incidente à une interface entre un métal et un diélectrique aboutit à une solution prévoyant l'existence de modes propres guidés, qui se traduisent par la présence d'ondes de surface (PS).

Il existe deux types de plasmons de surface:

a. Les plasmons de surface localisés: Ces derniers ne se propagent pas et restent confinés à l'interface entre le métal et le diélectrique.

b. Les plasmons de surface délocalisés: Ce sont ceux qui se propagent le long de l'interface métal/diélectrique.

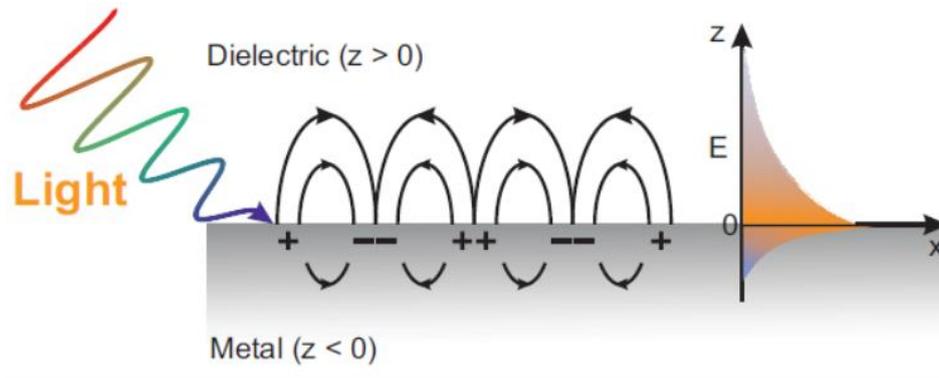


Figure I.1: Schématisation du plasmon de surface [I.2].

I.1.2. Plasmons de volume:

On peut montrer que la densité de charge liée au gaz d'électrons dans le métal peut se mettre à osciller dans tout le volume du métal. La fréquence propre de ce phénomène est la fréquence plasma, définie par le modèle de Drude [I.3]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0}} \quad (\text{I.1})$$

Où n est la densité de charge, e la charge élémentaire d'un électron, m^* est la masse effective des électrons, et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. On associe alors à cette oscillation un quanta, $\hbar\omega_p$, que l'on appelle "plasmon de volume". La différence entre les plasmons de surface et de volume est que l'onde associée à cette oscillation étant longitudinale.

I.2. Vecteur d'onde du plasmon et relation de dispersion:

Les plasmons de surface sont des modes propres se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces plasmons sont provoqués par un phénomène de résonance traduite par l'accord de fréquence entre l'oscillation des électrons et l'onde excitatrice incidente. Un couplage aura alors lieu qui verra l'énergie de l'onde excitatrice transférée en partie ou en totalité dans le plasmon de surface. Les électrons oscillent alors à la fréquence de résonance ω_p (ou fréquence plasma) si on considère les électrons libres comme un gaz donc un plasma.

L'étude se fait par la résolution des équations de Maxwell pour une onde incidente sur l'interface métal/diélectrique pour des milieux considérés linéaires, homogènes et isotropes et non-magnétiques ($\mu_r = 1$), en tenant compte des conditions de continuités des champs (et inductions) électriques et magnétiques à l'interface métal/diélectrique. Nous définissons les grandeurs relatives au milieu diélectrique par d et celles relatives au milieu métallique par m .

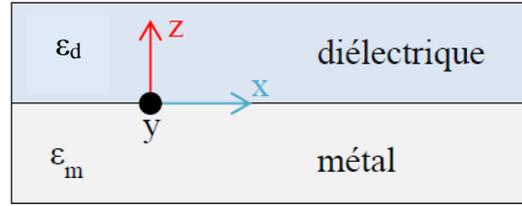


Figure I.2: Interface métal/diélectrique.

Dans la gamme optique, le métal est assimilé à un milieu dispersif, homogène et isotrope. Ainsi il est caractérisé par une constante diélectrique complexe fonction de la pulsation du champ électromagnétique :

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon'_m(\omega) + i\varepsilon''_m(\omega) \quad (\text{I.2})$$

Où la partie réelle $\varepsilon'_m(\omega)$ caractérise l'aspect propagatif de l'onde dans le métal et la partie imaginaire $\varepsilon''_m(\omega)$ traduit pertes par absorption.

La relation de dispersion à l'interface d'un métal de permittivité diélectrique complexe $\varepsilon_m(\omega)$ et d'un diélectrique de permittivité ε_d s'écrit:

$$\frac{k_{zm}}{\varepsilon_m} + \frac{k_{zd}}{\varepsilon_d} = 0 \quad (\text{I.3})$$

Avec k_{zm} et k_{zd} les vecteurs d'onde parallèles à la direction z dans les milieux respectifs m (métal) et d (diélectrique). Si l'on décompose le vecteur d'onde d'espace libre, défini par $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$, avec λ la longueur d'onde dans le vide, ω la pulsation et c la vitesse de la lumière dans le vide, on obtient:

$$k_x^2 + k_{jz}^2 = k_0^2 \varepsilon_j \quad (\text{I.4})$$

avec $j = m, d$.

Nous pouvons réécrire (I.3) sous la forme:

$$k_{jz} = \sqrt{\varepsilon_j \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2} \quad (\text{I.5})$$

Finalement, la relation de dispersion ($\omega = f(k)$) de l'onde plasmon sera écrite sous la forme suivante:

$$k_x^{SP} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega)}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega)}} \quad (\text{I.6})$$

Le fait que ce vecteur d'onde plasmon dépende de la permittivité du diélectrique au-dessus du métal est à la base de toutes les applications de ces PS dans le domaine capteur.

Il est instructif d'exprimer ce vecteur d'onde du plasmon de surface en reprenant le modèle de Drude pour un métal idéal n'ayant pas de pertes par :

$$k_x^{SP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{1 + \varepsilon_d \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}}{1 + \varepsilon_d \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}} \quad (\text{I.7})$$

Sachant que pour un métal sans pertes:

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas une interface métal/air et dans le visible, $\varepsilon_d=1$ et $\varepsilon_m \rightarrow 1$. k_x^{SP} est alors supérieur à $\frac{\omega}{c}$ et k_{jz} devient imaginaire pur. Ce résultat confirme que l'amplitude du champ est maximal à l'interface et qui diminuera de manière exponentielle en s'éloignant dans les deux milieux.

La figure I.3 montre que la courbe de dispersion des plasmons de surface à l'interface métal/diélectrique se situe toujours à droite d'une ligne dite ligne de lumière d'ont l'équation est celle de la propagation de la lumière dans le vide suivant la direction x : $k_x = \frac{\omega}{c}$

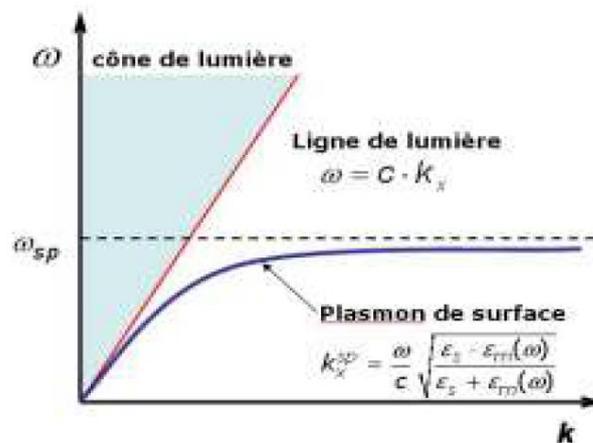


Figure I.3: Courbe de dispersion de plasmon de surface [I.4].

D'après la figure I.3, il est impossible à n'importe qu'elle courbe de vibration des PS de couper la droite de lumière obtenue pour une lumière visible. Ceci conclu au fait qu'il est impossible d'exciter les SP par n'importe quelle source car la résonance et l'accorde de phase ne peuvent être réalisés [I.5].

I.3. Mécanisme d'excitation des plasmons:

On se sert de systèmes optiques ayant une géométrie particulière pour exciter les plasmons de surface. Le principe du système de couplage pour l'excitation des plasmons de

surface repose sur l'augmentation du vecteur d'onde tangentiel de cette onde afin de modifier le moment de l'onde incidente. Les systèmes les plus utilisés sont ceux utilisant un prisme ayant un indice n plus élevé que celui du diélectrique ou bien un réseau.

I.3.1. Couplage par prisme:

Dispositif proposé par Otto [I.6] et Kreschmann [I.7], dans ce couplage la lumière incidente subit une réflexion totale à la base du prisme (méthode ATR - Attenuated Total Reflection) qui recouvre la couche de métal (Figure I.4 (a)). L'onde évanescente pénétrant la couche métallique permet d'exciter électrons à l'interface métal/diélectrique extérieur. Par conséquent, le vecteur d'onde incident étant augmenté à l'interface. Elle est donnée par:

$$k_x = \sqrt{\varepsilon_p} \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (\text{I.9})$$

Où θ est l'angle d'incidence, ε_p est la permittivité diélectrique du prisme, et ω la pulsation.

Pour un angle bien spécifique θ , la condition de couplage est obtenue:

$$k_{PS} = \sqrt{\varepsilon_p} \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (\text{I.10})$$

La droite de lumière, donnée par ω , passe au-dessous de la courbe de dispersion, ce qui favorise l'excitation des plasmons de surface au niveau de l'interface métal/diélectrique.

