

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Mr. OUALDINE ALLAL

Spécialité: Sciences physiques

Option: Matériaux

Intitulé

Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires quadratiques GaInAsP et GaInAsN par la méthode ab-initio

Soutenu le 09/11/2020

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	<i>KHACHAI Houari</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Sidi-Bel Abbes</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>YAKOUBI Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Sidi-Bel Abbes</i>
	<i>BALTACHE Hadj</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Mascara</i>
	<i>GUEMOU M'hamed</i>	<i>Maître de conférences</i>	<i>U. Tiaret</i>
		<i>classe A</i>	
<i>Directeur de thèse :</i>	<i>ABDICHE Ahmed</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Tiaret</i>
<i>Co-encadreur :</i>	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Sidi-Bel Abbes</i>

Année universitaire 2019-2020

Remerciements

Un très grand merci à mon dieu ALLAH qui est toujours à présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne...

Ce travail a été réalisé au niveau de département de Physique de l'Université de Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès. Je voulais remercier tous les gens de ce département pour leur qualité d'accueille.

*Je suis tout particulièrement reconnaissant à Monsieur **ABDICHE Ahmed** Professeur à l'université de Tiaret, pour avoir encadré efficacement cette thèse. Je le remercie pour ses discussions utiles et fructueuses, ses conseils et ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Je le remercie pour sa disponibilité permanente et son soutien durant ces années.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur **ABBAR Boucif** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès, qui en agissant à titre de co-directeur a fortement enrichit ma formation. Ses conseils et ses commentaires auront été fort utiles.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **KHACHAI Houari** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, et de m'avoir aidé dans la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement les membres du jury, Monsieur **BALTACHE Hadj** Professeur à l'université de Mascara, Monsieur **GUEMOU M'hamed** Maître de*

conférences classe A à l'université de Tiaret, Monsieur YAKOUBI Abdelkader professeurs à l'université de Sidi Bel Abbès qui ont accepté de juger et examiner ce travail.

Je remercie tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Enfin, je présente mes remerciements et reconnaissances à mes parents, ma femme, mes filles, mes frères et sœur pour leur soutien et leur encouragement. Je remercie aussi mes amies et mes collègues du laboratoire.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon père et ma mère

*A ma femme et mes filles Soudjoud Ayet Errahmane
et Anfal Nour ElYakine*

A mes frères et ma sœur

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin

A toute ma famille

Allal

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires semiconducteurs $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ à base des composés binaires GaAs, GaN, InAs, InN, InP et GaP dans la structure zinc-blende en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code *Wien2k* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Pour déterminer les paramètres structuraux, nous avons pris comme terme de potentiel d'échange et de corrélation les deux approximations, la PBEsol-GGA et LDA. D'autre part, pour calculer les propriétés électroniques de nos alliages quaternaires, nous avons employé l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson proposée par Tran et Blaha (TB-mBJ). L'effet de la composition pour les deux alliages quaternaires sur la constante du réseau, le module de compressibilité et le gap énergétique a été étudié. Les déviations des constantes du réseau par rapport à la loi de Vegard et des modules de compressibilité par rapport à la loi de dépendance linéaire (LCD) ont été observées pour ces alliages. Nous avons également déterminé l'énergie de formation E_F des alliages quaternaires.

Nous avons trouvé que le gap énergétique augmente avec l'augmentation des concentrations x et y , les gaps obtenus s'approchent des gaps des composés binaires.

Nous avons calculé aussi les propriétés optiques de ces alliages semiconducteurs telle que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la perte d'énergie.

Abstract

In this work we have studied the structural, electronic and optical properties of the semiconductor quaternary alloys $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ based on the GaAs, GaN, InAs, InN, InP and GaP binary compounds in the zinc-blende structure, using the augmented plane wave method (FP-LAPW) implemented by the **Wien2k** code as part of the DFT density functional theory. The exchange and correlation potential is treated by PBEsol-GGA and LDA approximations. On the other hand, in order to calculate the electronic properties of our quaternary alloys, we used (TB-mBJ).

The effect of the composition for the two quaternary alloys on the lattice constant, the compressibility modulus and the energy gap was studied. The deviations of the structural parameters with respect to the law of Vegard and bulk modules with respect to the law of linear dependence (LCD) were observed for these alloys. We also determined the E_F formation energy of the quaternary alloy.

We have found that the energy gap increases with increasing concentrations x and y , the gaps obtained approach the gaps of the binary compounds.

We have also calculated the optical properties of these semiconductor alloys such as dielectric function, refractive index and energy loss.

ملخص

في هذا العمل قمنا بحساب الخواص البنيوية والالكترونية و الضوئية للخلائط الرباعية $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ و $Ga_xIn_{1-x}As_yN_{1-y}$ وذلك بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW و التي تعتمد على نظرية كثافة الدالة DFT و لحساب الخواص البنيوية استعملنا التقريبيين PBEsol- LDA و GGA لأجل حساب كمون التبادل و الارتباط. و لحساب الخصائص الالكترونية لهذه الخلائط الشبه ناقلة و بالإضافة إلى التقريب المستخدم سابقاً استعملنا التقريب mBJ. بعد تحليل بيانات تغيرات ثابت الشبكة ، معامل الانضغاط الحجمي ، الفجوة الطاقية و كذا معامل الانحراف بدلالة مختلف التراكيز. لاحظنا انحراف في منحنيات كل من : ثابت الشبكة بالنسبة لقانون Vegard وكذا معامل الانضغاط الحجمي بالنسبة ل (LCD). لقد قمنا أيضاً بحساب الخواص البصرية لسبائك أشباه الموصلات مثل الوظيفة العازلة ومؤشر الانكسار وفقدان الطاقة.



Sommaire



Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I: Propriétés Physiques des Alliages Semiconducteur III-V

I.1 Introduction.....	7
I.2 Définitions des semiconducteurs III-V	7
I.3 Structure cristalline des semiconducteurs III-V.....	9
I.3.1 La structure zinc-blinde	9
I.3.2 La structure wurtzite	10
I.3.3 Liaisons atomiques des matériaux III-V	11
I.4 La zone de brillouin	12
I.5 Caractéristiques de la zone de brillouin	13
I.5.1 Les points de haute symétrie	13
I.5.2 Les lignes de haute symétrie	13
I.6 Semiconducteur à gap direct et indirect.....	14
I.7 Classification Alliages	16
I.7.1 Les Composés binaires semiconducteurs.....	17
I.7.1.1 Paramètre de maille.....	17
I.7.1.2 Structure de bande.....	20
I.7.2 Alliages ternaires.....	21
I.7.3 Alliages quaternaires.....	24
I.7.3.1 Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	24
I.7.3.2 Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	25
I.8 Propriétés optiques des semiconducteurs III-V	25
I.8.1 Interaction onde-matière	26
I.9 Les avantages des semiconducteurs III-V.....	27
Références	29

Chapitre II: Méthode de Calcul de la Structure Electronique

II.1 Introduction	33
II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité	33
II.3 Approximations fondamentales	34
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	34

II.3.2	Approximation de Hartree-Fock.....	35
II.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	35
II.4.1	L'approche de Thomas-Fermi :	36
II.4.2	Théorème de Hohenberg et Kohn.....	36
II.4.3	Les équations de Kohn-Sham	37
	a Approximation de la densité locale (LDA)	38
	b Approximation du gradient généralisé (GGA).....	39
	c Approximation mBJ	39
II.4.4	Résolution des équations de Kohn-Sham	40
II.5	La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW).....	42
II.5.1	Introduction	42
II.5.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	42
II.5.3	La méthode APW	43
II.5.4	Principe de la méthode LAPW	45
II.5.5	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	46
II.5.6	Développement de la LAPW en orbitales locales	47
	a La méthode LAPW+LO	47
	b La méthode APW+lo.....	48
II.5.7	Le concept de la méthode FP-LAPW	49
II.6	Description générale du code de simulation Wien2K	49
II.6.1	L'algorithme du Wien2k :	50
II.6.2	Le calcul SCF	51
II.6.3	Calcul des propriétés.....	52
	Références	54

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1	Introduction	57
III.2	Détails de calcul	58
III.3	Composés binaires.....	59
	III.3.1 Propriétés structurales	59
	III.3.2 Propriétés électroniques	62
	III.3.2.1 Structure de bandes.....	62

III.3.2.2 Densité d'états DOS	64
III.3.3 Propriétés optiques	67
III.3.3.1 Partie imaginaire de la fonction diélectrique	70
III.3.3.2 Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction	71
III.4 Alliages ternaires	72
III.4.1 Propriétés structurales	73
III.4.2 Propriétés électroniques	81
III.4.2.1 Structures de bandes	81
III.4.2.2 Densité d'états	87
III.4.3 Propriétés optiques	89
III.4.3.1 Constantes diélectriques	89
III.4.3.2 Indice de réfraction	91
III.4.3.3 Perte d'énergie	93
III.5 Alliages quaternaires	95
III.5.1 Propriétés structurales	95
III.5.2 L'énergie de formation des alliages quaternaires	99
III.5.3 Propriétés électroniques	100
III.5.3.1 Structures de bandes	100
III.5.3.2 densité d'état	106
III.5.4 Propriétés optiques	107
III.5.4.1 Constantes diélectriques	107
III.5.4.2 Indice de réfraction	110
III.5.4.3 Perte d'énergie	112
III.6 Conclusion	114
Références	115
Conclusion générale	120

Nomenclature

InP	Phosphure d'indium
GaP	phosphure de gallium
GaN	Nitruire de gallium
InN	Nitruire d'indium
InAs	Arséniure d'indium
GaAs	Arséniure de gallium
LED	Diode électroluminescente
AlSb	Antimoniure d'aluminium
GaSb	Antimoniure de gallium
BN	Nitruire de bor
BP	Phosphure de bore
AlN	Nitruire d'aluminium
SiO₂	Dioxyde de silicium
WZ	Wurtzite
ZB	Zinc-blinde
E_g	Gap énergétique
eV	Electronvolt
n	Indice de réfraction
ε	Constant diélectrique du milieu
a_{AB}	Paramètre du réseau du composé binaire AB
a_{AC}	Paramètre du réseau du composé binaire AC
\vec{H}	Champ magnétique
\vec{E}	Champ électrique
\vec{D}	L'induction (déplacement)
\vec{j}	Densité du courant
ρ	Densité de charge
μ₀	Perméabilité magnétique du vide
μ_r	Perméabilité magnétique relative
\vec{M}	Polarisation magnétique

GHz	Giga Hertz
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
GGA	Approximation des gradients généralisée
LDA	Approximation de la densité locale
LSDA	Approximation de densité de spin locale
N(E)dE	Nombre d'états électroniques d'énergie
E	Energie totale du système
Ψ	Fonction d'onde (fonction propre)
\hat{H}	Hamiltonien du système
T_e	Energie cinétique des électrons
T_n	Energie cinétique du noyau
V_{ne}	Interaction coulombienne entre noyaux et électrons
V_{ee}	Interaction coulombienne entre électrons
V_{nn}	Interaction coulombienne entre noyaux
V_{xe}	Potentiel externe
ψ_n	Fonction d'onde nucléaire
ψ_e	Fonction d'onde électronique
$\rho(\vec{r})$	Densité électronique
$\psi_i(\vec{r})$	Fonction d'onde de l'électron i
$V_{ion}(\vec{r})$	Potentiel ionique.
$V_H(\vec{r})$	Terme de Hartree
TB-mBJ	Potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié
FP-LAPW	Ondes Planes Augmentées Linéarisées
RMT	Rayon Muffin-Tin
B_0	Module de compressibilité
B'	Premier dérivé du module de compressibilité
$\epsilon(\omega)$	Fonction diélectrique
$\epsilon_1(\omega)$	Partie réelle de la fonction diélectrique
$\epsilon_2(\omega)$	Partie imaginaire de la fonction diélectrique
$L(\omega)$	Perte d'énergie

Liste des Figures

Figures	Titre	Page
CHAPITRE I		
Figure I.1	Tableau périodique de Mendeleïev	8
Figure I.2	Mailles cristallographiques des structures diamant et zinc blende	10
Figure I.3	Structure cristalline wurtzite et zone de brillouin	11
Figure I.4	Zone de Brillouin (a) structure zinc-blende, (b) wurtzite	12
Figure I.5	Diagramme des bandes d'énergie des semiconducteurs	14
Figure I.6	Représentation schématique des bandes d'énergies d'un solide (isolant, semiconducteur et conducteur)	15
Figure I.7	Transition inter bandes, (A) indirect, (B) direct	16
Figure I.8	L'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille des éléments III, IV et V	18
Figure I.9	Structure de bande électronique du GaAs dont la bande interdite $E_g = 1.42$ eV à 300 K	20
Figure I.10	Le gap énergétique E_g des semiconducteurs binaires a 300K	21
Figure I.11	Structure zinc-blend des alliages (a) $A_xB_{1-x}C$ et (b) AB_xC_{1-x}	22
Figure 1.12	Energie de bande interdite du Ga(In)AsN en fonction du paramètre de maille	24
Figure I.13	Les transitions optiques (a) indirectes et (b) directes	26
CHAPITRE II		
Figure II.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	41
Figure II.2	Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	43
Figure II.3	L'organigramme des programmes du code Wien2K	53
CHAPITRE III		
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires GaAs, GaN, InAs, InN, InP et GaP obtenue par l'approche de PBEsol-GGA	60
Figures III.2	Structure de bande des composés binaires calculée par TB-mBJ	62
Figures III.3	Densité d'états totale (T-DOS) et partielle (P-DOS) du InN, GaAs, InAs, GaN, InP et GaP en phase zinc-blende obtenus par TB-mBJ	65
Figures III.4	Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires	69

Figures III.5	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés binaires	70
Figure III.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{P}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	74
Figure III.7	Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	77
Figure III.8	Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$	77
Figure III.9	Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	78
Figure III.10	Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$	78
Figure III.11	Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$	79
Figure III.12	Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$	79
Figure III.13	Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$	80
Figure III.14	Structure de bande des alliages ternaires $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{As}$ et N) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ)	81
Figure III.15	Structure de bande des alliages ternaire $\text{InAs}_{0.5}\text{Z}_{0.5}$ ($\text{Z} = \text{P}$ et N) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ)	82
Figure III.16	Structure de bande des alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.5}\text{Z}_{0.5}$ ($\text{Z} = \text{P}$ et N) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ)	82
Figure III.17	La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages GaInAs et InAsP	85
Figure III.18	La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages GaInP et GaAsP	86
Figure III.19	La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages InAsN et GaInN	86
Figure III.20	La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x de l'alliage GaAsN	87

Figure III.21	Densité d'état électronique des alliages ternaires $Ga_{0.5}In_{0.5}As$, $InAs_{0.5}N_{0.5}$, $GaAs_{0.5}P_{0.5}$ et $GaAs_{0.5}N_{0.5}$	88
Figure III.22	Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $Ga_{0.5}In_{0.5}As$	89
Figure III.23	Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $InAs_{0.5}N_{0.5}$	90
Figure III.24	Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $GaAs_{0.5}P_{0.5}$	90
Figure III.25	Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $GaAs_{0.5}N_{0.5}$	91
Figure III.26	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $Ga_{0.5}In_{0.5}As$	91
Figure III.27	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $InAs_{0.5}N_{0.5}$	92
Figure III.28	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $GaAs_{0.5}P_{0.5}$	92
Figure III.29	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $GaAs_{0.5}N_{0.5}$	92
Figure III.30	Spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour $Ga_{0.5}In_{0.5}As$	93
Figure III.31	Spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour $InAs_{0.5}N_{0.5}$	94
Figure III.32	Spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour $GaAs_{0.5}P_{0.5}$	94
Figure III.33	Spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour $GaAs_{0.5}N_{0.5}$	94
Figure III.34	Diagramme de l'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ ($Q = P$ et N) et leurs alliages ternaires à partir des composés binaires	95
Figure III. 35	Propriétés structurale d'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ en fonction des compositions (x, y) ; (a) Paramètre de maille, (b) module de compressibilité	97
Figure III. 36	Propriétés structurale de l'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_yN_{1-y}$ en fonction des compositions (x, y) ; (a) Paramètre de maille, (b) module de compressibilité	98
Figure III. 37	Contour de l'énergie de formation en fonction de la composition en x et y du quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	99
Figure III. 38	Contour de l'énergie de formation en fonction de la composition en x et	100

	y du quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_yN_{1-y}$	
Figure III. 39	Structure de bande pour les alliages quaternaires $Ga_{0.5}In_{0.5}As_{0.5}N_{0.5}$ et $Ga_{0.25}In_{0.75}As_{0.25}N_{0.75}$	101
Figure III. 40	Structure de bande pour les alliages quaternaires $Ga_{0.5}In_{0.5}As_{0.5}P_{0.5}$ et $Ga_{0.25}In_{0.5}As_{0.25}N_{0.75}$.	101
Figure III. 41	Variation des énergies de gap direct(a) et indirect (b) en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire GaInAsN	104
Figure III. 42	Variation des énergies de gap direct(a) et indirect (b) en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire GaInAsP	105
Figure III. 43	Densité d'état électronique de l'alliage quaternaire $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.25}N_{0.75}$	106
Figure III. 44	Variation de La partie réelle de la fonction diélectrique des alliages quaternaires $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ ou (Q=N et P) et (x=0.75, y= 0.25, 0.5 et 0.75).	108
Figure III. 45	Variation de La partie réelle de la fonction diélectrique des alliages quaternaires $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ ou (Q=N et P) et (x=0.75, y= 0.25, 0.5 et 0.75).	109
Figure III. 46	Variation de l'indice de réfraction des alliages quaternaires $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ ou (Q=N et P) et (x=0.75, y= 0.25, 0.5 et 0.75).	111
Figure III. 47	Variation de perte d'énergie $L(\omega)$ des alliages quaternaires $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ ou (Q=N et P) et (x=0.75, y= 0.25, 0.5 et 0.75).	113

Liste des Tableaux

Figures	Titre	Page
CHAPITRE I		
Tableau I.1	Les composées binaires semiconducteurs III-V	19
CHAPITRE III		
Tableau III.1	Paramètre de réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés InN, GaAs, InAs, GaN, InP et GaP.	61
Tableau III.2	Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des composées binaires InN, InAs, GaN, GaAs, InP et GaP en phase (ZB) calculées par la méthode (FP-LAPW)	63
Tableau III.3	Constante diélectrique statique et indice de réfraction statique calculés pour les composés binaires	72
Tableau III.4	Constante de réseau optimisée $a(\text{Å})$ et module de compressibilité $B(\text{GPa})$ calculés pour les différents alliages ternaires étudiés	75
Tableau III.5	Valeurs des différents gaps énergétiques des alliages $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$	83
Tableau III.6	Paramètre du réseau $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ pour les composés quaternaires	96
Tableau III.7	Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages quaternaires	102
Tableau III.8	Constant diélectrique $\epsilon_l(0)$ et l'indice de réfraction $n(\omega = 0)$ pour les alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ou (Q = N et P) et ($x = 0.75, y = 0.25, 0.5$ et 0.75).	112



Introduction Générale



Introduction

Les semiconducteurs III–V sont des propriétés physiques meilleures (gap direct et bonne mobilité électrique) par rapport aux semiconducteurs élémentaires tels que le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain gris (α -Sn), aptes pour l'optoélectronique avancé. Les semiconducteurs GaAs et InP sont très utilisés pour le développement des LD/LEDs en émission infrarouge et visible pour leur usage en communication à fibres optiques. Les Lasers au GaAs émettent dans la longueur d'onde $\sim 1.3 \mu\text{m}$ compatible à la longueur d'onde adoptée en télécommunication. Le système InGaAsP/InP est actuellement utilisé pour la fabrication de lasers $1.3 \mu\text{m}$ pour les télécommunications par fibre à longue distance [1]. Les semiconducteurs III-nitrides, InN, GaN et AlN et leurs alliages (InGaN, AlGaN) sont importants pour développer des sources de lumière dans la gamme de courte longueur d'onde du spectre (bleu-vert) [2-5] et ultraviolet (UV) [6,7]. La grande bande interdite observée dans les semiconducteurs à nitrure dilué III-V ouvre la voie à divers dispositifs optoélectroniques, tels que des cellules photovoltaïques [8, 9] lasers à semiconducteurs, [10] photodiodes [11] et transistors bipolaires à hétérojonction [12].

Les alliages $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_x\text{N}_{1-x}$ ont beaucoup attiré l'attention car ils peuvent être adaptés en réseau à des substrats en GaAs. Ce sont donc des matériaux prometteurs pour les applications optoélectroniques, tels que les lasers à émission de surface à cavité verticale, fonctionnant dans la plage convoitée de 1,3 à 1,5 μm [13].

Le binaire GaP est un semiconducteur à gap indirect; il faut donc employer un modèle capable de décrire la structure de bande sur toute la zone de brillouin afin de comprendre les propriétés du GaPN. Un modèle théorique permettant de décrire la structure électronique de ces matériaux est nécessaire pour comprendre les données expérimentales et pouvoir prédire et optimiser les propriétés des dispositifs à hétéro-structure. Récemment, de nombreuses tentatives théoriques ont été faites pour décrire la structure électronique de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ et de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. Des calculs des premiers principes [14], pseudo-potentiels empiriques, [15, 16], [17-21] et [22] (TB) à liaison étroite de grandes super cellules ont été effectués. Bien que ces modèles puissent donner une description élaborée et réaliste des états de bord de bande dans les nitrures III-V dilués, leur complexité de calcul ne le rend pas adaptés à la modélisation d'hétéro structures.

Nos alliages semiconducteurs quaternaire ont la forme générale $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ où x et y sont les compositions et AC, AD, BC et BD sont les constituants des composés binaires.

A notre connaissance, aucun travail théorique ou expérimental n'a été réalisé sur les propriétés physiques des quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ adaptés au substrat GaAs.

Le but de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Après cette introduction, la thèse s'organise autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et décrit leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente la méthode ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$. Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code *Wien2k*.

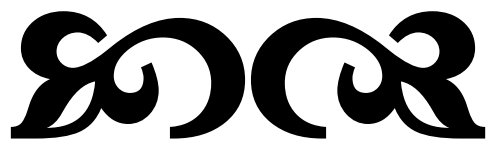
Au troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés pour les composés binaires, ainsi que les alliages ternaires et quaternaires.

Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Références

- [1] S. Adachi, 'Physical Properties of III–V Semiconductor Compounds: InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs, and InGaAsP', Wiley, New York, 1992.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 8189.
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, *Appl. Lett.* 70 (1997) 1417.
- [4] M.G. Cheong, E.K. Suh, H.J. Lee, *Journal of Luminescence* 99 (2002) 265–272.
- [5] H.P. Zhao, G.Y. Liu, X.H. Li, R.A. Arif, G.S. Huang, J.D. Poplawsky, *IET Optoelectron* 3 (2009) 283–95.
- [6] D. Morita, M. Sano, M. Yamamoto, T. Murayama, S. Nagahama, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 1434–1436.
- [7] M. Kneissl, D. W. Treat, M. Teepe, N. Miyashita, N. M. Johnson, *Phys. Stat. Sol.* 118 (2003) 200.
- [8]. J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, *Semicond. Sci. and Technol.* 17, 769 (2002).
- [9] A. Mascarenhas et Y. Zhang, Dilute nitride based III-V alloys for laser and solar cell applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5, 253 (2001).
- [10] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, et Y. Yazawa, GaInNAs: a novel material for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 35, 1273 (1996).
- [11] G.S. Kinsey, D.W. Gotthold, A.L. Holmes Jr., et J.C. Campbell, GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 micron, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1543 (2000).
- [12] C.W. Tu, III-N-V low-bandgap nitrides and their device applications, *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 7169 (2001).
- [13] G. Jaschke, R. Averbek, L. Geelhaar, et H. Riechert, Low threshold InGaAsN/GaAs lasers beyond 1500 nm, *J. Cryst. Growth* 278, 224 (2005).
- [14] S.R. Kurtz, N.A. Modine, E.D. Jones, A.A. Allerman, et J.F. Klem, Insights into the electronic properties of ingaasn: The effect of nitrogen from band structure to devices, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 843 (2002).
- [15] P.R.C. Kent, L. Bellaiche, et A. Zunger, Pseudopotential theory of dilute III-V nitrides, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 851 (2002).

- [16] P.R.C. Kent et A. Zunger, Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys, *Phys. Rev. B* 64, 115208 (2001).
- [17] L. Bellaïche, S.-H. Wei, et A. Zunger, Band gaps of GaPN and GaAsN alloys, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3558 (1997).
- [18] L. Bellaïche, S.-H. Wei, et A. Zunger, Composition dependence of interband transition intensities in GaPN, GaAsN, and GaPAs alloys, *Phys. Rev. B* 56, 10233 (1997).
- [19] S. Nakajima, H. Ohshiba, Tao Yang, et S. Sakai, Electronic structure of GaP_{1-x}N_x alloys determined using pseudopotentials and Gaussian orbitals, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 35, 5602 (1996).
- [20] K. Kassali et N. Bouarissa, Effect of nitrogen concentration on electronic energy bands of Ga_{1-x}In_xNyAs_{1-y} alloys, *Microelectron. Eng.* 54, 277 (2000).
- [21] P.R.C. Kent et A. Zunger, Evolution of III-V nitride alloy electronic structure: the localized to delocalized transition, *Phys. Rev. Lett.* 86, 2613 (2001).
- [22] E.P. O'Reilly, A. Lindsay, S. Tomic, et M. Kamal-Saadi, Tight-binding and k. p models for the electronic structure of Ga(In)NAs and related alloys, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 870 (2002).



CHAPITRE I
Propriétés Physiques des Alliages
Semiconducteur III-V



I.1 Introduction

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes III et V de la classification périodique des éléments, tels que InP, GaP, GaN, InN, InAs et GaAs sont des matériaux technologiques très importants avec des nombreuses applications significatives dans les domaines de l'électronique et photonique. Parfois, ils sont même qualifiés des «matériaux de base pour l'éclairage à semiconducteurs» [1]. Car ils sont largement utilisés dans les dispositifs hautes fréquences et de puissance, les LED (diodes électroluminescentes), les diodes laser, les systèmes de communication optiques, les capteurs et l'efficacité des cellules solaires [2-4]. Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs, dans l'ensemble des matériaux, les semiconducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semiconducteurs.

Dans ce chapitre nous allons donner une définition des semiconducteurs, structure cristalline, notion de bandes d'énergie et propriétés optiques des semiconducteurs III-V.

I.2 Définitions des semiconducteurs III-V

Les semiconducteurs III-V sont des matériaux composés formés à partir d'un élément de la 3^{ème} colonne et d'un élément de la 5^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev (figure I.1). Des exemples sont GaN, InAs, InP, AlSb, GaSb, BN, BP, AlN, BAs, AlP, AlAs et InSb. Les semiconducteurs proviennent de leurs conductivités électriques qui sont intermédiaires entre celles des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et celles des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette variation de la conductivité est due dans une grande proportion à l'effet de la température, de l'éclairement ou à la présence d'impuretés (dopage et défauts du réseau).

Les mixtures des cristaux faits des composés binaires III-V ont également des propriétés semiconductrices, par exemple (Ga, Al)As, (P, As)Ga, (In, Ga)As et (In, Ga)(As, P). Les principales applications des semiconducteurs III-V et leurs alliages dans le domaine de l'optoélectronique. (Ga, Al)As et Ga(As, P) utilisée dans les diodes électroluminescentes (LEDs) et les diodes laser pour la région spectrale proche infrarouge au vert.

Le système d'alliage quaternaire (Ga, In), (As, P) est utilisé dans la fabrication de lasers et de photodiodes pour les communications par fibre optique à des longueurs d'ondes de 1,55 μm , ce qui permet une transmission maximale des fibres à base de SiO_2 [5].

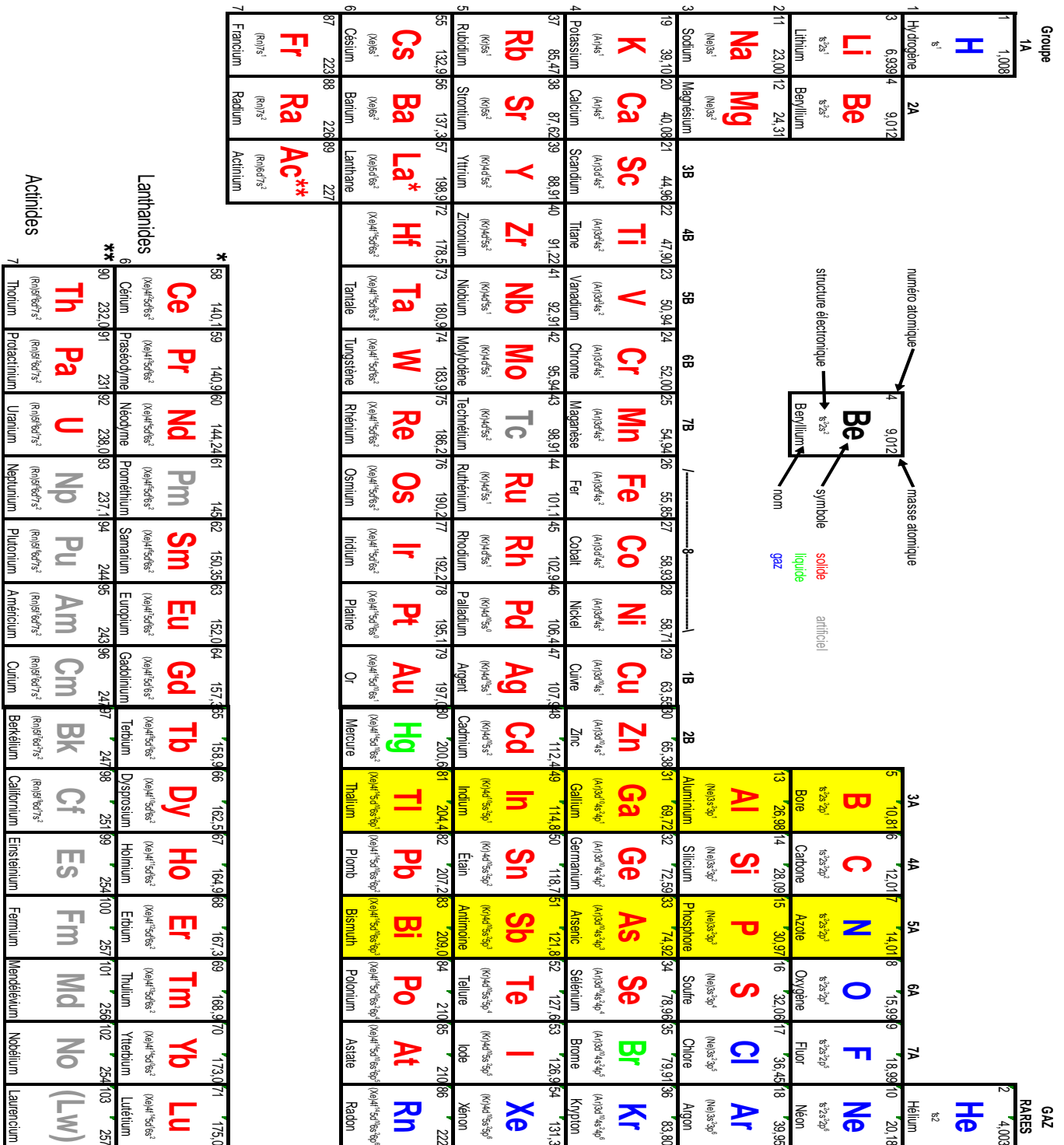


Figure I.1: Tableau périodique de Mendeleïev.

I.3 Structure cristalline des semiconducteurs III-V

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite zinc blende, à l'exception de certains semiconducteurs qui peuvent se cristalliser soit dans la structure cubique zinc-blende ou l'hexagonale wurtzite (Wz). Dans les conditions ambiantes, la structure thermodynamiquement stable est en wurtzite pour GaN et InN [6,7]. La structure zincblende de GaN et InN se stabilise par la croissance épitaxiale de couches minces sur les plans (011) cristallins de substrats cubiques tels que MgO, GaAs et Si. Dans ces cas, la compatibilité intrinsèque [6-8] permet de surmonter la tendance intrinsèque à former la structure de la structure wurtzite (Wz). Les propriétés électroniques des modifications de la wurtzite et du zinc-blende (Zb) de InN et AlN sont liées, mais montrent des différences significatives, ce qui ajoute une dimension supplémentaire à ce domaine de recherche. La structure rocksalt (NaCl) peut être induite dans AlN, GaN et InN à des pressions très élevées.

I.3.1 La structure zinc-blende

La structure zinc-blende est une cellule cubique unitaire, contenant quatre éléments du groupe III et quatre éléments V, La maille élémentaire est cubique ; les ions constituent un réseau cubique à faces centrées noté (cfc) et les ions occupent la moitié des centres des cubes d'arêtes $\frac{a}{2}$. Le groupe spatial pour la structure zinc-blende (ZB) est F43 mc (T_d^2). La position des atomes dans la cellule élémentaire est identique à la structure cristalline du diamant et présente les mêmes sous-réseaux, sauf que les anions (les éléments non métalliques) occupent un sous-réseau, tandis que les cations (les atomes de métal) reposent sur l'autre. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de $a \frac{\sqrt{3}}{4}$ où a représente le paramètre de maille du matériau. Chaque atome dans la structure peut être considéré comme placé au centre d'un tétraèdre, avec ses quatre voisins les plus proches définissant les quatre coins du tétraèdre [9,10]. La figure (I.2) montre la disposition des atomes dans un cube de la structure à base de zinc-blende.

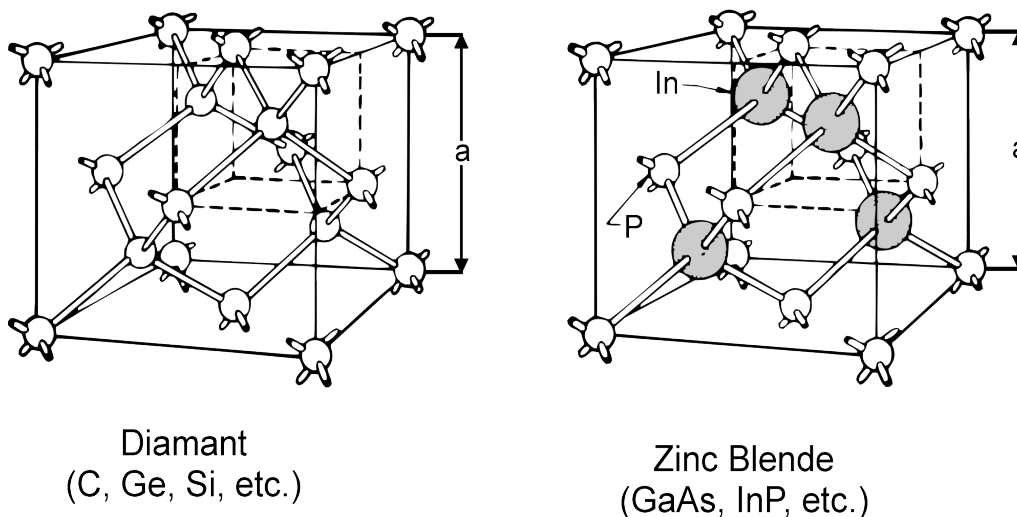


Figure I.2: Mailles cristallographiques des structures diamant et zinc blende.

