République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes (UDL)
Faculté de Technologie
Département Électronique

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de
Doctorat en Science à l'université Djillali Liabes
Spécialité Matériaux et Composants Optoélectroniques
Etudiée par :

ZIANE Mohamed Issam

Préparée au Laboratoire des Matériaux Appliqués

Contribution à l'étude des propriétés électroniques, structurales, et optique du ternaire GaNAs et du quaternaire InGaNAs par la méthode FP-LAPW

Soutenue le 22 Octobre 2015 devant le jury composé de

Pr. ABID Hamza (Université de Sidi Bel Abbès)	Président
Pr. BENSAAD Zouaoui (Université de Sidi Bel Abbès)	Directeur de thèse
Pr. DJELLOULI Bouaza (Université de Saida)	Examinateur
M.C(A). ARBOUCHE Omar (Université de Saida)	Examinateur
Pr. SOUDINI Bel-Abbès (Université de Sidi Bel Abbès)	Invité

Remerciement

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Appliqués (AML) de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbés, je voudrais tout d'abord remercier professeur Abid Hamza, le directeur du laboratoire des matériaux appliqués.

J'adresse ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, professeur Bensaad Zouaoui, je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité, sa confiance et ses précieux conseils qu'ils m'ont accordés tout au long de ces années de recherches.

Je tiens à remercier une autre fois professeur Abid Hamza qui a accepté d'être président de Jury. Je remercie également professeur Djellouli Bouazza et docteur Arbouche Omar d'avoir accepté de participer à ce jury. Merci également au Professeur Soudini Bel-Abbés pour pouvoir assisté comme invité.

Il n'est pas de mot assez fort pour d'écrire l'engagement quotidien et infaillible de mes parents, frère et sœurs qui m'ont toujours encouragés pour continuer dans cette voie.

Je me dois aussi de citer professeur Andrei Postnikov, de m'avoir reçu dans son laboratoire de recherche, laboratoire de Chimie et Physique-Approche Multi-Échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC), Université de Lorraine, France. J'ai pu bénéficié de leurs conseils et son aide scientifique durant mon séjour à Metz. Les quelques semaines passées avec lui ont été particulièrement agréables et je l'en remercie aussi.

Un grand merci ainsi à mes collègues Labdelli Boutaleb, Hamza Bennacer et Hajdab Moufdi qui savent si bien égayer l'ambiance de travail, et a qui je souhaite une bonne réussite.

Le bon esprit de camaraderie prévalant entre mes amis Soudani Belkhir, Saim Abdelkader, Ziani Kamel, Krim Mohamed et moi-même, ainsi que la bonne humeur de mes collègue de travail du centre de recherche CRTSE qui ont permis de rendre ces dernières années passées plus joyeuse et moins tristes. J'ai toujours pu compter sur l'amitié dans les moments difficiles.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance mes colocataires, et à tous ceux que je n'ai pas cité ici, et ils sont nombreux, dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail.

Liste des publications

[1] **Mohamed Issam Ziane**, Zouaoui Bensaad, Tarik Ouahrani, Boutaleb Labdelli, Hamza Ben nacer, Hamza Abid, *First-principles prediction of the structural and electronic properties of zinc blende GaN_xAs_{1-x} alloys*, Material Science in Semiconductor Processing, Volume **16**, Issue 4, August 2013, Pages 1138-1147.

[2] **Mohamed Issam Ziane**, Zouaoui Bensaad, Boutaleb Labdelli, Hamza Ben nacer, *First-principles Study of Structural, Electronic and Optical Properties of III-Arsenide Binary GaAs and InAs, and III-Nitrides Binary GaN and InN : Improved Density-functional-theory Study*, Sensors and Transducers Journal, Vol.**27**, Special Issue, May 2014, pp. 374-384.

[3] **Mohamed Issam Ziane**, Zouaoui Bensaad, Tarik Ouahrani, Hamza Bennacer, *First principles study of structural, electronic and optical properties of indium gallium nitride arsenide lattice matched to gallium arsenide*, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume **30**, February 2015, Pages 181-196.

[4] Hamza Bennacer, Smail Berrah, Abdelkader Boukortt, **Mohamed Issam Ziane**, *Electronic and optical properties of $GaInX_2$ (X=As, P) from first principles study*, Indian Journal of Pure and Applied Physics 03/2015 ; Vol. **53** :181-189.