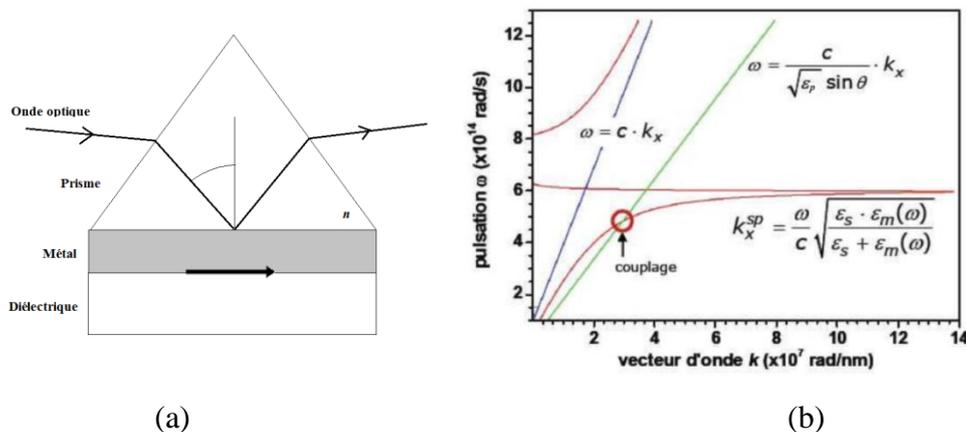


Figure I.4: (a) Couplage par un prisme, (b) relation de dispersion pour un couplage par prisme [I.8].

I.3.2. Couplage par réseau:

L'introduction de déformations périodiques de pas a réparties à l'interface métal/diélectrique permet aussi d'obtenir une excitation plasmon. Un tel dispositif est dit couplage par réseau (Figure I.5 (b)). L'onde incidente est diffractée sous différents angles

suivant les caractéristiques du réseau de diffraction (indice, période, géométrie), une augmentation de la composante k_x de $\pm\Delta k_x$ du vecteur de lumière aura lieu:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin\theta \pm \Delta k_x = k_{PS} \quad (\text{I.11})$$

et: $\Delta k_x = \frac{2n\pi}{a}$ où n est un entier introduit par le pas du réseau. Il permet ainsi l'accord de phase nécessaire au couplage entre le plasmon de surface et l'onde incidente. de la même manière que pour le prisme, la courbe de lumière se décale de $\pm\Delta k_x$ (Figure I.5 (b)).

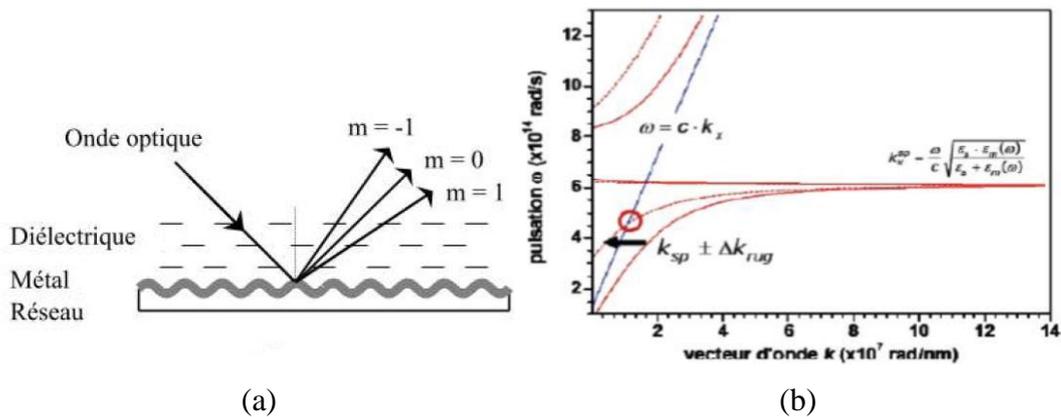


Figure I.5: (a) Couplage par un réseau, (b) relation de dispersion pour un couplage par réseau [I.8].

Il existe d'autres types de couplage afin d'obtenir des plasmons de surface comme celle du couplage par guide d'onde optique. Nous n'en avons cité que les plus connus et les plus utilisés.

I.4. Références bibliographiques:

- [I.1] R. H. Ritchie, "Plasma losses by fastelectrons in thin film", Phys. Rev. 106 (5), 874-881, (1957).
- [I.2] <https://www.fz-juelich.de/en/ibi/ibi-3/research/ec-surface-plasmon-polaritrons>.
- [I.3] P. Drude, Zur elektronentheorie der metalle, Annalen der Physik 306 (3), 566-613, (1900).
- [I.4] C. Bonnard, Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I (2006).
- [I.5] Sébastien Massenot, "Etude modélisation et réalisation de composants diffractant : contribution à l'étude de matériaux accordables et application a l'enregistrement holographique de filtres résonants", Thèse de doctorat, 03 février 2006, l'université de Bretagne Sud.
- [I.6] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection", Z. Phys. 216, 398 (1968).
- [I.7] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light", Z. Naturforsch. A 23, 2135 (1968).
- [I.8] MokhbiWahiba, "Etude des plasmons de surface dans une fibre optique attaquée chimiquement", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif.

Chapitre II:

Propriétés optiques

II.1. Interaction rayonnement-matière:

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique atteint un objet, certaines longueurs d'onde sont absorbées tandis que d'autres sont réfléchies par l'objet. Une partie du rayonnement peut éventuellement être transmise à travers l'objet si celui-ci est, plus ou moins, transparent, avec un changement de direction de la propagation dû à la réfraction. La partie du rayonnement absorbée modifie l'énergie interne de l'objet et produit de la chaleur qui sera réémise sous forme d'un rayonnement à une plus grande longueur d'onde.

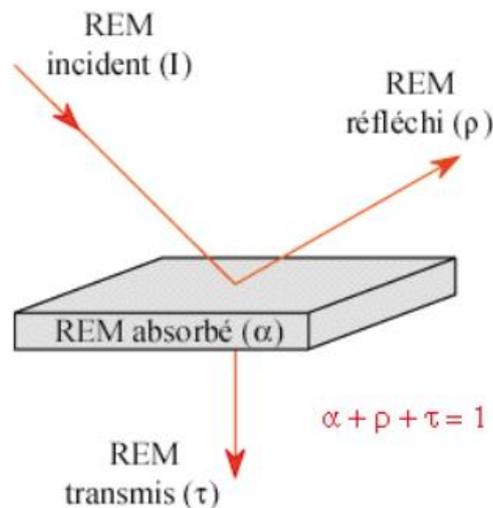


Figure II.1: Interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière: absorption, réflexion, transmission.

Les interactions rayonnement électromagnétique-semiconducteurs sont le principe des composants optoélectroniques dont le rôle est la conversion d'un signal optique en un signal électrique ou réciproquement. Ce sont donc des transducteurs électronique vers optique ou optique vers électrique.

II.2. Les propriétés optiques:

Les propriétés optiques des solides représentent une partie importante dans la recherche fondamentale et les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à Albert Einstein de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec un quanta d'énergie $h\nu$, appelée photons. Il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale. En effet, on arrive à exploiter les propriétés optiques des

cristaux semiconducteurs qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques, les quels servent à la fabrication de détecteurs de lumière, de diodes émettrices de lumière et de cellules solaires.

II.2.1. Fonction diélectrique complexe:

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega, k)$, qui relie le vecteur champ électrique externe \vec{E} à l'induction électrique (ou vecteur déplacement) \vec{D} dans le solide. Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides. La constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega, k)$ peut être considéré comme une grandeur locale qui dépend seulement de ω car dans le domaine optique le vecteur d'onde \vec{k} est petit. $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe, exprimée par [II.1]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.1})$$

où ε_1 est la partie réelle qui est liée à la polarisation du milieu et ε_2 est la partie imaginaire qui traduit l'absorption du matériau.

La partie imaginaire ε_2 à la fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$. Pour savoir si un composé sera un bon isolant électrique, on doit donc connaître sa permittivité diélectrique, c'est-à-dire le tenseur reliant le champ électrique \vec{E} appliqué et le déplacement électrique \vec{D} créé par ce champ:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{II.2})$$

On peut écrire le déplacement électrique en faisant apparaître la polarisation par la relation:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II.3})$$

avec ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, \vec{P} est la polarisation électrique, elle dépend elle-même du champ électrique. A l'ordre 1, la polarisation s'écrit sous la forme suivante:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (\text{II.4})$$

où $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité électrique du milieu. Soit:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \vec{E} \quad (\text{II.5})$$

Par identification de (II.2) et (II.5) nous avons:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)}) \quad (\text{II.6})$$

Afin de manipuler des grandeurs plus parlantes et de s'affranchir des unités, c'est le rapport sans dimension :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi^{(1)} \quad (\text{II.7})$$

qui est largement utilisé dans la littérature scientifique et qui est défini comme la constante diélectrique du matériau par rapport à celle du vide. Les composantes diagonales ne sont pas toujours égales lorsque le matériau est anisotrope, nous distinguons dans ce cas les différentes composantes par ε_{\perp} et $\varepsilon_{//}$. Pour les matériaux isotropes, les composantes diagonales du tenseur sont égales, la constante diélectrique est alors la valeur d'une composante diagonale.