I.3.2 La structure wurtzite

La structure wurtzite présentée sur la figure (I.3), le groupe spatial de la wurtzite est P63mc [11]. Il possède quatre atomes dans la cellule unitaire en position : (0,0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2) pour les anions et (0, 0, 5/8) et (2/3, 1/3, 1/8) pour les cations, les coordonnées définies dans une base hexagonale. Les atomes forment deux sous-réseaux hexagonaux compacts l'un pour les atomes de type métallique; le deuxième pour les atomes de type non métallique qui sera décalé sur l'axe polaire c . Les paramètres utilisés pour décrire la structure sont le côté a de l'hexagone dans le plan (0001), et c correspondant à la hauteur de la maille selon l'axe [0001] [12].

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c , et μ ; ' a ' étant le côté du losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe (oz) et μ est une coordonnée intérieure le long de cet axe (qui est une mesure de la quantité dont chaque atome est déplacé par rapport à l'autre le long de l'axe- c [13]). La coordonnée μ est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad \text{I. 1}$$

La valeur de μ pour une structure wurtzite idéale est $\frac{3}{8}$ [11]. Dans les cristaux III-V, on peut imaginer la polarité des ions de charge opposée comme un réseau de moments dipolaires. Ces moments ne se compensent pas en wurtzite et donne lieu aux propriétés piézoélectriques

et champs de polarisation induits observés pour les nitrures d'éléments III. Pour l'InAs les phases sont proches énergétiquement, ce qui est aussi constaté pour d'autres semiconducteurs [14]. Comme déjà souligné, la principale différence entre les axes (0001) Wz et [111] ZB est la séquence d'empilement des plans cristallins au de la des atomes deuxième proches voisins.

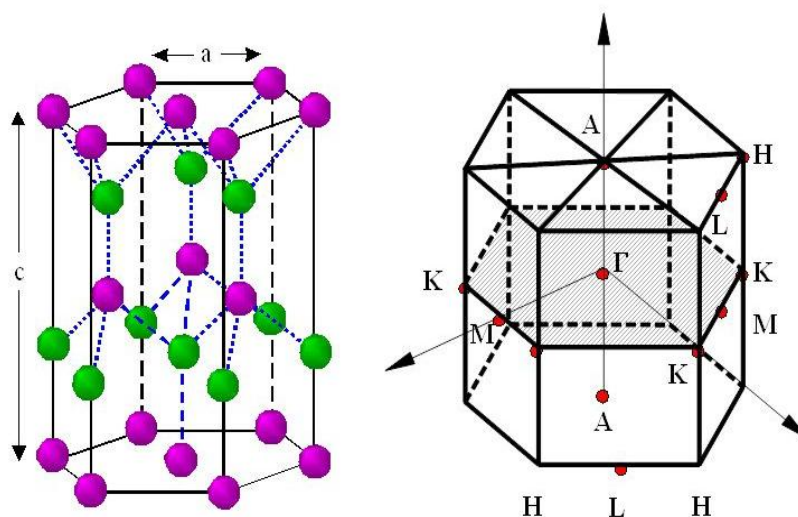


Figure I.3: Structure cristalline wurtzite et zone de Brillouin.

I.3.3 Liaisons atomiques des matériaux III-V

Une liaison covalente impliquant deux atomes de natures chimiques différentes ne peut être parfaitement symétrique, en raison notamment de la différence d'électronégativité. Dans ce cas, la distribution électronique de la liaison est décalée vers l'atome présentant l'électronégativité la plus forte, apportant un caractère ionique à la liaison. Dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium et le germanium, elles reposent sur le transfert des électrons des atomes du groupe V vers ceux du groupe III. A titre d'exemple, dans le cas de l'Arséniure de Gallium, le Gallium possède trois électrons (groupe III) périphériques et l'arsenic cinq (groupe V). Dans le cristal, chaque atome d'arsenic est entouré de quatre atomes de Gallium dont chacun est entouré de quatre atomes d'arsenic. Un échange d'électrons se produit alors et le cristal se construit avec les ions As^+ et Ga^- , qui ont tous les deux quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et covalent des liaisons (semiconducteurs polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante ; elle se manifeste par la présence de

moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde [15].

I. 4 La zone de Brillouin

En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [16]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Wigner-Seitz qui représente la première zone de Brillouin [17]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (figure I.4 (a)), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [18]. La cellule de Wigner-Seitz pour une structure wurtzite peut être construite de manière similaire, la figure (I.4 (b)) montre le résultat pour la structure en wurtzite [5, 19].

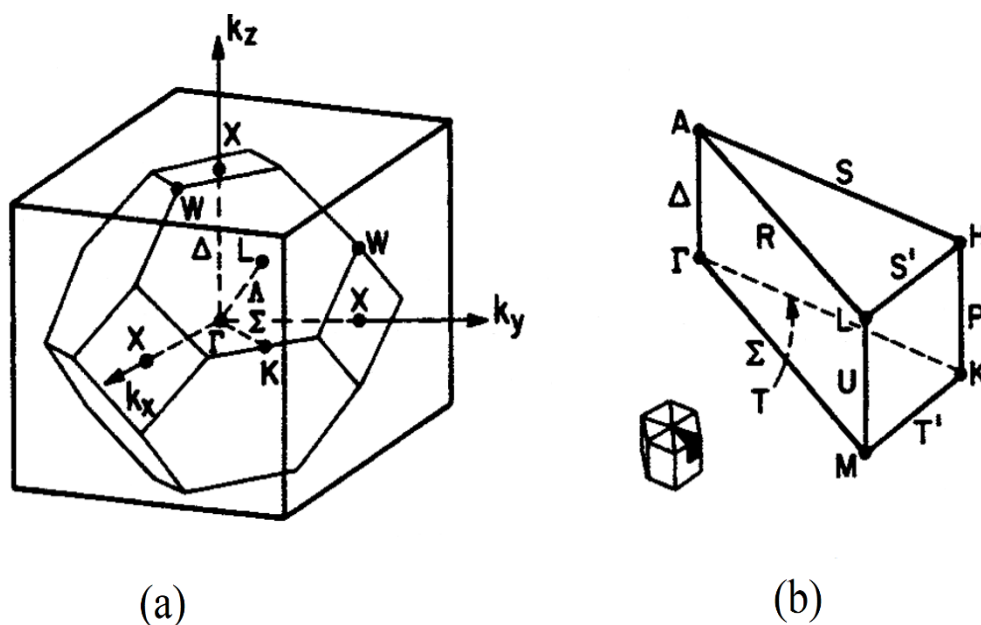


Figure I.4: Zone de Brillouin (a) structure zinc-blende, (b) wurtzite [19].

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires.

I.5 Caractéristiques de la zone de Brillouin

I.5.1 Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0, 0, 0)$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y et k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$K_L = \frac{2\pi}{A} (1, 1, 1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont :

$$k_w = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 1)$$

I. 5. 2 Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X .

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

I. 6 Semiconducteur à gap direct et indirect

La théorie des bandes qui est un modèle quantique en physique des solides déterminant les énergies permises des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique, cette théorie est issue de la théorie des orbitales moléculaires. Dans ce modèle les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par d'autres bandes appelées bandes d'énergies interdites ou gap. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Les bandes de faible énergie sont complètement occupées ce sont des bandes dites de valence, par contre les bandes de haute énergie sont vides sont appelées bandes de conduction [20]. On distingue alors :

- La bande de conduction BC
- La bande de valence BV
- La bande interdite BI

La structure de bandes dans un semiconducteur est représentée dans la figure suivante :

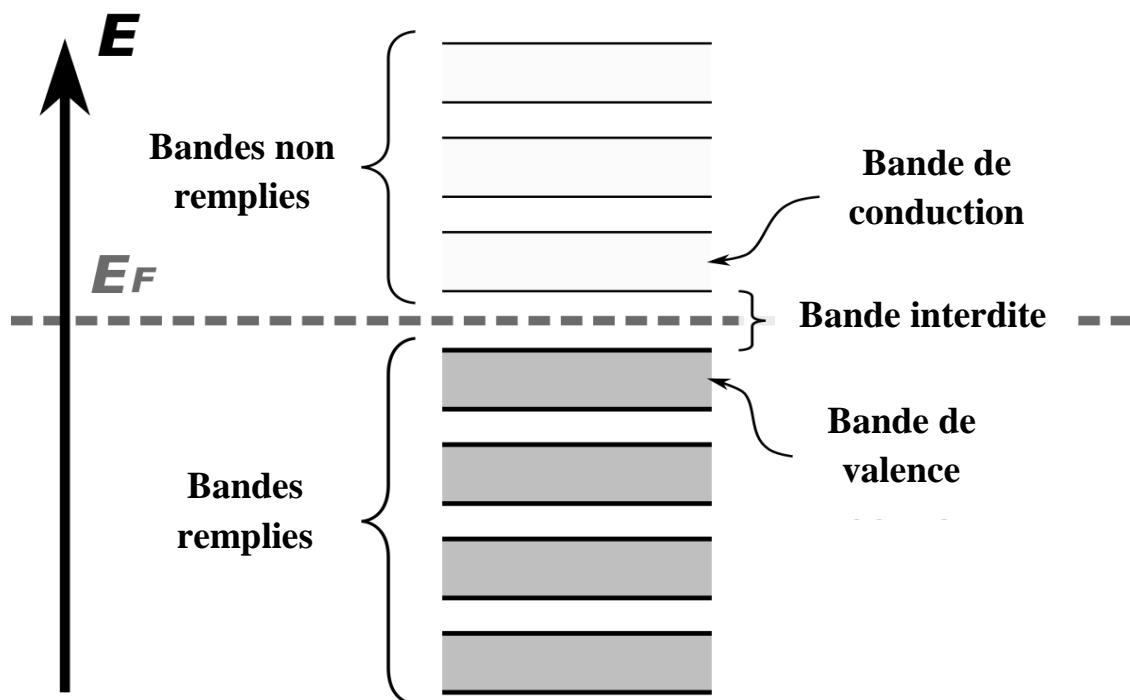


Figure I.5: Diagramme des bandes d'énergie des semiconducteurs.

Dans un semiconducteur comme dans un isolant, l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence est appelé largeur de bande interdite, ou tout simplement gap noté E_g . C'est un paramètre fondamental, déterminant les propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs et évaluant leur domaine d'application. Dans les isolants cette valeur de bande interdite est si grande que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Alors que pour les semiconducteurs, cette bande est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semiconducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur. Par contre dans les métaux on rencontre un chevauchement des bandes, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide [21]. Une représentation schématique des bandes d'énergies des trois types de matériaux dans la figure (I.6).

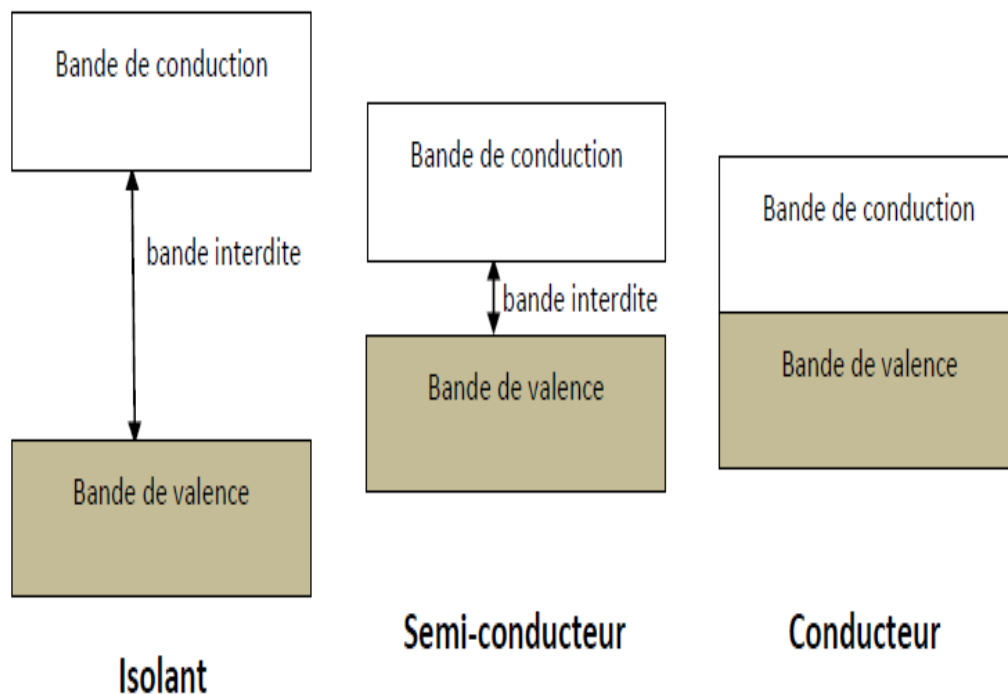


Figure I.6: Représentation schématique des bandes d'énergies d'un solide (isolant, semiconducteur et conducteur).

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est à dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure (I.7) font apparaître deux cas fondamentaux de semiconducteur.

Les semiconducteurs à gap direct : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k .

Les semiconducteurs à gap indirect : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k .

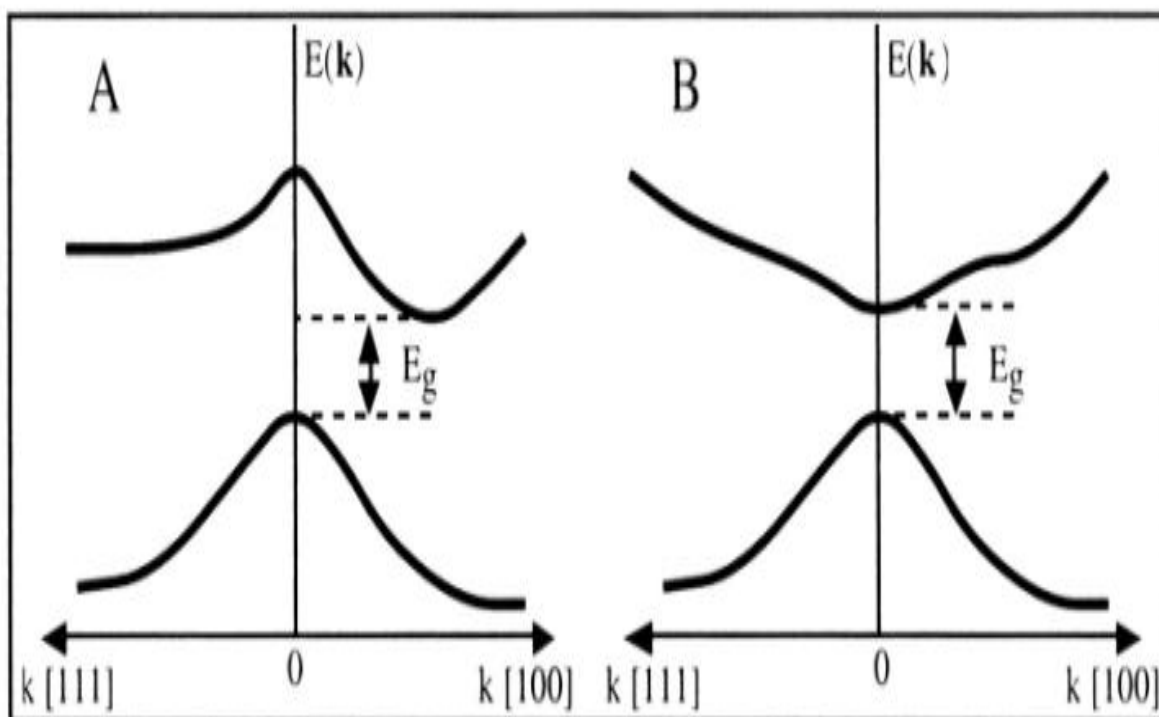


Figure I.7: Transition inter bandes, (A) indirect, (B) direct.

I.7 Classification Alliages

Les alliages sont des matériaux composés de deux ou plusieurs éléments. Un alliage à deux composants est appelé alliage binaire; avec trois est un alliage ternaire; avec quatre est un alliage quaternaire; avec cinq est un alliage pentanaire. La substance d'alliage résultante généralement des propriétés très différentes de celles de ses composantes.

I.7.1 Les Composés binaires semiconducteurs

Les composés binaires constitués d'atomes appartenant aux groupes III et V du tableau périodique ($A^{III}B^V$ semiconducteurs) tels que cristallisent dans la structure zinc-blende tels que GaAs, GaN et InN. La réaction d'un composé A avec un autre composé B permet de classer les semiconducteurs en plusieurs groupes suivant le nombre de constituant [22]:

- **Alliage binaire de la forme A^NB^{8-N} :**

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

$A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe, ..

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

$A^{IV} B^{IV}$: 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} :**

$A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O ...

I.7.1.1 Paramètre de maille

La maille cristalline est définie par trois paramètres a , b , c et par trois angles (α, β, γ) qu'ils font entre eux, suivant les valeurs relatives de six grandeurs, on définit les différentes structures cristallines. Le paramètre de maille est définie comme étant la distance séparant deux mailles consécutives, notée a . Les composés semiconducteurs sont III-V est les plus répandus dans l'industrie le GaN, GaAs et l'InP. Ils existent en substrat et offrent donc une large gamme de paramètre de maille pour l'épitaxie de III-V sur III-V. Les éléments des colonnes III, IV et V et représentant l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille sur la figure (I.8).

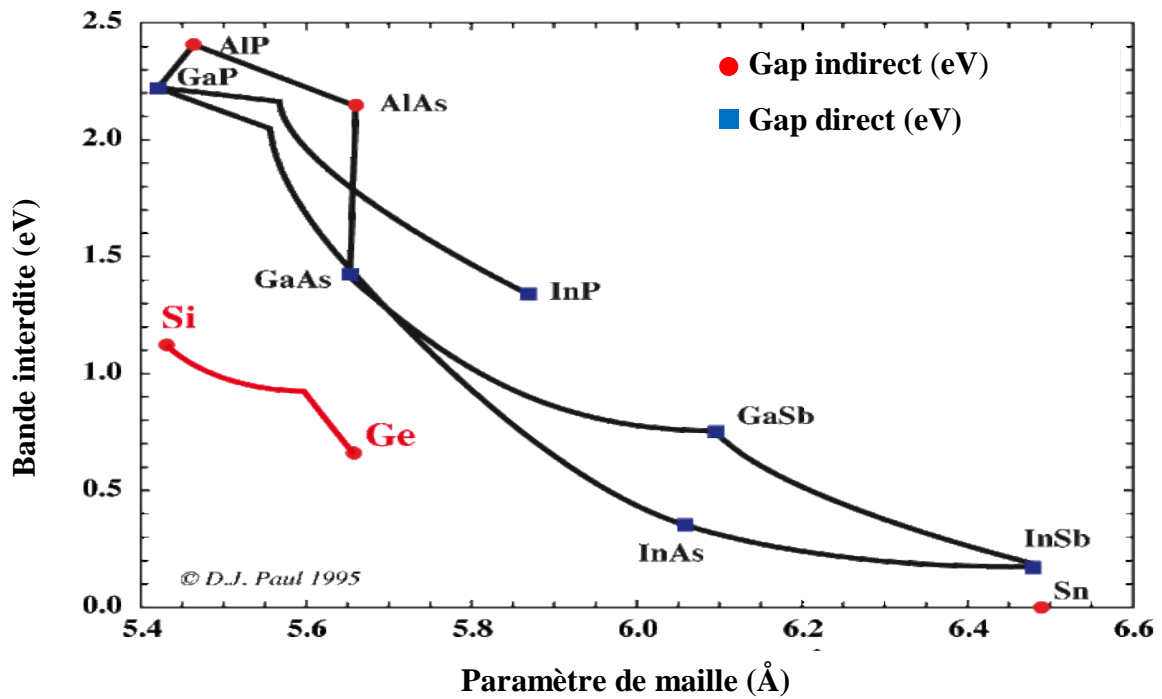


Figure I.8: L'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille des éléments III, IV et V.

Le tableau suivant présente le paramètre de maille a (Å), l'énergie de gap E_g (eV) et leur nature, l'indice de réfraction n et le constant diélectrique ϵ des matériaux semiconducteurs des groupes III-V.

Matériels	Paramètre de maille a (Å)	Structure Cristalline	Energie de gap E_g (eV)	Nature du gap	indice réfraction n	constante diélectrique ϵ
AlN	3.111 [23]	W [24]	6.28 [25]	Direct [25]	3.32 [24]	-
AlP	5.462 [24]	Z-B [24]	2.53 [24]	Direct [25]	3 [24]	-
AlAs	5.66 [26]	Z-B [24]	2.228 [25]	Indirect [25]	2.97 [26]	12 [21]
AlSb	6.335 [24]	Z-B [24]	1.5 [26]	Indirect [25]	3.4 [24]	-
GaP	5.45 [24]	Z-B [24]	2.35 [25]	Indirect [25]	3.37 [26]	10.1 [26]
GaN	3.189 [24]	W [24]	3.44 [24]	Direct [25]	2.4 [26]	9 [26]
GaAs	5.653 [24]	Z-B [24]	1.42 [24]	Direct [25]	3.4 [26]	12.8 [26]
GaSb	6.478 [24]	Z-B [24]	0.72 [24]	Direct [25]	3.9 [24]	12.5 [26]
InN	6.058 [24]	W [24]	0.9, 2.2 [28, 26]	Direct [25]	-	-
InP	3.615 [24]	Z-B [24]	1.35 [25]	Direct [25]	3.37 [24]	-
InSb	6.478 [24]	Z-B [24]	0.180, 0.237 [21, 26]	Direct [25]	3.75 [24]	15.9 [26]
InAs	6.058 [24]	Z-B [24]	0.330, 0.418 [21, 26]	Direct [25]	3.42 [24]	-
BN	3.615 [26]	Z-B [26]	7.5 [24]	Indirect [27]	-	-
BAAs	4.777 [26]	Z-B [26]	1.25 [21]	Indirect [27]	-	-
BSb	5.252 [24]	Z-B [27]	0.75 [27]	Indirect [27]	-	-

Tableau I.1 Les composé binaires semiconducteurs III-V.

I.7.1.2 Structure de bande

Les propriétés électroniques des binaires III-V sont de nos jours très bien connues, la nature du gap joue un rôle essentiel dans l'interaction du rayonnement électromagnétique avec un semiconducteur et par la suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques. Le gap augmente quand on passe de l'élément IV aux composés III-V et II-VI sur une même ligne du tableau périodique et diminue quand on descend le tableau [29]. Les énergies de bande interdite de quelques matériaux III-V aux points Γ de la zone de Brillouin sont données dans le tableau I.1. Ces matériaux sont pour la majorité à gap direct, la structure de bande électronique de GaAs dans la structure zinc-blendes est montrée sur la figure (I.9). Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide : orbitales anti-liantes (de symétrie Γ_1 plus élevée avec toutes celles du groupe Td). Entre ces deux niveaux se trouve le gap. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes celles de conduction. La prise en compte du spin amène à considérer le groupe 'double Td' [30], ce qui transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées [31]. Du fait enfin du couplage spin-orbite, les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_0 (d'autant plus grande que l'on descend dans le tableau périodique ; elle avoisine 0.34 eV pour le GaAs [30-32]).

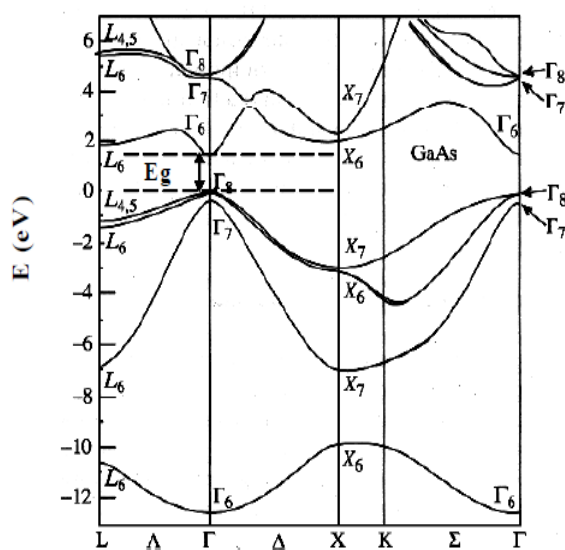


Figure I.9: Structure de bande électronique du GaAs dont la bande interdite $E_g = 1.42$ eV à 300 K.

La figure (I.10) représente un diagramme à barres du gap énergétique E_g à 300K pour des semiconducteurs binaires [33].

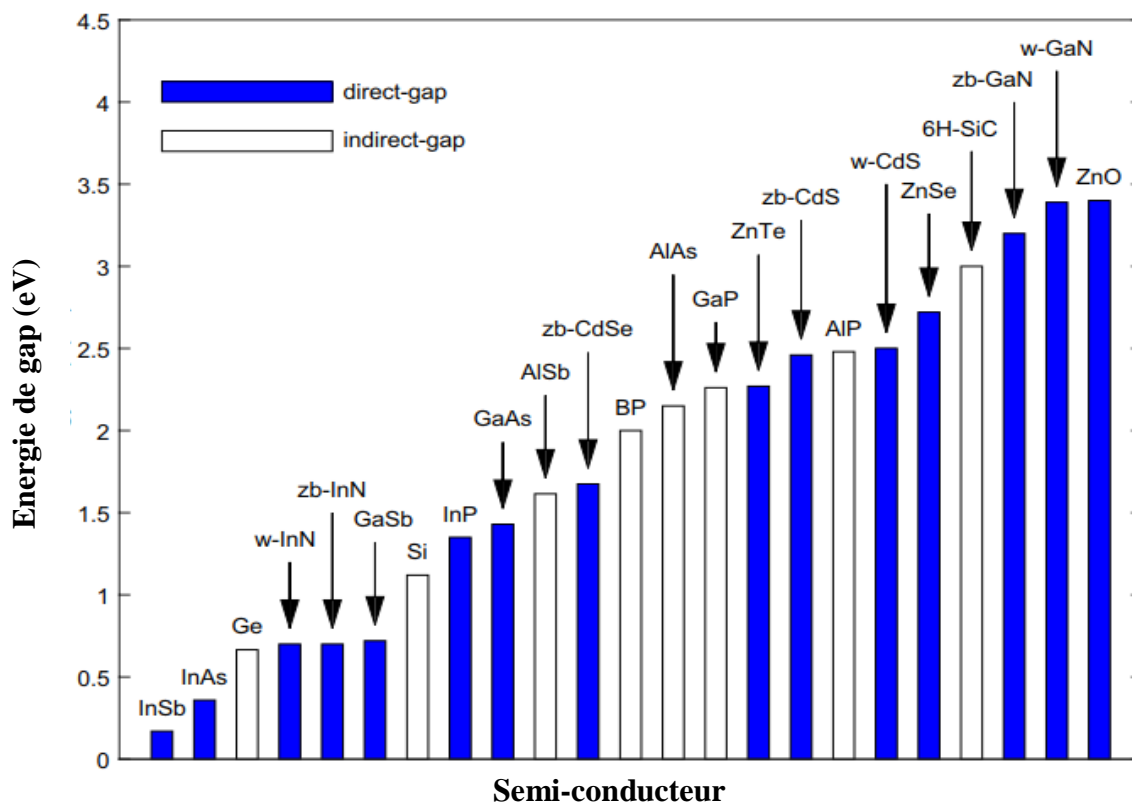


Figure I.10: Le gap énergétique E_g des semiconducteurs binaires a 300K.

I.7.2 Alliages ternaires

Un alliage ternaire est une combinaison de trois éléments, le matériau obtenu ayant des propriétés physique différentes de celles de ses composants. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires de la façon suivante [34]:

- Alliage ternaire anionique : $A^{III}B^V_xC^V_{1-x}$.
- Alliage ternaire cationique : $A^{III}_xB^{III}_{1-x}C^V$.

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x . Ci-dessous, on citera les alliages ternaires les plus importants et les plus étudiés :

- a) la gamme des Arséniures (Arsenides) : nous avons le AlGaAs qui est son rôle clé dans une variété de dispositifs optoélectroniques et transistors, GaInAs est un élément clé dans les régions actives de périphériques électroniques à haut débit et AlInAs servant d'une couche barrière dans les systèmes hétéro-structures.

- b) La gamme des phosphures (phosphides) : nous avons le GaInP qui présente une large bande interdite parmi les semiconducteurs III-V non nitrures, AlInP a un gap direct lorsque $x < 0.44$ pour $E_g = 2.4$ eV et AlGaP a un gap direct pour toute concentration.
- c) La gamme des antimoniures (antimonides) : nous avons le GaInSb, AlInSb et AlGaSb.
- d) La gamme antimoniures Arséniures (arsenides antimonides) : nous avons le GaAsSb, InAsSb et AlAsSb.
- e) La gamme des phosphures Arséniures (Arsenides phosphides) : nous avons le GaAsP, InAsP et AlAsP.
- f) La gamme des antimoniures phosphures (Phosphides antimonides) : nous avons le GaPSb, InPSb et AlPSb.
- g) La gamme des nitrures (Nitrides) : nous avons le GaInN, AlGaN, AlInN . GaAsN, GaPN, InPN, InAsN, B GaN et BAlN.

Les cellules élémentaires des alliages ternaires $A_xB_{1-x}C$ et AB_xC_{1-x} dans la structure zinc-blende sont représentées sur les figures (I.11 (a) et (b)), où x est la concentration des cations dans l'atome A pour l'alliage $A_xB_{1-x}C$ et la concentration des anions dans l'atome B pour l'alliage AB_xC_{1-x} , respectivement.

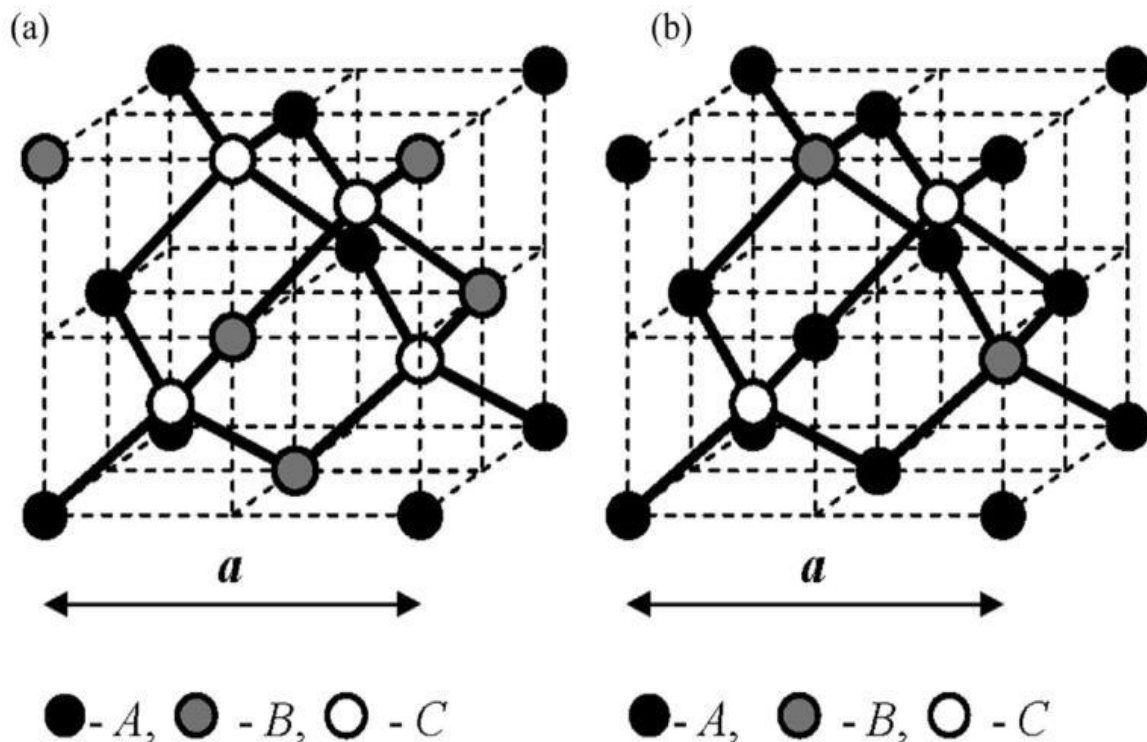


Figure I.11: Structure zinc-blende des alliages (a) $A_xB_{1-x}C$ et (b) AB_xC_{1-x} .

Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [35]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage. Notons $a(x)$, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$\checkmark \text{ Alliage ternaire anionique : } A^{\text{III}}B_x^{\text{V}}C_{1-x}^{\text{V}}.$$

$$a(x) = xa_{AB} + (1-x)a_{AC} \quad \text{I.2}$$

$$\checkmark \text{ Alliage ternaire cationique : } A^{\text{III}}_xB_{1-x}^{\text{V}}C^{\text{V}}.$$

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{AB} \quad \text{I.3}$$

Avec a_{AC} : paramètre du réseau du composé binaire AC

a_{AB} : paramètre du réseau du composé binaire AB.

A partir de la figure (I.12), la tendance générale qui apparaît pour les composés binaires est la suivante : plus le paramètre de maille est faible, plus l'énergie de bande interdite est élevée. Ceci vaut également pour les alliages ternaires (GaInAs, GaAsSb, InAsSb) dont l'énergie de bande interdite s'écarte peu de la moyenne pondérée des énergies de bande interdite des deux composés binaires les constituant. Ainsi, si un alliage ternaire est composé des binaires A et B avec les fractions x et $(1-x)$ respectivement, son énergie de bande interdite s'exprime selon l'expression suivante :

$$E_g = xE_g(A) + (1-x)E_g(B) - bx(1-x) \quad \text{I.4}$$

Le dernier terme traduit l'écart à la loi d'interpolation linéaire, b est le coefficient de courbure de l'alliage.

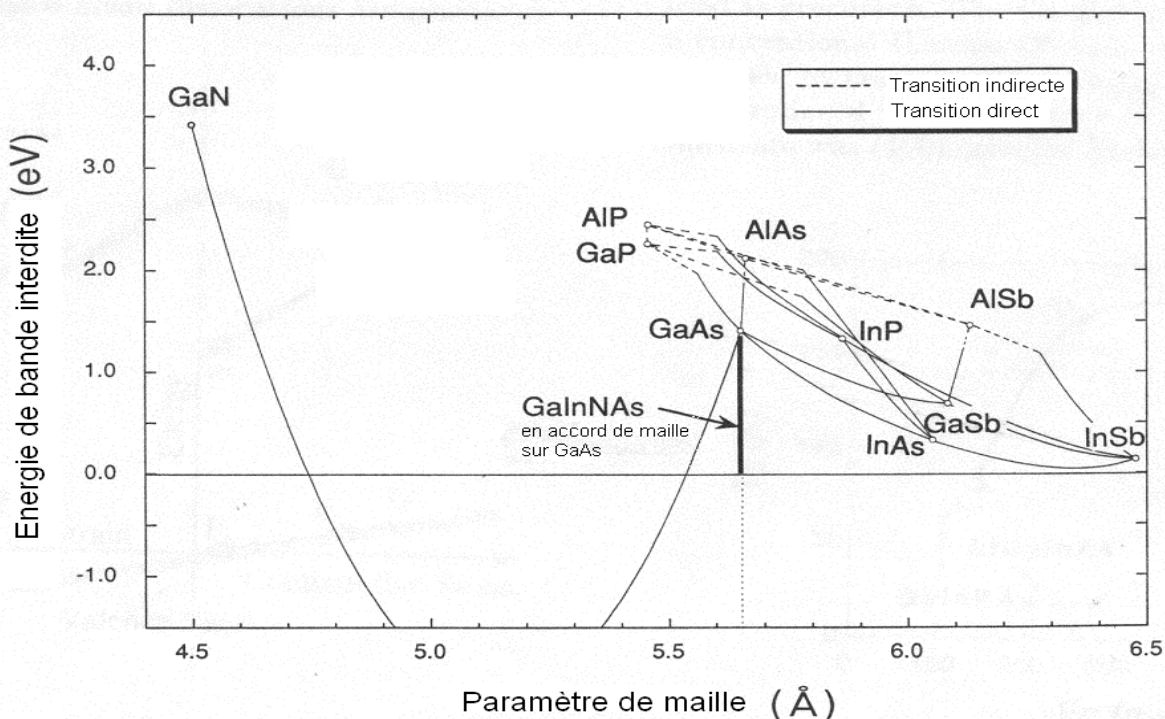


Figure I.12: Energie de bande interdite du Ga(In)AsN en fonction du paramètre de maille [36].