Sommaire

Remerciement **i**

Liste des publications **ii**

Sommaire **iii**

Liste d'abréviation **xiii**

Introduction générale **1**

1 Les semiconducteurs III-V et leurs utilisations dans les dispositifs optoélectroniques **4**

1.1 Définition 4
1.2 L'état solide et structure de bandes 5
1.2.1 Métal, Semiconducteur et Isolant 5
1.2.2 Les éléments semiconducteurs 6
1.2.3 Composés et alliages semiconducteurs 7
1.2.4 Semiconducteurs à gap direct et indirect 9
1.3 Structure cristalline 10
1.3.1 Système et réseau cristallin 12
1.3.2 Système cubique 14
1.3.3 La structure Zinc blende 16
1.3.4 Plans cristallographiques et indices de Miller 19
1.3.5 La Zone de Brillouin (ZB) 20
1.4 Liaison chimique dans la structure zinc blende 23
1.5 Les semiconducteurs III-V-N 24
1.5.1 Le semiconducteur ultime InGaNAs 28
1.5.2 Interaction lumière-matière 30

2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 33
2.1 Equation de Schrödinger 33
2.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer 37
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité 39
2.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn 40
2.2.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn 40
2.2.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn . . . 42
2.2.2 Les équations de Kohn-Sham 43
2.2.3 Le terme d'échange et corrélation 46
2.2.3.1 Approximation de la densité locale (**LDA**) . . . 47
2.2.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) . 48
2.2.3.3 Approximation du gradient généralisé par *Engel* et *Vosko* (EV-GGA) 49
2.2.3.4 Approximation du potentiel Becke-Johnson modifié par *Tran* et *Blaha* (TB-mBJ) 50
2.2.4 Méthode de calcul de la structure électroniques 51
2.2.4.1 la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW) 51
la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW) 51

3 Études des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires et ternaires 53
3.1 Aperçu sur la méthode de calcul utilisée 53
3.2 Propriétés structurales et optoélectroniques des composés binaires GaAs, InAs, GaN et InN. 54
3.2.1 Test de convergence 55
3.2.2 Optimisation géométrique 57
3.2.3 Propriétés électroniques 61
3.2.3.1 Structures électroniques 61
3.2.3.2 Densités d'états électroniques 65
3.2.3.3 Densités de charges électroniques 68
3.2.4 Propriétés optiques 69
3.3 Propriétés fondamentales des alliages ternaires 77
3.3.1 Propriétés structurales des matériaux 77
3.3.2 Les propriétés électroniques 81
3.3.3 Étude des propriétés structurales et électroniques du ternaire GaN_yAs_{1-y} 89
3.3.3.1 Résultats et discussion 91

4 Études des propriétés structurales, électroniques et optiques du quaternaire $\mathbf{In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}}$ 107

4.1 Pourquoi l'$In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$? 107

4.2 Mise au point du protocole de calcul 109

4.3 Résultats et discussions 111

4.3.1 Optimisation du volume 111

4.3.2 Structures de bandes et densités de charges électroniques 117

4.3.3 Densité d'états 128

4.3.4 Fonctions diélectriques complexes 130

4.3.5 Indices de réfractions complexes 134

4.3.6 Réflectivité et coefficient d'absorption 136

4.4 Conclusion 139

Conclusion et perspectives 141

Références Bibliographiques 145

Liste des tableaux

1.1 Le gap d'énergie pour quelques matériaux semiconducteurs . . . 10
1.2 Les sept systèmes cristallin en 3 dimensions avec ces propriétés . 13
1.3 Caractéristiques des systèmes cubique 16
1.4 Configuration électronique, électronégativité et dimension du rayon covalent pour les éléments trouvés dans les semiconducteurs à base de nitrure. Le tableau montre aussi l'énergie de cohésion par liaison et la longueur de liaison des composés binaires III-N formés 27

3.1 Paramètres d'entrées pour les composés binaires 57
3.2 Le paramètre de maille a, volume V, le module de compressibilité B et sa première dérivé B' pour les binaires GaAs, GaN, InAs et InN comparés à d'autre résultats publiés. 60
3.3 La précision de chaque fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC) dans les propriétés structurales 61
3.4 Le gap d'énergie (E_g) pour le GaAs, GaN, InAs et InN calculé par les quatre types d'approximations. 63
3.5 La précision de chaque fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC) pour le gap d'énergie. 65
3.6 Le paramètre de maille a, le module de compressibilité B et sa première dérivé B' pour les ternaire GaN_yAs_{1-y}, $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ comparés à d'autre résultats publiés. . 80
3.7 Le gap d'énergie (E_g) pour les ternaire GaN_yAs_{1-y}, $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ calculé par la WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont ainsi énumérés. 83
3.8 Le paramètre de courbure b et ses trois contributions distincte pour $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ calculés TB-mBJ. Les valeurs sont présentés en eV. 87
3.9 Les positions atomiques des éléments de nitrure (N) dans GaN_yAs_{1-y} pour différentes valeurs de y. 90