Immédiatement après l'absorption partielle d'une excitation extérieure par les électrons dans un solide, telle qu'une injection électronique ou un faisceau de lumière, l'énergie du photon absorbé provoque l'excitation de l'électron à un état d'énergie plus élevé. Si l'état excité est dans la même bande d'énergie, cette excitation est appelée transition *intrabande*. Si l'état excité se trouve dans une bande différente, alors l'électron excité subit une transition *interbande*.

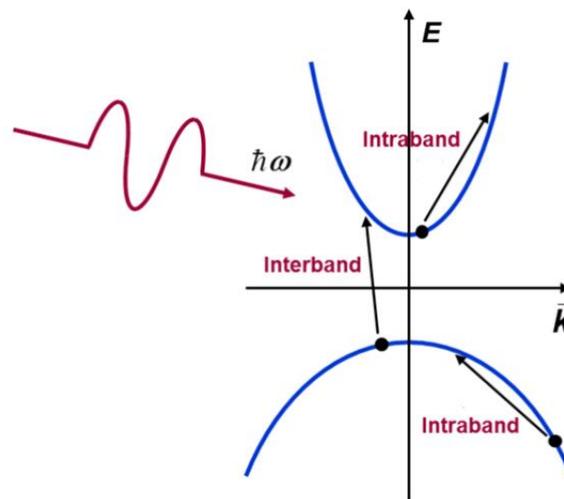


Figure II.2: Schéma d'une structure de bandes montrant les transitions interbandes et intrabandes.

Pour les semiconducteurs et les isolants, l'énergie photonique minimale requise pour exciter un électron à subir une transition interbande est l'énergie de la bande interdite, i.e. le gap, qui représente la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Les métaux, cependant, sont plus complexes car les bandes d'énergie peuvent se chevaucher autour de l'énergie de Fermi, permettant à ces bandes d'être partiellement

remplies. C'est en fait ce qui fait des métaux de meilleurs conducteurs électriques que les semiconducteurs.

La contribution des deux processus intra- et interbandes dans l'expression de la constante diélectrique est donnée par [II.2]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega) \quad (\text{II.8})$$

La contribution de la partie intrabande est donnée par le modèle de Drude comme suit [II.2]:

$$\varepsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (\text{II.9})$$

où ω_p et γ sont la fréquence plasma et le paramètre d'amortissement dû à la dispersion des électrons, respectivement. La partie interbande de la fonction diélectrique est donnée par:

$$\varepsilon_{inter}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.10})$$

La partie imaginaire, $\varepsilon_2(\omega)$, est calculée à partir de la structure de bandes électroniques par la relation donnée dans [II.3] et la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe est calculée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig [II.4].

La détermination des deux parties de la fonction diélectrique permet de déterminer d'autres propriétés optiques importantes, telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction ou d'atténuation $k(\omega)$, le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ et la réflectivité à incidence normale $R(\omega)$ que nous allons détailler dans la partie suivante.

II.2.2. Indice de réfraction complexe:

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique, L'indice de réfraction N se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe [II.5]:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{II.11})$$

Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules:

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

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

Les grandeurs $n(\omega)$, et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, et sont définis par les relations suivantes:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

Les autres propriétés électriques macroscopiques auxquelles les physiciens s'attachent sont nombreuses. Ils sont capables de déterminer les comportements des matériaux sous l'effet d'un champ statique ou dynamique, y compris d'ondes électromagnétiques ou d'un faisceau d'électrons.

II.2.3. Conductivité optique:

La conductivité optique nous renseigne sur la conductivité électrique en présence de champs électromagnétiques alternatifs. Elle nous renseigne aussi sur la photoconductivité du matériau. Elle est donnée par:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.16})$$

II.2.4. Réflectivité:

La réflectivité est exprimée par:

$$R(\omega) = \left| \frac{N(\omega)-1}{N(\omega)+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (\text{II.17})$$

La réflectivité d'une surface peut varier en fonction de la longueur des ondes qui la frappent. Cette grandeur s'exprime généralement en décibel ou en pourcentage. On peut la définir aussi comme l'énergie réfléchiée par rapport à l'énergie incidente.

Le contrôle du rayonnement réfléchi permet de concevoir des films protecteurs ou des matériaux à basse réflexion électromagnétique, très convoités pour les enjeux de furtivité, ou au contraire fabriquer des surfaces plus réfléchissantes afin de concentrer ou diriger les ondes (paraboles des radiotélescopes, panneaux solaires, miroirs pour des utilisations spécifiques, etc.).

II.2.5. Fonction de pertes d'énergie:

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ (ou ELF pour Energy Loss Function), définie par:

$$L(\omega) = ELF(\omega) = \Im \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{II.18})$$

Elle permet de simuler des spectres en spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS), de confronter les résultats expérimentaux avec la théorie pour l'interprétation, la détermination des pics de plasmon, l'élaboration de matériaux capables de ralentir les électrons énergétiques, des revêtements de blindage efficaces, etc.

II.2.6. Coefficient d'absorption:

En optique, le coefficient d'absorption est une quantité locale définie à partir de la dérivée de l'absorbance par rapport au chemin optique parcouru par un rayonnement électromagnétique dans un milieu donné. On peut calculer cette constante optique par la relation suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{II.19})$$

où k est le coefficient d'extinction, λ la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

II.3. Références bibliographiques:

- [II.1] N. V. Smith, "Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals", Phys. Rev. B 3, 1862-1878 (1971).
- [II.2] F. Wooten, "Optical properties of solids", Academic Press, New York, London, (1972).
- [II.3] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full potential linearized augmented planewave method", Comput. Phys. Commun.175 (1) 1-14 (2006).
- [II.4] J. S. Toll, "Causality and the dispersion relation: logical foundations", Phys. Rev. 104 (6), 1760 (1956).
- [II.5] M. Fox, "Optical properties of solids", Oxford University Press (2001).

Chapitre III:

Résultats et discussion

III.1. Code WIEN2k:

III.1.1. Calcul auto-cohérent et propriétés calculées:

Tous les calculs exposés dans ce travail ont été réalisés par le code WIEN2k [III.1], un ensemble de programmes élaborés par Blaha et ses collaborateurs. Ce code est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [III.2] et permet de traiter avec succès les solides périodiques (cristaux) en déterminant leurs propriétés physiques. Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN et fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. La procédure du calcul passe par trois étapes principales: la génération de structure, l'initialisation et le calcul auto-cohérent (SCF) [III.1]. Dans la dernière étape l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental du système sont calculées selon des critères de convergence. A travers les résultats du calcul SCF l'accès aux autres propriétés est possible.

Dans le cadre de la physique des matériaux et de la chimie quantique, WIEN2k est un outil utilisé pour calculer diverses propriétés. Il peut fournir des informations sur la structure cristalline en déterminant le paramètre de maille à l'équilibre; il permet également d'analyser les propriétés électroniques, telles que la structure de bandes, la densité d'état électronique, la densité de charge et la densité de spin, ainsi que les propriétés optiques et les spectres d'absorption et d'émission des rayons X. En outre, il permet de calculer des grandeurs physiques comme les gradients de champ électrique et les déplacements isomères. Il existe également des packages qui peuvent être utilisés avec WIEN2k pour obtenir les propriétés thermodynamiques en utilisant, par exemple, Gibbs2 [III.3], ou pour déterminer les propriétés thermoélectriques en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans BoltzTrap [III.4].

III.1.2. Approximations utilisées dans code WIEN2k:

Kohn, Hohenberg et Sham ont démontré que l'état fondamental d'un système peut être déterminé en minimisant la fonctionnelle d'énergie et en résolvant un ensemble d'équations à une seule particule [III.5,III.6]. Cependant la forme exacte de fonction d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ reste inconnue. Seul le système électronique uniforme d'un gaz est bien compris, où la densité électronique est constante. La fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} doit être non-empirique, universelle, simple et précise.

III.1.2.a. Approximation de la densité locale (LDA):

Kohn et Sham ont suivis le concept de Thomas et Fermi qui ont émis l'idée de négliger les variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et de corrélation, proposant ainsi l'approximation de la densité locale (LDA) donnée en 1965 [III.6]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.1})$$

Avec:
$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.2})$$

$\rho(\vec{r})$: Densité de charge autour du point r .

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en \vec{r} . Ainsi, pour un élément de volume $d^3\vec{r}$ centré au point A de position r , $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est la somme des deux contributions, échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ [III.7]:

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.3})$$

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement:

$$\varepsilon_x^S[\rho(\vec{r})] = \frac{-3}{4} \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.4})$$

Le terme d'échange a été calculé par Cepermey et ses collaborateurs à l'aide de techniques Monté-Carlo. Ils ont établi une table du terme d'échange et de corrélation en fonction du rayon de Wigner-Seitz [III.8]:

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.5})$$

Il n'existe pas d'expression exacte pour le terme de corrélation.

L'approximation de la densité locale (LDA) est efficace pour les systèmes présentant une faible variation de densité, cependant, moins adaptée aux systèmes ayant une densité plus homogène. Pour pallier à cela, des modifications ont été apportées menant à l'approximation du gradient généralisée (GGA), qui obtient de meilleurs résultats dans ce cas-là.