En associant du GaAs et du GaN qui présentent tous les deux des bandes interdites directes d'énergies respectives 1,424 eV (proche infrarouge) et 3,4 eV (ultraviolet) à température ambiante, on pouvait s'attendre à fabriquer un alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ couvrant tout le spectre du visible en fonction de la composition d'Azote x [37].

I.7.3 Alliages quaternaires

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ est composé de quatre binaires. AC, AD, BC et BD. Si on utilise un schéma d'interpolation linéaire, le paramètre (Q) du quaternaire peut être obtenu à partir des paramètres des binaires (valeurs B) par [38] :

$$Q(x, y) = (1 - x)yB_{BC} + (1 - x)(1 - y)B_{BD} + xyB_{AC} + x(1 - y)B_{AD} \quad \text{I.5}$$

Et si en plus, les relations relatives aux ternaires (valeurs T) sont disponibles, on écrit alors :

$$Q(x, y) = \frac{x(1 - x)[(1 - y)T_{ABD} + yT_{ABC}] + y(1 - y)[xT_{ACD} + (1 - x)T_{BCD}]}{x(1 - x) + y(1 - y)} \quad \text{I.6}$$

I.7.3.1 Constante du réseau de l'alliage quaternaire $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard [35], c'est à dire que pour un alliage quaternaire du type $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ elle est exprimée par :

$$a(x, y) = x(1 - y)a_{AD} + (1 - x)ya_{BC} + xy a_{AC} + (1 - x)(1 - y)a_{BD} \quad \text{I.7}$$

a_{AC} , a_{AD} , a_{BC} et a_{BD} : sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

I.7.3.2 Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Comme dans le cas des alliages ternaires, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie de leurs constituants [39-41]. Akio Sasaki et all [44] ont proposé un modèle pour calculer les gaps d'énergie pour les quaternaires en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley [43] appliquée aux ternaires.

$$E_{ABCD} = E_{ABD}y + E_{ABC}(1 - y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{\frac{E_{ABD} + E_{ABC}}{2}}}y(1 - y) \quad \text{I. 8}$$

Avec:

$$E_{ABC} = E_{AC}x + E_{BC}(1 - x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{\frac{E_{AC} + E_{BC}}{2}}}x(1 - x) \quad \text{I. 9}$$

$$E_{ABD} = E_{AD}x + E_{BD}(1 - x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{\frac{E_{AD} + E_{BD}}{2}}}x(1 - x) \quad \text{I. 10}$$

et :

$$E_{ABCD} = \alpha_{ACD}x + \alpha_{BCD}(1 - x) \quad \text{I. 11}$$

Dans ces formules les E_{ijk} correspondent à l'énergie de la bande interdite et les α_{ijk} sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie. Les indices AB, ABC et ABCD représentent respectivement les composés binaires, les alliages ternaires et les alliages quaternaires.

I.8 Propriétés optiques des semiconducteurs III-V

Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide décrivent l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques.

La conservation de l'énergie et du vecteur d'onde résultent avec l'interaction d'un électron avec un photon. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons [28]. Dans le cas d'un semiconducteur à bande directe comme le GaAs, pour lequel l'électron et le trou se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point $k = 0$ (figure. I.13), est un très bon émetteur de lumière.

En revanche, un matériau à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.

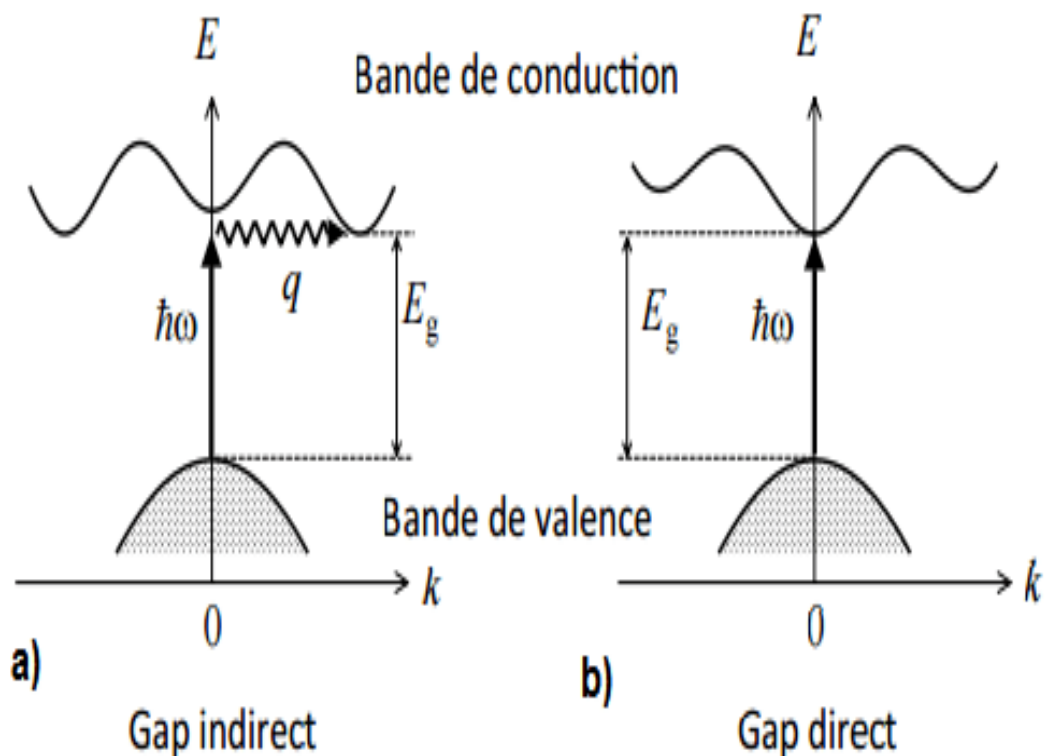


Figure I.13: Les transitions optiques (a) indirectes et (b) directes.

I.8.1 Interaction onde-matière

L'étude de l'interaction onde-matière est faite à partir des équations de Maxwell qui décrivent l'action du champ électromagnétique sur la matière : la fonction diélectrique traduit la réponse du milieu à ce champ. Les équations de Maxwell qui gouvernent les phénomènes électromagnétiques sont :

$$\Delta \vec{D} = \rho \quad \text{I. 12}$$

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{j} \quad \text{I. 13}$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad \text{I. 14}$$

$$\nabla \times \vec{B} = 0 \quad \text{I. 15}$$

\vec{H} : Champ magnétique.

\vec{E} : Champ électrique.

\vec{D} : L'induction (déplacement).

\vec{j} : Densité du courant.

ρ : Densité de charge.

Les équations constitutives du milieu peuvent s'écrire :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{I. 16}$$

Où :

ε_r : Constante diélectrique relative.

ε_0 : Constante diélectrique du vide.

\vec{P} : Polarisation électrique.

et :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_r \mu_0 \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad \text{I. 17}$$

μ_0 : Permittivité magnétique du vide.

μ_r : Permittivité magnétique relative.

\vec{M} : Polarisation magnétique.

Pour des valeurs suffisamment faibles du champ, on a :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \eta) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \Rightarrow \varepsilon_r = 1 + \eta \quad \text{I. 18}$$

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \Rightarrow \mu_r = 1 + \chi \quad \text{I. 19}$$

Où η la susceptibilité diélectrique et χ la susceptibilité magnétique du milieu. La réponse optique d'un matériau pour toute énergie de photon $E=h.\omega$ est parfaitement décrite par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$.

I.9 Les avantages des semiconducteurs III-V

Les avantages principaux des semiconducteurs III-V sont:

- leur résistance aux radiations.
- leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications optoélectroniques.
- leur propriété semi-isolant (substrat) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).

- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [44].

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [45].

Les composés III-V sont donc parfaitement appropriés à la réalisation de circuits hyperfréquences. On peut classer ces circuits par type [46]:

- 1) Les circuits bas niveau :
 - Amplification faible bruit
 - Fonction de contrôle
 - commutation, etc
- 2) Les circuits de puissance : Parmi les applications évoquée par la nouvelle technologie, le domaine des télécommunications pour les composants discrets et le balayage électronique radar pour les circuits intégrés micro-ondes
- 3) Les circuits numériques : Pour toutes les applications qui étaient couvertes jusqu'à présent par des circuits intégrés bipolaires au silicium.

Références

- [1] M.R. Kramers, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M. G. Craford, *J. Display Technol.* 3 (2007) 160.
- [2] S. Adachi, *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*, Wiley, 1992.
- [3] O. Wada, *Advances in III-V Semiconductor Photonics: Nanostructures and Integrated Chips*, IPRM2013, Japan (The 25th Int Conf on Indium Phosphide and Rel Mat).
- [4] M. Bosi, C. Pelosi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 15 (2007) 51.
- [5] R. Enderlein, N. J. M. Horing. *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*; World Scientific, 1997.
- [6] H. Morkoç, ‘‘Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties,’’ *Physics and Growth*, vol. 1. John Wiley & Sons, 2009.
- [7] S. Nakamura et al., ‘‘InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes,’’ *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 1B, p. L74, 1996.
- [8] S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson, and R. Wood, ‘‘Erratum: ‘Transparent-cathode for top-emission organic light-emitting diodes’ [Appl. Phys. Lett. 82 , 2715 (2003)],’’ *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 13, pp. 2719–2719, Sep. 2003.
- [9] A. B. Chen and A. Sher, *Semiconductor Alloys Physics and Materials Engineering*. Plenum Press, 1995.
- [10] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III - V and II- VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [11] J. L. Birman, ‘‘Simplified lcao method for zinc blende, wurtzite, and mixed crystal structures’’ *Phys. Rev.*, vol. 115, pp. 1493–1505, Sep 1959.
- [12] C. Hajlaoui, *Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V*. thèse doctorat 2014.
- [13] V. A. Coleman and C. Jagadish, ‘‘Basic properties and applications of ZnO in Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures, Elsevier, pp. 1–20, 2006.
- [14] Z. Sofiani, ‘‘Contributions à l’étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO,’’ PhD Thesis, Université d’Angers, 2007.
- [15] F. Lévy, *Physique et technologie des semiconducteurs*, vol. 18. PPUR presses polytechniques, 1995.
- [16] V. Fock, *Z. phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [17] Slater, J. C. (1930), *Rev.* 35, 210.
- [18] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, *des matériaux*, édition de l’école polytechnique

de Montréal.

- [19] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [20] C. Ng-Hélène Ng, *physique des semiconducteur*, 3 Ed. Dunod, (2007).
- [21] C. Kittel, *physique de l'état solide* », Ed. Dunod Université (1983).
- [22] P. Kiréev, « *La Physique des semiconducteurs* », édition Mir, Moscou (1975).
- [23] M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors - An Introduction Including Nanophysics and Applications*
- [24] A. Jünger, *Transport Equations for Semiconductors; Lecture Notes in Physics; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2009.*
- [25] F. Claus. Klingshirn. *Semiconductor optics. Second edition* .Springer
- [26] S. Zelmat, *Etude des propriétés électriques d'un matériau polyamide a haute température : application a la passivation des composants de puissance en carbure de silicium. Thèse doctorat .2006.*
- [27] F. El Haj Hassan, *Contribution à l'étude Des Propriétés Électroniques et Structurales Des Composés à Base de Bore et de Cuivre, 2000.*
- [28] S. Laval .*Physique des semiconducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).*
- [29] H. Mathieu, H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6ème Edition, (2009) ISBN : 978-2-10-054134-8, Dunod, Paris.* [30] C. Hermann and C. Weisbuch, *Phys. Rev. B* 15, 823 (1977).
- [31] A. Bechiri, *Thèse de doctorat d'état, Université de Montouri-Constantine, (2006).*
- [32] C. Ohler, C. Daniels, A. Förster and H. Lüth, *Phys. Rev. B* 58, 7864 (1998).
- [33] P. Siddiqua, S. K. O'Leary, "Electron Transport within the Wurtzite and Zinc-Blende Phases of Gallium Nitride and Indium Nitride". *J Mater Sci: Mater Electron*, 29 (5), 3511–3567. 2018.
- [34] L. Djoudi « *Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage Semiconducteur BAlGaN : Etude ab-initio* ». Thèse doctorat 2013.
- [35] L. Vegard, *Z.Phys.* 5, 17 (1921).
- [36] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, et Y. Yazawa, *Jpn J Appl Phys part1* 35, 1273 (1996).
- [37] T. Bouragba, « *Propriétés optiques de puits quantiques GaInAsN/GaAs* », université blaise pascal, thèse doctorat mai 2006.
- [38] M. Labidi, « *Etude des propriétés structurelles, électronique des quaternaires* », thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2011.

- [39] R. Hill, J. Phys. C.: Solid. Stat. Phys. 7, 521 (1974).
- [40] Y. P. Feng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C.K. Ong and J. B. Xia, J. Appl. Phys. 74, 3948 (1993).
- [41] V. B. Gera, R. Gupta, and K. P. Jain, Phys. Rev. B36, 9657 (1987).
- [42] A. Sasaki, M. Nishiuma and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1698 (1980).
- [43] A. G. Thomson J. C. Wooly, Can. J. Phys. 45, 255 (1967).
- [44] W. T. Anderson « simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms », Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003).
- [45] J.Zimmermann, thèse de doctorat d'état « Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques », université de l'île 1, (1980).
- [46] N. Baghdadli « étude des propriétés optoélectroniques des semiconducteurs iii-v a base de galium ». Thèse de magister, université de Tlemcen.



CHAPITRE II
Méthode de Calcul
de la Structure Electronique



II.1 Introduction

Dans la mécanique quantique, Thomas (1926) et Fermi (1928) ont proposé l'idée de décrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique du à Hohenberg et Kohn (1964) [1], à partir de cette proposition, une nouvelle théorie appelée Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été formulée [2,3]. Après cette formule, les physiciens étaient impatients de rechercher de nouvelles méthodes de calcul des structures électroniques (Kohn et Sham, 1965). La méthode $X\alpha$ a été développée par Slater (1951) [4], cette méthode est utilisée dans l'approximation de Hartree-Fock [5]. La théorie de Hartree-Fock basée sur la description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Contrairement la méthode $X\alpha$ est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT, cette dernière est basée sur la considération du système à « tout-électrons ». Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb due aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [6,7]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celle de la théorie de Hartree-Fock. La DFT a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la LDA, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [6]. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [8-10] ont montré que cette approche donne de bons résultats et fournis de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de transition, et des molécules.

II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [11]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

d'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique,

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

Où :

E : est l'énergie totale du système

Ψ : la fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : l'hamiltonien du système

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

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

T_e : Energie cinétique des électrons.

T_n : Energie cinétique du noyau.

V_{ne} : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

V_{ee} : Interaction coulombienne entre électrons.

V_{nn} : Interaction coulombienne entre noyaux.

l'équation (II.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \hat{H} s'est révélée d'être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsqu'on considère un certain nombre d'électrons N , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point en cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

a- L'approximation de Born-Oppenheimer.

b- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.3 Approximations fondamentales

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Plusieurs approximations ont été introduites pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger basées, en premier lieu, sur la diminution du nombre de particules du système

étudié. La première est celle de Born-Oppenheimer [12], elle consiste à séparer les mouvements des noyaux (vibrations du réseau) et des électrons, c'est pourquoi elle est qualifiée adiabatique. En plus, comme les noyaux sont plus grands et plus lourds que les électrons, leurs mouvement est donc plus lent ou négligeables par rapport à celui des électrons. Alors, on ne prend en compte que le mouvement des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

En appliquant cette approximation, on se débarrasse du terme d'énergie cinétique des noyaux. le terme d'interaction entre les noyaux sera constant et deviendra une nouvelle origine des énergies. De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à :

- L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e .
- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{ee} .
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{xe} .

Soit :

$$\hat{H} = T_e + V_{ee} + V_{xe} \quad \text{II. 3}$$

L'équation obtenue (II.8) est plus simple que l'originale (II.1), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [13].

II.3.2 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation d'Hartree base sur l'hypothèse d'électron libres, c'est-à-dire il considère que chaque électron évolue dans le champ créé par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R)\psi_e(r) \quad \text{II. 4}$$

Où : ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de Hartree [13] et Hartree-Fock [14] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant, il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités

physiques contenant le plus d'informations. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas [15] et Fermi [16] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [17] qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

II.4.1 L'approche de Thomas-Fermi :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développée par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. Thomas-Fermi considère que l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel, dépend de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette théorie considère également un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$, crée par l'ensemble des noyaux, quasiment immobile. Dans l'approche de Thomas-Fermi, l'énergie totale du système est la somme de l'énergie cinétique des électrons, de leur interaction coulombienne et de leur interaction avec les noyaux et l'énergie d'échange-corrélation.

II.4.2 Théorème de Hohenberg et Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [1].

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

$$E = E[\rho(r)] \tag{II.5}$$

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

immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cette hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II. 6}$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad \text{II. 7}$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules ; et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad \text{II. 8}$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.4.3 Les équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn- Sham visent à déterminer les fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente [2].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II. 9}$$

Où :

$\psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ion}(\vec{r})$: Le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{II. 10}$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II. 11}$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II. 12}$$

Donc les équations Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II. 13}$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} (\rho(\vec{r}_j)) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad \text{II. 14}$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent effectivement utilisables, une formule devrait être proposée pour $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Ce qui nous oblige impérativement à passer par des approximations.

a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} . Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [2] est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad \text{II. 15}$$

Dans la quelle $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de l'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}[\rho(r)]$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II. 16}$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ de la relation (II.15) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad \text{II. 17}$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » et donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II. 18}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$, quant à elle, ne peut pas exprimer de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [18], Vosko-Wilk-Nussair [19], Perdew-Zunger [20] à l'aide de calculs Montécarlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monté-Carlo VQMC) effectués par Ceperley et Alder [21].

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))) d^3r \quad \text{II. 19}$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r})))$ comme les formes de Becke [22], de Perdew et Wang [23] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft [24]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

c. Approximation mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [25] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [2] et GGA [24]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical*

Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [26], sous la forme :

$$v_{x;\sigma}^{MBJ} = cv_{x;\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad \text{II. 20}$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{la densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{la densité d'énergie cinétique}$$

$$v_{x;\sigma}^{BR}(r) \quad \text{le potentiel de Becke-Roussel.}$$

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [26]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \right)^{1/2} \quad \text{II. 21}$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

II.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.9) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad \text{II. 22}$$

Où $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérentes illustrées par l'organigramme de la figure (II.1).

Nous commençons par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{II. 23}$$

Ou H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.12).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II.24}$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

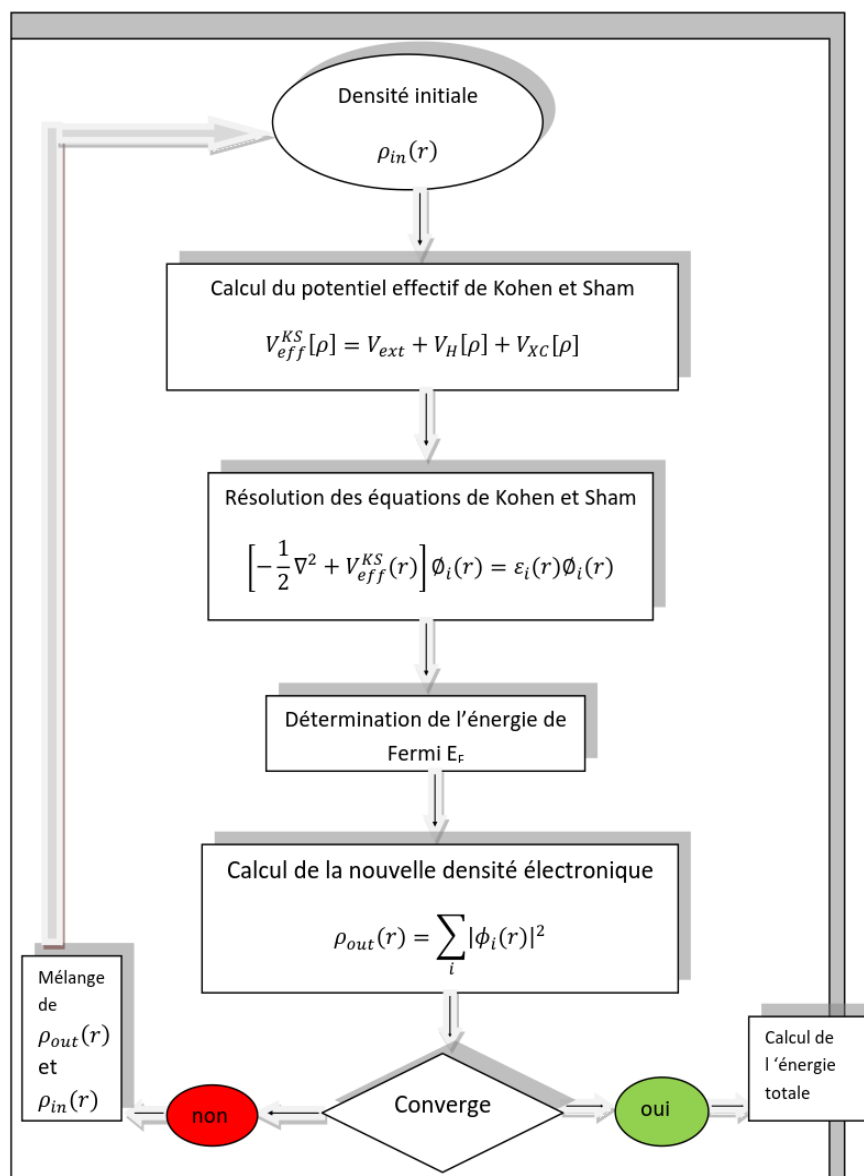


Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.5 La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)

II.5.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [27, 28], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [28, 29] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [30] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [31, 32] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen est les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul [33].

II.5.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [30, 34, 35]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.5.3 La méthode APW

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [30]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons $R\alpha$.

- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon $R\alpha$. Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (II.2).

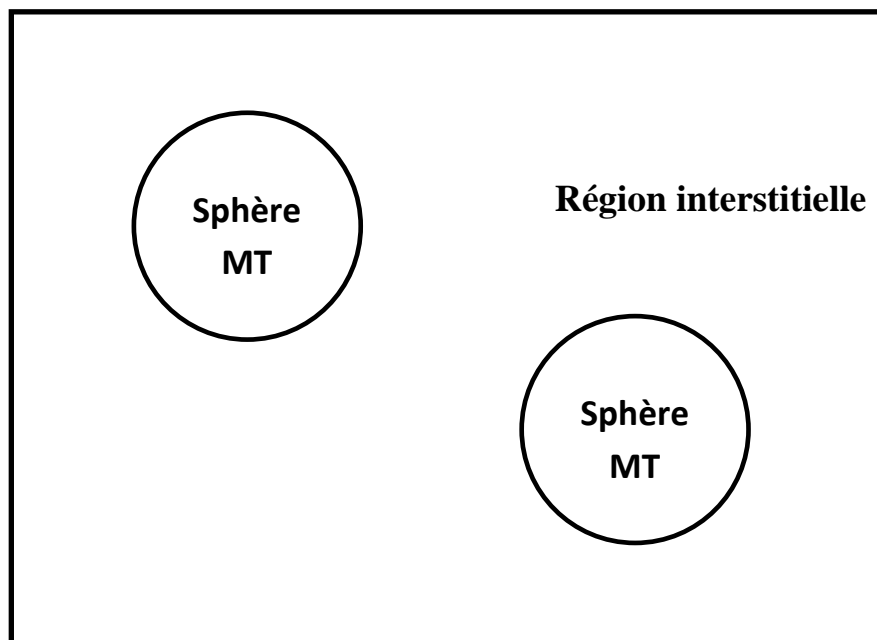


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 25}$$

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

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

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II. 26}$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.26) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [33] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{II. 27}$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.27) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad \text{II. 28}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de

Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [36] et par Andersen [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.5.4 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{II. 29}$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 30}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions

APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{II. 31}$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit correctement les fonctions d'onde, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente du zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [37] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$, les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [38] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.5.5 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . 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.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.5.6 Développement de la LAPW en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [39]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [40, 41] et les métaux de transition [42, 43]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

a. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [44] a exprimé les orbitales locales sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 32}$$

Tels que les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et aussi pour un atome donné car dans la cellule unitaire, tous les atomes doivent être pris en considération et non seulement les atomes inéquivalents. Les orbitales locales peuvent également être utilisées, en plus du

traitement des états de semi-cœur, pour améliorer la base des bandes de conduction. Cette amélioration qu'a subie la méthode LAPW est à l'origine du grand succès de la méthode de linéarisation dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composants beaucoup plus large.

b. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. La méthode LAPW+LO a pu éliminer cette dépendance mais en laissant l'inconvénient de l'utilisation d'une base de taille plus importante, et de ce fait les deux méthodes APW et LAPW+LO acquièrent une limitation remarquable. Sjösted, Nordström et Singh [45] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base APW+lo est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixés:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 33}$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 34}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes des nombres l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [46].

II.5.7 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [47] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Elles sont plutôt développées en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 35}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 36}$$

II.6 Description générale du code de simulation Wien2K

Le code de simulation Wien2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par P. Blaha, K.Schwartz, P. Sorintin et S. B. Trickey en 1990 [48,49].

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, Wien93, Wien95, Wien97...). Nous avons utilisé la version Wien2K (année 2018).

Le package Wien2K est écrit en Fortran, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C-Shel Script. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.

- La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

II.6.1 L'algorithme du Wien2k

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant figure (II.3).

La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans case.struct. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure case.struct (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé case.outputnn.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier case.struct, et rend en sortie le fichier case.struct-sgroup.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier case.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGA Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [50].

- **KGEM** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

II.6.2 Le calcul SCF

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes [P. Blaha. et al 1999] :

- **LAPW0 (POTENTIEL)** : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [R. Dohmen et al 2001].
- **LAPW1 (BANDES)** : est un sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier `case.vector`) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [P. Blaha. et al 1999].
- **LAPW2 (RHO)** : utilise le fichier `case.vector` ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [P. Blaha et al 2001].
- **MIXER** : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des

états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [P. Blaha et al 2001] qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [P. Blaha et al 1999]. Le fichier cas.scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

II.6.3 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 du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- **TETRA** : calcule 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.
- **XSPEC** : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

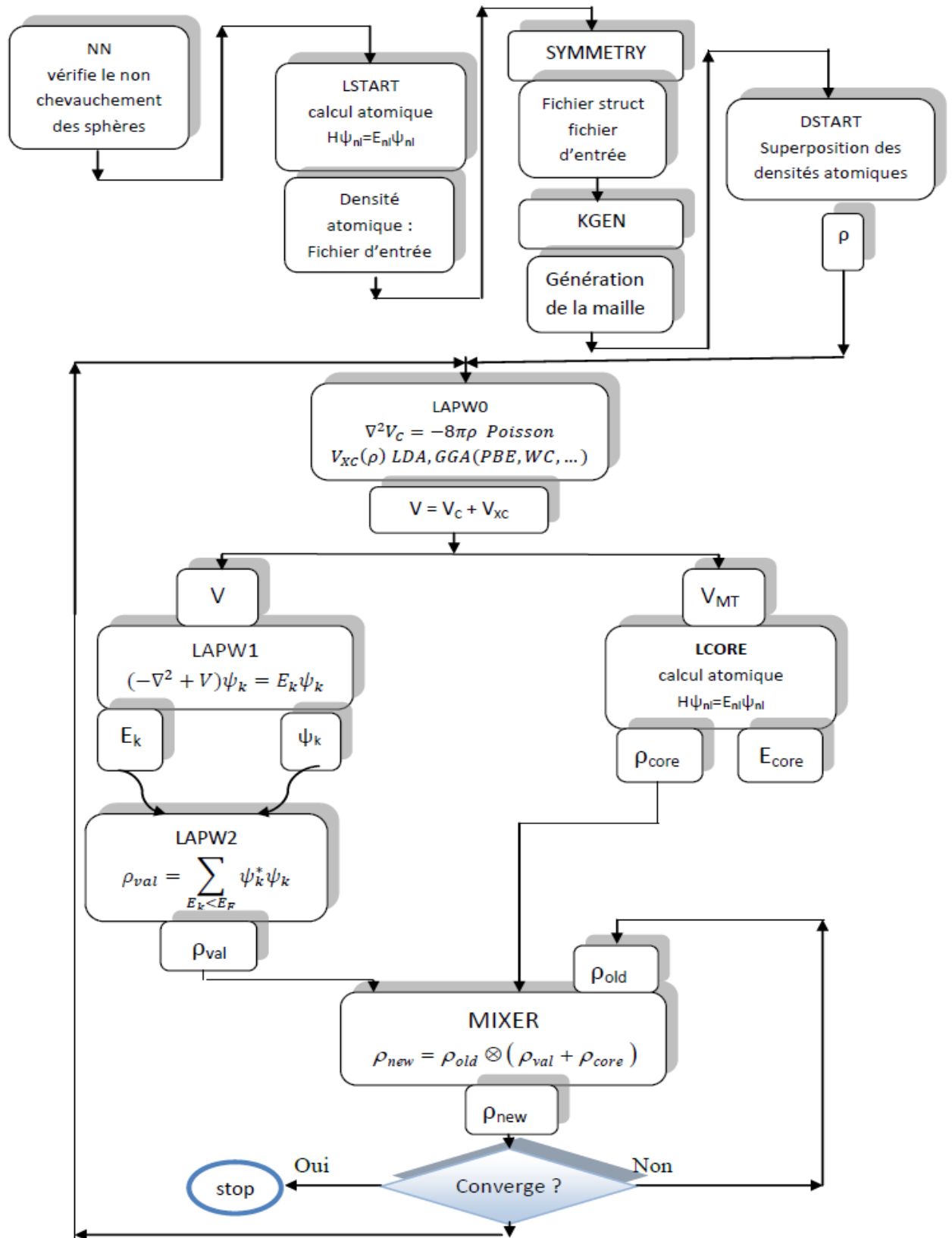


Figure II.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Références

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin.1991); R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New York, 1989)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B30, 972 (1984).
- [6] G. Ortiz, Phys. Rev. B45, 11328 (1992)
- [7] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [8] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [9] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B48 ; 18304 (1993)
- [10] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B 10, 14947 (1994)
- [11] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in Electronic States and Optical Transition in Solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [12] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927)457.
- [13] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [14] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [15] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [16] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [17] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc. 26: (1930) 376-385.
- [18] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, (1938) 678.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [21] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [22] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
- [23] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [25] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [26] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**, 221101 (2006).
- [27] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).

- [28] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [29] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [30] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [31] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [32] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [33] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [34] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [35] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [36] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [37] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [38] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [39] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [40] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [41] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [42] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [43] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [44] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [45] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [46] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, Phys. Rev. B 64, (2001) 195134.
- [47] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorintin and S. B. Trickey. Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2K, “An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties” Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [50] User’s guide, Wien2K 12.1.



CHAPITRE III
Résultats et Discussions



III .1 Introduction

Actuellement, les matériaux semiconducteurs III-V à base de GaAs, InAs, InP, GaP, GaN et InN et leurs alliages ternaires et quaternaires sont des matériaux technologiques très importants qui présentant une grande utilité scientifique et technologique en raison de leur utilisation potentielle dans les dispositifs photoniques, électroniques, optoélectroniques, diodes électroluminescentes, les systèmes de communication optiques, les capteurs et cellules solaires de rendement, etc. L'une des caractéristiques uniques de ces matériaux est la possibilité de régler les propriétés physiques en faisant varier leur composition chimique, ce qui permet de fabriquer les alliages ternaires et même quaternaires sans modifier la structure cristalline.

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), en utilisant le code Wien2K. Ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE_{sol}-GGA), le gap énergétique par le TB-mBJ est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons traités les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires semiconducteurs $Ga_xIn_{1-x}As_yN_{1-y}$ et $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ du type zinc blende.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de la rigidité et son dérivé des composée binaires sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

Nos calculs montrent que tous les matériaux binaires, ternaires et quaternaires sont des gaps directs au point Γ , sauf le GaP à un gap indirect. Les valeurs calculées du gap de ces composants en utilisant l'approche TB-mBJ, sont plus proches avec d'autres calculs ab- initio et expérimentales.

Pour les propriétés optiques, nous avons calculé la fonction diélectrique afin d'identifier les transitions optiques, ce qui a permis de déterminer d'autre grandeurs (indice de réfraction et perte énergie).

III.2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code Wien2k [3]. Le potentiel d'échange et corrélation avait traité par l'approximation de la densité locale LDA paramétrisée par Perdew et Wang [4] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE – GGA) [5] pour prédire les propriétés structurales et les propriétés électroniques, il est bien connu que les deux approximations (LDA) et (GGA) sous-estiment les gaps d'énergie, nous avons également utilisé la nouvelle approximation développée par Tran et Blaha [6] notée (TB-mBJ) (modified Becke-Johnson). Cette fonctionnelle est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisés tels que la LDA et la GGA. Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères entourant les sites atomique (sphères muffin-tin) et par une base d'ondes planes dans la région interstitielle de la cellule unitaire. La valeur maximale de l pour le développement de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères a été limitée à $l_{\max}=10$. Le facteur de coupure d'onde plane $R_{\text{MT}} K_{\max} = 8$ a été choisi pour le développement des fonctions d'ondes dans la région interstitielle (R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin dans la cellule unitaire) tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à $G_{\max} = 14$ (Ryd)^{1/2}. Les valeurs de R_{MT} pour Ga, In, As, P et N ont été choisies égales à 2.1, 2.3, 2.2, et 1.7 a.u pour Ga, In, As et N (u a), respectivement. L'intégration de k dans la zone de Brillouin est effectuée en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [7], conduisant à 47 k-points spéciaux pour les composés binaires et 36 k-points spéciaux pour les alliages dans la zone irréductible de Brillouin. Le paramètre $R_{\text{MT}} k_{\max}$ et le nombre de points spéciaux ont été variés pour assurer la convergence de l'énergie totale. Les configurations électroniques des éléments sont : Ga : [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p¹, In : [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p¹, As : [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p³, N : 1s² 2s² 2p³, P : [Ne] 3s² 3p³.