3.10 Le paramètre de maille a, le module de compressibilité B et sa première dérivé B' pour l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y} pour $0 \leq y \leq 1$, comparés à d'autre résultats publiés. 91
3.11 Gap d'énergie Eg et le paramètre de courbure b calculés par WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ pour le GaN_yAs_{1-y} et ses deux composés binaire, comparés avec d'autre résultats publiés. . . . 95
3.12 Le paramètre de courbure b pour GaN_yAs_{1-y} calculé par WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Les valeurs sont présentés en eV. . 97
3.13 Le facteur d'ionicité et charge de transfert pour GaN_yAs_{1-y} à différente concentration y. 103

4.1 Le paramètre de maille a, le module de compressibilité B et sa première dérivée B' pour GaAs, GaN, InAs, InN, $In_xGa_{1-x}As$, GaN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ comparés à d'autre résultats publiés 111
4.2 Positions atomiques des éléments In et N dans les structures relaxés et non-relaxés des trois quaternaire semiconducteurs QA1 ($In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$), QA2 ($In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$) et QA3 ($In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$). 114
4.3 Gap d'énergie Eg pour GaAs, GaN, InAs, InN, InGaAs, GaNAs et InGaNAs calculés par WC-GGA, EV-GGA, TB-mBJ et modèle de BAC comparés avec d'autre résultats publiés. 119
4.4 Le facteur d'ionicité pour les alliages $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$. 128
4.5 Les points critiques (en électron Volt) de $\varepsilon_2(\omega)$, constante diélectrique statique, indice de réfraction statique et la réflectivité statique pour $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ calculés avec l'approximation TB-mBJ. . 133

Table des figures

1.1 Disposition relative de bandes de valences (Bv) et de conductions (Bc) pour (a) un métal, (b) semiconducteur et (c) un isolant. 5
1.2 La résistivité et la conductivité pour les métaux, semiconducteurs et les isolants. 6
1.3 Structure cristalline de type diamant. Les sphères représentent les positions des atomes dans la maille. 7
1.4 Une partie de la table périodique à laquelle de nombreux éléments semiconducteurs et composants sont associés 8
1.5 Gap direct et indirect 9
1.6 La structure de bande calculée pour le GaAs (direct) et le Si (indirect). Le calcul a été fait à l'aide du code WIEN2K. 9
1.7 Structure à liaison tétraédrique (a), représentation schématique en 2-D de l'association d'un atome de Carbone avec ses quatre voisins (b) 12
1.8 La maille, le motif et la structure d'un cristal. La maille élémentaire indiquée avec les vecteurs primitifs et les angles entre ces trois vecteurs. 12
1.9 Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais. . 14
1.10 Illustration des trois structures cubique. 15
1.11 Une Structure cristalline de type zinc blende formée par deux réseaux cfc imbriqués, la structure tétraédrique d'un atome et ses quatre voisins est représentée en couleur foncée. 17
1.12 Illustration en 2D et 3D d'une structure cristalline zinc blende pour le composé GaAs, la structure est constituée de deux réseaux cfc, l'un de Ga et l'autre de As. 18
1.13 Un plan cristallographique (112) 19
1.14 Quelques importants plans cristallographiques sont représentés pour le système cubique, ainsi que leurs indices de Miller. 20
1.15 Cellule de Wigner-Seitz pour (a) un réseau carré et (b) un réseau triangulaire 21

1.16 Cellule de Wigner Seitz pour réseau cubique à faces centrées . . 22
1.17 Construction en trois dimension (3D) de la première zone de Brillouin d'un cristal cubique faces centrées. 23
1.18 Un aperçu sur l'influence de la structure de bande électronique (gap d'énergie) sur les dispositifs opto-électronique. 25
1.19 Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de GaN en hexagonale wurtzite structure avec l'illustration d'une liaison tétraédrique. 26
1.20 Structure à puits quantique de 7nm $In_{0.28}Ga_{0.72}N_{0.028}As_{0.972}$ / GaAs. Photo tirée d'une thèse doctorat, *Laurent GRENOUILLET*, Spectroscopie optique de nouveaux matériaux à base de (Ga,In)(N,As) pour la réalisation de composants à cavité verticale émettant à 1.3 μ m sur substrat GaAs. Thèse soutenue le 20 Novembre *2011*. 29
1.21 Le spectre électromagnétique 30
1.22 Illustration des trois processus d'interactions lumière avec la matière, (a) l'absorption, (b) l'émission spontanée et (c) l'émission stimulée. 32