III.1.2.b. Approximation du gradient généralisé (GGA):

En réponse aux limitations que présente l'approximation LDA, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été développé en posant que l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} dépend du gradient de la densité de charge $\rho(r)$. Cette méthode s'avère être très puissante et plus efficace que l'approximation LDA pour les systèmes présentant des densités

inhomogènes. L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation dans l'approximation GGA est la suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (\text{III.6})$$

Plusieurs formes ont été proposées pour exprimer l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation. Dans notre travail, nous allons adopter celle de Perdew-Burke-Ernzerhof établie en 1996 [III.9].

III.1.3. Algorithme du code WIEN2k:

Le programme WIEN2k [III.1] est structuré selon le schéma particulier qui comprend plusieurs étapes. Tout d'abord, l'initialisation est réalisée en exécutant une série de petits programmes principaux. Cette étape nécessite la définition de la structure dans un fichier nommé `case.struct`, situé dans un sous-répertoire correspondant au matériau étudié. L'initialisation peut être lancée via la commande en ligne `init_lapw`, qui exécute une suite de sous-programmes. Les sous-programmes inclus dans cette suite sont les suivants:

- **NN:** Permet de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes, ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère MT.
- **SGROUP:** Détermine le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier `case.struct`, et rend en sortie le fichier `case.struct-sgroup`.
- **LSTART:** Génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes.
- **SYMMETRY:** Génère les opérations de symétrie du groupe spatial et détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN:** Génère le nombre de k-points dans la zone de Brillouin.
- **DSTART:** Produit une densité initiale pour le cycle SCF (Auto-cohérent ou 'Self-Consistent Field') par une superposition de densités atomiques produites dans les sous-programmes LSTART.

Un cycle auto-cohérent est lancé, par la suite, et répété jusqu'à ce que les critères de convergence soient satisfaits. Ce cycle peut être lancé à l'aide du script `run_lapw`, et se compose des étapes suivantes:

- **LAPW0 (POTENTIEL):** Génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1 (BANDS):** Permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

- **LCORE:** Calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER:** Effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ de valence et cœur).

En général, le processeur dépense une petite partie de son temps d'exécution dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER, tandis que la majorité du temps est consacrée aux sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

Le calcul auto-cohérent est représenté sous forme de cycle sur la figure III.1.

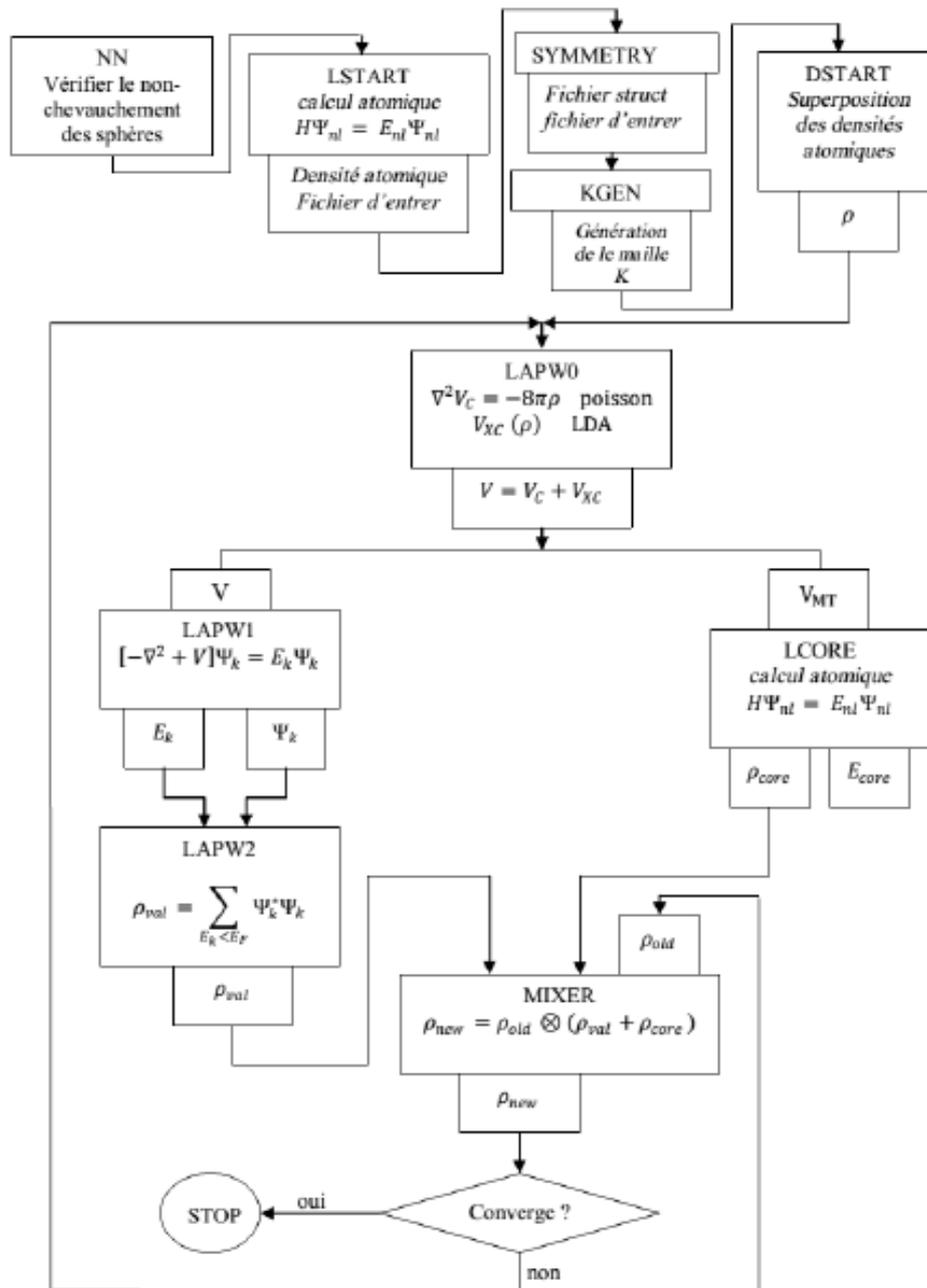


Figure III.1: Le cycle auto-cohérent du calcul de la densité électronique utilisé par le code WIEN2k.

III.2. Détails de calcul:

Dans cette étude, les propriétés structurale, électroniques et optiques de l'alliage ternaire $Ti_{1-x}Zr_xN$ ont été calculées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [III.2] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [III.5], implémentée dans le code de calcul WIEN2k [III.1]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé paramétrée par Perdew, Burke, et Ernzerhof (GGA-PBE) [III.9].

Il existe plusieurs paramètres essentiels à intégrer dans le calcul par le code WIEN2k. Le nombre de points spéciaux k dans la première zone de Brillouin est pris égal à 1500 pour l'optimisation structurale et 3000 pour la structure électronique et les propriétés optiques, ce qui génère respectivement une mesh de $11 \times 11 \times 11$ et de $14 \times 14 \times 14$ en utilisant le schéma de Monkhost-Pack [III.10]. Le rayon de coupure (cutoff) $R_{MT} \times K_{max} = 7,0$. Le critère de convergence sur l'énergie est de l'ordre de 10^{-4} Ry. On a pris l'énergie de séparation des états électroniques du cœur est ceux de valence égale à $-6,0$ Ry. Les rayons muffin-tin (RMT) de différents éléments sont choisis comme suit: 2,0, 2,2 et 1,7 a.u. pour les atomes de Ti, Zr et N, respectivement.

Nous étudions le composé TiN, initialement utilisé dans les dispositifs plasmonique. Ce composé binaire parent cristallise dans la structure cubique à faces centrées de type NaCl (rocksalt) ayant un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (No. 225). Ce matériau parent est dopé avec des atomes de Zirconium (Zr) en substituant à chaque fois l'atome de titane (Ti) afin de former des alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$. Cinq concentrations x de Zr ont été étudié (fractions molaires): $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1. La Figure III.2 montre les structures cristallines des alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ étudiés.