III.3 Composés binaires

III. 3.1 Propriétés structurales

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenues en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par:

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} - 1 \right] - \frac{B_0 V}{B'_0 - 1} \quad \text{III. 1}$$

B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compressibilité B_0 est déterminé par l'équation :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents composés binaires InN, GaAs, InAs, GaN, InP et GaP sont présentées dans la figure (III. 1).

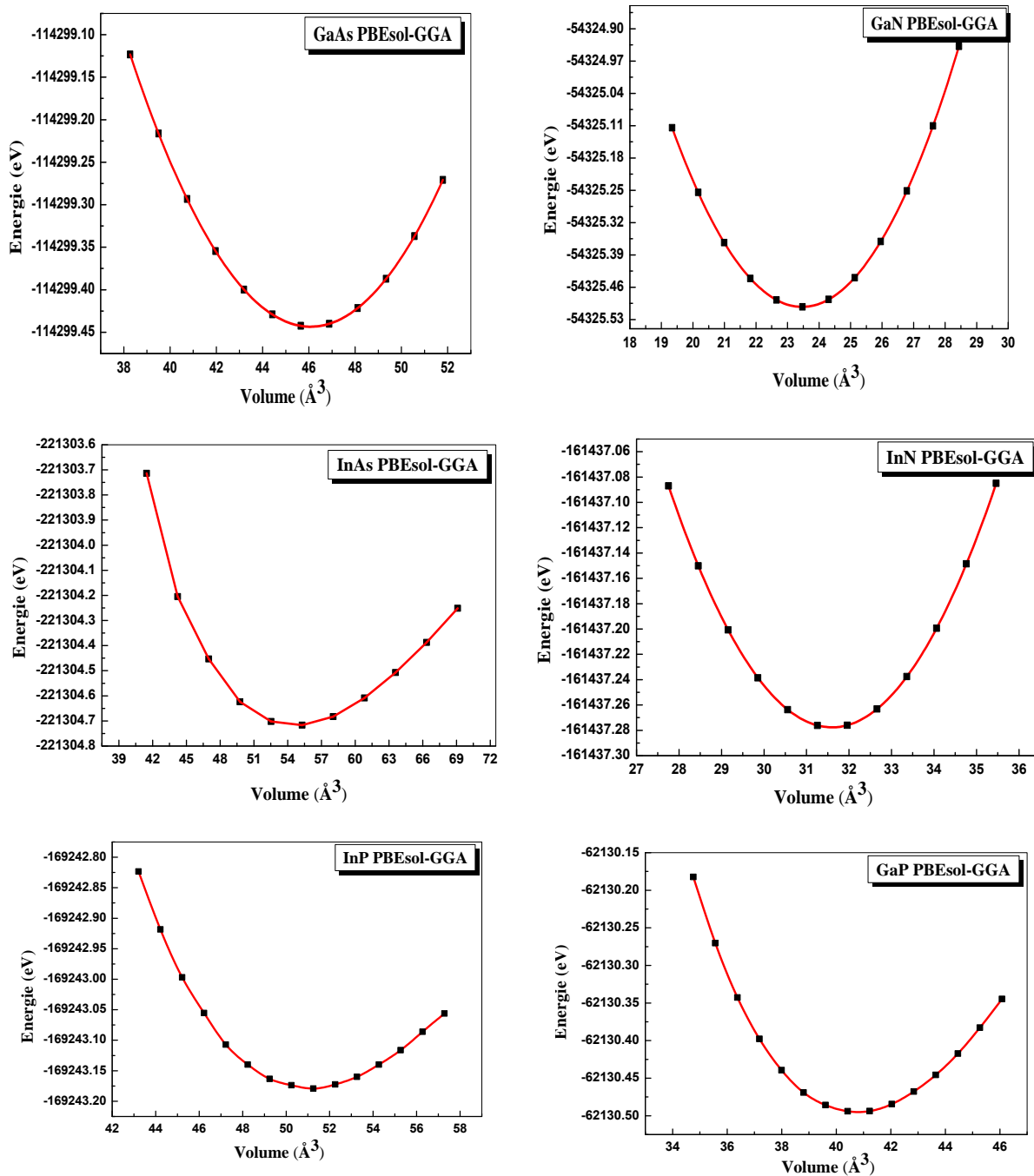


Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires GaAs, GaN, InAs, InN, InP et GaP obtenue par l'approche de PBEsol-GGA.

La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{\text{tot}}(\text{V})$ avec l'équation d'état de Murnaghan (III.1). Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité calculés par la méthode PBE-GGA et LDA sont reportés dans le tableau III.1. En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation PBEsol-GGA qui surestime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement, et par contre l'approximation LDA sous estime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement. En ce qui concerne le module de compressibilité, on observe un comportement inverse au paramètre du réseau par rapport à l'approximation utilisée, il est sous estimé par les deux approximations. Globalement, nous pouvons dire que les deux approximations choisies nous ont donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

Composé	Paramètre	Nos calculs		Autres calculs	Expérimental
		PBEsol-GGA	LDA		
InN	a (Å)	5.009	4.957	4.946 ^a , 5.06 ^d	4.98 ^b
	B (GPa)	131.704	141.906	183.3 ^a , 146 ^b	137 ^c
	B'	4.545	4.610	4.38 ^e , 4.63 ^d	-
InAs	a (Å)	6.067	6.017	5.956 ^a , 6.191 ^f	6.058 ^g
	B (GPa)	56.151	60.179	60 ^h , 65.70 ^a	58 ⁱ
	B'	4.702	4.890	4.87 ^j	-
GaN	a (Å)	4.508	4.468	4.48 ^l , 4.50 ^m	4.50 ^{b, k}
	B (GPa)	192.977	209.512	192.564 ^l	190 ^c
	B'	4.791	4.889	4.46 ^j	-
GaAs	a (Å)	5.664	5.6051	5.614 ^p , 5.530 ^q	5.653 ^{n, o}
	B (GPa)	69.087	74.038	68.977 ^g ,	77 ⁿ , 75.5 ^o
	B'	4.663	4.682	4.62 ^g	-
InP	a (Å)	5.884	5.834	5.981 ^s , 5.964 ^t	5.861 ^r
	B (GPa)	66.481	70.286	59.85 ^s	67.0 ^u
	B'	4.669	4.730	4.48 ^v , 4.78 ^w	-
GaP	a (Å)	5.463	5,379	5.43 ^y	5.451 ^x
	B (GPa)	85.744	89.325	91.15 ^y , 88.19 ^z	-
	B'	4.513	4.4197	3.6 ^y , 4.5 ^z	-

^aRef.[9], ^bRef.[10], ^cRef.[11], ^dRef.[12], ^eRef.[13], ^fRef.[14], ^gRef.[15], ^hRef.[16], ⁱRef.[17], ^jRef.[18], ^kRef.[19], ^lRef.[20], ^mRef.[21], ⁿRef.[22], ^oRef.[23], ^pRef.[24], ^qRef.[25], ^rRef.[26], ^sRef.[27], ^tRef.[28], ^uRef.[29], ^vRef.[30], ^wRef.[31], ^xRef [32], ^yRef[33], ^zRef [34].

Tableau III.1: Paramètre de réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés InN, GaAs, InAs, GaN, InP et GaP.

III.3.2. Propriétés électroniques

III.3.2.1 Structure de bandes

. En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semiconducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les énergies de gap (E_g), les densités d'états. Dans notre étude nous avons calculé les bandes d'énergies des composés binaires InN, GaAs, InAs, GaN, InP et GaP. Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations (PBEsol-GGA) et (TB-mBJ). Les profils des courbes sont similaires pour les deux approximations, c'est pour ceci que seulement les courbes obtenues en utilisant la (TB-mBJ) sont illustrées dans la figure (III.2).

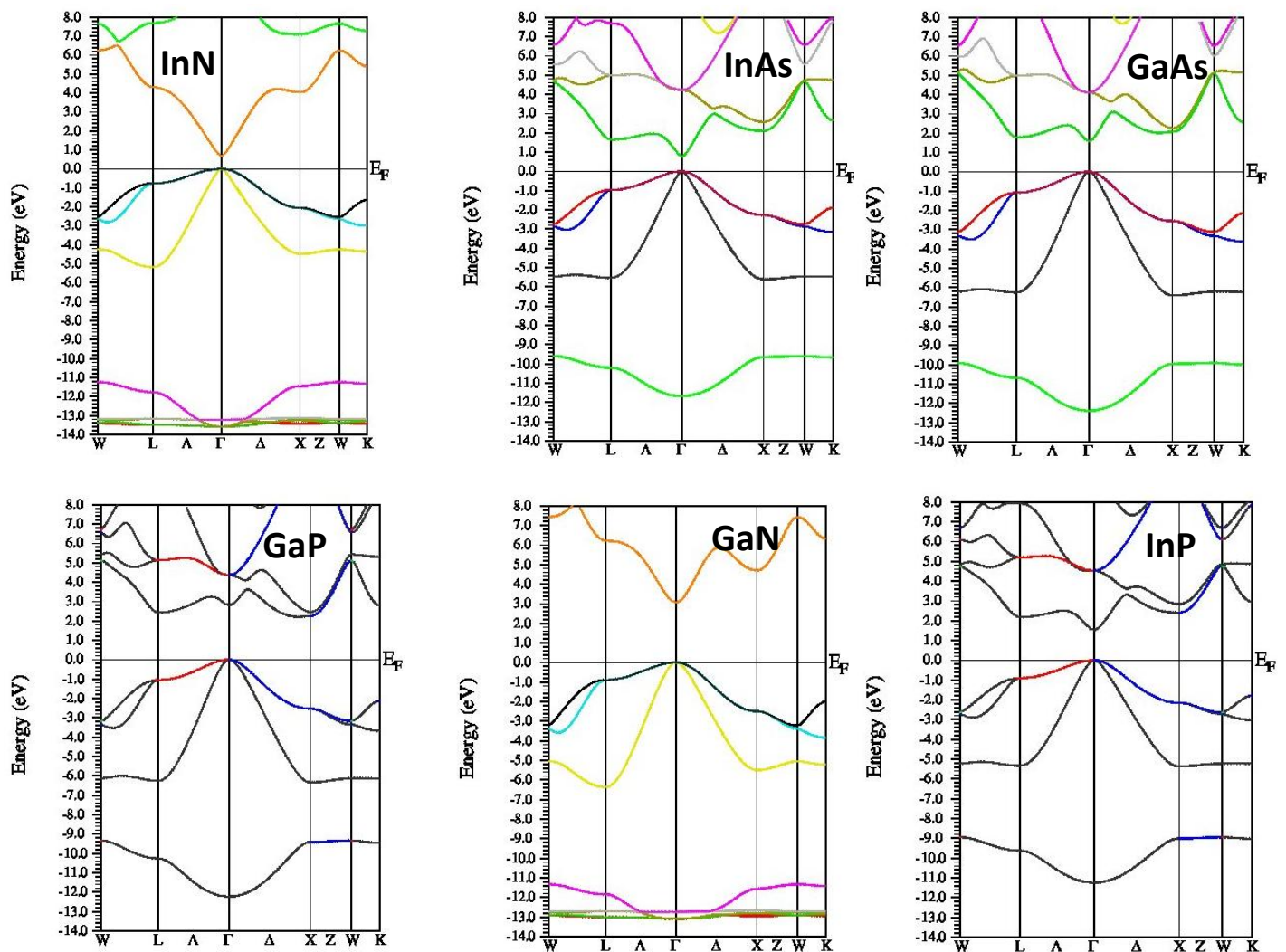


Figure III.2: Structure de bande des composés binaires calculés par TB-mBJ.

A travers ces courbes nous pouvons remarquer que les composés InN, GaAs, InAs, GaN et InP possèdent un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ par contre le GaP possède un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Pour le gap direct le maximum de la bande valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ . Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le Tableau (III.2) et sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement. Les valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation (PBEsol-GGA) sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience. Notons que le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semiconducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est dû au fait que cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation. Nos résultats obtenus en utilisant la (PBEsol-GGA) sont accord avec les résultats des autres calculs. Cependant une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (TB-mBJ), ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec la (PBEsol-GGA). Cette approximation (TB-mBJ) proposée par Tran et Blaha [35] a montré des résultats concordant avec d'autres calculs. Cette approche a conduit à des bons résultats pour les propriétés qui dépendent de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation.

Composé	Énergie de gap (eV)	Présent travail		Autres calculs	Exp
		PBEsol-GGA	TB-mBJ		
InN	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00	0.690	0.00 ^a , 0.081 ^b , 0.142 ^b	0.7 ^b
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.784	4.049	2.765 ^b	2.11 ^c
InAs	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00	0.765	0.00 ^{d,e} , 0.34 ^e , 0.40 ^d , 0.57 ^f	0.417 ^g
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.415	2.107		
GaN	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.667	3.069	1.645 ^h , 2.34 ^a , 2.81 ^d , 2.89 ^f	3.2 ⁱ
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.217	4.704	-	-
GaAs	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.394	1.588	0.336 ^{h,j} , 1.03 ^d 1.55 ^f ,1.64 ⁱ	1.52 ⁱ
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.370	2.073	1.82 ⁿ , 1.822 ^o	1.911 ^p
InP	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.357	1.539	1.549 ^m , 0.495 ^m	1.50 ^k , 1.424 ^l
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.595	2.407	-	
GaP	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.462	2.811	2.80 ⁿ , 2.808 ^o	2.76 ^p
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.593	2.258	2.24 ⁿ , 2.249 ^o	2.26 ^p

^aRef. [36], ^bRef. [37], ^cRef.[38], ^dRef.[17], ^eRef.[12], ^fRef.[39], ^gRef.[40], ^hRef.[41], ⁱRef. [6], ^jRef. [42], ^kRef.[43], ^lRef.[44], ^mRef.[45]. ⁿRef.[34], ^oRef.[46], ^pRef.[47].

Tableau III.2: Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des composées binaires InN, InAs, GaN, GaAs, InP et GaP en phase (ZB) calculées par la méthode (FP-LAPW).

III.3.2.2 Densité d'états DOS

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (en Anglais: Density of States) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres **g**, **ρ** , **n** ou **N**. Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E)dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié [28]. Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. Les densités d'états totales et partielles projetées calculées par (TB-mBJ) pour InN, GaAs, InAs, GaN, InP et GaP sont respectivement illustrées sur la figure (III.2), et les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d), notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 eV.

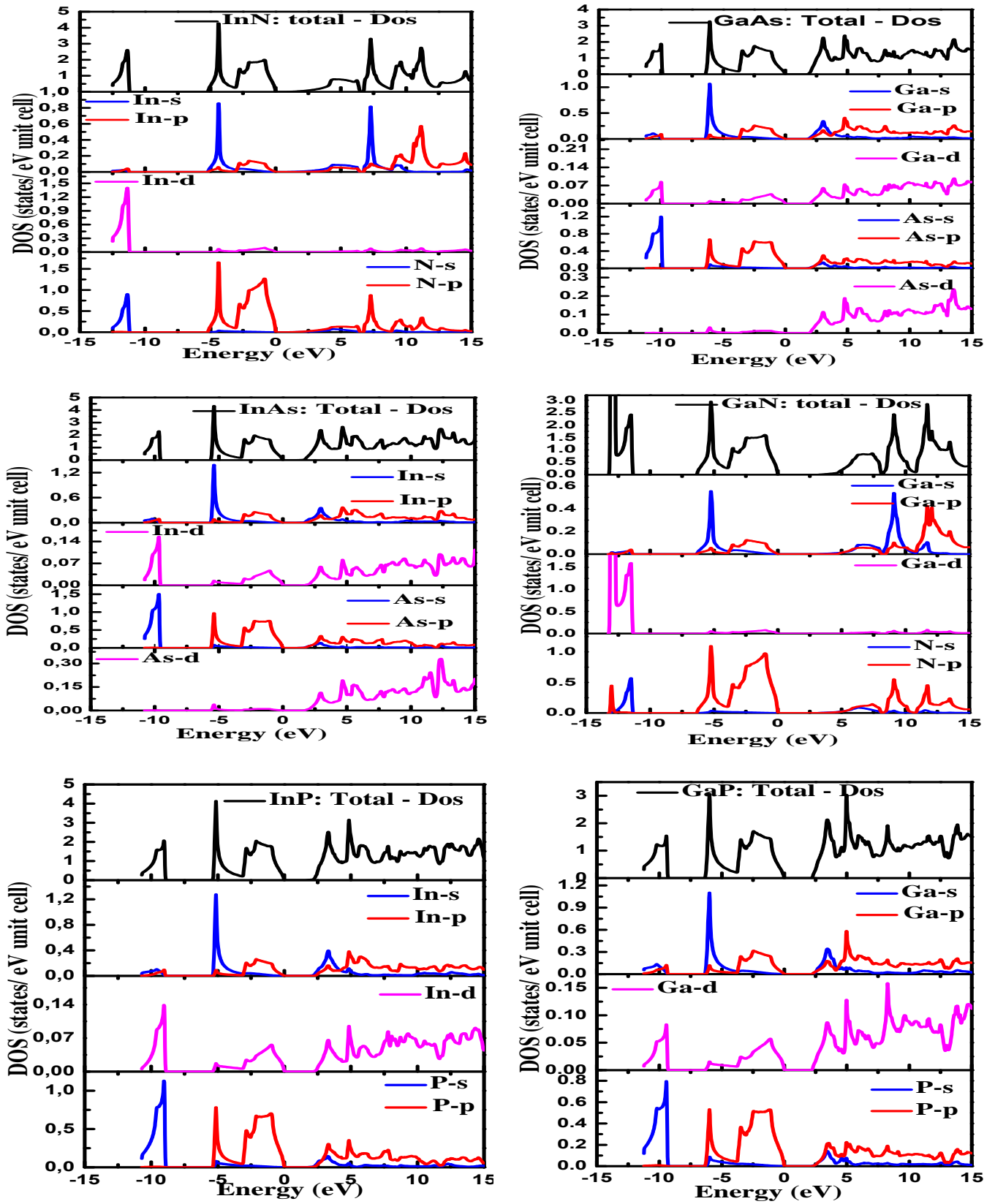


Figure III.3: Densité d'états totale (T-DOS) et partielle (P-DOS) du InN, GaAs, InAs, GaN, InP et GaP en phase zinc-blende obtenus par TB-mBJ.

- ❖ Pour la densité d'état du binaire GaN dans la phase Zinc Blend est divisée en 3 régions (-13.3, -11.3), (-6, 0) (4.9, 15), les états **Ga-3d**, **N-2s** et **N-2p** contribuent à la première région de valence VB1, la deuxième région de valence VB2 est constituée des états **N-2p**, **Ga-4p**, et **Ga-4p**. La troisième région de conduction CB est prédominée par les états **Ga-4s**, **Ga-4p** et **N-2p**.
- ❖ Pour l'InN la densité d'état est divisée en 3 régions (-12.5, -11.2), (-5.2, 0) et (1.02, 15), les états **In-3d** et **N-2s** contribuent à la première région de valence VB1, tandis que la seconde région de valence VB2 est dominée par les états **N-2p** et **In-5s**. La troisième région de conduction CB est dominée par la contribution mixte des états **In-5s**, **In-5p** et **N-2p**.
- ❖ Pour le GaAs la densité d'état est divisée en 3 régions (-11.2, -9.8), (-6.5, 0) et (1.75, 15) la première région de valence VB1 est composée principalement par les états **As-4s** avec une faible contribution des états **Ga-3d**, la seconde région de valence VB2 est dominée par les états **Ga-4s**, **Ga-4p** et **As-4p**. Ces états participent essentiellement à la troisième région de conduction CB avec une contribution des états **Ga-4p**, **As-4p**, **As-3d** et **3d** des atomes Ga et As.
- ❖ Pour le InAs, la densité est divisée en 3 régions (-10.8, -9.4), (-5.7, 0) et (1.15, 15) pour la première région VB1 est dominée par les états **As-4s** et **In-3d**, les états **In-4s**, **P-3p**, **Ga-4p** et **Ga-3d** contribuent à la deuxième région de valence VB2. La troisième région de conduction CB est dominée par les états **As-3d**, **In-3d**, **As-4p** et **In-4p**.
- ❖ Pour le binaire GaP la densité d'état est divisée en 3 régions (-11.25, -9.2), (-6.4, 0) et (2.2, 15) on remarque la présence de l'orbital **3s** et **3d** des atomes P et Ga respectivement pour la première région VB1. Une forte contribution des états **Ga-4s** et **P-3p** et faible contribution des orbitales **3d** et **4p** d'atome de Ga dans la deuxième région VB2. Dans la troisième région CB c'est la présence des états **3d** et **4p** pour le Ga et **3s** et **3p** pour l'atome de P.
- ❖ Pour le binaire InP la densité d'état est divisée en 3 régions (-10.7, -8.9), (-5.4, 0) et (1.75, 15), la présence des états **P-3s** et **In-3d** dans la première région VB1, la deuxième région VB2 est composée par les états **3d** et **4s** de l'atome de In et l'orbitale **P-3p**. La troisième région de conduction CB est dominée par les états **4p**, **3d** et **4s** de l'atome d'In et **3p** de l'atome de P.

III.3.3 Propriétés optiques

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, l'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques; les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ [48] donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{III. 3}$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [49-50]:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,j} \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad \text{III. 4}$$

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

Les parties réelles et imaginaires ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [51, 52]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III. 5}$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III. 6}$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer une fonction optique importante comme l'indice de réfraction $n(\omega)$.

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III. 7}$$

Pour les faibles fréquences ($\omega = 0$), la relation (III. 7) devient

$$n(\omega) = \epsilon_1^{\frac{1}{2}}(0) \quad \text{III. 8}$$

D'autres modèles théoriques et empiriques sont largement utilisés pour estimer l'indice de réfraction, parmi ces modèles nous nous intéresserons dans le cadre de cette étude aux modèles suivants :

1- La relation entre l'indice de réfraction $n(\omega)$ et l'énergie de gap E_g donnée par Moss [53] pour les semiconducteurs :

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV} \quad \text{III. 9}$$

2- L'expression proposée par Ravindra et al [54].

$$n = 4.084 - 0.62 E_g \quad \text{III. 10}$$

3- La relation empirique de Herve et Vandamme [55].

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

Avec : A = 13.6 eV et B = 3.4 eV

Les résultats de calcul de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour ces composés binaires sont illustrés dans la figure (III.4).

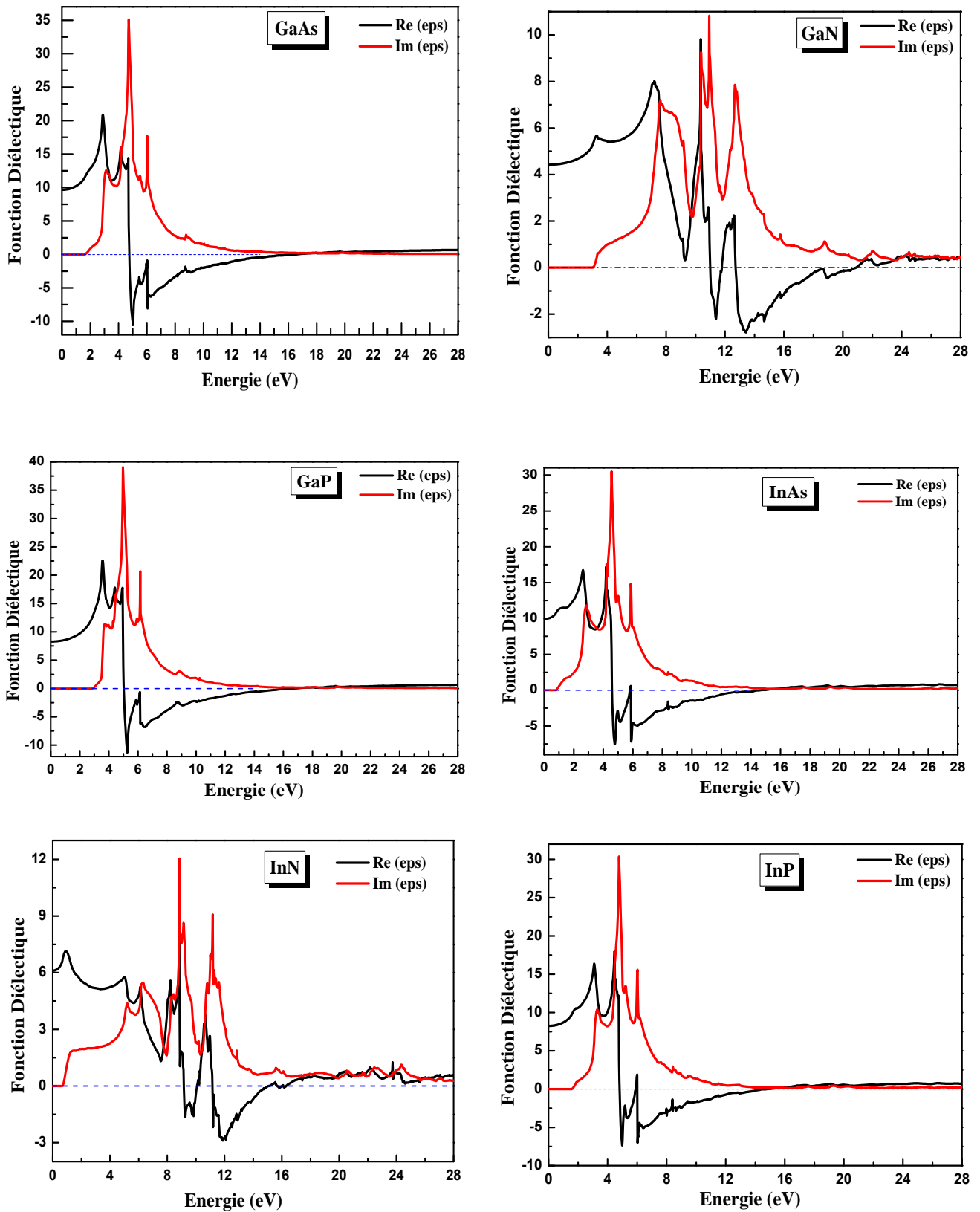


Figure III.4: Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires.

III.3.3.1 Partie imaginaire de la fonction diélectrique

L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\epsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les six composés, et les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspond aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 3.14, 7.605, 3.741, 2.734, 1.510 et 3.306 eV pour GaAs, GaN, GaP, InAs, InN et InP respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, alors les valeurs des points critiques correspondent la transition $\Gamma \rightarrow X$ pour GaP et la transition $\Gamma \rightarrow \Gamma$ pour GaAs, GaN, InAs, InN et InP. Ainsi nous remarquons à côté du pic fondamental les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés 4.720, 10.952, 4.966, 4.557, 6.299 et 4.775 pour GaAs, GaN, InAs, InN et InP respectivement.

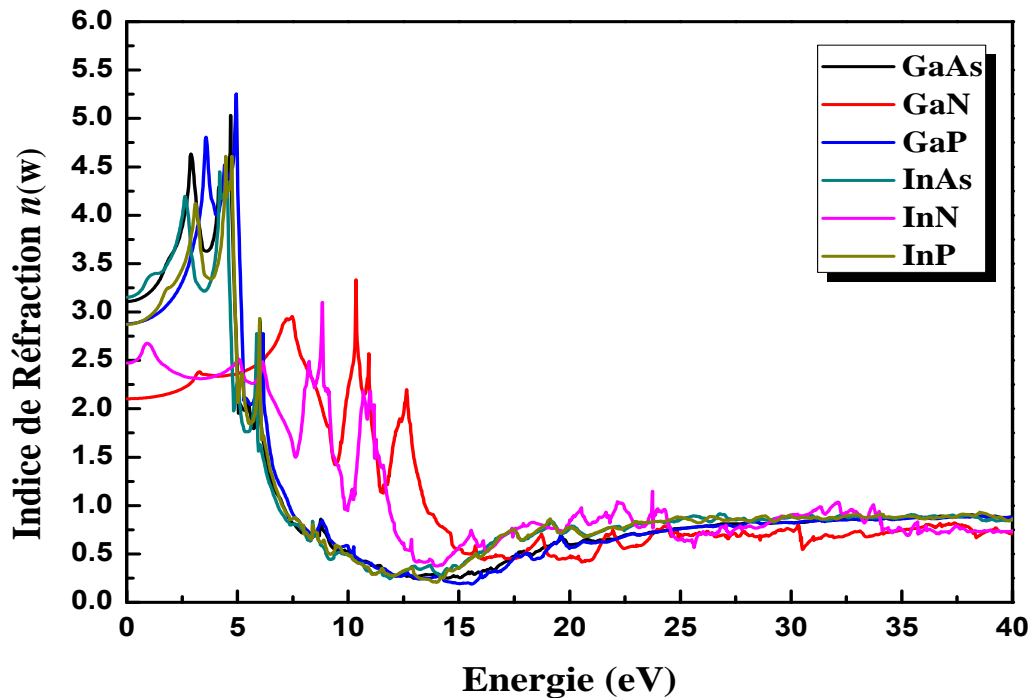


Figure III.5: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés binaires.

III.3.3.2 Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés GaAs, GaN, GaP, InAs, InN et InP est représentée sur la figure (III.4). Les structures contiennent des pics d'intensité élevée autour de 2.898 eV pour GaAs, 10.353 eV pour GaN, 3.578 eV pour GaP, 2.685 eV pour InAs, 0.911 eV pour InN et 4.470 eV pour InP. Ces points représentent la transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Cela est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamental. On constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\epsilon_1(\mathbf{0})$. Ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [56] donné par l'expression :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad \text{III. 12}$$

A partir du Tableau III.3, nous remarquons qu'il y a une augmentation des valeurs de l'indice de réfraction $n(\mathbf{0})$ et de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\mathbf{0})$ avec l'augmentation du numéro atomique de l'atome (X= N, P, As) pour GaX et InX.

La figure (III.5) montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie. Les spectres de l'indice de réfraction des composés sont très similaires pour GaX et InX (X= P, As), Il a une valeur maximale aux énergies 4.693 eV, 10.353 eV, 4.938 eV, 4.204 eV, 8.830 eV et 4.476 eV pour GaAs, GaN, GaP, InAs, InN et InP respectivement. Il est à noter que la valeur statique de l'indice de réfraction (pour une fréquence nulle) augmente avec le changement de l'atome X (X= N, P, As) pour GaX et InX, et que l'indice de réfraction devient très faible à partir d'une énergie égale à 12 eV. Le Tableau III.3 contient les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(\mathbf{0})$ et de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\mathbf{0})$, comparées à d'autres travaux théoriques et d'autres relations empiriques. Les résultats obtenus se rapprochent mieux à ceux de l'expression proposée par Ravindra et al.

Matériaux	Présent travail					Autres résultats
	FP-LAPW	Moss	Ravindra	Herve et Vandamme		
GaAs	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	9.662	7.734	9.606	8.434	10.90 ^{a, b} , 13.40 ^c
	$n(\mathbf{0})$	3.018	2.781	3.099	2.904	3.30 ^a , 3.81 ^c
GaN	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	4.423	5.563	4.757	5.419	4.48 ^d , 4.75 ^d
	$n(\mathbf{0})$	2.103	2.358	2.181	2.328	2.210 ^e
GaP	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	8.287	5.813	5.481	5.794	8.40 ^a , 9.10 ^b
	$n(\mathbf{0})$	2.878	2.411	2.341	2.407	2.91 ^a
InAs	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	9.936	11.143	13.030	11.662	9.94 ^d , 11.26 ^d
	$n(\mathbf{0})$	3.152	3.338	3.609	3.414	3.752 ^c
InN	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	6.106	11.733	13.368	12.056	5.76 ^d , 5.09 ^d
	$n(\mathbf{0})$	2.471	3.425	3.656	3.472	3.404 ^f
InP	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	8.248	7.856	9.795	8.582	8.196 ^g
	$n(\mathbf{0})$	2.872	2.802	3.129	2.929	2.863 ^g

^aRéf.[57], ^bRéf.[58], ^cRéf.[59], ^dRéf.[60], ^eRéf.[61], ^fRéf.[62], ^gRéf.[63].

Tableau III.3: Constante diélectrique statique et indice de réfraction statique calculés pour les composés binaires.

III.4 Alliages ternaires

Les alliages semiconducteurs s, avec l'importance de leurs structures électroniques et autres propriétés, ont trouvé une large application dans les dispositifs électronique et optoélectroniques. La littérature sur les propriétés fondamentales de ces matériaux a rapidement augmenté. Ces dernières décennies, beaucoup de progrès et de découvertes majeures ont été réalisés. Dans la science des matériaux, les alliages semiconducteurs ternaires présentent une large gamme de propriétés physiques qui peuvent être modélées en fonction de la composition et selon les nécessités de certaines applications [64]. Comme deuxième étape dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{InAs}_x\text{Z}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Z}$ et $\text{GaAs}_x\text{Z}_{1-x}$ ou ($Z = \text{N}, \text{P}$) et ($x = 0.25, 0.5, 0.75$). L'étude des propriétés de ces alliages ternaires a été entreprise avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires ($R_{MT}K_{max}$, l_{max} , R_{MT}), à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin ou celui-ci a été pris égal à 125.

Nous avons traité le potentiel d'échange et corrélation par l'utilisation de l'approximation (PBEsol-GGA) et (LDA). Ces alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes.