2.1 Approche de Kohn et Sham ; introduction de la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité que le système d'électrons en interaction. 43
2.2 Le cycle itératif qui sert à calculer l'énergie totale de façon auto-cohérente. 46
2.3 Quelques méthodes de calcul qui utilisent le principe des orbitales de Kohn et Sham. 51
2.4 Partitionnement de la cellule unitaire en deux régions, les sphères de type Muffin-tin, et la région interstitielle. 52

3.1 Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax et k-points pour les composés binaire GaAs et GaN. 55
3.2 Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax et k-points pour les composés binaire InAs et InN. 56
3.3 Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le GaAs. . 58
3.4 Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le InAs . . 58
3.5 Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le GaN . 59
3.6 Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le InN . . 59
3.7 Structure de bande et la densité d'état totale pour le GaAs et InAs obtenus par l'approximation TB-mBJ. 62
3.8 Structure de bande et la densité d'état totale pour le GaN et InN obtenus par l'approximation TB-mBJ. 62

3.9 Densités d'états partielles pour le GaAs et InAs obtenus par l'approximation TB-mBJ avec un échantillonnage de l'espace de k par 27x27x27 k-points. 66
3.10 Densités d'états partielles pour le GaN et InN obtenus par TB-mBJ. 67
3.11 Densités de charges électroniques en 3D et contours pour le GaAs et InAs obtenus par l'approximation TB-mBJ. 68
3.12 Densités de charges électroniques en 3D et contours pour le GaN et InN obtenus par l'approximation TB-mBJ. 68
3.13 La variation spectrale de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour ; (a) GaAs, (b) InAs, (c) GaN et (d) InN calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ. 72
3.14 La variation spectrale de la partie réelle de la fonction diélectrique pour ; (a) GaAs, (b) InAs, (c) GaN et (d) InN calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ. 74
3.15 La variation spectrale de la réflectivité pour ; (a) GaAs, (b) InAs, (c) GaN et (d) InN calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ. . . 75
3.16 La variation spectrale du coefficient d'absorption pour ; (a) GaAs, (b) InAs, (c) GaN et (d) InN calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ. 76
3.17 Variations du paramètre de maille et du module de compressibilité avec les concentrations x et y pour ; (a) InGaAs, (b) InGaN et (c) InNAs calculées par la WC-GGA 81
3.18 Structure de bande et les densité d'états totales obtenus par l'approximation TB-mBJ pour ; (a) InGaAs, (b) InGaN et (c) InNAs. 82
3.19 Variations du gap d'énergie en fonction des concentrations x et y pour ; (a) InGaAs, (b) InGaN et (c) InNAs calculées par les approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. 84
3.20 Structure cristalline de type zinc blende pour le $GaN_{0.375}As_{0.625}$. 90
3.21 Paramètres de mailles calculés à l'aide de l'approximation WC-GGA pour le GaN_yAs_{1-y}. 92
3.22 Modules de compressibilités calculés à l'aide de l'approximation WC-GGA pour le GaN_yAs_{1-y} [158] 93
3.23 Structure de bande et la densité d'état totale pour le $GaN_{0.25}As_{0.75}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ. 94
3.24 Structure de bande et la densité d'état totale pour le $GaN_{0.625}As_{0.375}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ. 94
3.25 Structure de bande et la densité d'état totale pour le $GaN_{0.875}As_{0.125}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ [158]. 95

3.26 Variation du gap d'énergie en fonction de la concentration y GaN_yAs_{1-y} accordé aux approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Les données obtenues par *Gürel et al.* faites par la MVCA, sont ainsi ajoutées à titre de comparaison. 96
3.27 Densité d'états partielles et totales pour le $GaN_{0.25}As_{0.75}$ calculées TB-mBJ. 98
3.28 Densité d'états partielles et totales pour le $GaN_{0.625}As_{0.375}$ calculées TB-mBJ. 99
3.29 Densité d'états partielles et totales pour le $GaN_{0.875}As_{0.125}$ calculées TB-mBJ. 100
3.30 À gauche ; le contour en deux dimensions de la densité de charge dans le plan cristallographique (110). À droite ; la distribution en trois dimensions de la densité de charge pour le $GaN_{0.25}As_{0.75}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ. 101
3.31 Contour et distribution de la densité de charge pour le plan cristallographique (110), pour le $GaN_{0.625}As_{0.375}$ obtenus par TB-mBJ. 101
3.32 Contour et distribution en trois dimensions de la densité de charge pour le plan cristallographique (110), pour le $GaN_{0.875}As_{0.125}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ. 102
3.33 Facteur d'ionicité en fonction de la composition y pour le ternaire GaN_yAs_{1-y}. 104