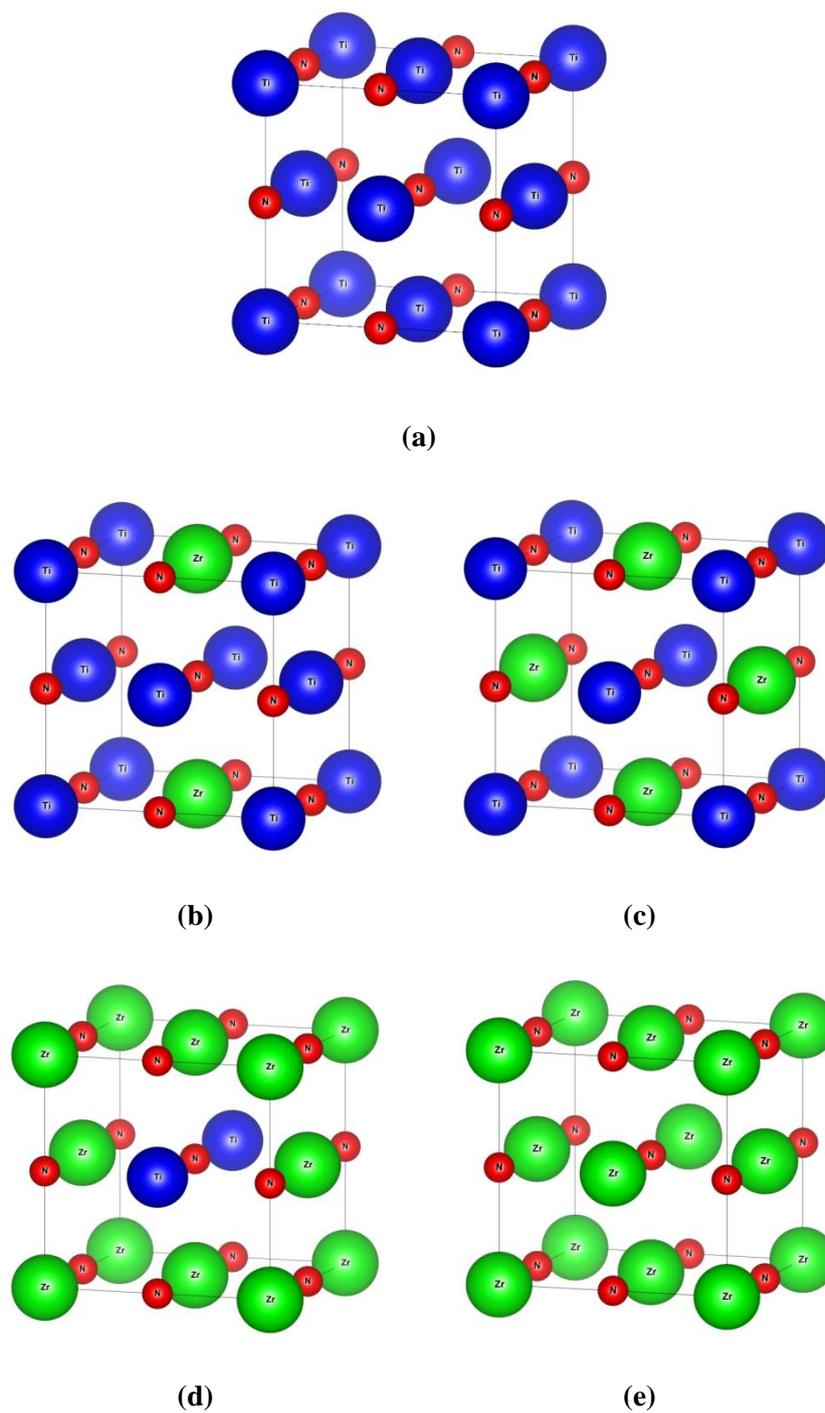


Figure III.2: Représentation du composé (a) TiN et de ses alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$ et 1) (b) $Ti_{0,75}Zr_{0,25}N$, (c) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$, (d) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}N$ et (e) ZrN. Les sphères vertes, bleues et rouges correspondent aux atomes de Zr, Ti et N, respectivement.

III.3. Propriétés structurales:

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre des alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$, un calcul auto-cohérent donnant l'énergie totale du système pour plusieurs dilatations et compressions de la cellule initiale, en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur l'approximation GGA-PBE, a été effectué. Sur la Figure III.3, la variation de l'énergie totale des alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ en fonction du volume pour les cinq concentrations x ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) de Zr est représentée. Les courbes $E(V)$ ainsi que les paramètres structuraux ont été obtenus par l'ajustement des données calculées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [III.11] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.7})$$

Où E_0 et V_0 sont les valeurs de l'énergie et le volume de la cellule à l'équilibre, respectivement, B est le module de rigidité et B' est sa dérivée.

Le module de rigidité B est déterminé à l'équilibre par l'expression suivante:

$$B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{III.8})$$

B' est donné à l'équilibre par:

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{V_0} \quad (\text{III.9})$$

Les résultats des paramètres structuraux des $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$, à savoir le paramètre de maille a , le module de compressibilité B_0 , la dérivée de B par rapport à la pression B'_0 , et l'énergie totale E_0 , à l'équilibre, sont regroupés dans le tableau III.1 pour chaque concentration x . Les constantes de réseau que nous avons obtenues sont en bon accord à des calculs antérieurs [III.12].

D'après ces résultats, on remarque que le paramètre de maille augmente en fonction de la concentration x . Ceci est expliqué par l'addition des atomes Zr de grande taille dans le composé TiN et leur substitution avec les atomes de Ti de plus petite taille, ce qui induit une extension (élargissement) du cristal. En plus, nous observons une diminution du module de compressibilité avec l'augmentation de la concentration. Ceci suggère que l'introduction des atomes Zr dans TiN le rend plus compressibles.

Tableau III.1: Constante de réseau a (Å), module de rigidité B_0 (GPa) et sa première dérivée B' à l'équilibre, l'énergie total E_0 (Ry) des alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1).

$Ti_{1-x}Zr_xN$	$x=0$	$x=0,25$	$x=0,5$	$x=0,75$	$x=1$
a (Å)	4,2548	4,3626	4,4539	4,5317	4,5988
	4,239 ^(a)	4,332 ^(a)	4,433 ^(a)	4,510 ^(a)	4,578 ^(a)
B_0 (GPa)	275,3489	260,9895	253,8063	250,2016	248,1172
B'_0	4,4233	4,4714	4,3706	4,2947	4,2786
E_0 (Ry)	-7269,6296	-12760,3922	-18251,1879	-23742,0041	-29232.8334

^(a)[III.12].

III.4. Propriétés électroniques:

III.4.1. Structure de bandes:

Les structures de bandes calculées aux points de plus haute symétrie de la zone de Brillouin des binaires TiN ($x=0$) et ZrN ($x=1$) sont représentées sur la Figure III.4. En analysant ces courbes, on observe que les bandes traversent le niveau de Fermi E_F , par conséquent, TiN et ZrN possèdent un caractère métallique. Ces structures de bandes sont en bon accords avec des résultats antérieurs [III.8-III.9].

III.4.2. Densité d'états:

En quelque sorte, la densité d'états décrit le nombre moyen d'états occupés par les électrons à chaque niveau d'énergie. Elle est associée avec chaque espèce de notre matériau. Donc, la détermination de la nature des états électroniques constituant les bandes d'énergie repose sur la connaissance de la densité d'états. Pour cela, nous avons calculé les densités d'états totale et partielles pour différentes concentrations x des l'alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$.

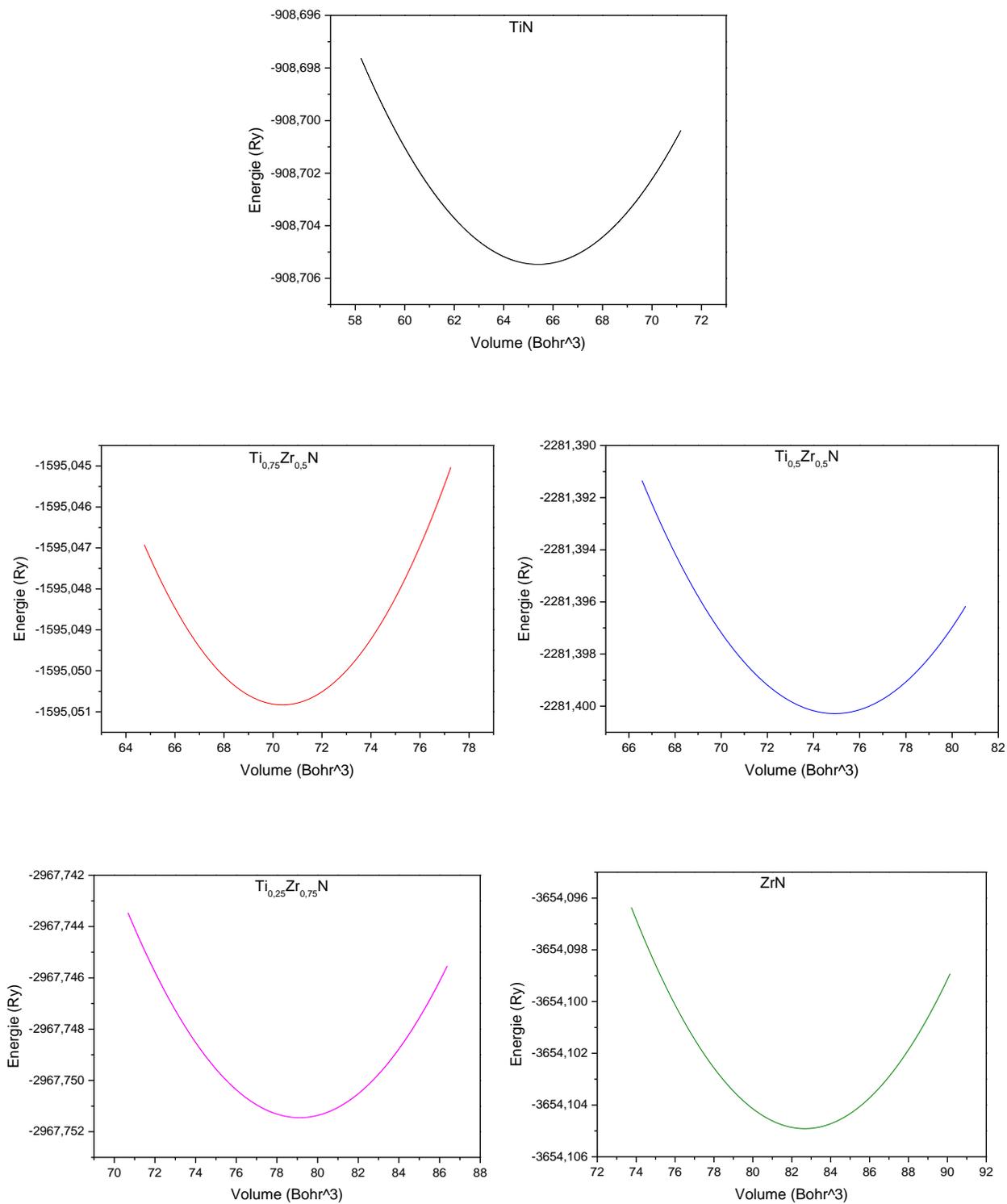


Figure III.3: Courbes d'optimisation du composé TiN et ses alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0,25, 0,5, 0,75, 1$).