III.4.1 Propriétés structurales

La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux des alliages ternaires consiste à évaluer l'énergie totale calculée pour différents volumes autour du volume d'équilibre et pour chaque concentration $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 puis elles sont ajustées aux valeurs $E(V)$ à l'aide de l'équation du Murnaghan [8]. La variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire pour nos alliages a été calculée pour différentes concentrations. Comme prototypes de courbes, nous avons représenté sur la figure (III.6) l'énergie totale obtenue pour les alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{P}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

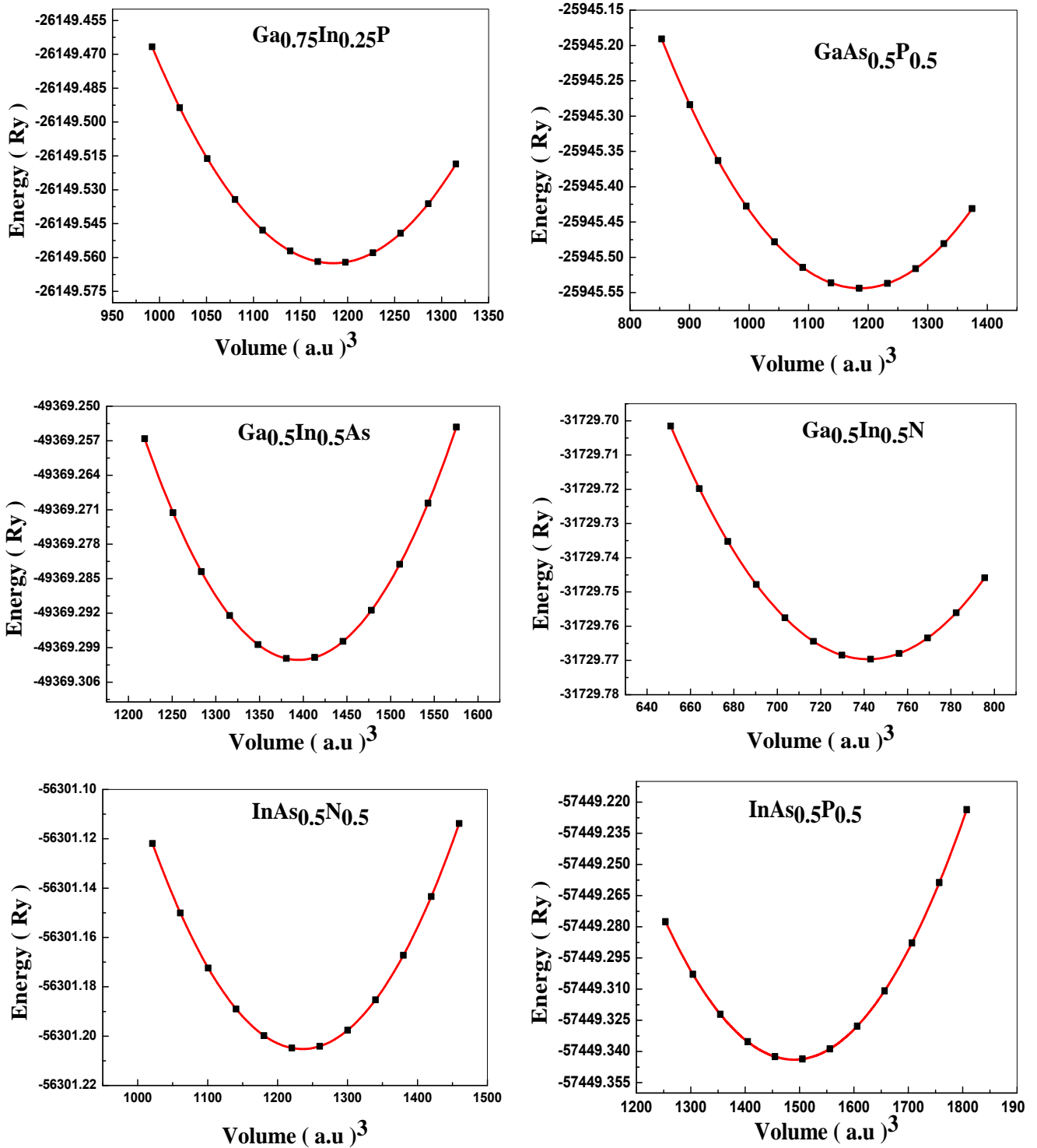


Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{P}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

Les valeurs des paramètres structuraux à l'équilibre obtenues, comme le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) sont rassemblées dans le tableau III.4 pour l'ensemble des alliages ternaires, où ces présents résultats sont comparés avec d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature. Pour les composés ternaires ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$), les valeurs des paramètres structuraux obtenues dans le présent travail sont en bon agrément avec les données disponibles dans la littérature, D'un autre coté, les valeurs du module de compressibilité obtenues encore pour les ternaires sont en accord avec ces données. Dans le cas de l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ il n'existe pas d'autres données théoriques ou expérimentales pour comparer avec nos résultats.

Alliages	x	Paramètre du réseau a (Å)				Module de compressibilité B (GPa)			
		PBEsol-GGA	LDA	Autres calculs	Exp	PBEsol-GGA	LDA	Autres calculs	Exp
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	0.25	6.021	5.962	6.105 ^c	-	58.465	61.562	-	-
	0.50	5.907	5.850	5.791 ^a , 6.003 ^c	-	57.888	68.048	68.30 ^a	-
	0.75	5.790	5.737	5.871 ^c	-	70.658	70.809	-	-
$\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$	0.25	5.945	5.893	6.139 ^b	-	63.204	67.779	50.757 ^b	-
	0.50	6.004	5.944	6.081 ^b	-	61.106	68.836	52.868 ^b	-
	0.75	6.043	5.986	6.012 ^b	-	59.340	71.695	55.852 ^b	-
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	0.25	5.802	5.750	-	-	66.325	69.760	-	-
	0.50	5.700	5.651	-	-	72.901	76.254	-	-
	0.75	5.579	5.533	-	-	76.797	83.097	-	-
$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$	0.25	5.502	5.453	5.451 ^d	-	81.000	87.178	84.78 ^d	-
	0.50	5.562	5.512	5.557 ^d	5.55 ^e	76.677	75.805	76.82 ^d	-
	0.75	5.618	5.553	5.557 ^d	-	71.103	78.133	76.82 ^d	-
$\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$	0.25	5.339	5.283	-	-	96.491	107.422	-	-
	0.50	5.641	5.584	5.6432 ^e	-	79.617	60.9007	73.952 ^e	-
	0.75	5.900	5.290	-	-	60.900	102.918	-	-
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$	0.25	4.897	4.845	-	-	144.093	156.795	-	-
	0.50	4.782	4.740	4.77 ^f	-	154.960	166.450	160 ^f	-
	0.75	4.655	4.654	-	-	170.235	98.335	-	-
$\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$	0.25	4.880	4.833	4.94 ^a , 4.837 ^b	-	127.519	135.360	111.12 ^a	-
	0.50	5.196	5.147	5.27 ^a , 5.080 ^c , 5.149 ^b	-	98.335	103.429	103.5 ^c , 88.5 ^a	-
	0.75	5.457	5.405	5.55 ^a , 5.40 ^b	-	84.306	69.087	62.9 ^a	-

^aRéf.[65], ^bRéf.[66], ^cRéf.[67], ^dRéf.[68], ^eRéf.[69], ^fRéf.[70], ^gRéf.[32].

Tableau III.4: Constante de réseau optimisée a (Å) et module de compressibilité B (GPa) calculés pour les différents alliages ternaires étudiés.

Concernant la dépendance en composition du paramètre du réseau, la loi de Végard [71] indique que pour des solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique; cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité. En effet pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, le paramètre du réseau s'écrit :

$$a_{A_xB_{1-x}C}(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad \text{III. 13}$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et BC respectivement. La variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x des alliages considérés est représentée sur les figures (III.7 - 13 (a)). Pour les alliages $Ga_xIn_{1-x}As$, $InAs_xP_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$, $InAs_xN_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}N$ et $GaAs_xN_{1-x}$ la constante du réseau varie presque linéairement avec la composition et donc obéit à la loi de Végard, nous constatons une concordance entre les calculs DFT et ceux de Végard.

Nous avons calculé le facteur de désordre (Bowling) du paramètre de réseau, en utilisant une fonction polynomiale quadratique pour ajuster les valeurs calculées, données comme suit :

$$a_{A_xB_{1-x}C}(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} - bx(1 - x) \quad \text{III. 14}$$

Les écarts à la linéarité ou « Bowings » sont faibles et sont égaux à -0.168, -0.107, -0.099, 0.011, -0.421, 0.360 et -0.440 Å pour les alliages $Ga_xIn_{1-x}As$, $InAs_xP_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$, $InAs_xN_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}N$ et $GaAs_xN_{1-x}$, respectivement. Ce comportement est expliqué par le faible écart entre les paramètres du réseau des composés binaires parents constituant l'alliage.

Les figures (III.7 - 13 (b)) montrent la variation du module de compressibilité en fonction de la composition x . Cette variation est comparée à celle obtenue en utilisant la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD, Linear Concentration Dependence). Une déviation négative du module de compressibilité pour les alliages $Ga_xIn_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}P$ et $GaAs_xP_{1-x}$ égale à -0.037, -0.663 et -11.721 GPa respectivement a été observée, par contre pour les alliages $InAs_xP_{1-x}$, $InAs_xN_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}N$ et $GaAs_xN_{1-x}$, la déviation est positive et égale à 5.942, 91.48, 2.439 et 129.801 GPa respectivement. Ces déviations sont attribuées aux différences entre les valeurs des modules de compressibilité des composés binaires GaAs, GaN, InAs, InN, InP et GaP.

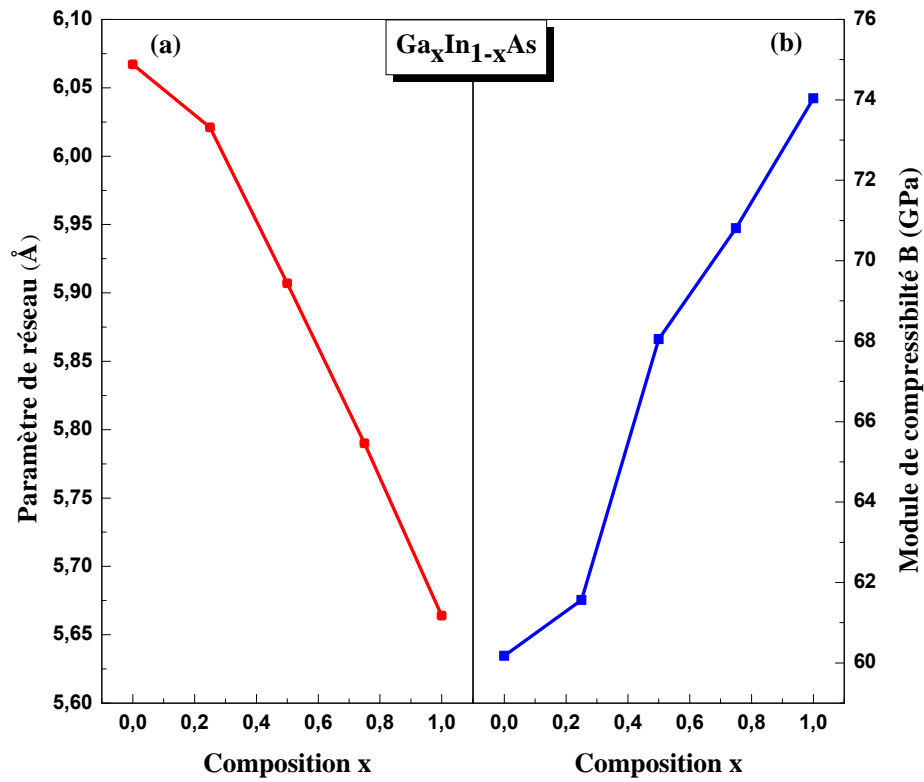


Figure III.7: Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$.

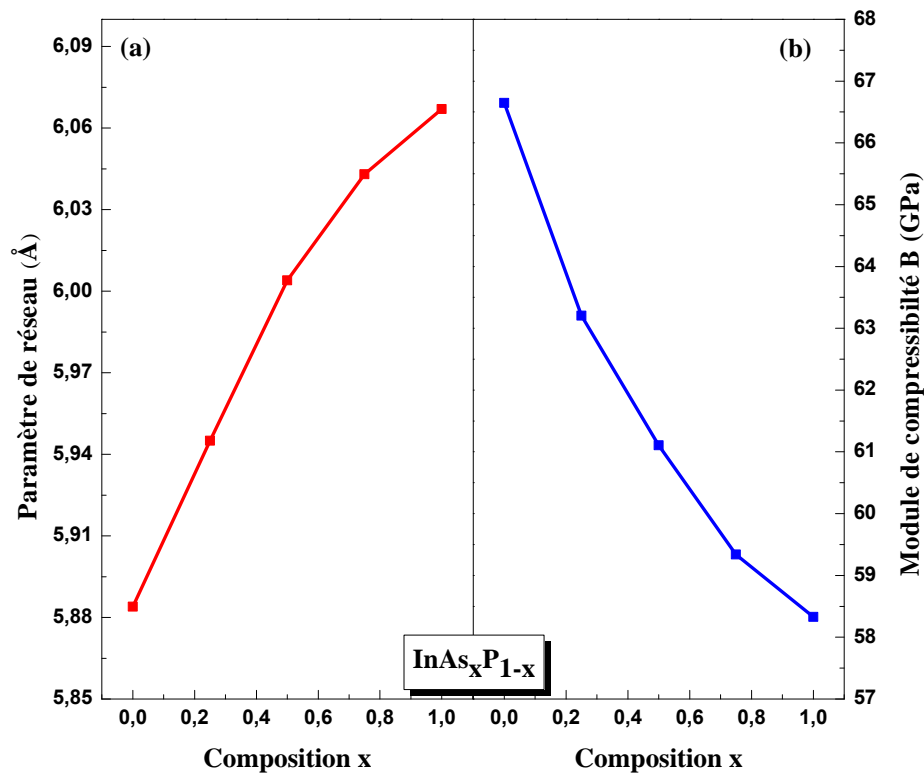


Figure III.8: Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$.

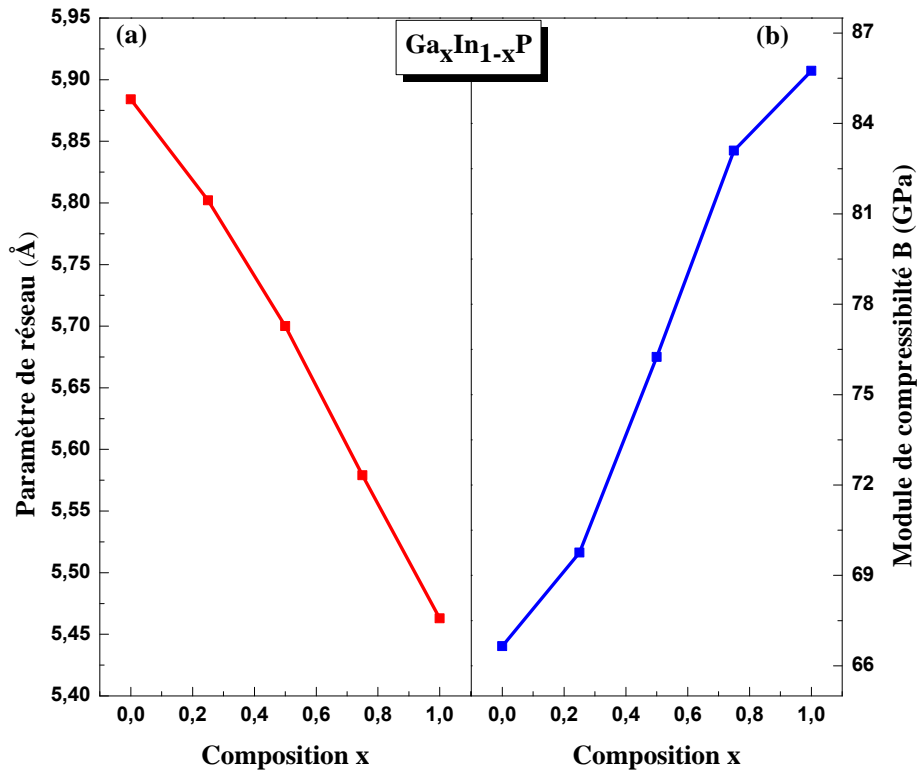


Figure III.9: Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P$.

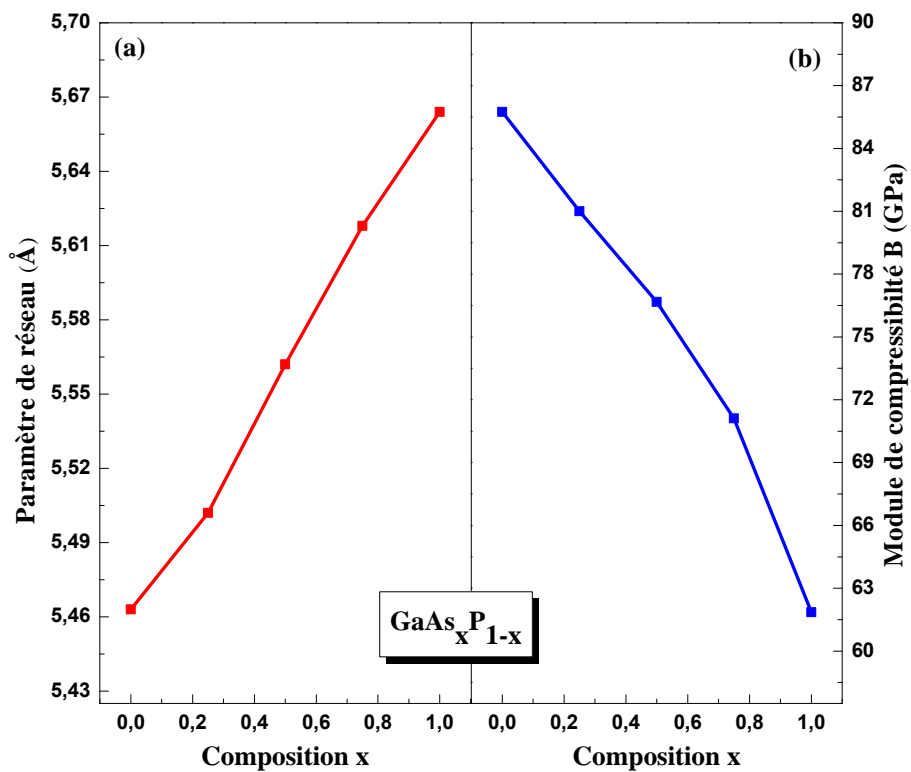


Figure III.10: Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $GaAs_xP_{1-x}$.

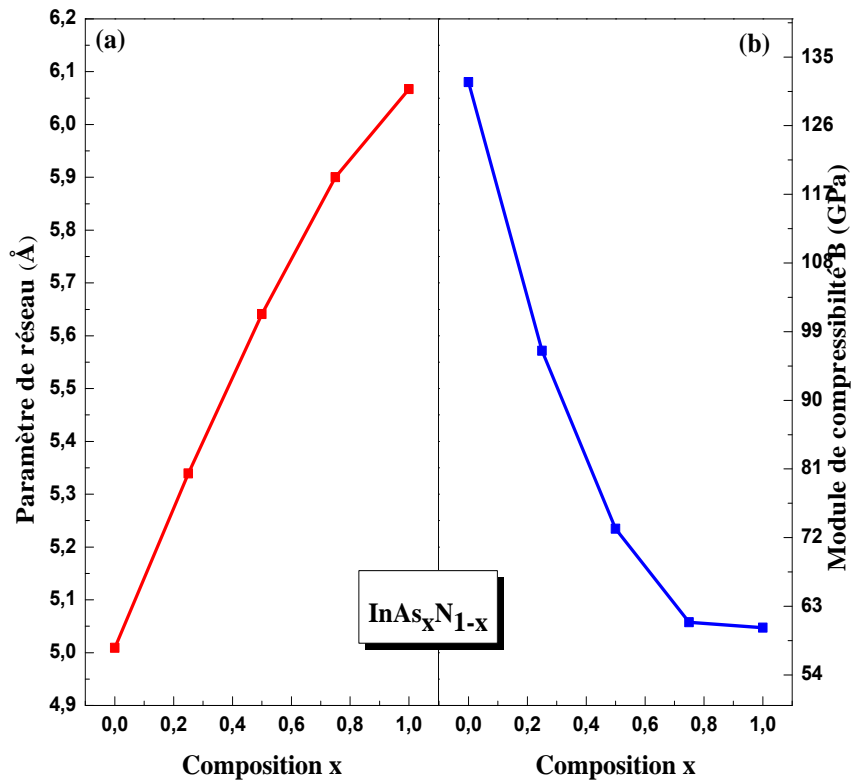


Figure III.11: Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$.

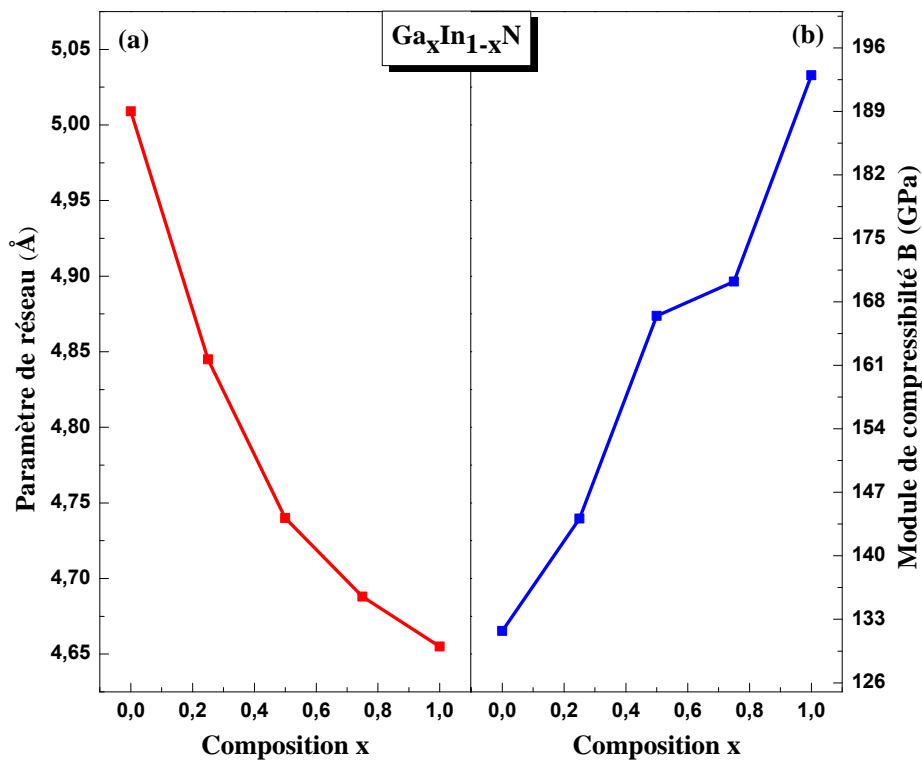


Figure III.12: Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$.

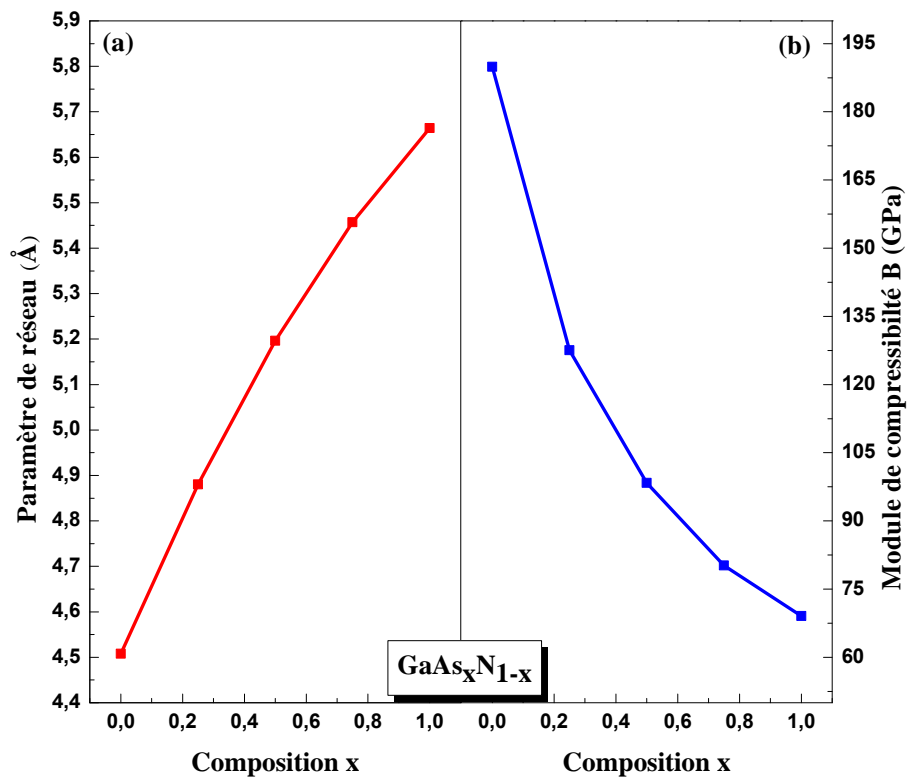


Figure III.13: Variation du paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$.

III.4.2. Propriétés électroniques

III.4.2.1 Structures de bandes

L'étude des propriétés électroniques des alliages semiconducteurs fournit des informations précieuses sur leur utilité potentielle dans la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les structures de bandes le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour les ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$, correspondant à différentes valeurs de x , ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), comme prototypes de structure de bande et pour une concentration égal à 0.5 est montré sur les figures (III.14 - 16). A partir de ces figures, nous pouvons voir clairement le comportement semiconducteur des ternaires. Les résultats obtenus sont comparés à des données expérimentales et théoriques disponibles dans le tableau III 5. Il est à noter que les gaps calculés pour les alliages $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ sont directs et dans la direction $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$. En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, il apparaît du tableau (III 5) que les valeurs des gaps calculés par notre méthode sont en très bon accord avec les autres travaux publiés par rapport à l'approximation (TB-mBJ). A notre connaissance aucun résultat expérimental disponible dans la littérature pour les alliages $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$.

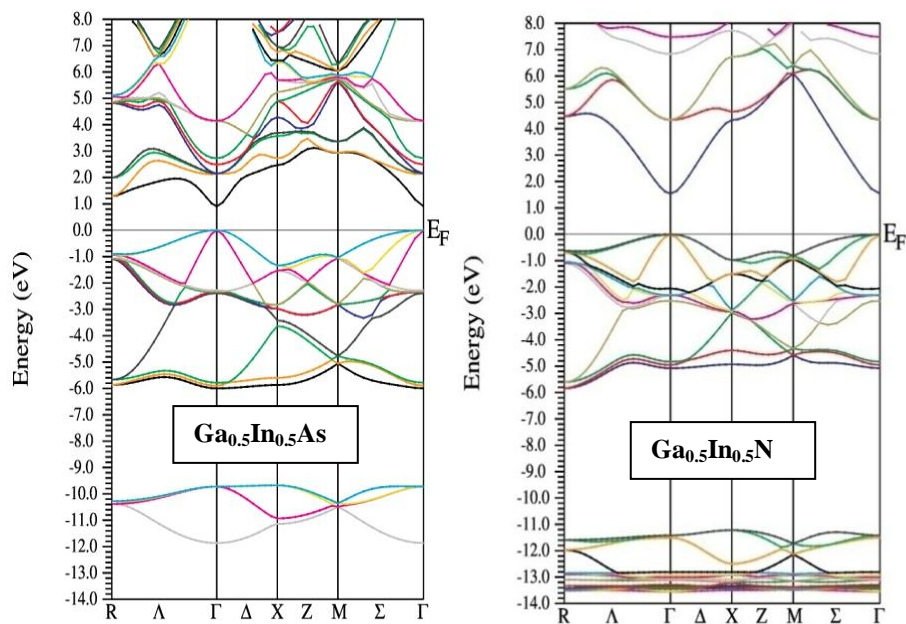


Figure III.14: Structure de bande des alliages ternaires $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Z}$ ($Z = \text{As}$ et N) en phase (ZB) obtenue par (TB - mBJ).

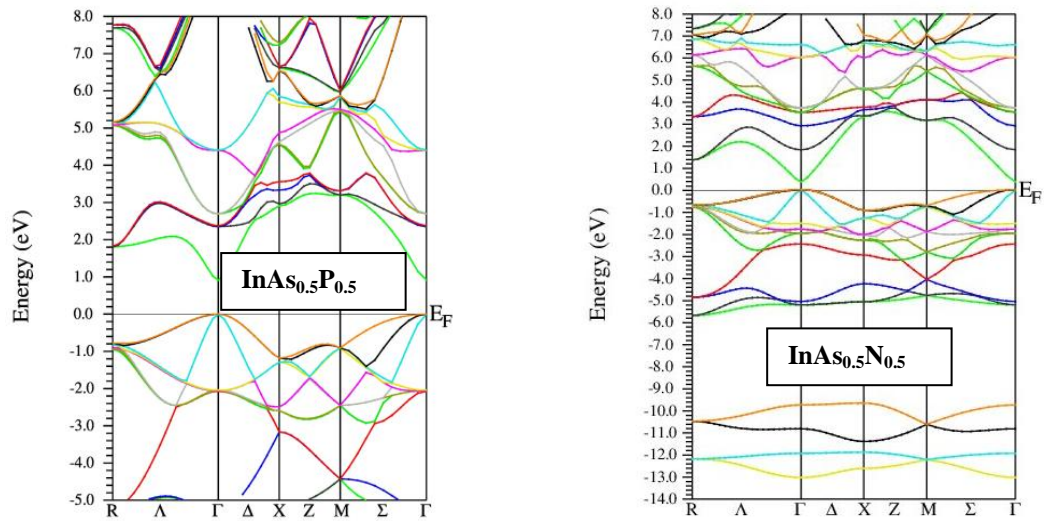


Figure III.15: Structure de bande des alliages ternaires $\text{InAs}_{0.5}\text{Z}_{0.5}$ ($Z = \text{P}$ et N) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ).

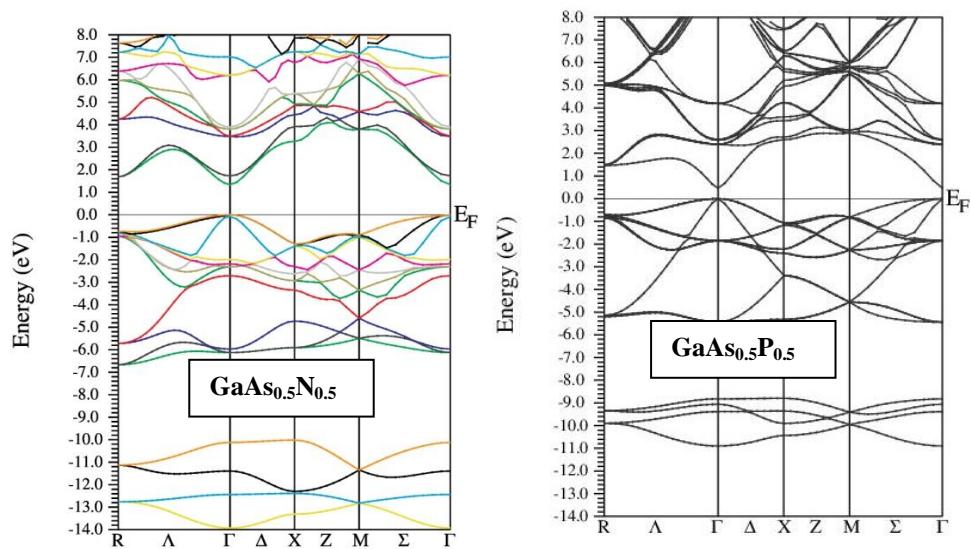


Figure III.16: Structure de bande des alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.5}\text{Z}_{0.5}$ ($Z = \text{P}$ et N) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ).

Alliages	x	Énergie de gap (eV)	Nos calculs TB-mBJ	Autres calculs	Expérimental
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.765	0.692 ^h	-
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.107	-	-
	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.904	0.596 ^c	0.846 ^g
$E_{\Gamma \rightarrow X}$		2.467	-	-	
0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.156	1.131 ^h	-	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.527	-	-	
$\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.170	1.288 ^k	1.042 ^f
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.996	-	-
	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.917	1.196 ^c	0.773 ^f
$E_{\Gamma \rightarrow X}$		2.907	2.887 ^c	-	
0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.826	0.789 ^k	0.544 ^f	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.852	-	-	
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.711	-	-
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.143	-	-
	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	2.391	1.88 ^j	-
$E_{\Gamma \rightarrow X}$		3.438	2.14 ^j	-	
0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	2.565	-	-	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.115	-	-	
$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	2.174	2.215 ^l	-
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.673	3.676 ^l	-
	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.914	2.19 ^a , 2.080 ^b , 2.174 ^l	-
$E_{\Gamma \rightarrow X}$		2.599	2.03 ^a , 1.962 ^b , 2.642 ^l	-	
0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.664	1.895 ^l	-	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.550	2.600 ^l	-	
$\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.543	-	-
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.305	-	-
	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.381	0.841 ^c , 0.425 ^e	-
$E_{\Gamma \rightarrow X}$		3.339	3.307 ^e	-	
0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.312	-	-	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.882	-	-	
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.102	-	-
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.059	-	-
	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.537	-	-
$E_{\Gamma \rightarrow X}$		4.332	-	-	
0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	2.182	-	-	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.702	-	-	
$\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	2,012	2.41 ^d , 1.82 ⁱ	-
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.345	-	-
	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.343	0.841 ^c , 1.64 ^d , 0.655 ⁱ	-
$E_{\Gamma \rightarrow X}$		3.264	-	-	
0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.927	1.0 ^d , 0.38 ⁱ	-	
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.815	-	-	

^aRéf.[72], ^bRéf.[73], ^cRéf.[65], ^dRéf.[74], ^eRéf.[69], ^fRéf.[75], ^gRéf.[76], ^hRéf.[77], ⁱRéf.[78], ^jRéf.[79], ^kRéf.[80], ^lRéf.[68].

Tableau III.5: Valeurs des différents gaps énergétiques des alliages $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$.

Afin de mieux visualiser le comportement des gaps avec la concentration x des alliages ternaires étudiés, nous avons tracé la variation du gap énergétique en fonction de la concentration en allant de ($x=0$) vers ($x=1$) pour les alliages $Ga_xIn_{1-x}As$, $InAs_xP_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$, $InAs_xN_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}N$ et $GaAs_xN_{1-x}$ dans les figures (III.17 - 20). Les résultats obtenus montrent que les alliages ternaires $GaInAs$, $InAsP$, $InAsN$, $GaInN$ et $GaAsN$ ont une bande interdite de type direct suivant toute l'intervalle de composition x , ce qui définit l'importance de ces matériaux dans le domaine électronique et optoélectronique. Pour l'alliage ternaire $GaInP$ on distingue deux régions, une région où la bande interdite est de type direct et une autre où elle devient de type indirect pour un taux de 0 à 88% de la concentration de Gallium, et pour le $GaAsP$ on distingue deux régions, une région où la bande interdite est de type indirect et une autre où elle devient de type direct pour un taux de 0 à 7% de la concentration d'Arsenic. Ce comportement peut être expliqué par l'écart entre les paramètres de réseau des composés binaires qui influent sur la déformation du volume.

Un autre paramètre plus important qui représente l'écart à linéarité indiquant le désordre dans l'alliage appelé « bowing » a été calculé pour chaque alliage en ajustant la courbe de la variation du gap en fonction de la concentration x à l'aide d'une fonction quadratique sous forme :

$$E = E_0 + ax + bx^2 \quad \text{III. 15}$$

Nos résultats concernant par le paramètre de désordre pour les alliages $Ga_xIn_{1-x}As$, $InAs_xP_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$, $InAs_xN_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}N$ et $GaAs_xN_{1-x}$ sont égaux à 1.209, 0.889, -0.409, 6.411, 1.488, 1.325 et 3.597 respectivement.