4.1 Structure cristalline de type zinc blende en 3D pour (a) QA1, (b) QA2 et (c) QA3 110
4.2 Représentation en deux dimensions de l'effet de la relaxation sur la super cellule pour (a), (c), (e) les configurations non-relaxées et (b), (d), (f) les configurations relaxées. 113
4.3 Présentation des lignes de contour pour (a) le paramètre de maille et (b) le module de compressibilité (b) de l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ obtenus par l'approximation WC-GGA. Les valeurs expérimentales de paramètre de maille et le module de compressibilité pour les binaires GaAs, InAs, GaN et InN sont indiqués par le symbole (+). Le paramètre de maille et le module de compressibilité sont indexés en Å et GPa, respectivement. La condition de l'accord de maille avec le GaAs est tracée par une ligne rouge. 116
4.4 Structures de bandes des configurations non-relaxées de 64 atomes calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ pour (a) GaAs, (b) $GaN_{0.031}As_{0.968}$. 118

4.5 Structures de bandes des configurations non-relaxées de 64 atomes calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ pour (a) $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ et (b) $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$. 118
4.6 Présentation des lignes de contour pour la largeur de la bande interdite (gap) de l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ. Les valeurs expérimentales du gap d'énergie pour les binaires GaAs, InAs, GaN et InN sont indiqués par le symbole (+). Les valeurs sont en eV (electron Volt) 123
4.7 L'effet de la configuration atomique provient des sites d'atome de nitrure dans l'alliage quaternaire $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$. . . 124
4.8 Densité de charge électronique de valence tracée en 3D pour (a) GaAs et (b) $GaN_{0.031}As_{0.968}$, calculée à l'aide de l'approximation TB-mBJ. 126
4.9 Densité de charge électronique de valence tracée en 3D pour (a) $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ et (b) $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, calculée à l'aide de l'approximation TB-mBJ. 127
4.10 La densité totale et partielle de l'alliage ternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ calculées par la TB-mBJ. [194]. 128
4.11 La densité totale et partielle de l'alliage ternaire QA1 calculées par la TB-mBJ. [194]. 129
4.12 Spectres $\varepsilon_1(\omega)$ pour les alliages non-relaxés $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ utilisant l'approche TB-mBJ. 132
4.13 Spectres $\varepsilon_2(\omega)$ pour les alliages non-relaxés $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ utilisant l'approche TB-mBJ. 132
4.14 Indice de réfraction $n(\omega)$ pour les alliages non-relaxés QA1, QA2, et QA3 utilisant l'approximation TB-mBJ. 135
4.15 Coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour les alliages non-relaxés QA1, QA2, et QA3 utilisant TB-mBJ. 135
4.16 Les spectres de reflectivité $R(E)$ en fonction de l'énergie lumineuse calculés pour le quaternaire non-relaxé InGaNAs à l'aide de l'approximation TB-mBJ. 137
4.17 Les spectres des coefficient d'absorption $\alpha(E)$ en fonction de l'énergie lumineuse calculés pour le quaternaire non-relaxé InGaNAs à l'aide de l'approximation TB-mBJ. 138

Liste d'abréviation

2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
a	Paramètre de maille
Å	Angstrom
Ab-initio	Méthode de calcul théorique
As	Arséniure
a.u	Unité atomique
B	Module de compressibilité
BAC	Bande anti-croisement
BC	Bande de conduction
BO	Born Oppenheimer
BV	Bande de valence
B′	Première dérivée de B
CBE	Bandes de conductions étendues
CE	Échange de charge
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DOS	Densité d'états
EF	Niveau de Fermi
Eg	Gap d'énergie
EV-GGA	GGA de Engel et Vosko
ENE	Énergie totale du système
EOS	Équation d'état
eV	Électron volt
Exc	Énergie d'échange et de corrélation
Exp	Expérimentales