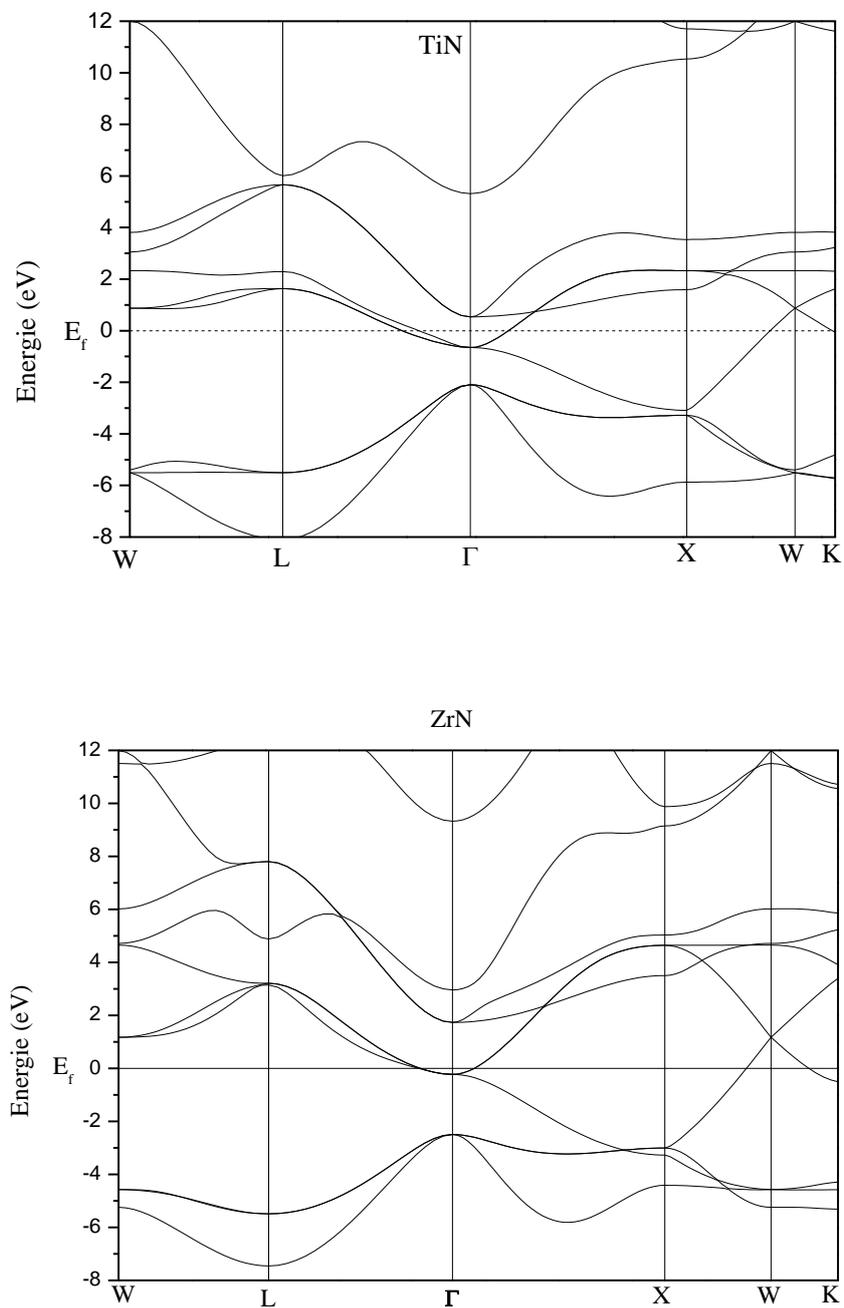


Figure III.4: Structures de bandes des composés TiN et ZrN.

Les densités d'états partielles des éléments Ti, Zr et N ainsi que la densité d'état totale de l'alliage $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ sont représentés sur la Figure III.5. D'après cette figure, nous pouvons distinguer deux régions: la première région comprise entre -7 eV et -2,6 eV et dominée principalement par l'orbital N- p , avec une faible contribution des orbitales Ti- d pour le composé mère. Une faible contribution des orbitales Zr- d est aussi constatée pour tous les alliages dans cette région. La deuxième région entre -2,6 eV et 7 eV est dominée essentiellement par les orbitales Ti- d dans le binaire TiN et l'alliage $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{N}$, tandis que pour l'alliage $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{N}$ une hybridation entre les orbitales Ti- d et Zr- d est constatée. Pour $x=0,75$ et 1. Il nous faut également signaler l'absence d'une discontinuité de la densité d'états au niveau de Fermi (à 0 eV), ce qui confirme le caractère métallique de TiN et de ses alliages.

Du point de vue optique, on peut voir que des bandes d partiellement remplies sont situées près du niveau de Fermi. Puisque la règle de sélection interdit les transitions $d-d$, les seules transitions optiques autorisées sont les transitions $p \rightarrow d$, orbitales hybridées de Ti/Zr- d , le long du point Γ de la 1ère zone de Brillouin. Basé sur la position des énergies de bord de bande au point Γ , on peut estimer l'énergie de seuil des transitions interbandes qui est liée à la perte optique dans les matériaux. Nos calculs de structure électronique montrent que TiN a un seuil d'énergie plus faible ($\sim 1,9$ eV) tandis que ZrN a un seuil d'énergie plus élevé ($\sim 2,6$ eV). Par conséquent, dans la région à faible énergie, on s'attend à ce que TiN ait plus de pertes optiques que ZrN, alors que le système d'alliages se trouve entre les deux structures. Ainsi, l'énergie seuil pour les transitions interbandes est de 1,9 eV pour TiN et 2,6 eV pour ZrN.

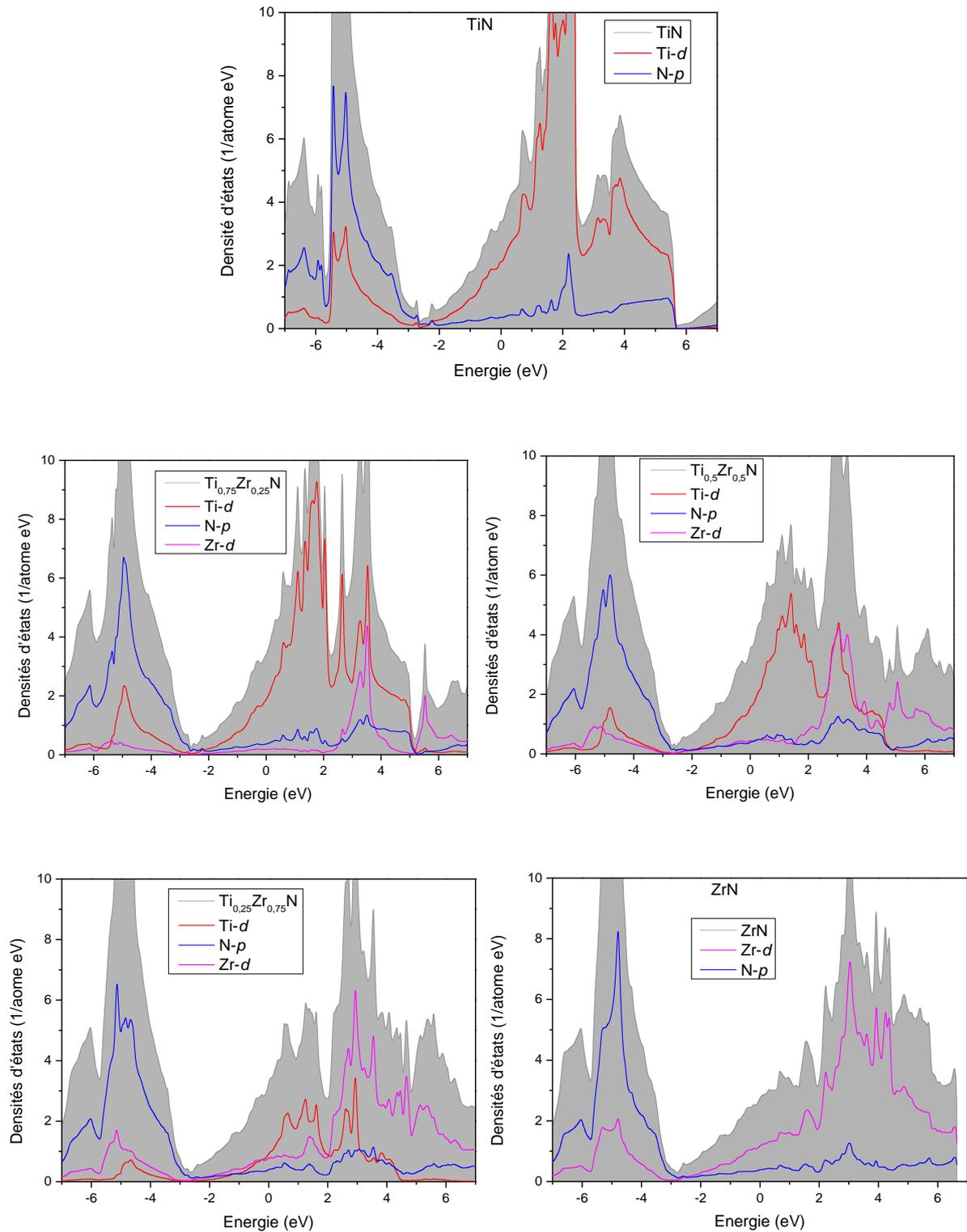


Figure III.5: Densités d'états totales et partielles du composé TiN et de ses alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$ et 1).