Les équations des courbes ajustées sont les suivantes :

Pour $Ga_xIn_{1-x}As$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 0.746 - 0.361x + 1.209x^2 \quad \text{III. 16}$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.136 + 1.878x - 1,930x^2 \quad \text{III. 17}$$

Pour $InAs_xP_{1-x}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = -1.532 + 1.645x + 0.889x^2 \quad \text{III. 18}$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.426 + 2.712x - 3.010x^2 \quad \text{III. 19}$$

Pour $Ga_xIn_{1-x}P$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.472 + 1.768x - 0.409x^2 \quad \text{III. 20}$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.393 + 4.217x - 4.347x^2 \quad \text{III. 21}$$

Pour $GaAs_xP_{1-x}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 3.068 - 8.097x + 6.411x^2 \quad \text{III. 22}$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.385 + 2.125x - 2.490x^2 \quad \text{III. 23}$$

$InAs_xN_{1-x}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 0.796 - 1.636x + 1.488x^2 \quad \text{III. 24}$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.365 + 2.016x - 0,632x^2 \quad \text{III. 25}$$

$Ga_xIn_{1-x}N$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 0.714 + 1.009x + 1.325x^2 \quad \text{III. 26}$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 3.941 + 1.159x - 0.256x^2 \quad \text{III. 27}$$

Pour $GaAs_xN_{1-x}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 3,263 - 5,432x + 3,597x^2 \quad \text{III. 28}$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 4,985 - 1,969x - 1,067x^2 \quad \text{III. 29}$$

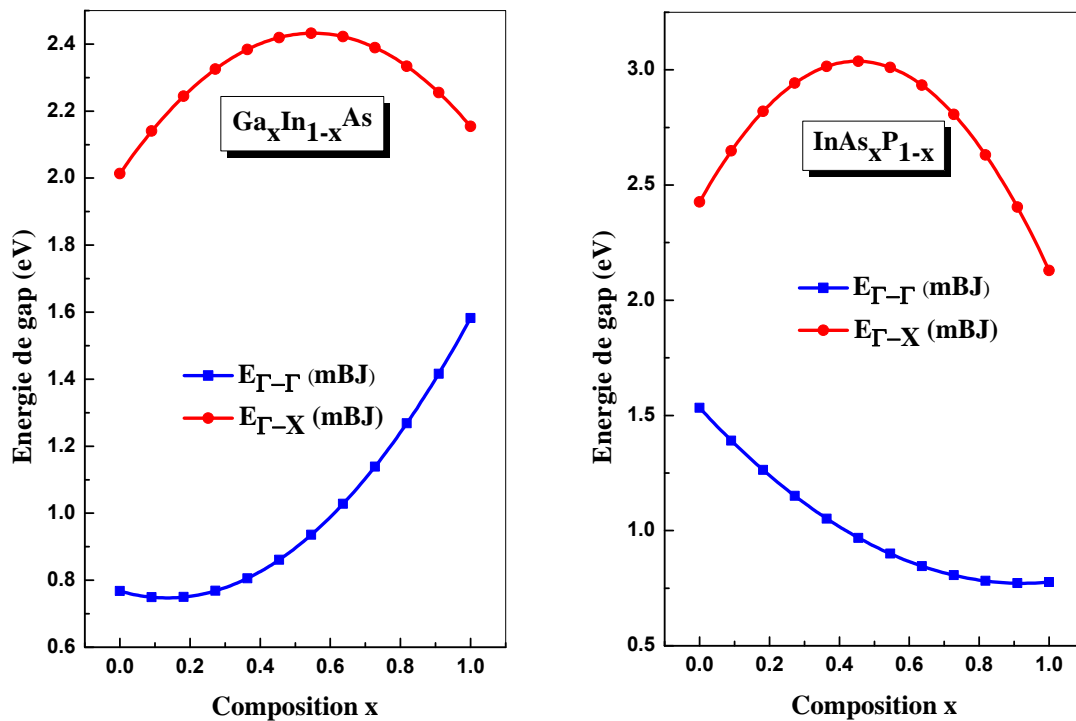


Figure III.17: La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages GaInAs et InAsP.

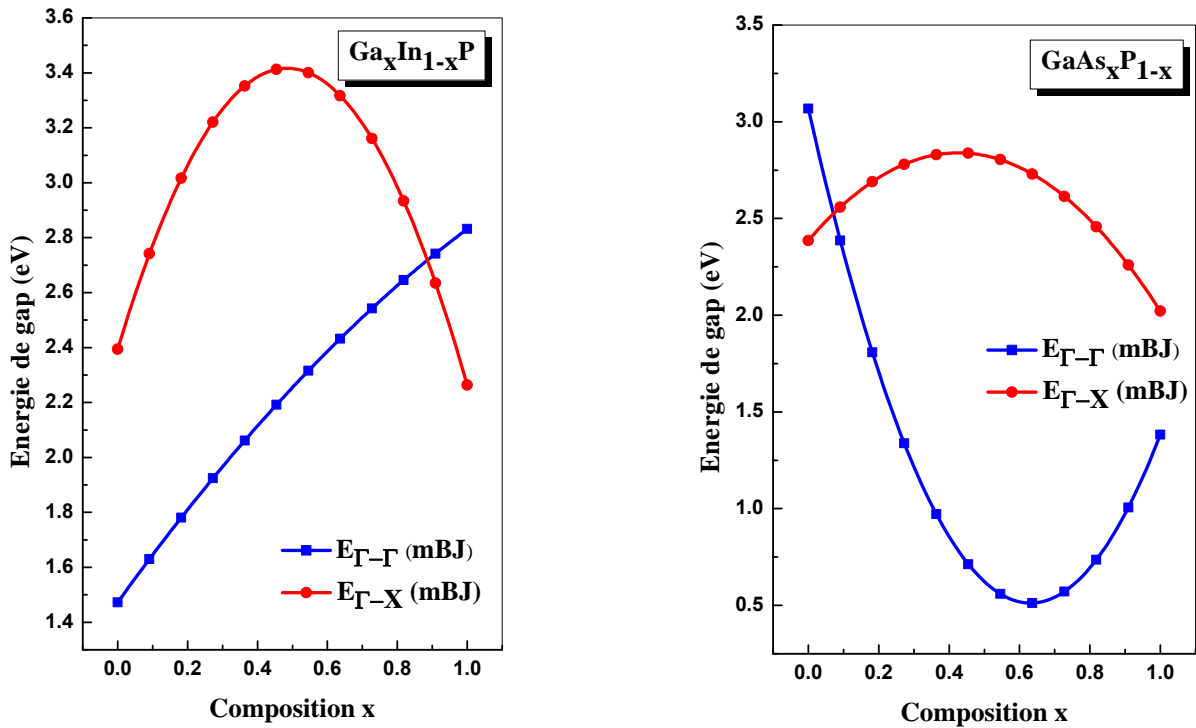


Figure III.18: La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages GaInP et GaAsP.

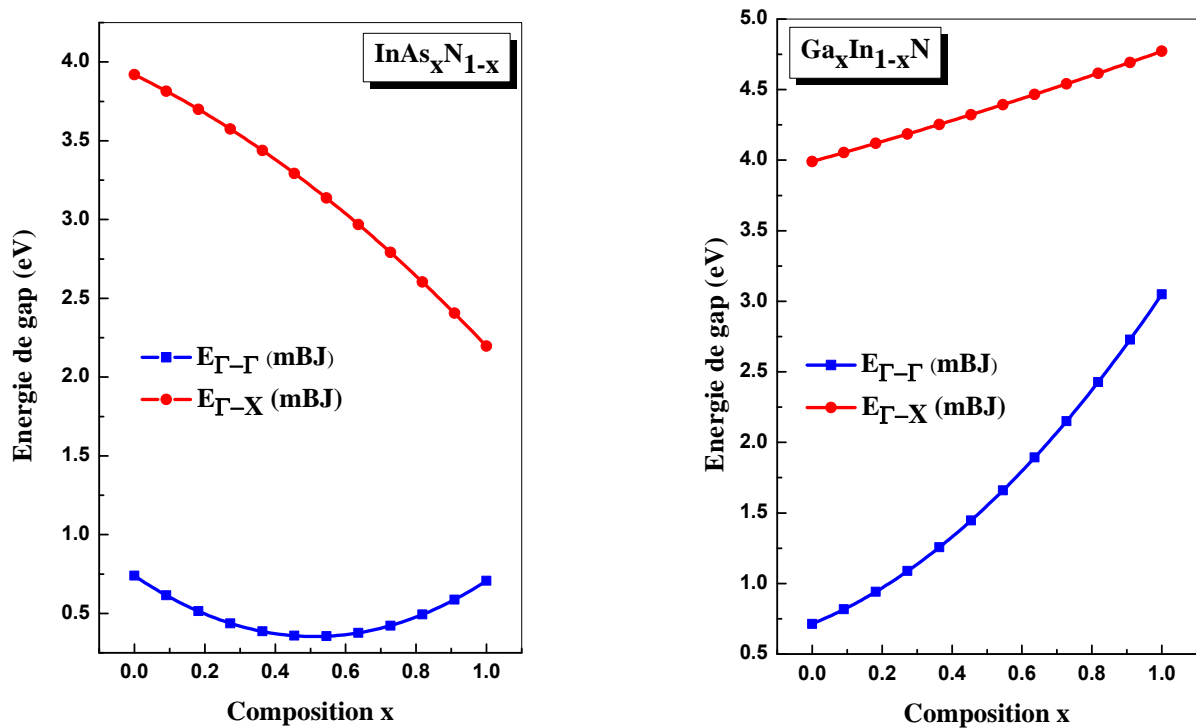


Figure III.19: La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages InAsN et GaInN.

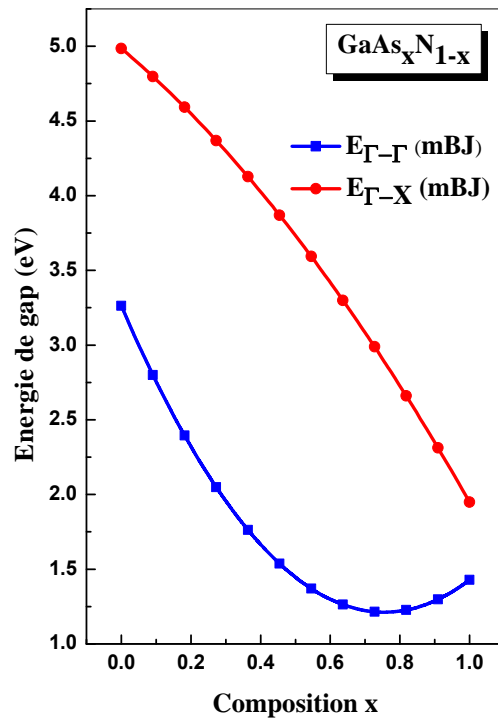


Figure III.20: La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x de l'alliage GaAsN.

III.4.2.2 Densité d'états

Nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (P-DOS) de $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ dans la phase zinc-blende. Comme prototypes la figure (III.21) illustre les densités d'états totales et partielles obtenues par la Tb-mBJ de ces composés ternaires. D'après ces figures on observe le même comportement (DOS) a été rencontré avec trois régions distinctes, deux régions de valences VB1 et VB2 et une région de conduction CB qui sont séparés par l'énergie de gap. Pour l'alliage $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ la première région de valence (VB1) est dominée principalement par les états As-4s, Ga-3d et In-3d, la seconde région de valence (VB2) est essentiellement composée par les états In-4s et As-4p avec une faible contribution des états As-3d et Ga-3d. La bande de conduction CB contient fondamentalement les états As-3d, In-4p et Ga-4p avec une faible contribution des états In-3d et Ga-3d.

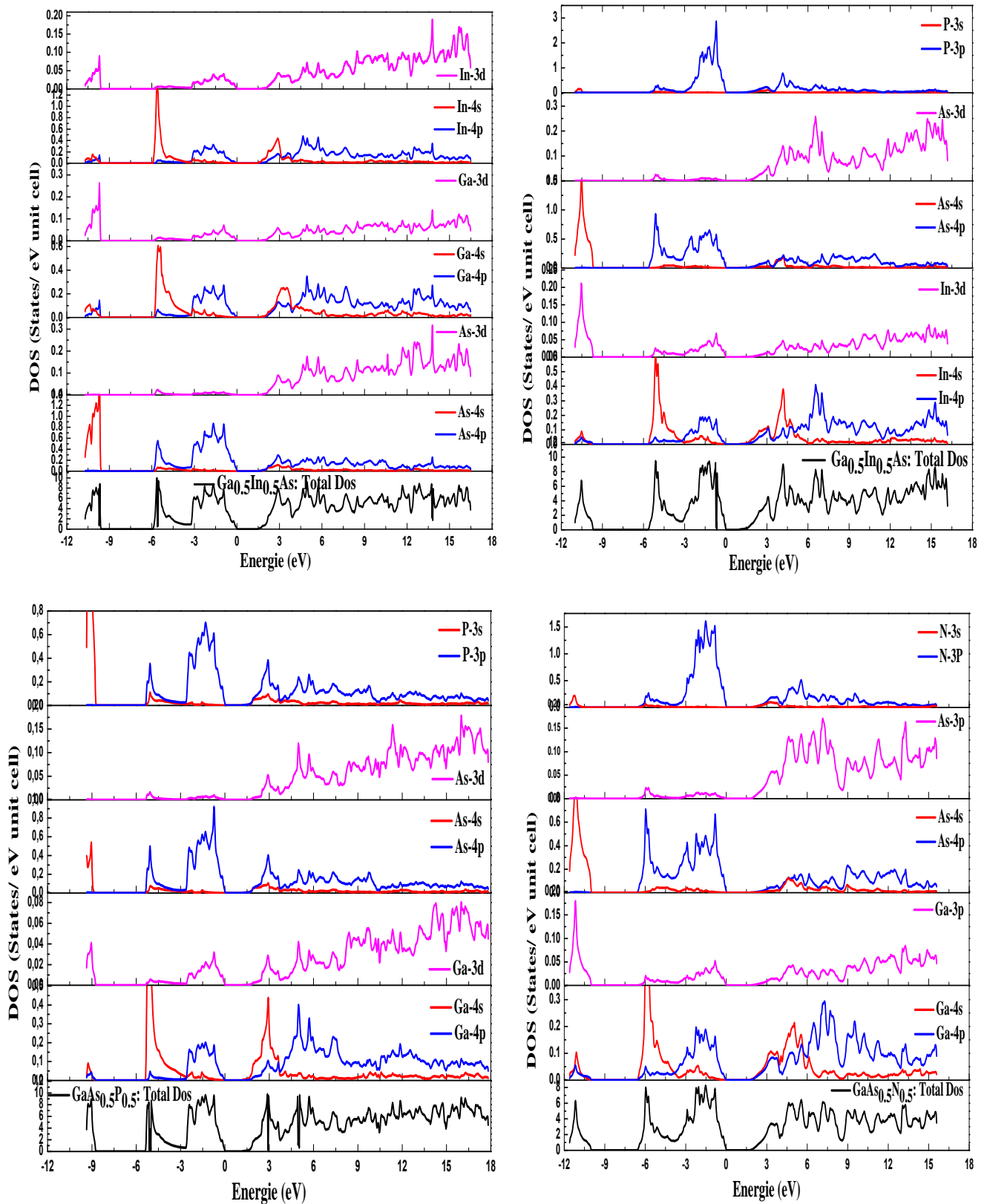


Figure III.21: Densité d'état électronique des alliages ternaires $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

III.4.3 Propriétés optiques

III.4.3.1 Constantes diélectriques

Les figures (III.22 - 25) illustrent les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages ternaires $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ respectivement, ou cela pour une concentration $x = 0.5$ prise comme prototype. La partie imaginaire contient deux pics principaux dans les spectres des alliages les pics principaux reflète l'absorption est visible autour de 18.558, 8.4566, 16.982 et 16.894 correspondant aux énergies d'environ 4.530, 4.258, 4.258 et 4.258 eV respectivement. Ces pics correspondent à la transition électronique directe du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ce qui est connu le bord d'absorption fondamental.

D'une manière générale, on voit que les spectres relatifs aux composés ternaires ont presque la même allure, avec de petites différences dans les détails.

Le passage à zéro, c'est-à-dire où $\epsilon_1(\omega) = 0$ de ces courbes se situe aux valeurs énergétiques 7.721, 6.734, 4.394 et 6.762 eV pour $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ respectivement. A ces valeurs énergétiques, la dispersion est nulle et par conséquent l'absorption est maximale. Pour les alliages restants le même comportement que celui a été observé.

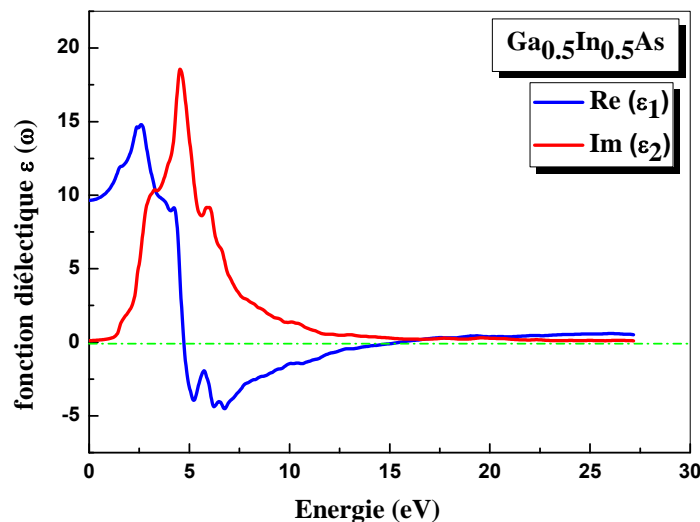


Figure III.22: Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$.

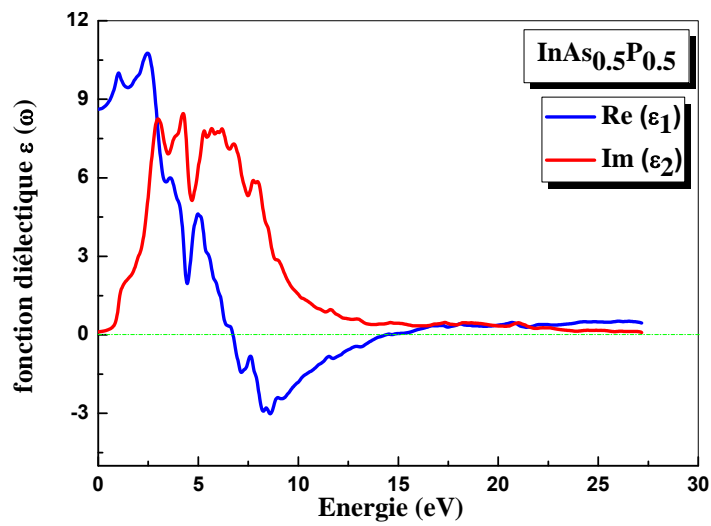


Figure III.23: Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

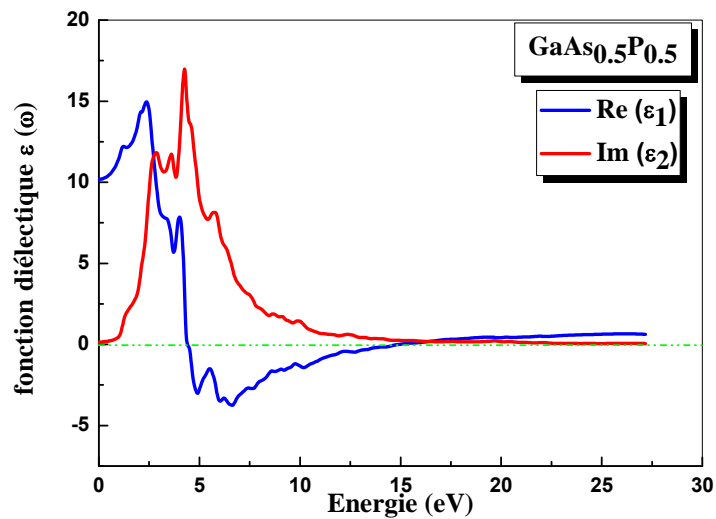


Figure III.24: Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.

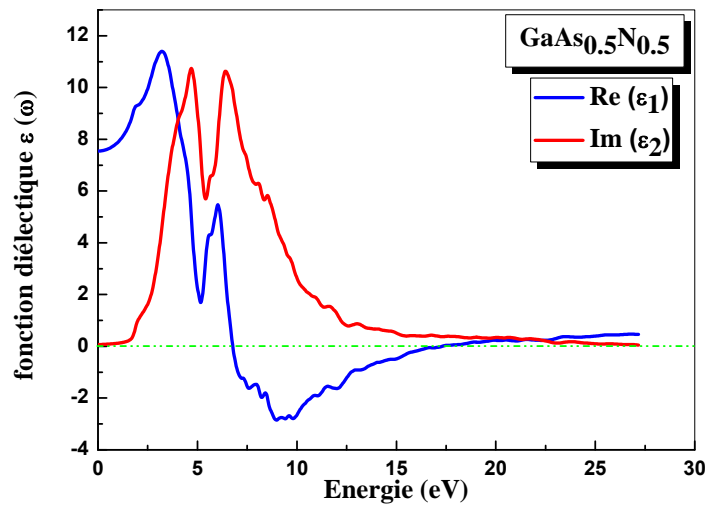


Figure III.25: Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

III.4.3.2 Indice de réfraction

Les spectres de l'indice de réfraction des alliages ternaires sont illustrés dans les figures (III.26 - 29). Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ obtenues pour les alliages ternaires sont 3.106, 2.936, 3.191 et 2.746 eV pour $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ respectivement. L'évolution de ces spectres montre que les valeurs de l'indice de réfraction des composés ternaires $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ atteignent une valeur maximale aux énergies 2.653 , 2.544, 2.435 et 3.360 eV, respectivement.

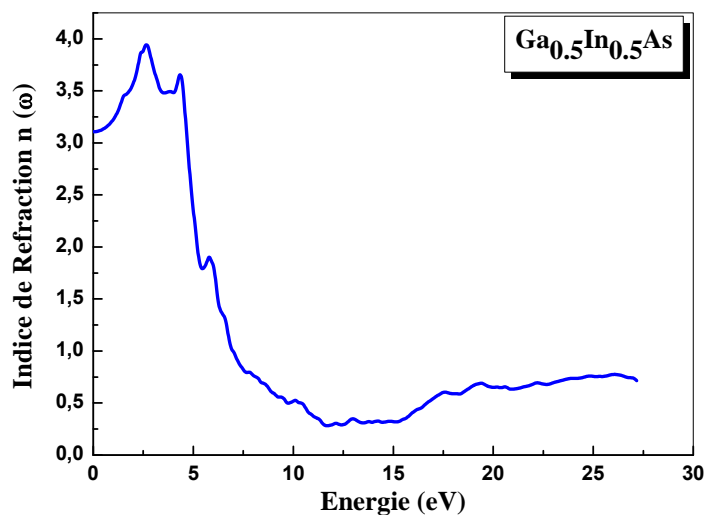


Figure III.26: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$.

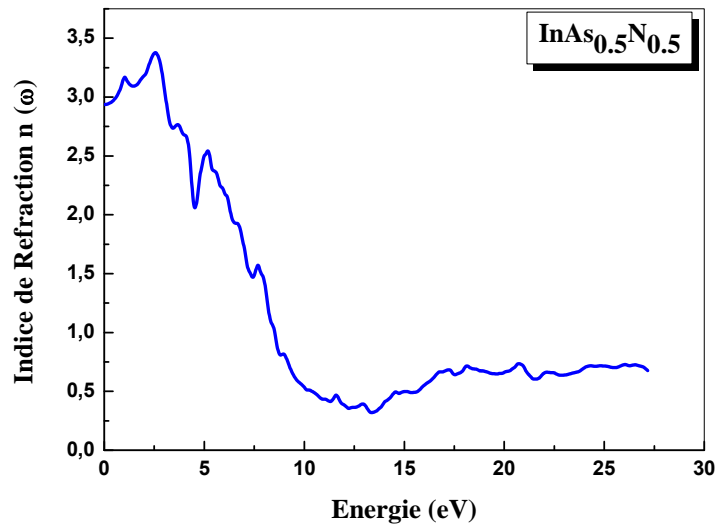


Figure III.27: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

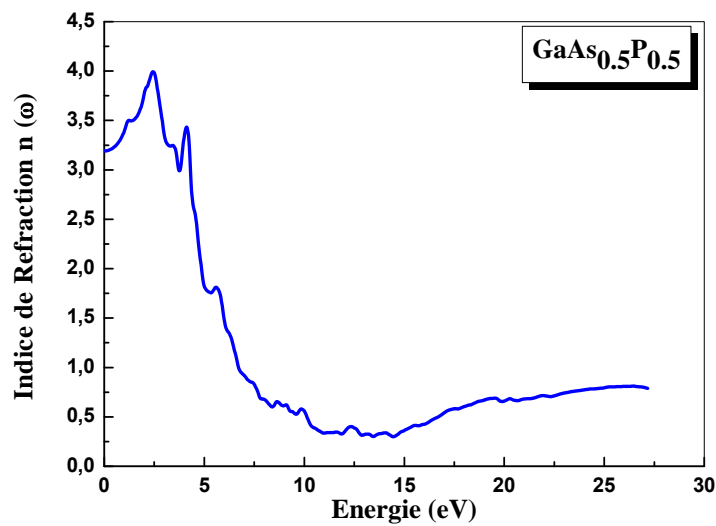


Figure III.28: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.

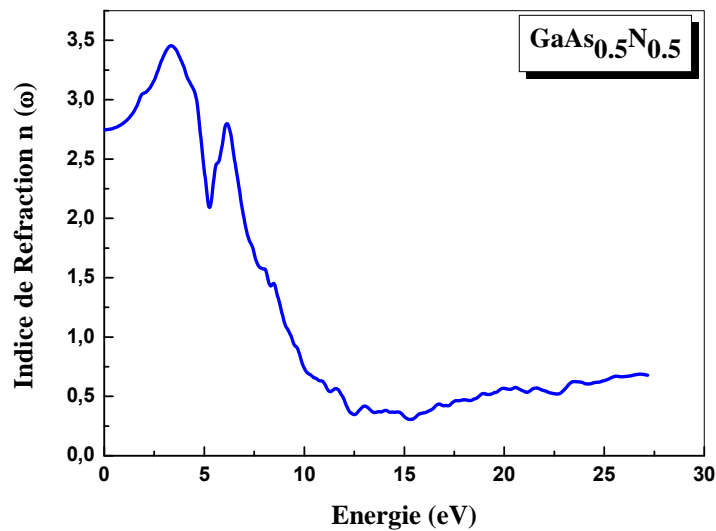


Figure III.29: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

III.4.3.3 Perte d'énergie

La détermination des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer la perte d'énergie $L(\omega)$ de nos alliages ternaires qui donnée par la relation suivante :

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad \text{III.30}$$

Les spectres de perte d'énergie sont présentés dans les figures (III.30 - 33). La fonction $L(\omega)$ d'un matériau est un paramètre important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant la matière. Les pics apparaissant dans le spectre $L(\omega)$ représentent une propriété associée à la résonance du plasma (une oscillation collective des électrons de valence) et la fréquence correspondante est désignée comme la fréquence du plasma ω_p . Les pics aigus de notre fonction de perte d'énergie calculée ont des maxima à 15.660, 15.632, 15.007 et 18.354 eV pour $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, respectivement, correspondant à leurs fréquences de plasma au-dessus de laquelle la matière se comporte comme un diélectrique et montre une nature métallique en dessous de ces valeurs.

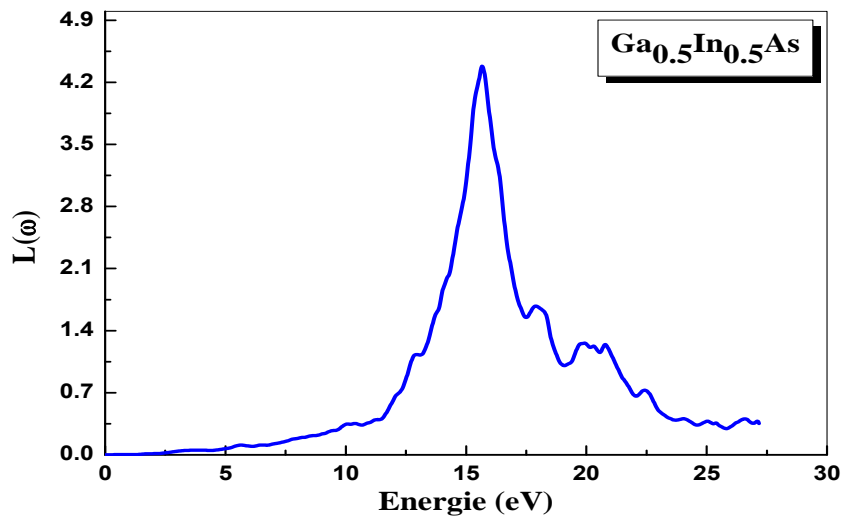


Figure III.30: Spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$.

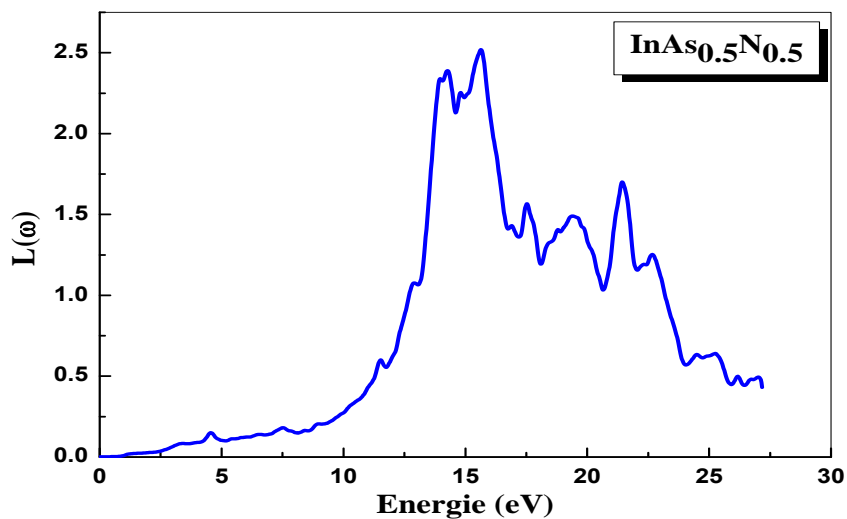


Figure III.31: Spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\text{InAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

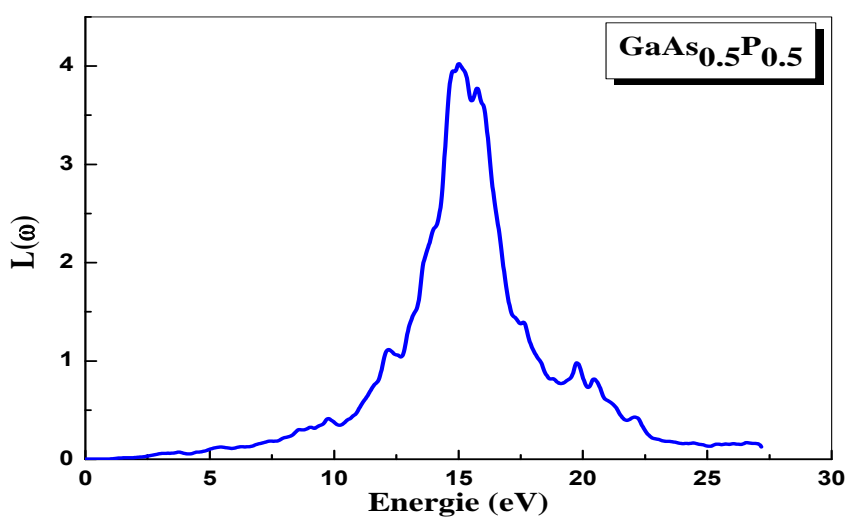


Figure III.32: Spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.

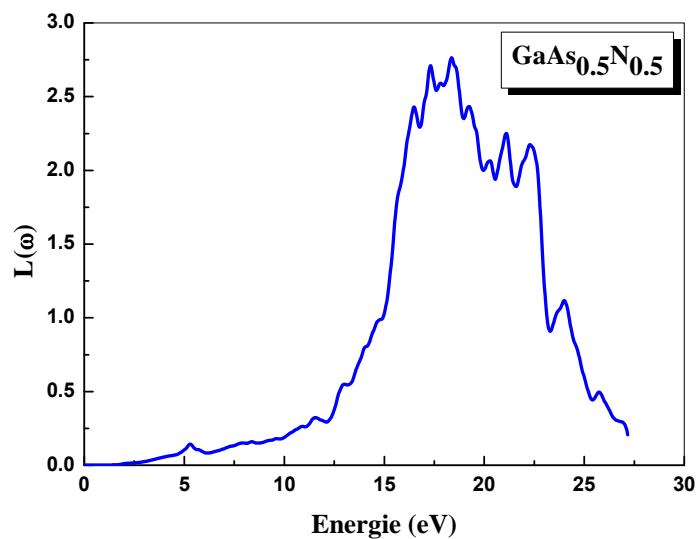


Figure III.33: Spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\text{GaAs}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

III.5 Alliages quaternaires

Les alliages quaternaires c'est des alliages qui font intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y . les alliages quaternaires sont des matériaux largement utilisés dans la fabrication des composants électroniques, la connaissance des propriétés physiques est nécessaire pour déterminer leur domaine d'application. Notre travail porte sur l'étude des propriétés structurale, électroniques et optiques des alliages quaternaires semiconducteurs $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ par la méthode FP-LAPW. Ces semiconducteurs de la famille III-V se cristallisent dans la structure "Zinc Blende".

III.5.1 Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales tel que le paramètre de réseau a (Å) et le modules de compressibilités B (GPa) des alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ été effectué en utilisant l'approximation (PBEsol-GGA). Les résultats obtenus pour le a (Å) et le B (GPa) sont illustrés dans le tableau III 6. Nous nous sommes de présenter nos résultats en raison de l'absence des données théoriques et expérimentales à ces quaternaires, la relation entre les alliages quaternaires, ternaires et les composés binaires est représentée par le diagramme dans la figure (III. 34).

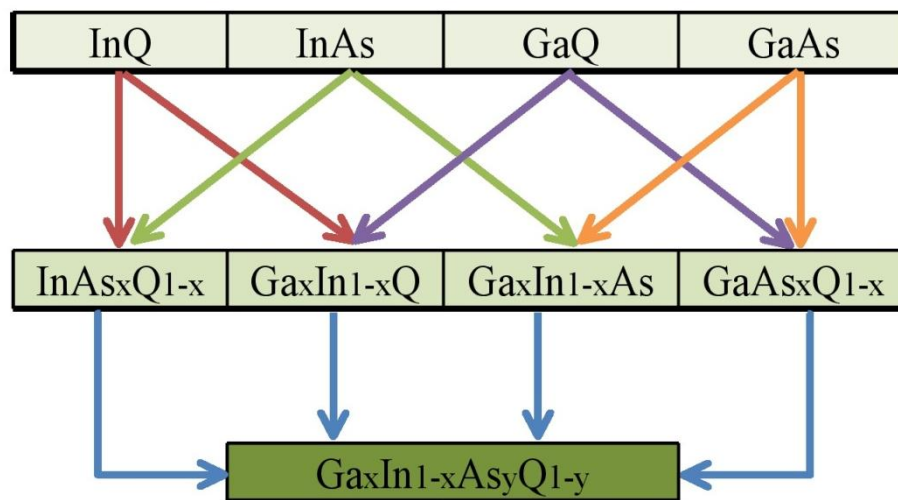


Figure III. 34: Diagramme de l'alliage quaternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ($Q = \text{P}$ et N) et leurs alliages ternaires à partir des composés binaires.