FP-LAPW	Méthode de calcul à potentiel complet des ondes planes augmentées linéarisées
Ga	Gallium
GGA	Approximation du gradient généralisé
Gmax	Plus grande amplitude du vecteur G dans le développement de Fourier
Gpa	Giga-pascal
HF	Hartree Fock
In	Indium
IR	Infra-rouge
Kpoint	Nombre de points k dans la zone de Brillouin
KS	Kohn et Sham
LDA	Approximation de la densité locale
LSDA	LDA avec spin
N	Nitrure
nm	nanomètre
PBE	Perdew, Burk et Ernzerhof
PDOS	DOS partielle
P-UV	Proche ultra-violet
q	Charge électrique
QA1	$In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$
QA2	$In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$
QA3	$In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$
Rmt	Rayon muffin-tin
Ryd	Rydberg
SC	Semiconducteur
SCF	Champ auto-cohérent (self-consistent field)
SR	Relaxation structurale
SC III-V	Semiconducteurs des éléments III composés avec les éléments V du tableau périodique
SC III-V-N	SC III-V à base de nitrure
TB-mBJ	Approximation de Tran et Blaha
TDOS	Densité d'états totale
V	Volume

VD	Volume de déformation
Vxc	Potentiel d'échange et de corrélation
WIEN2K	Code de calcul basé sur la DFT
WC-GGA	GGA de Wu et Cohen
WS	Wigner Seitz
$\boldsymbol{x}$	Fraction molaire
XC	Échange et de corrélation
$\boldsymbol{y}$	Fraction molaire
ZB	Zone de Billouin

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la physique computationnelle pour les semiconducteurs est devenue de plus en plus dépendante sur les matériaux avancés. Tout indique que cette tendance va continuer à s'accélérer, et que des progrès dans de nombreux domaines dépendra de plus en plus sur le développement de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de traitement. La science des matériaux est un domaine qui évolue à un rythme très rapide et donne actuellement des résultats très prometteuse à la recherche à l'échelle manométrique. Elle est entrainée par le désir de trouver d'autres matériaux dotés de nouvelles propriétés ou améliorées.

La structure électronique dans la science des matériaux est une tache parmi les taches les plus importantes nécessitant souvent l'aide d'ordinateurs pour effectuer des simulations ou des calculs rapides et précises. La contribution des calcul du premier principes à la physique, la chimie, la science des matériaux, est plus importante que jamais. Les principales raisons sont la progression régulière de la puissance de l'ordinateur et le progrès continu dans la méthodologie (à la fois l'efficacité et la précision des méthodes de calculs et ses approximations). Cependant, l'application de ces méthodes pour l'investigation des propriétés fondamentaux des structures à semiconducteurs n'a pas été simple en raison de complexité de ces structures et le besoin d'un temps de calcul important. Il existe actuellement une grande variété de méthodes de calcul de la structure électronique. En outre, il existe un certain nombre de codes, pour chaque méthode, dont certaines sont open source et dont certains sont exclusifs ou payants. La précision de chaque méthode dépend de la relation entre l'énergie des électrons et de leur densité. Parmi les méthodes théoriques qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des calcul du premiers principe (ab-initio), la méthode FP-LAPW a pris une large place à part. Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) appropriée à la modélisation des solides. Notez que d'autres codes de calcul connus tels que *Abinit*, *Pwscf* et *Vasp* sont ainsi basé sur la DFT et que quelques tests techniques de ces méthodes sont reproduit du *FP-LAPW*, avec la même approximation fonctionnelle d'échange et de corrélation. La méthode *FP-LAPW* est également disponible en plusieurs paquets, y compris *Elk* et *Wien2k*. Il est bien établi que la méthode *FP-LAPW* est fiable et a un pouvoir prédictif en raison de sa grande précision. Sa force vient de son traitement approprié de toutes les parties essentielles de calculs de structure électronique au sein de *DFT*, à savoir les fonctions de base

numériques, traitement tout-électron et la bonne convergence qui peuvent dans la pratique être contrôlée par un seul paramètre (le nombre d'ondes planes). Si leurs résultats s'écartent des données expérimentaux, la différence est en principe vient de la *DFT*.

Les semiconducteurs sont au cœur de notre vie moderne. Presque dans tout ce que nous faisons, que ce soit dans nos travails, nos voyages, nos communications, ou plus sophistiqué dans nos entraînements, et cella tous dépendent de certaines caractéristiques technologiques de ces semconducteurs. Bien que cette domination a ses racines dans l'évolution datant de plusieurs années, les progrès n'ont pas été diminuées par la réalisation, et les exigences pour l'amélioration des performances qui continue à repousser les limites de fabrications, et a ouvert la voie à de nouveaux concepts de dispositifs à base de matériaux semiconducteurs.