III.5. Propriétés optiques:

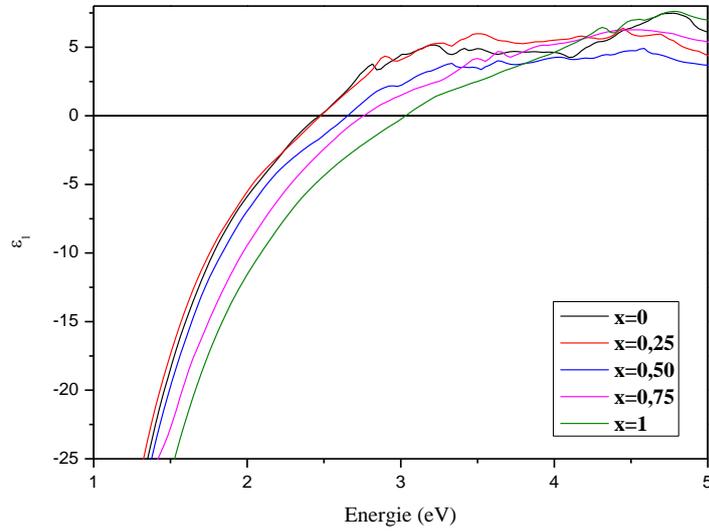
Les figures III.6(a) et III.6(b) montrent les parties réelles et imaginaires calculées des fonctions diélectriques du système d'alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1). D'après les courbes de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ϵ_2 , il est notable que TiN montre plus de pertes par rapport à ZrN et cette perte diminue avec l'ajout de Zr dans l'alliage $Ti_{1-x}Zr_xN$. Les pertes optiques de ces composés peuvent être corrélées à la structure électronique. ceci est du à la position des états p et d dans les différents alliages. Ainsi, les transitions optiques sont plus favorisés dans TiN que dans le ZrN et, donc, plus de pertes. Les paramètres optiques calculés tels que la fréquence Plasma (ω_p), la fréquence de transition (ω_c), valeur correspondante lorsque $\epsilon_1(\omega)$ traverse zéro, sont indiqués dans le tableau III.2. Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques rapportées pour TiN et ZrN [III.12-III.18].

Tableau III.2: Paramètres optiques calculés: fréquence plasma ω_p et fréquence de transition ω_c ainsi que les maximas (pics) des énergies de pertes des composés $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1).

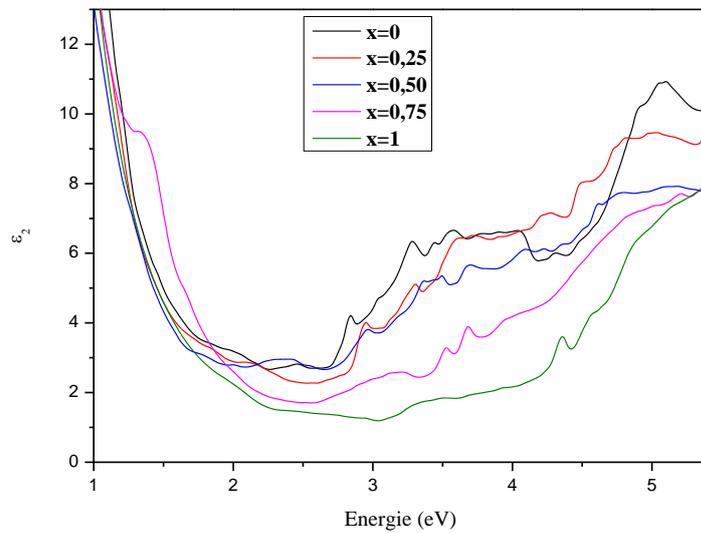
Matériau	ω_p (eV)	ω_c (eV)	ELS pic (eV)
TiN	7.509	2,470	2,517
	7,49 ^(a)	2,320 ^(a)	2,38 ^(a)
	6,69 ^(b)		2,8 ^(d)
	8,7 ^(c)		
$Ti_{0,75}Zr_{0,25}N$	7.363	2,478	2,489
	7,48 ^(a)	2,430 ^(a)	2,41 ^(a)
$Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$	7.717	2,653	2,653
	7,70 ^(a)	2,670 ^(a)	2,65 ^(a)
$Ti_{0,25}Zr_{0,75}N$	7,853	2,758	2,734
	7,79 ^(a)	2,710 ^(a)	2,68 ^(a)
ZrN	8,619	3,030	3,034
	8,63 ^(a)	2,860 ^(a)	3,26 ^(a)
	7,17 ^(b)		3,6 ^(e)
	8,02 ^(c)		

^(a)[III.12], ^(b)[III.14], ^(c)[III.15], ^(d) [III.17], ^(e)[III.18].

La figure III.7(a) montre la fonction de perte d'énergie en fonction de la fréquence calculée pour tous les alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$. La fonction de perte présente des pics aux environs des fréquences où la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule. Nous pouvons ainsi vérifier les fréquences de transition ω_c avec la position des maximas de la fonction de pertes d'énergie.

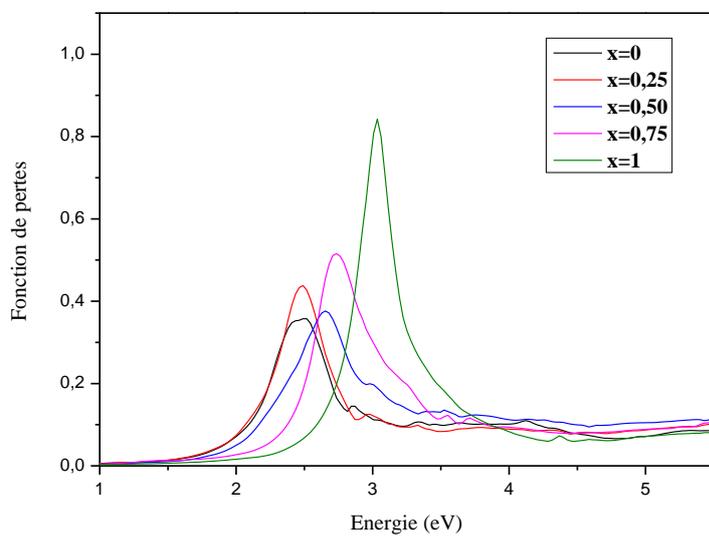


(a)

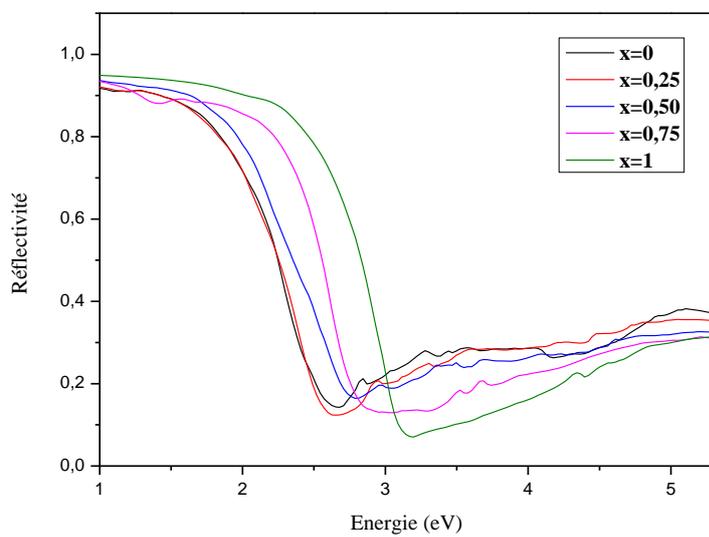


(b)

Figure III.6: (a) Parties réelles (ϵ_1) et (b) imaginaires (ϵ_2) des permittivités diélectriques des alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$ et 1).



(a)



(b)

Figure III.7: (a) La fonction de pertes et (b) la réflectivité des alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75, 1$).

Le pic pour TiN est à 2,517 eV et un décalage des pics vers des énergies supérieures est observé avec l'augmentation de la concentration de Zr. l'excitation plasma basse-énergie calculée de TiN à 2,47 eV et de ZrN à 3,030 eV, sont en accord raisonnable avec les pics mesurés à 2,8 eV [III.17] et 3,6 eV [III.18], respectivement.