Alliages	concentrations		Paramètre du réseau a (Å)				Module de compressibilité B (GPa)			
	x	Y	PBEsol-GGA	LDA	Autres calculs	Exp	PBEsol-GGA	LDA	Autres calculs	Exp
$Ga_xIn_{1-x}As_yN_{1-y}$	0.25	0.25	5.246	5.195	-	-	101.685	108.53	-	-
	0.25	0.50	5.553	5.498	-	-	75.805	82.882	-	-
	0.25	0.75	5.806	5.745	-	-	63.553	74.006	-	-
	0.50	0.25	5.142	5.091	-	-	105.21	115.85	-	-
	0.50	0.50	5.451	5.392	5.321 ^a	-	82.032	88.384	102.3 ^a	-
	0.50	0.75	5.7106	5.631	-	-	66.635	67.631	-	-
	0.75	0.25	5.021	4.974	-	-	115.289	117.79	-	-
	0.75	0.50	5.334	5.279	-	-	86.979	97.771	-	-
	0.75	0.75	5.590	5.528	-	-	72.538	82.272	-	-
$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	0.25	0.25	5.855	5.803	-	-	65.707	69.799	-	-
	0.25	0.50	5.907	5.852	-	-	62.809	67.343	-	-
	0.25	0.75	5.960	5.902	-	-	59.467	63.591	-	-
	0.50	0.25	5.752	5.700	-	-	68.404	73.233	-	-
	0.50	0.50	5.808	5.753	-	-	64.795	69.565	-	-
	0.50	0.75	5.862	5.806	-	-	62.738	66.633	-	-
	0.75	0.25	5.632	5.584	-	-	73.184	79.985	-	-
	0.75	0.50	5.694	5.643	-	-	70.782	75.207	-	-
	0.75	0.75	5.588	5.533	-	-	75.653	81.272	-	-

^aRéf.[65].

Tableau III.6: Paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) pour les composés quaternaires.

Les figures (III.35 et III.36) montre la variation du paramètre de réseau a et le module de compressibilité B en fonction de la concentration de x (Ga) à différentes compositions de y (As) pour les alliages quaternaires $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ ($Q = P$ et N). On observe un faible écart de constante de réseau par rapport à la loi de Végard pour les deux quaternaires. Selon la figure (III.35a), on peut noter pour une concentration donnée de Gallium, la constante de réseau augmente presque linéairement avec l'augmentation de l'Arsenic. En outre, pour une concentration constante de l'atome As, le paramètre de réseau de $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ diminue avec l'augmentation de la concentration de l'atome Ga. Pour le module de compressibilité (III.35b), nous pouvons voir qu'à une concentration de Ga donnée, le module de compressibilité diminue avec la croissance de la concentration de l'Arsenic, et à une concentration constante de l'atome As, le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la concentration de Gallium. Pour $Ga_xIn_{1-x}As_yN_{1-y}$ (III-36a) l'augmentation de la constante du réseau avec l'augmentation de la composition de l'Arsenic et une diminution avec l'augmentation de la composition de Gallium, inversement pour le module de compressibilité, ceci est connu comme la proportionnalité entre a et B , ces variations dues à la différence de taille entre les atomes du Gallium et d'Arsenic.

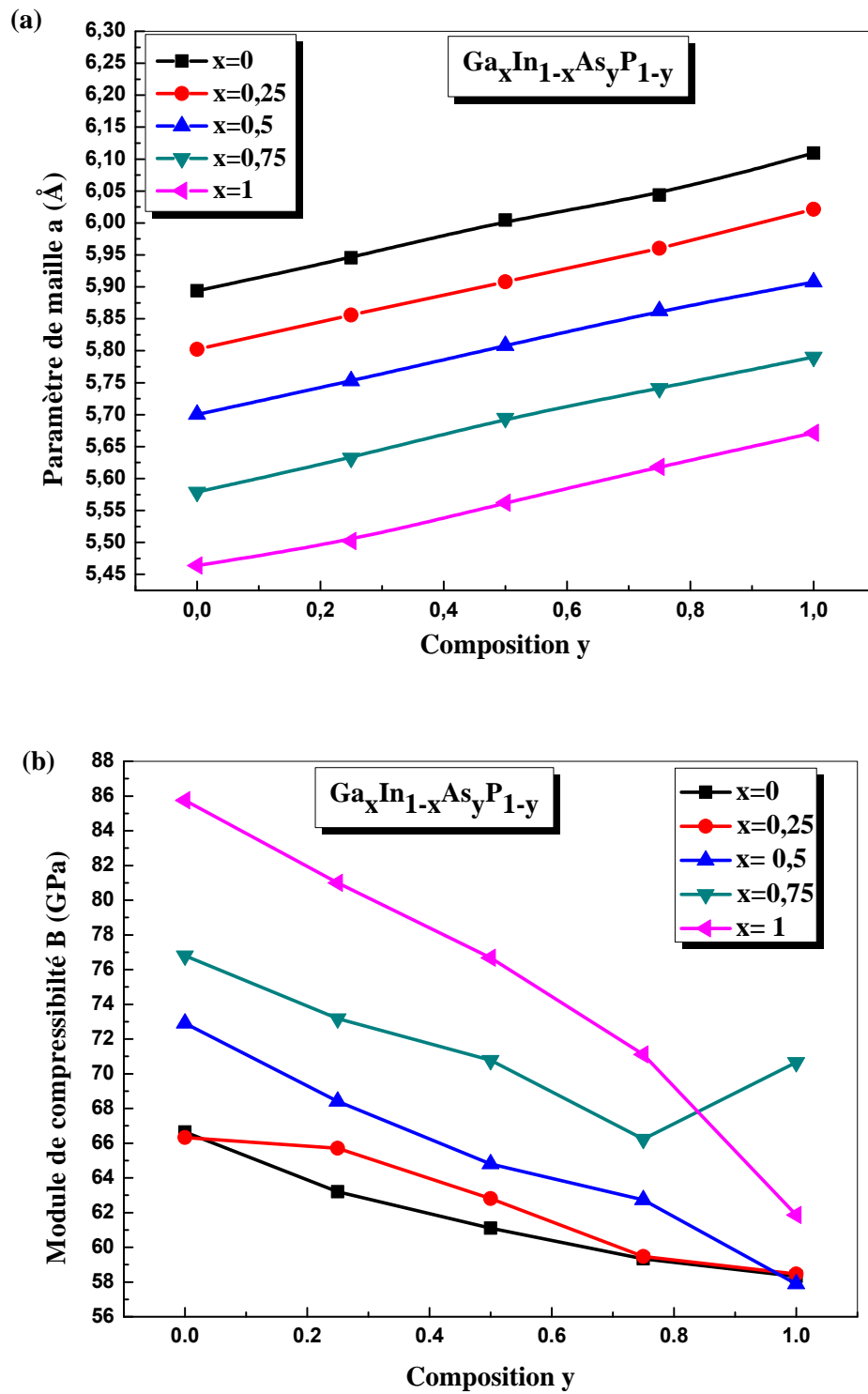


Figure III. 35: Propriétés structurale de l'alliage quaternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ en fonction des compositions (x, y) ; (a) Paramètre de maille, (b) module de compressibilité.

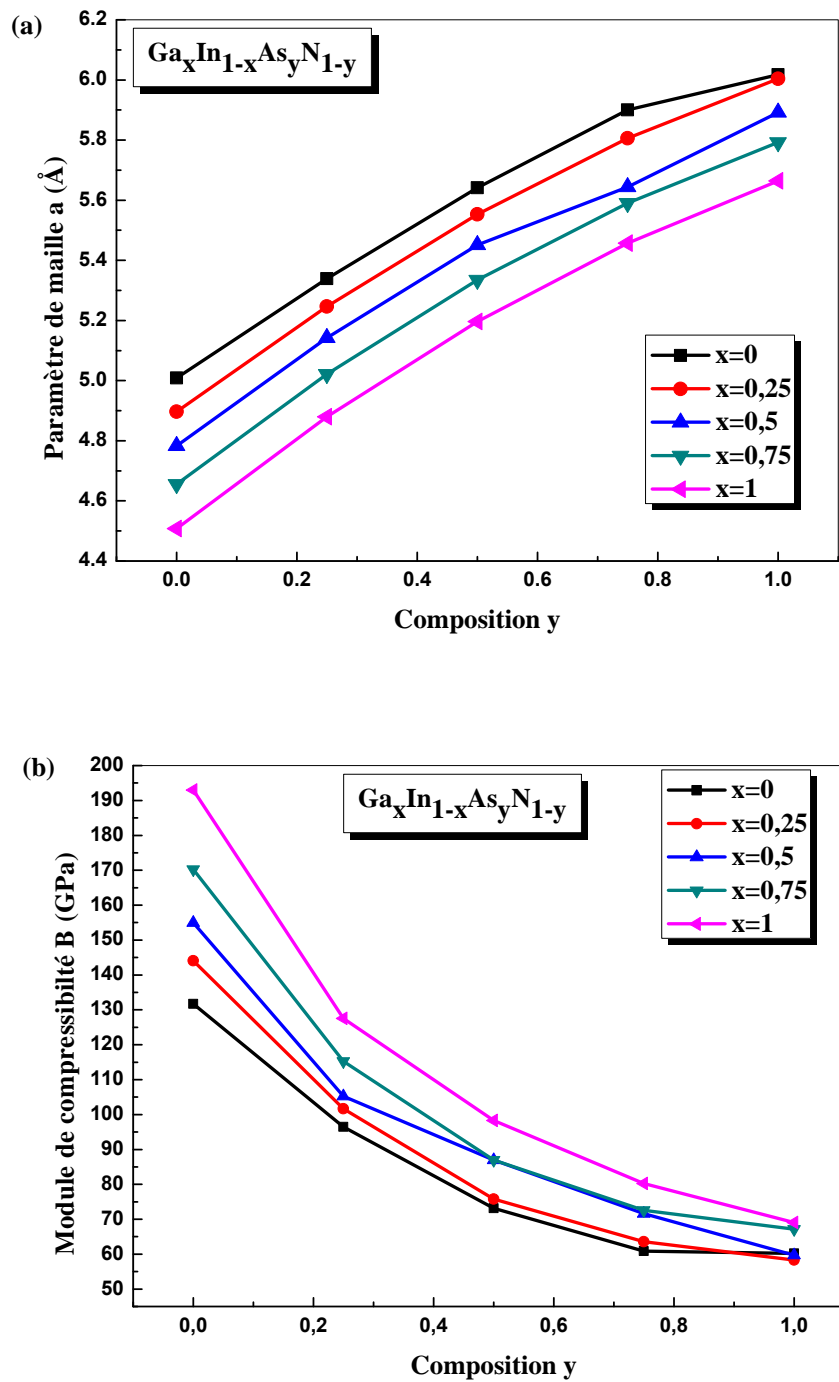


Figure III. 36: Propriétés structurale d'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_yN_{1-y}$ en fonction des compositions (x, y) ; (a) Paramètre de maille, (b) module de compressibilité.

III.5.2 L'énergie de formation des alliages quaternaires

Nous avons calculé l'énergie de formation $E_{For}(x,y)$ des alliages quaternaires $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ (Q= P et N) afin d'évaluer sa stabilité. L'énergie de formation peut être exprimée par :

$$E_{For}(x,y) = E_{GaInAsN} - xyE_{GaN} - (1-x)yE_{InN} - x(1-y)E_{GaAs} - (1-x)(1-y)E_{InAs} \quad \text{III. 31}$$

$$E_{For}(x,y) = E_{GaInAsP} - xyE_{GaP} - (1-x)yE_{InP} - x(1-y)E_{GaAs} - (1-x)(1-y)E_{InAs} \quad \text{III. 32}$$

$E_{GaInAsN}$, $E_{GaInAsP}$, E_{GaN} , E_{InN} , E_{GaAs} , E_{InAs} , E_{GaP} et E_{InP} sont les énergies totales de l'alliage ordonné GaInAsN, GaInAsP, GaN, InN, GaAs, InAs, GaP et InP respectivement. Les variations des énergies de formation sont représentées dans des contours graphiques figures (III.37 et III.38). Les énergies de formation calculée sont négatives pour toutes les concentrations (x, y) , ce qui signifie que nos alliages quaternaires peuvent être stable et formés dans toutes les compositions (x, y) , d'après ces figures la formation de nos alliages il est réalisable quand la concentration de Gallium augmente, dans les zones plus sombres nos alliages devient plus faciles a former près de $y = 59$ à 75% de (As) et $x=0$ de (Ga). Cela explique que les alliages ternaires InAsQ (Q=N et P) sont moins stables par rapport à d'autres ternaires dans notre étude.

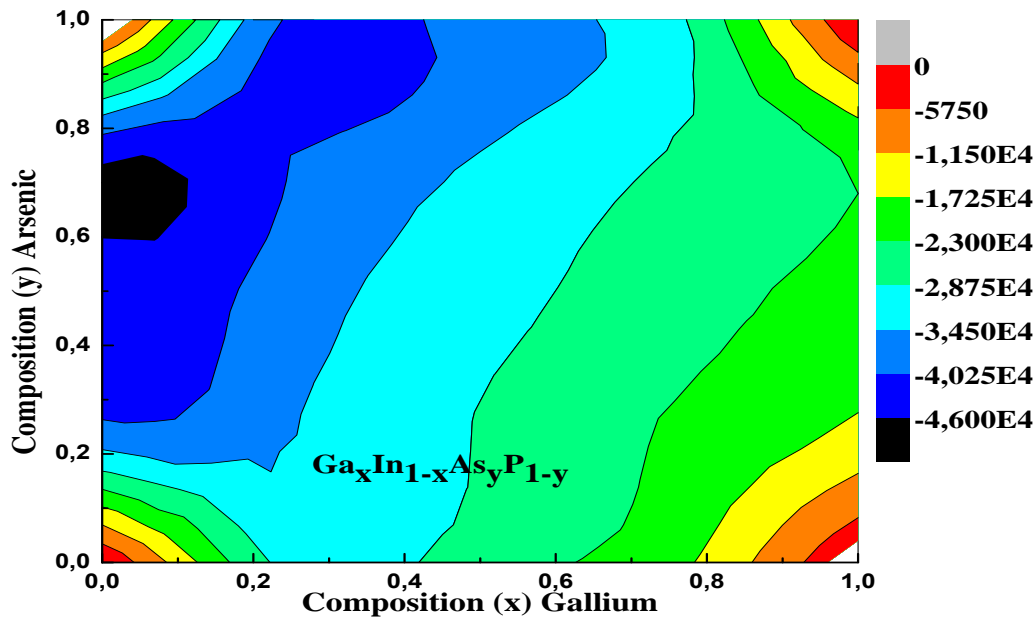


Figure III. 37: Contour de l'énergie de formation en fonction de la composition en x et y du quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$.

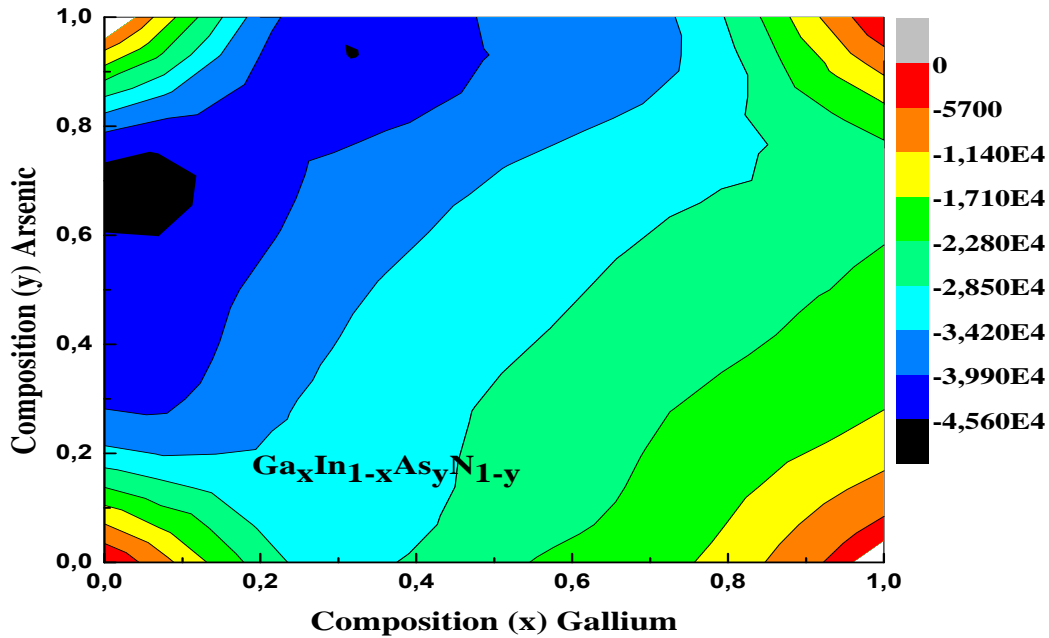


Figure III. 38: Contour de l'énergie de formation en fonction de la composition en x et y du quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$.

III.5.3 Propriétés électroniques

III.5.3.1 Structures de bandes

Le calcul des structures de bandes des alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ($Q = \text{P}$ et N) a été effectué par la méthode FP-LAPW et par l'utilisation de l'approximation mBJ, cette étude est focalisée sur la dépendance des structures de bandes avec la composition de Gallium x et d'Arsenic As . Comme prototype, les figures (III. 39 et III. 40) illustrent les structures de bandes calculées des quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ pour $(x, y) = (0.5, 0.5), (0.25, 0.25)$. Les valeurs des énergies de transition directe et indirecte sont regroupées dans le tableau (III. 7). D'après ces valeurs numériques nous remarquons que $E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)} < E_{(\Gamma \rightarrow X)}$ et ce que nous ramènent à dire que tous les alliages quaternaires étudiés sont des semiconducteurs gap direct à (transition directe). Pour le GaInAsN et pour une valeur de concentration à 50% et 75% du dopant Ga et As, les valeurs de gap direct sont très proches l'un de l'autre, la même chose ç on prend une concentration de 25% et 75% du dopant Ga et As pour le quaternaire GaInAsP.

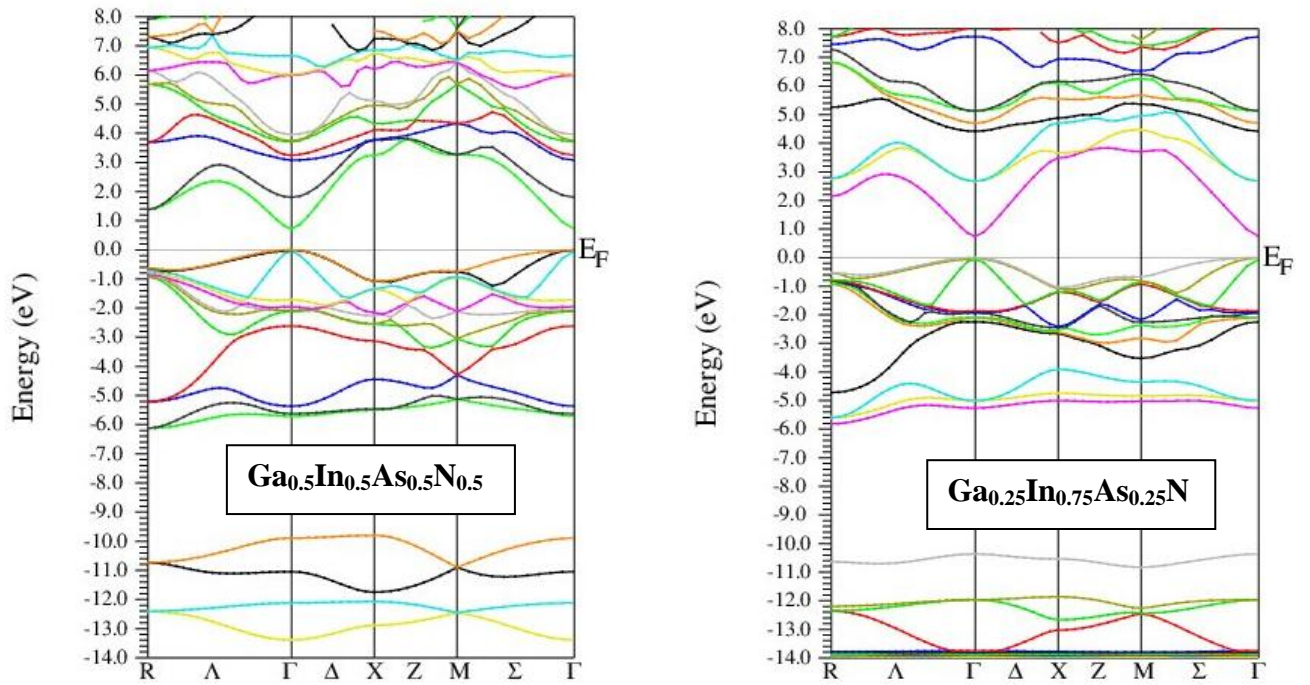


Figure III. 39: Structure de bande pour les alliages quaternaires $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ et $\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{As}_{0.25}\text{N}_{0.75}$.

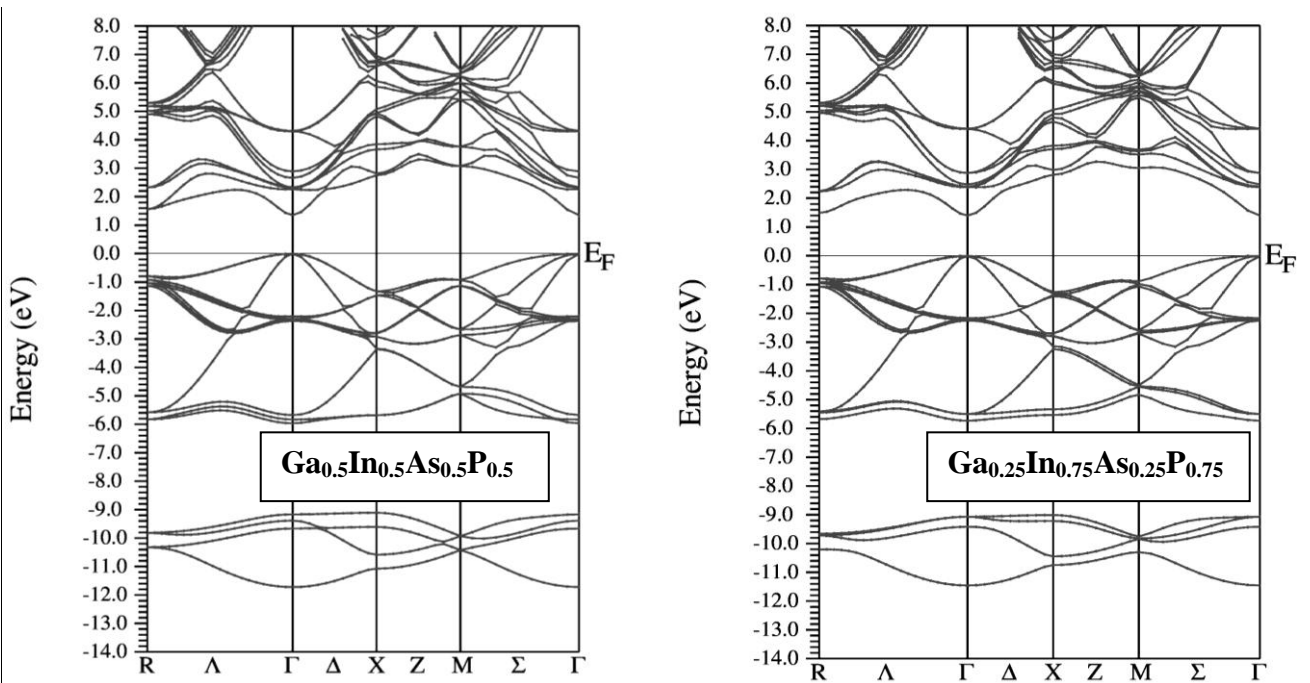


Figure III. 40: Structure de bande pour les alliages quaternaires $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.75}$.

Alliages	concentrations		Énergie de gap (eV)	Nos calculs TB-mBJ	Autres calculs	Expérimental
	x	y				
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$	0.25	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.744	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.483	-	-
	0.25	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.482	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.164	-	-
	0.25	0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.421	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.768	-	-
	0.50	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.102	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.283	-	-
	0.50	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.721	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.248	-	-
0.50	0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.637	-	-	
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.806	-	-	
0.75	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.435	-	-	
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	4.045	-	-	
0.75	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.961	-	-	
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	3.182	-	-	
0.75	0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.737	-	-	
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.788	-	-	
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$	0.25	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.396	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.815	-	-
	0.25	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.150	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.733	-	-
	0.25	0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.908	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.662	-	-
	0.50	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.612	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.824	-	-
	0.50	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.352	-	-
			$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.753	-	-
0.50	0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.083	-	-	
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.694	-	-	
0.75	0.25	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.983	-	-	
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.736	-	-	
0.75	0.50	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.668	-	-	
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.665	-	-	
0.75	0.75	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.400	-	-	
		$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.603	-	-	

Tableau III.7: Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages quaternaires.

Les figures (III.41et III.42) montre la variation des gaps énergétiques (a) directs $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et (b) indirects $E_{\Gamma \rightarrow X}$ de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ ($Q = N, P$) en fonction de la concentration x et y . En utilisant l'équation (III. 14) pour déterminer les énergies des gaps énergétiques direct et indirect des alliages quaternaires $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ obtenus pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 en Gallium 'Ga', la concentration y en 'Q' supposée variante sur la gamme de 0 à 1, les résultats correspondants aux énergies des transitions par l'approximation TB-mBJ de ces alliages sont donnés par les équations suivants :

$$Ga_{0.25}In_{0.75}As_yN_{1-y} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.131 - 2.233x + 1.834x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X} = 4.004 - 1.565x - 0.282x^2 \end{cases} \quad \text{III. 33}$$

$$Ga_{0.5}In_{0.5}As_yN_{1-y} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.569 - 2.636x + 1.944x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X} = 4.470 - 2.097x + 0.014x^2 \end{cases} \quad \text{III. 34}$$

$$Ga_{0.75}In_{0.25}As_yN_{1-y} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 2.213 - 4.050x + 2.950x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X} = 4.750 - 3.683x + 1.441x^2 \end{cases} \quad \text{III. 35}$$

$$Ga_{0.25}In_{0.75}As_yP_{1-y} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.711 - 1.349x + 0.397x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X} = 3.073 - 0.383x - 0.506x^2 \end{cases} \quad \text{III. 36}$$

$$Ga_{0.5}In_{0.5}As_yP_{1-y} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 2.339 - 2.763x + 1.361x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X} = 3.361 - 1.727x + 0.898x^2 \end{cases} \quad \text{III. 37}$$

$$Ga_{0.75}In_{0.25}As_yN_{1-y} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 2.537 - 2.186x + 0.826x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X} = 3.078 - 1.226x + 0.702x^2 \end{cases} \quad \text{III. 38}$$

Les facteurs de courbures des énergies de bande interdite directe sont égaux à 1.834, 1.944, 2.95, 0.397, 1.361 et 0.826 pour $Ga_{0.25}In_{0.75}As_yN_{1-y}$, $Ga_{0.5}In_{0.5}As_yN_{1-y}$, $Ga_{0.75}In_{0.25}As_yN_{1-y}$, $Ga_{0.25}In_{0.75}As_yP_{1-y}$, $Ga_{0.5}In_{0.5}As_yP_{1-y}$ et $Ga_{0.75}In_{0.25}As_yP_{1-y}$ respectivement.

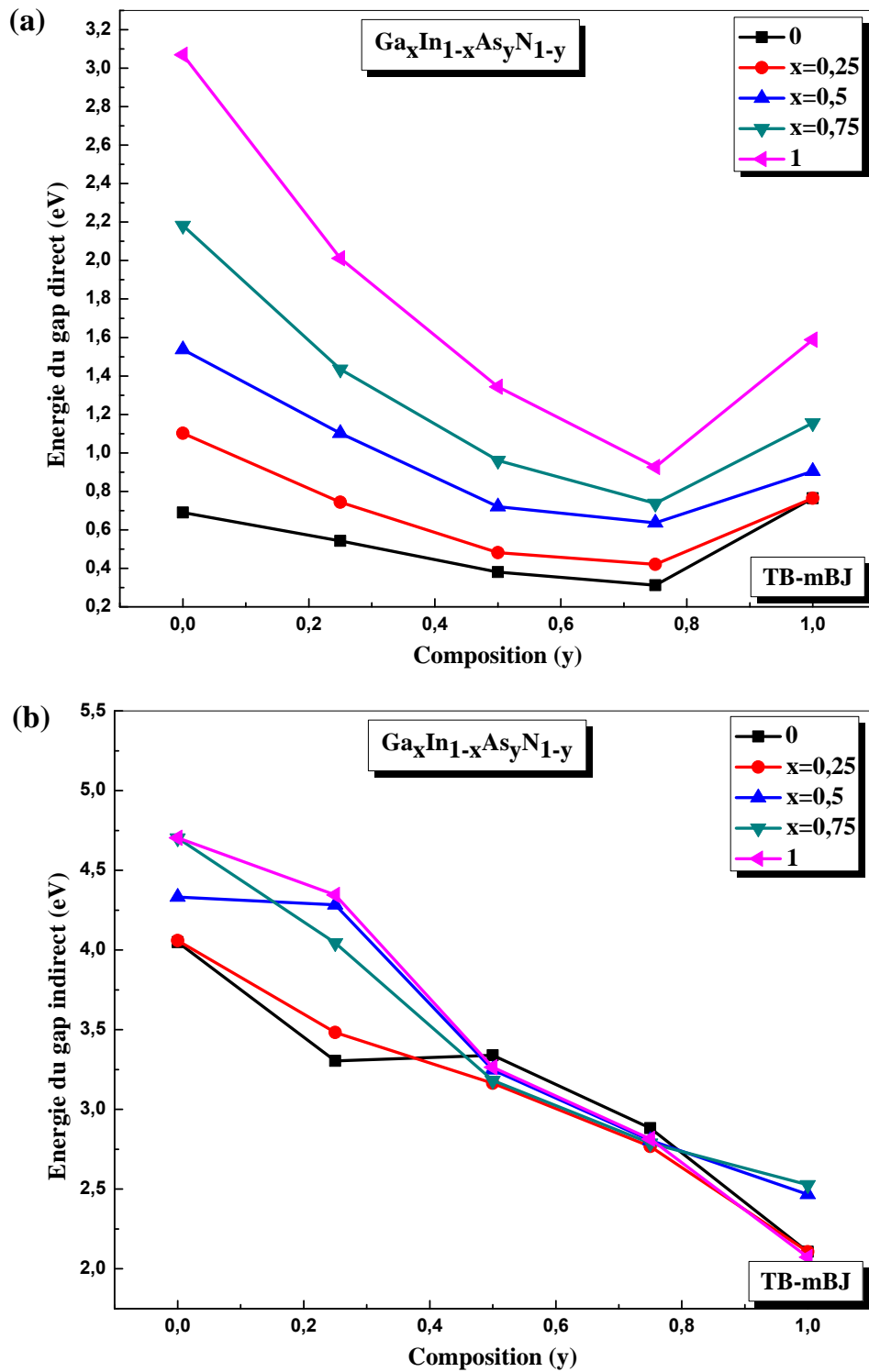


Figure III. 41: Variation des énergies de gap direct(a) et indirect (b) en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire GaInAsN.

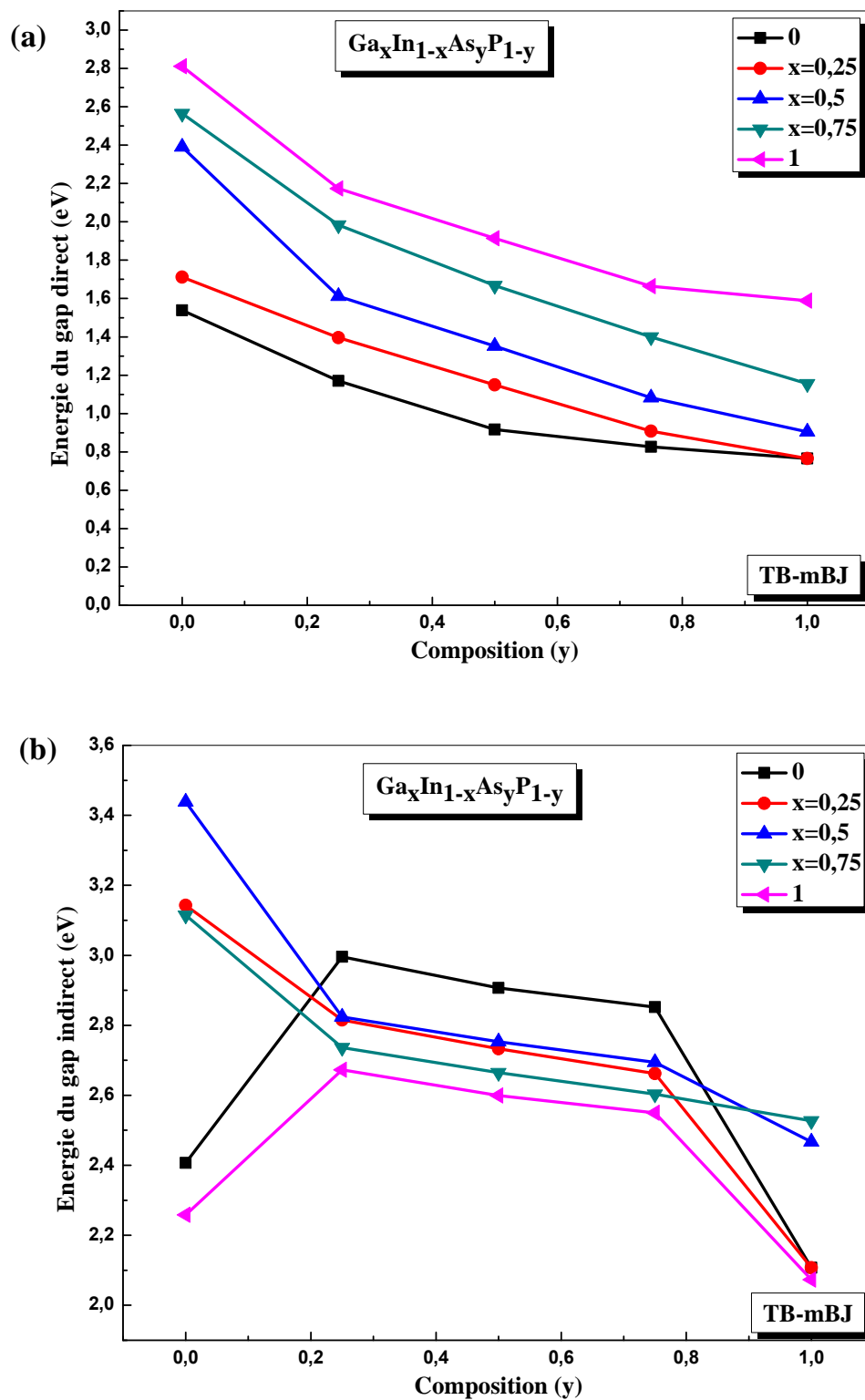


Figure III. 42: Variation des énergies de gap direct(a) et indirect (b) en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire GaInAsP.

III.5.3.2 densité d'état

Dans cette partie, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin. La densité d'états du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ a été calculée par l'approximation TB-mBJ est illustrée dans la figure (III.43). Pour notre quaternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ nous avons la bande de conduction (CB) résultant d'un mélange d'états *Ga-3d*, *In-5p*, *As-3d*, *In-5s* et *N-2p* et la bande de valence (VB) comprend une bande inférieure (IVB) et une bande supérieure (SVB), où la bande inférieure se compose principalement d'états *As-4s*, *In-5s* et *In-4d* et d'une faible contribution de *Ga-3d* où la bande supérieure est dominée par *N-2p*, *As-4p*, *Ga-4s* et *In-5s* avec une petite contribution des états *Ga-4p* et *In-5p*.