Les matériaux à composés semiconducteurs III-V et leurs propriétés optiques et électroniques avantageuses ont été une force motrice dans la recherche fondamentale sur les matériaux semiconducteurs depuis des décennies. Les semiconducteurs III-V ont d'excellentes propriétés de transport et optiques, et ils comprennent ainsi de large gamme de choix de paramètre de maille adapté qui permet au développement de nouveaux dispositifs ou les améliorés en tenant compte de l'ingénierie de la largeur de bande interdite. Les éléments du groupe de semiconducteurs III-V peuvent être mixé à d'autre atomes pour adapter la largeur de bande interdite afin d'aboutir à des propriétés électroniques et optiques souhaitable à la réalisation de dispositifs désirés. Progrès et études sur les semiconducteurs III-V à base de nitrure ont conduit à une augmentation exponentielle de l'activité orientée vers les applications optoélectroniques. En plus de nouvelles possibilités dans les applications de dispositifs fournis par cette nouvelle classe de matériaux, de nombreuses propriétés physiques intéressantes distinctement différentes ont été découvertes.

L'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ joue un rôle très important entant que matériaux de choix pour la fabrication et la réalisation de nombreux dispositifs électroniques et optoélectroniques. Une caractéristique importante sur le plan technologique de ces alliages quaternaires, c'est qu'ils peuvent avoir un bon accord de maille sur des substrat en GaAs ou InP.

Dans cette thèse, notre objectif est basé sur une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaAs, InAs, GaN et InN, et ses alliages ternaires $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}N$, GaN_yAs_{1-y} et InN_yAs_{1-y}, et son alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul wien2k, pour cela nous avons procédé comme suit :

Le premier chapitre est consacré aux recherches bibliographiques sur les semiconducteurs ainsi que leurs utilisations dans les domaines électroniques et optoélectroniques. Le but de ce chapitre introductif, s'est de donner les éléments théoriques les plus importants pour la compréhension de la physique fondamentales appliquée aux matériaux semiconducteurs.

Dans le deuxième chapitre et avant d'en arriver aux calculs des propriétés phy-

siques de nos matériaux sous l'étude, il sera nécessaire de rappeler la méthode théorique de base utilisée pour prédire les propriétés structurales, électroniques et optiques en se basant sur plusieurs approximations et approches théoriques. la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera détaillée d'une manière assez simple afin de comprendre les notions de base de cette méthode. La $FP\text{-}LAPW$ implémentée dans le code de calcul *wien2k*, et ses approximations liées sont ainsi discutées.

Dans le troisième chapitre de cette thèse, nous aborderons l'étude des propriétés fondamentales des composés binaires et des alliages ternaires considérés. Il nous est donc apparu essentiel d'étudier ces matériaux semiconducteurs avant d'en passer à l'étude du quaternaires InGaNAs. Les résultats obtenus seront présentés et comparés aux autres résultats théoriques et expérimentales faites par d'autres chercheurs.

Au quatrième chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux alliages quaternaires InGaNAs, ou nous présenterons nos résultats de calculs en mettant l'accent sur les effets de la relaxation structurale sur la configuration atomique. L'influence des compositions de nitrure et d'indium sur leurs propriétés structurales, électroniques et optiques, sera discutés.

Chapitre 1

Les semiconducteurs III-V et leurs utilisations dans les dispositifs optoélectroniques

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes, les conducteurs et les diélectriques (isolants) [1].Cependant, vers 1833, *Michael Faraday* [2] a découvert des matériaux dont leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient sensiblement sous l'influence de la température. Ces matériaux sont appelés semiconducteurs. Accordé à *G. Busch* [3] le terme "semiconduction" a été utilisé pour la première fois par *Alessandro Volta* en 1782 [2].

Au cours de ce chapitre, nous rappellerons dans un premier temps, les notions théoriques de base concernant la physique de l'état solide. Par la suite nous décrirons brièvement les propriétés physiques et électroniques des semiconducteurs III-V en se focalisant plus particulièrement sur les matériaux III-V nitrure. Les perspectives très prometteuses qui s'offrent aux semiconducteurs III-V-N ainsi que les champs d'applications seront aussi présenter. Nous finirons ce chapitre par un aperçu sur la structure InGaNAs/GaAs que nous allons étudier dans la suite de cette thèse.