La figure III.7 (b) montre la réflectivité calculée du système d'alliage à incidence normale. Qualitativement, on peut estimer l'apparence de ces matériaux sur la base de la réflectivité calculée. Une réflectivité élevée ($> 60\%$) suggère une surface semi-métallique pour ces alliages dans la région des faibles fréquences. ZrN montre dans la région jusqu'aux environs de 3 eV une réflectivité plus élevée que celle du TiN, cependant qu'à fréquence plus élevée la tendance s'inverse et le TiN possédera une réflectivité plus élevée. A noter que la réflectivité est liée à la fréquence de transition ω_c . Des études ont montré que l'énergie plasmonique des alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ tombe dans la gamme des longueurs d'ondes visibles et on peut faire varier cette énergie en faisant varier la concentration Ti/ Zr dans le domaine de 2,3 à 2,9 eV (430 à 540 nm de longueur d'onde). Dans l'ensemble, nous pouvons moduler les propriétés optiques du système d'alliages en faisant varier la concentration de Ti et/ou Zr. Les changements monotones dans les propriétés optiques indiquent que les cas extrêmes se trouvent soit à $x = 0$ (TiN) ou $x = 1$ (ZrN).

En raison de la perte la plus élevée dans la région de basse fréquence du spectre visible du TiN, ce dernier peut être utilisé pour des applications dans l'absorption de lumière à large bande. En revanche, ZrN a la perte la plus faible dans cette gamme du spectre et peut être un bon choix pour les guides d'ondes plasmoniques et les applications de détection.

Les performances de TiN, ZrN et de leurs alliages $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ peuvent être discutées en termes de divers facteurs de qualité. Pour visualiser les performances de ces matériaux pour différentes classes de dispositifs plasmoniques, nous appliquons deux facteurs de qualité définis pour la résonance plasmonique localisée en surface (LSPR) et le polariton plasmonique de surface (SPP) qui sont des oscillations plasmoniques localisées et propagatrices à la surface des composants métalliques, respectivement. Des travaux expérimentaux ont déjà été effectués sur les LSPR [III.19, III.20] et SPP [III.21] pour le TiN. Leurs facteurs de qualité, Q_{LSPR} et Q_{SPP} , peuvent être exprimés en termes de la formulation du fonctionnel diélectrique, comme le montrent les équations (III.10) et (III.11), respectivement:

$$Q_{LSPR} = \frac{\omega \frac{d\varepsilon_1}{d\omega}}{2\varepsilon_2} \quad (\text{III.10})$$

$$Q_{SPP} = \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2} \quad (\text{III.11})$$

Nous limiterons notre travail au calcul du coefficient de qualité du plasmon de surface non-localisé seulement (Q_{SPP}). Les valeurs calculées de Q_{SPP} en fonction de la longueur d'onde sont indiquées sur la figure III.8. Comme attendu, ZrN est le meilleur matériau présentant des valeurs du coefficient de qualité les plus élevées. Il convient de mentionner que dans nos calculs, nous avons supposé que notre cristal est parfait et exempté de défauts et de limites de grain, mais dans les échantillons réels, il y a de nombreux défauts et les limites de grain qui peuvent détériorer les propriétés optiques considérablement.

Compte tenu de la stabilité chimique et du coût du ZrN, les résultats suggèrent que le ZrN est pratiquement attrayant pour les applications LSPR et SPP dans la gamme de la lumière visible qui incluent la bio-imagerie assistée par plasmon, la diffusion Raman améliorée en surface et les guides d'ondes plasmoniques.

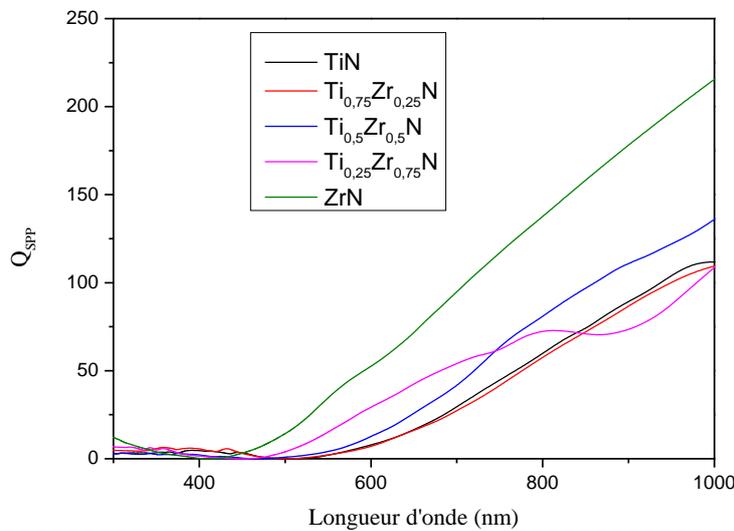


Figure III.8: Facteur de qualité Q_{SPP} du système d'alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$ ($x=0,25, 0,5, 0,75, 1$).

III.6. Références Bibliographiques:

- [III.1] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantiniet S. B. Trickey, “Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems”, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [III.2] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, “Efficient linearization of the augmented plane-wave method”, *Phys. Rev. B* 64, 195134 (2001).
- [III.3] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, “Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation.” *Comput. Phys. Commun.*, 182, 2232 (2011).
- [III.4] G. K. H. Madsen, J. Carrete, and M. J. Verstraete, “BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients.” *Comput. Phys. Commun.*, 231, 140 (2018).
- [III.5] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [III.6] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [III.7] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phys.* 58, 1200-1211 (1980).
- [III.8] D. Cepeley, “Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions”, *Phys.Rev. B* 18, 3126-3138(1978).
- [III.9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [III.10] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B* 13, 5188-519 (1976).
- [III.11] F. D. Murnaghan, “The compressibility of media under extreme pressures”, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244-247 (1944).
- [III.12] M. Kumar, S. Ishii, N. Umezawa, and T. Nagao, “Band engineering of ternary metal nitride system $Ti_{1-x}Zr_xN$ for plasmonic applications”, *Opt. Mater. Express* 6, 29-38 (2016).
- [III.13] J. Kim, S.-H. Jhi, and K. Ryeol Lee, “Color of TiN and ZrN from first-principles calculations,” *J. Appl. Phys.* 110 (8), 083501 (2011).
- [III.14] B. Karlsson, R. P. Shimshock, B. O. Seraphin, and J. C. Haygarth, “Optical Properties of CVD-Coated TiN, ZrN and HfN,” *Phys. Scr.* 25 (6A), 775–779 (1982).
- [III.15] G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, “Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver”, *Adv. Mat.* 25, 3264 (2013).

-
- [III. 16] P. Prieto, F. Yubero, E. Elizalde, and J. M. Sanz, “Dielectric properties of Zr, ZrN, Zr₃N₄, and ZrO₂ determined by quantitative analysis of electron energy loss spectra,” *J. Vac. Sci. Technol. A* 14(6), 3181 (1996).
- [III. 17] J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. P. Bohnen, and G. Crecelius, “Dielectric properties of TiC_x, TiN_x, VC_x, and VN_x from 1.5 to 40 eV determined by electron-energy-loss spectroscopy,” *Phys. Rev. B* 30(3), 1155–1163 (1984).
- [III.18] J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. Bohnen, and G. Crecelius, “Dielectric properties of ZrN, NbC, and NbN as determined by electron-energy-loss spectroscopy,” *Phys. Rev. B Condens. Matter* 31 (3), 1244–1247 (1985).
- [III.19] W. Li, U. Guler, N. Kinsey, G. V. Naik, A. Boltasseva, J. Guan, V. M. Shalaev, and A. V. Kildishev, “Refractory plasmonics with titanium nitride: broadband metamaterial absorber,” *Adv. Mater.* 26 (47), 7959–7965 (2014).
- [III.20] U. Guler, S. Suslov, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev, “Colloidal Plasmonic Titanium Nitride Nanoparticles: Properties and Applications,” *Nanophotonics* 4, 269-276 (2015).
- [III.21] S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen, T. D. Dao, and T. Nagao, “Sunlight absorbing titanium nitride nanoparticles,” *ICTON* 2015.

Conclusion générale

Le composé plasmonique ternaire $Ti_{1-x}Zr_xN$ a été étudié pour examiner la corrélation entre la structure de bande électronique et les propriétés optiques, ainsi que la modulation de propriétés dernières par l'ingénierie de bande. Notre étude basée sur les calculs de premiers principes (DFT) utilisant le code WIEN2K et l'approximation GGA-PBE a révélé que le système d'alliage $Ti_{1-x}Zr_xN$ possède un grand potentiel pour être utilisé comme matériaux pour les dispositifs plasmoniques accordables avec leurs propriétés hautement métalliques ainsi que de faibles pertes optiques dans le domaine du visible. Parmi les alliages $Ti_{1-x}Zr_xN$, ZrN se trouve être le meilleur matériau tandis que TiN a plus de perte que ZrN. Cela était dû au faible seuil d'apparition d'énergie interbande ($\sim 1,9$ eV) que ZrN où l'énergie seuil pour l'apparition de transitions interbandes est plus élevée ($\sim 2,6$ eV). En raison de la nature isostructurale de ces systèmes d'alliage, un comportement monotone dans les propriétés électroniques et optiques a été observé avec l'ajout de l'atome de Zirconium. Une telle propriété monotone est bénéfique si l'on veut trouver un matériau fiable dont les propriétés optiques sont modulables en plasmonique.