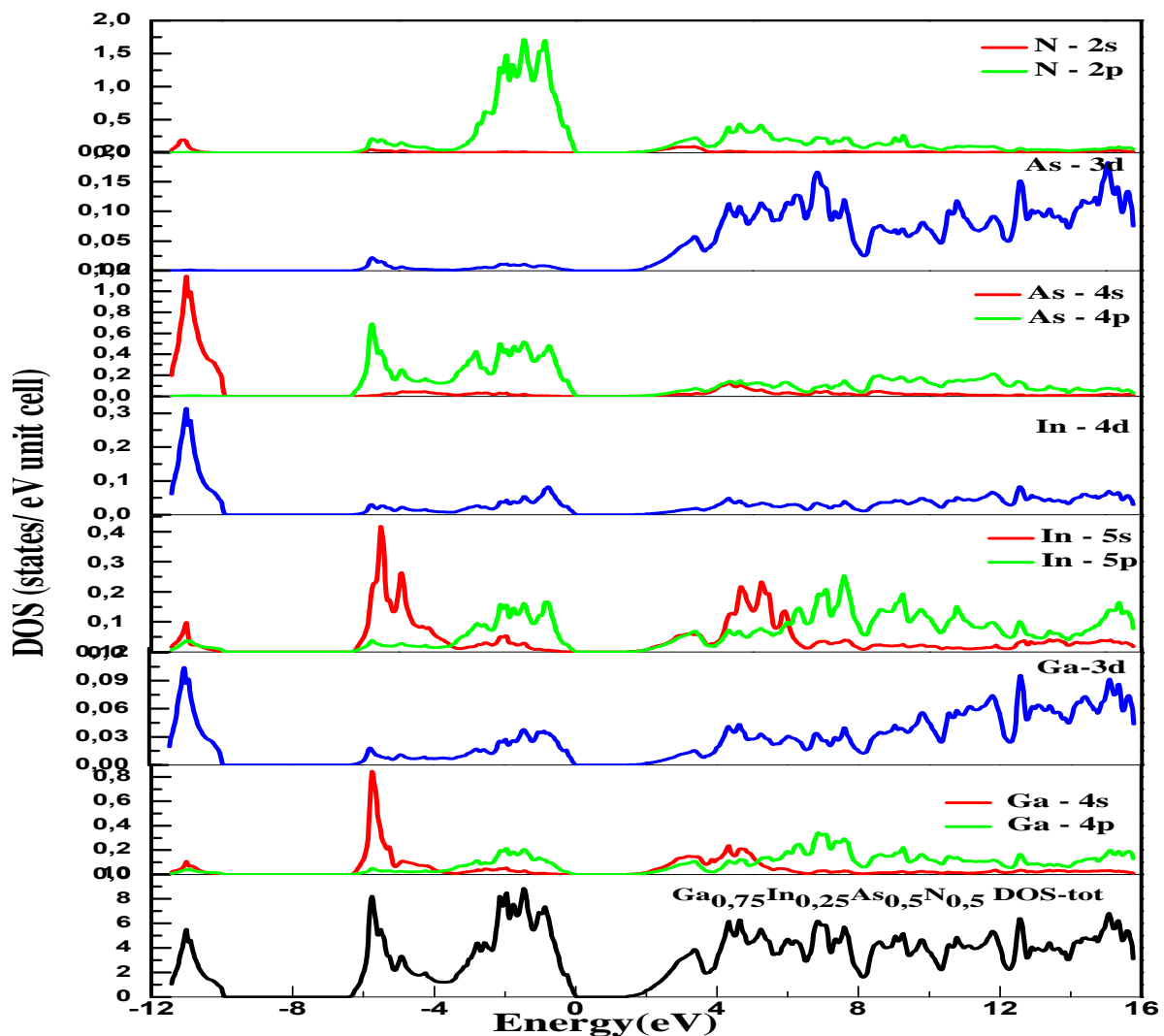


Figure III. 43: Densité d'état électronique de l'alliage quaternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

III.5.4 Propriétés optiques

III.5.4.1 Constantes diélectriques

Dans cette section nous étudions les propriétés optiques des matériaux quaternaires $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ou ($\text{Q} = \text{N}$ et P) et ($y = 0.25, 0.5$ et 0.75). Les figures (III.44 et III.45) illustrent les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ou ($\text{Q}=\text{N}$ et P) et ($x = 0.75, y = 0.25, 0.5$ et 0.75). A première vue, la topologie de nos courbes est semblable (la position et la hauteur des pics), à partir de ces courbes figure (III. 44 a) nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\mathbf{0})$ et sont regroupées dans le tableau III 8. Pour $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ la première structure est un pic d'intensité élevé autour de 2.081, 1.727 et 1.319 eV pour ($y = 0.25, 0.5$ et 0.75) respectivement. Les principaux pic pour $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, figure (III. 44 b) autour de 3.251, 3.088 et 3.034 eV pour ($y = 0.25, 0.5$ et 0.75) respectivement.

La figure (III.45) montre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie qui lie à la structure de la bande dans un matériau. Les pics de seuil de cette partie pour $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ figure (III.45 a) autour de 4.766, 3.714 et 3.959 eV pour ($y = 0.25, 0.5$ et 0.75) respectivement, les pics principaux pour $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ figure (III. 45 b) autour de 4.530, 4.340 et 4.367 eV pour ($y = 0.25, 0.5$ et 0.75) respectivement. Les énergies de ces pics sont reliées à la transition directe ($\Gamma-\Gamma$). Il est très clair que l'augmentation de la concentration de l'Arsenic dans l'alliage $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ($\text{Q} = \text{N}$ et P) influe sur la fonction diélectrique et fait apparaître d'autres pics.

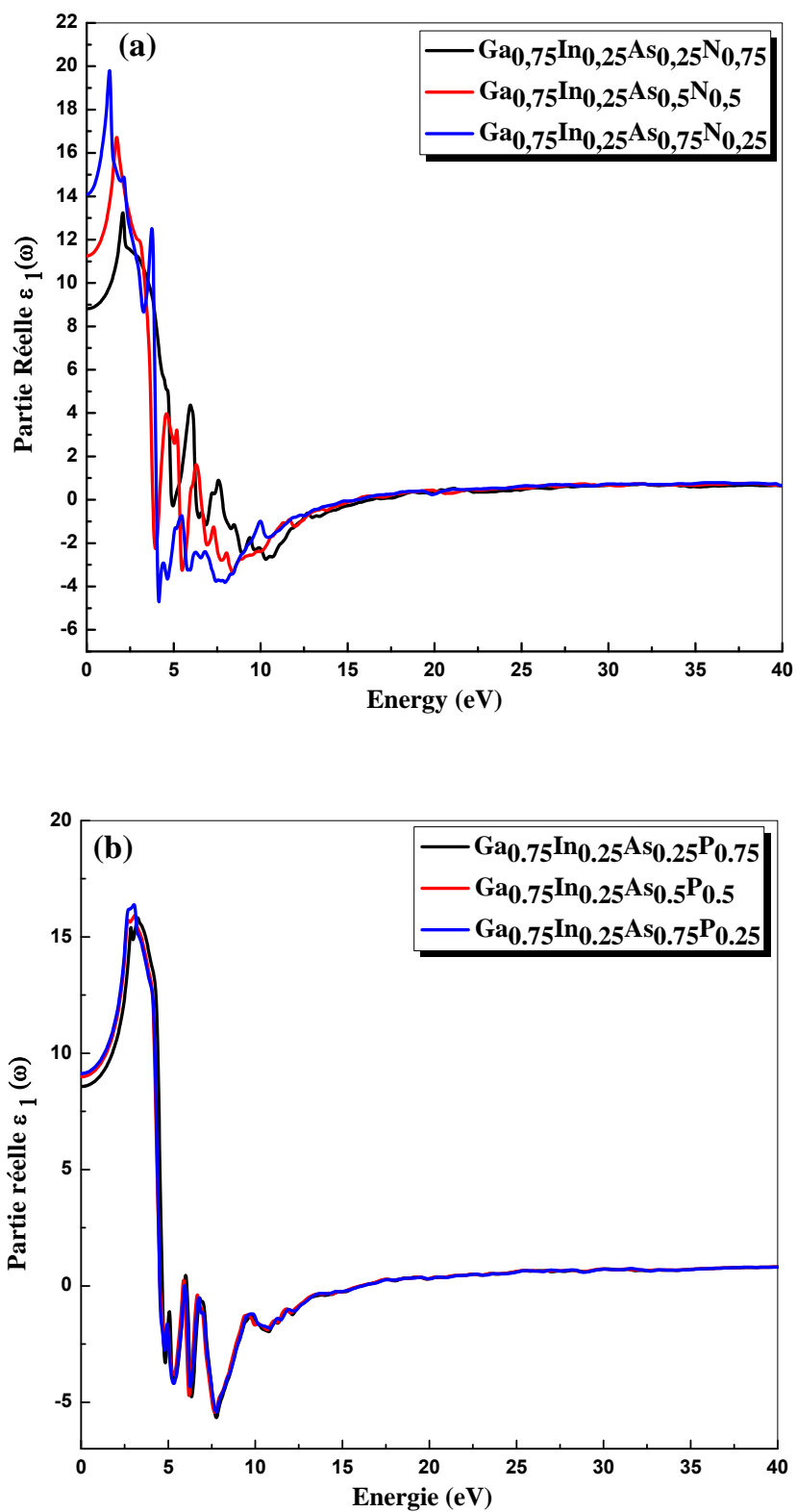


Figure III. 44: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique des alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ou (Q=N et P) et (x=0.75, y= 0.25, 0.5 et 0.75).

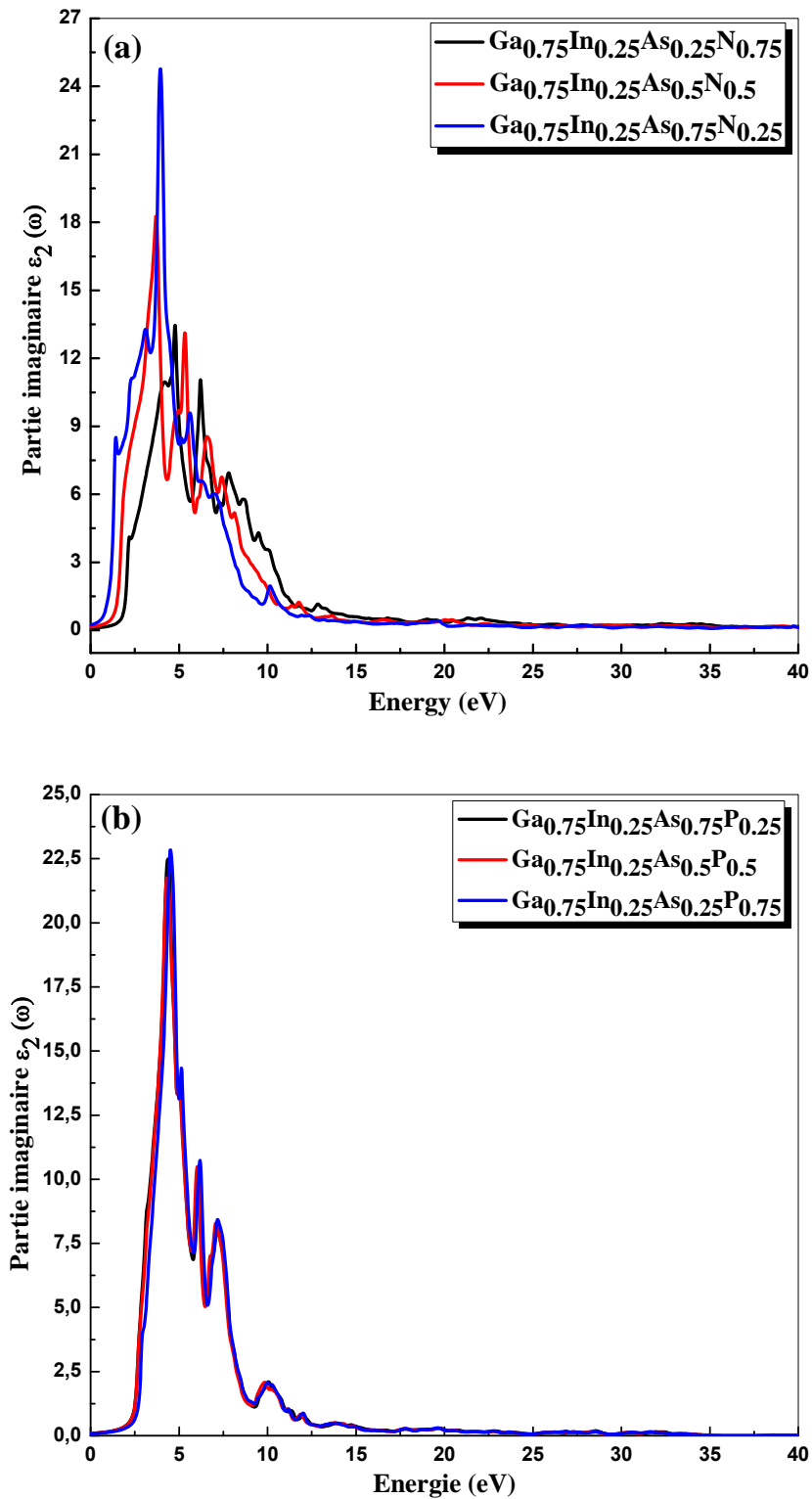


Figure III. 45: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ou (Q=N et P) et (x=0.75, y= 0.25, 0.5 et 0.75).

III.5.4.2 Indice de réfraction

La figure (III. 46) montrent la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie en (eV) des alliages quaternaires GaInAsN et GaInAsP pour les concentrations ($x = 0.75$ et $y = 0.25, 0.5$ et 0.75). Les valeurs de l'indice de réfraction $n(0)$ qui été calculées et montrent un excellent accord avec les valeurs calculées à l'aide des différents modèles présentés dans les équations (III. 9-11). Ces valeurs sont résumées dans le tableau III 8. On conclut que l'incorporation du Gallium diminue l'indice de réfraction. Ceci confirme également que l'augmentation du Gallium augmente le gap d'énergie de GaInAsQ (Q=N et P).

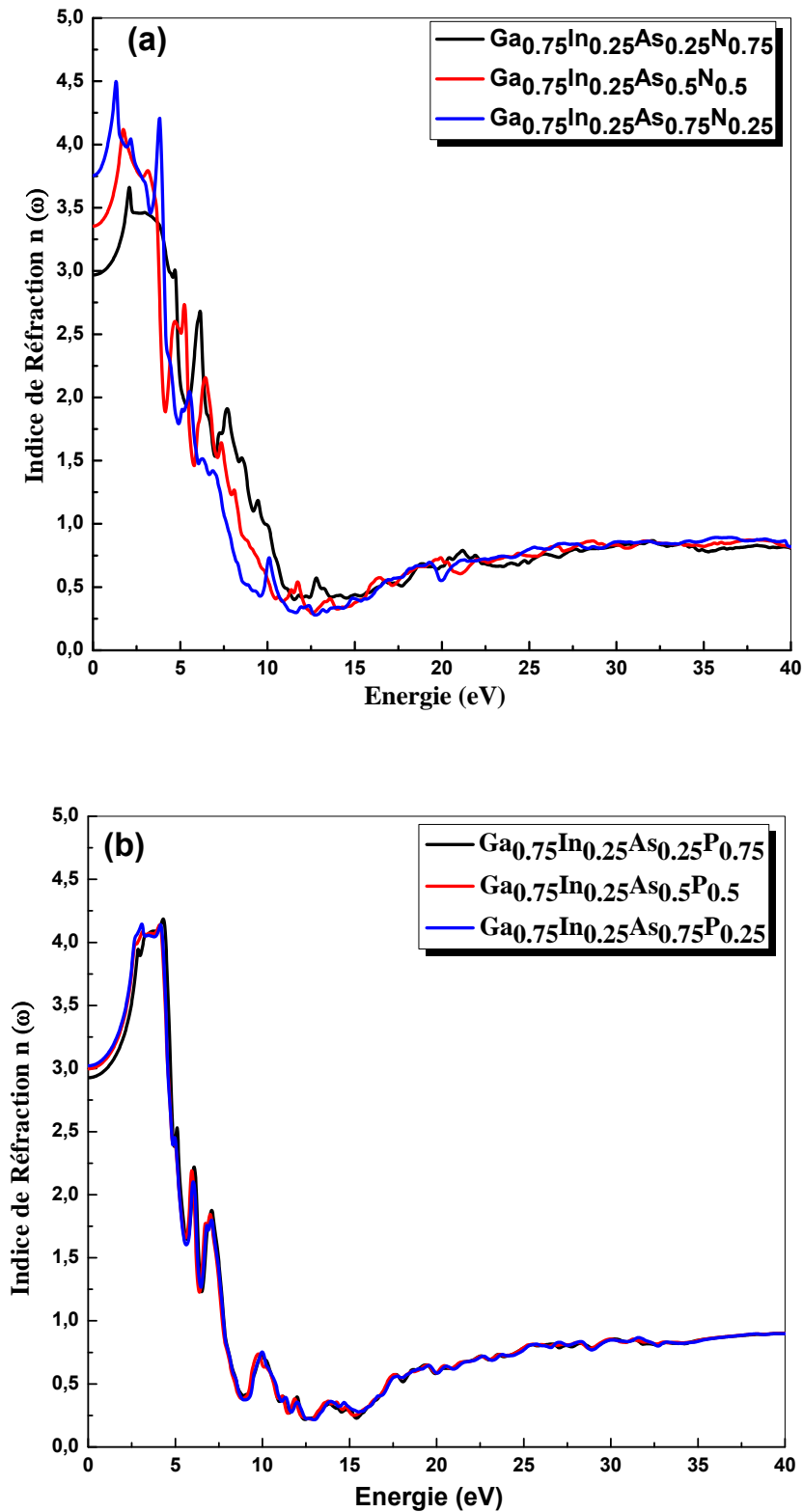


Figure III. 46: Variation de l'indice de réfraction des alliages quaternaires $Ga_xIn_{1-x}As_yQ_{1-y}$ ou ($Q=N$ et P) et ($x=0.75$, $y= 0.25$, 0.5 et 0.75).

Matériaux	FP-LAPW		Moss	Ravindra	Herve et Vandamme
	$\epsilon_1(\mathbf{0})$				
$\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{N}_{0.75}$	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	8.812	8.388	10.543	9.197
	$n(\omega = 0)$	2.968	2.852	3.194	2.985
$\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	11.250	9.942	12.167	10.725
	$n(\omega = 0)$	3.354	3.153	3.488	3.274
$\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	14.093	11.353	13.156	11.807
	$n(\omega = 0)$	3.754	3.369	3.627	3.436
$\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.75}$	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	8.570	6.921	8.148	7.383
	$n(\omega = 0)$	2.927	2.630	2.854	2.717
$\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	8.990	7.546	9.301	8.201
	$n(\omega = 0)$	2.998	2.747	3.049	2.863
$\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.75}\text{P}_{0.25}$	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	9.129	8.237	10.343	9.027
	$n(\omega = 0)$	3.021	2.870	3.216	3.004

Tableau III.8: Constant diélectrique $\epsilon_l(\mathbf{0})$ et l'indice de réfraction $n(\omega = 0)$ pour les alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ou (Q = N et P) et ($x = 0.75$, $y = 0.25$, 0.5 et 0.75).

III.5.4. 3 Perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie décrit l'interaction par laquelle l'énergie est perdue par un électron rapide qui parcourt le matériau. Les pics apparaissant dans le spectre de notre fonction de perte d'énergie calculée figure (III.47) à environ 17.755, 15.605, 15.877, 16.286, 16.122 et 16.258 eV pour les quaternaires $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ respectivement, ces correspondent a des pics de résonance plasmatique et sont les points de la transition d'un caractère métallique au diélectrique.

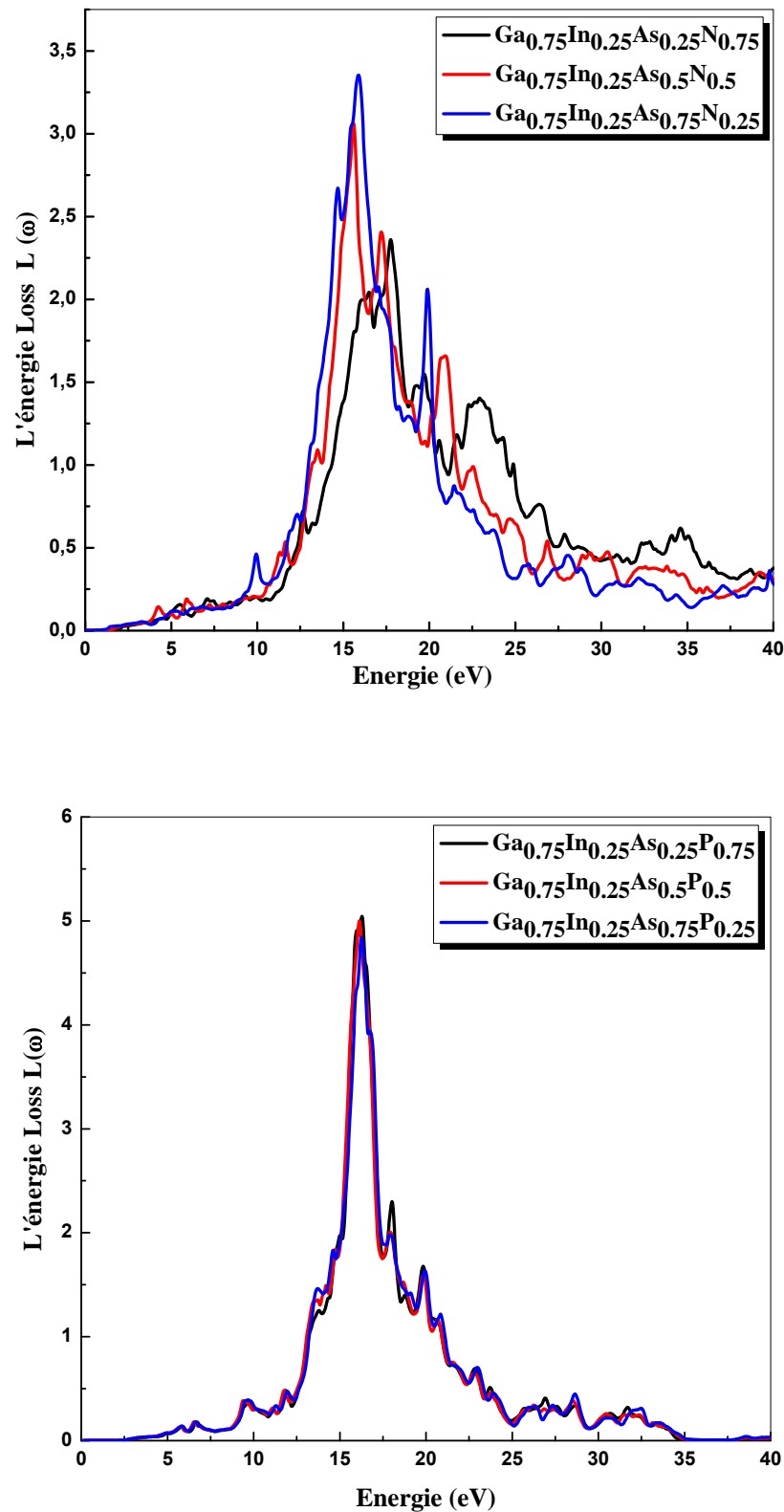


Figure III. 47: Variation de perte d'énergie $L(\omega)$ des alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Q}_{1-y}$ ou ($Q=N$ et P) et ($x=0.75$, $y=0.25$, 0.5 et 0.75).

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude théorique basée sur la DFT en utilisant le code Wien2K. Nous avons traité les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires semiconducteurs $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ du type zinc blende.

Nos résultats concernant les propriétés structurales des composés binaires sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

Nos calculs montrent que tous les matériaux binaires, ternaires et quaternaires sont des gap direct sauf le GaP a un gap indirect. Les valeurs calculées du gap de ces composés en utilisant l'approche TB-mBJ est plus proches avec ceux d'autre calcul ab-initio et expérimentale.

Pour les propriétés optiques, nous avons calculé la fonction diélectrique afin d'identifier les transitions optiques, ce qui a permis de déterminer d'autres grandeurs (indice de réfraction et perte énergie).

Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review ,Vol .136, No.3B. pp.B864-B871, (1964).
- [3] P. Blaha ,K. Schwartz ,G .K. H.Madsen ,D.Kvasnicka ,J.Luittz.WIEN2K, Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties ,Karlheinz Schwarz, Techn .Universitat ,Wien Austria, (2001).
- [4] D. M.Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev .Lett 102 (2009) 226401.
- [7] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [9] Z. Mohammed Issam , B. Zouaoui , L. Boutaleb, B. Hamza , Sensors & Transducers, Vol. 27, Special Issue, May 2014, 374-384
- [10] D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann, ‘Structural and electronic properties of group-III nitrides’ Phys. Rev. B 55, 12836 1997
- [11] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz, A. Mujica, Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures, Phys. Rev, Vol.. B 62, 2000, pp. 16612
- [12] M. Briki, A. Zaoui, F. Boutaiba, M. Ferhat, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 182105
- [13] C. Stampfl, C.G. van de Walle, Phys. Rev. B 59 (1999) 5521
- [14] Z. Feng,H.Hu,S.Cui,W.Wang,C.Lu,Cent.Eur.J.Phys.7(4)(2009) 786–790
- [15] J. Kim, M.V.Fischetti,Appl.Phys.J108(2010)013710
- [16] H. Shi,Y.Duan, Physics Letters A 373 (2008) 165–168
- [17] R. Ahmed, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, F. e-Aleem, Computational Materials Science 39(2007)580–586
- [18] M. I. Ziane, Z.Bensaad, T.Ouahrani, H. Bennacer, Materials Science in Semiconductor Processing 30(2015)181 196
- [19] N. Mehnane, F. Badi, M. R. Aced, H. Abid, N. Sekkal, Evidence of the correlation between a strong 4d-As/2p-N orbitals coupling and the bowing effect in GaAsN, Physica, Vol. B 403, 2008, pp. 4281-4287

- [20] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, M. Scheffler, Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN, *Phys. Rev.*, Vol. B 77, 2008, pp. 075202(15)
- [21] K. H. Hellwege, O. Madelung and Landolt-Bornstein, *Semiconductors Physics of Group IV Elements and III-V Alloys*, New Series, Group III, 1982.
- [22] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, England, 2005
- [23] S. E. Gulebaglan, E. K. Dogan, M. Aycibin, M. N. Secuk, B. Erdinc and H. Akkus, *Cent. Eur. J. Phys.* 11-12 (2013) 1680–1685
- [24] S. Q. Wang and H. Q. Ye, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 9579–9587.
- [25] F. E. H. Hassan, A. Breidia, S. Ghemidd, B. Amranid, H. Meradjid and O. Pagesc, *J. Alloy. Compd.* 499 (2010) 80–89
- [26] C.M. Lin, H.S. Shen, M.H. Tsai, B.R. Wu, S.R. Jian, *Solid State Commun.* 149 (2009) 136.
- [27] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali. H. Reshak, Y. Al Douri, *Comput. Mater. Sci.* 45 (2009) 474.
- [28] L. C .O. Dacal, A. Cantarero, *Solid State Commun.* 151 (2011) 781.
- [29] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7988.
- [30] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Cartier, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 5655.
- [31] R. Ahmed, F. Aleem, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh *Physica B* 403 (2008) 1876–1881
- [32] K. Nakamura, T. Hashimoto, T. Yasui, M. Yoshimoto, and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* 40, 1377 (2001).
- [33] M. Merabet, S. Benalia, D. Rached, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, A.H. Reshak, and M. Rabah, *Superlattices Microstruct.* 34, 135 (2011).
- [34] A.R. Degheidy and E.B. Elkenany, *Mater. Chem. Phys.* 143, 2 (2013).
- [35] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev.Lett* 102, 226401 (2009).
- [36] Abdiche A, Abid H, Riane R and Bouaza A 2010 *Acta Phys. Polonica* 117 921
- [37] J. H. Edgar 1994 *Properties of Group III-Nitrides EMIS Data Reviews* 11, INSPEC, London, p. 10233
- [38] H. Jiang, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 134115
- [39] M.I. Ziane, Z. Bensaad, T. Ouahrani, B. Labdelli, H. Bennacer, H. Abid, *Materials Sciencein Semiconductor Processing*16(2013)1138–1147
- [40] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815(2001)

- [41] F. El Haj Hassan, A.V. Postnikov, O. Pagès, *Journal of Alloys and Compounds* 504(2010)559–565
- [42] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, arXiv: cond-mat, (2004) 0402523
- [43] J. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 14, 587 (1976).
- [44] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second ed., Krieger, Malabar, 1986
- [45] O. Nemiri, S. Ghemid, Z. Chouahda, H. Meradji and F. El Haj Hassan *Physics B*. Vol. 27, No. 27 (2013) 1350166.
- [46] A. R. Degheidy, A. S. Elabsy, and E. B. Elkenany, *Superlattices Microstruct.* 52, 340 (2012).
- [47] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, (Wiley: New York, 2009), p 17.
- [48] Shouxin cui, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 597.
- [49] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [50] H. Ehrenreich, H. R. Philips, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [51] H. R. Riedl, J. R. Dixon, et R. B. Shoolar, *Phys. Rev.* 131 (1963) 2082.
- [52] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [53] Moss T S, *Proc Phys Soc B*, 63 (1950) 167.
- [54] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, *Phys. Status Solidi B* 93 (1979) K155.
- [55] P. J. L. Herve, L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35. (1994) 611.
- [56] D.R. Penn, *Phys. Rev* 128, 2093 (1962)
- [57] P. J. L. Herve, L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35. (1994) 611.
- [58] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, D.V. Raghuram, *Opt. Mater.* 10 (1998) 98.
- [59] M. Othman, E. Kasap, and N. Korozlu, *J. Alloys. Compd.* 496, (2010) 230.
- [60] M. I. Ziane, Z. Bensaad, B. Labdelli and H. Bennacer, *Sensors & Transducers*, Vol. 27, Special Issue, (2014) 374–384.
- [61] Herve P Vandamme K L J, *infraed Phys*, 35 (1994) 609.
- [62] A.H.Yafaiedh, N.Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* (2008), doi :10.1016 j. matchem phys.2008 .11 . 036.
- [63] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S.J. Hashemifar, and H. Ak-barzadeh, *Physica B* 403 (2008) 1876.
- [64] F. El Haj Hassan. *phys. stat. sol. (b)* 242, No. 4, (2005) 909–915.

- [65] M. Aslan, B. G. Yalcin and M. Ustundag, *J. Alloy. Compd.*, 519 (2012) 55– 59.
- [66] A. Breidi, B. Amrani, F. ElHajHassan *Phy B* 404 (2009) 3435–3439.
- [67] S. Kumar, T. K. Maurya and S. Auluck, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 7, (2008) 5417–5419.
- [68] R. moussa, A. abdiche, B. abbar, M. guemou, R. riane, G. murtaza, S. bin omran, R. khenata, and F. soyalp *J. elec. mat.* Vol 44, 4684–4699 (2015).
- [69] I. Hattabi, A. Abdiche, F. Soyalp, R. Moussa, R. Riane, K. Hadji, S. Bin-Omran, and R. Khenata, *Chin. Phys. B* 26(1) 017303 (2017).
- [70] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz *Eur. Phys. J. B* 60, 435–438 (2007).
- [71] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [72] A. R. Degheidy and E.B. Elkenany, *Mater. Chem. Phys.* 143, (2013) 2.
- [73] D. S. Jiang, L. F. Bian, X. G. Liang, K. Chang, B.Q. Sun, S. Johnson, and Y.H. Zhang, *J. Cryst. Growth* 268, 339 (2004).
- [74] H.H. Gürel, O. Akinci, H. Unlü, *AIP Conf. Proc.* 1292(2010)177–180.
- [75] A. Author, in: O. Madelung (Ed.), *Semiconductors-Basic Data*, second revised ed, Springer, Berlin, 1996.
- [76] D. Oertel, D. Bimberg, R. K. Bauer and K. W. Carey, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 140.
- [77] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, B. G. Yalcin *Optik* 127 (2016) 9280–9294
- [78] H. Baaziz, Z. Charifi, A.H. Reshak, B. Hamad, Y. Al-Douri, *Appl. Phys. A* 106 (2012) 687–696.
- [79] N. Bouarissa, *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 336–341.
- [80] O. Nemiri, S. Ghemid, Z. Chouahda, H. Meradji and F. El Haj Hassan. *Physics B* 27 1350166 (2013).



Conclusion Générale



Conclusion Générale

Au cours de ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semiconducteurs binaires: InN, GaAs, InAs, GaN, InP et GaP ; ternaires : $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ et quaternaires : $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre travail est réparti en trois parties. La première partie concerne une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires.

L'étude des composés binaires a révélé une parfaite concordance de nos résultats avec les données théoriques et expérimentales. Comparativement aux autres méthodes de calcul, la PBEsol-GGA est une approche efficace dans la détermination des propriétés d'équilibre. Donc, nous pouvons conclure que l'approximation PBEsol-GGA a apporté des améliorations remarquables sur les propriétés structurales. Cependant pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent servir comme référence pour de futur travaux.

L'étude des structures des balances électroniques nous a permis de conclure que les semiconducteurs InN, GaAs, InAs, GaN et InP ont un gap direct et indirect pour GaP. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant (TB-mBJ) concordent bien avec les données expérimentales et théoriques. Le plus intéressant pour un semiconducteur c'est les propriétés optiques. Nous avons déterminé la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux d'autres calculs théorique.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté une étude des alliages ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ avec différentes concentration x ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75). Le paramètre cristallin varie presque linéairement il est en accord avec la loi linéaire de Végard, on peut noter pour les alliages ternaires $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x}$ et $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ une augmentation du paramètre de réseau avec l'augmentation en concentration d'Arséniure (As), pour les autres alliages une diminution du paramètre de maille avec l'augmentation en concentration du nitrogène (N).

Le comportement du module de compressibilité a montré pour ces alliages une déviation par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

Notre calcul de la structure électronique des alliages ternaires révèle la présence d'un gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$ pour toutes les concentrations x , à l'exception de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ devient de type

indirect pour un taux de 0 à 88% de la concentration de Gallium, et le $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ devient de type indirect pour un taux de 0 à 7% de la concentration de Arsenic.

Enfin, ce travail est terminé par l'étude des alliages quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, les calculs du paramètre de réseau, le module de compressibilité et les gaps énergétiques pour différentes concentrations x et y sont effectués.

Les énergies de formations calculées sont négatives pour toutes les concentrations, ce qui signifie que nos alliages quaternaires peuvent être formés pour toutes les compositions considérées.

Les alliages quaternaires sont des semiconducteurs avec des bandes interdites de caractère directe, concernant l'alliage quaternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$, les valeurs des gaps calculés en utilisant (TB-mBJ) varient de 0.421 à 1.435 eV, et pour $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ les valeurs des gaps varient de 0.908 à 1.983 eV. Cette gamme de valeurs nous permet d'obtenir les propriétés optiques désirées pour diverses applications technologiques et optoélectroniques.

Cette étude nous a permis d'avoir une idée générale sur les propriétés étudiées de ces composés quaternaires. Alors en raison de l'absence de données expérimentales concernant ces alliages, ce travail sera certainement une contribution importante à littérature.