1.1 Définition

L'atome est constitué d'un noyau autour duquel gravitent des électrons de charge électrique "q" négative. Dans le modèle classique, un corps est isolant s'il ne contient pas d'électrons mobiles. Dans un conducteur, les électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin. Le modèle classique a été remplacé par le modèle quantique des bandes d'énergie. Dans l'atome isolé les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Dans un cristal, par suite des interactions entre les atomes, ces niveaux discrets s'élargissent et les électrons occupent des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites.

1.2 L'état solide et structure de bandes

Dans un matériau, les bandes permises sont les bandes de valence et les bandes de conduction. Les premières sont formées par des niveaux occupés, tandis que les secondes par des niveaux vacants (vides). Les bandes de valence et de conduction sont des niveaux énergétiques continus, on parle aussi d'états. Le nombre de niveaux énergétiques n'est cependant constant à cause d'une différence dans les niveaux électroniques des atomes, qui dépendent des caractéristiques du matériau. Plus précisément, la zone énergétique interdite existe entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, c'est la plage des énergies que les électrons ne peuvent pas posséder. Cette zone est appelée, gap énergétique du matériau, et sa

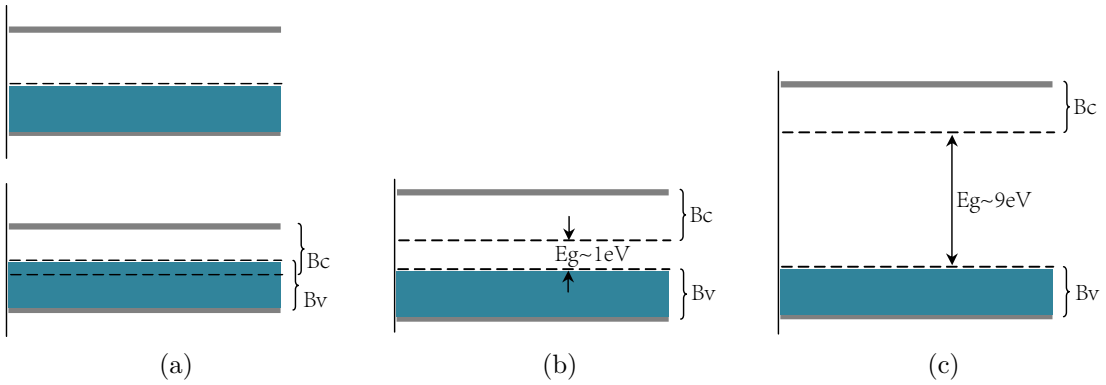


FIGURE 1.1 – Disposition relative de bandes de valences (Bv) et de conductions (Bc) pour (a) un métal, (b) semiconducteur et (c) un isolant.

valeur s'écrit "Eg". Ainsi, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence vers la bande de conduction, or pour cela il faut qu'ils acquièrent une énergie égale au moins à la largeur de la bande interdite [4]. Chaque type de matériau présente une hauteur ou plus clairement, une largeur de bande interdite (Eg) qui lui est propre. Cette différence d'énergie joue un rôle fondamental et permet de distinguer les matériaux comme isolant, semiconducteur ou conducteur (métal).

1.2.1 Métal, Semiconducteur et Isolant

Les matériaux dont la hauteur de la bande interdite (Eg) est assez importante (supérieur à 5,5 eV [1]) sont considérés comme des isolants. Les bandes d'énergies les plus faibles (de valences) sont entièrement pleines, l'énergie thermique à la température ambiante n'est plus suffisante pour exciter un nombre d'électrons depuis la bande de valence vers le bas de la bande de conduction. En terme de résistivité, cette dernière

1. eV (électron Volt) est l'unité d'énergie utilisée en physique des particules (relative aux atomes et molécules) pour exprimer les niveaux d'énergie.

est typiquement supérieure à 10^8 Ωcm pour ce type de matériaux (verre, diamant, SiO_2).

Les matériaux ayant la plus forte conductivité [2] sont les métaux. La résistivité de ces derniers à température ambiante est typiquement inférieur à 10^{-5} Ωcm [5]. La conduction électrique s'effectue essentiellement par les électrons libres dont la concentration diffère peu d'un métal à l'autre (Aluminium, Fer et Cuivre à titre d'exemple). Entre les métaux et les isolants se trouvent les semiconducteur (SC).

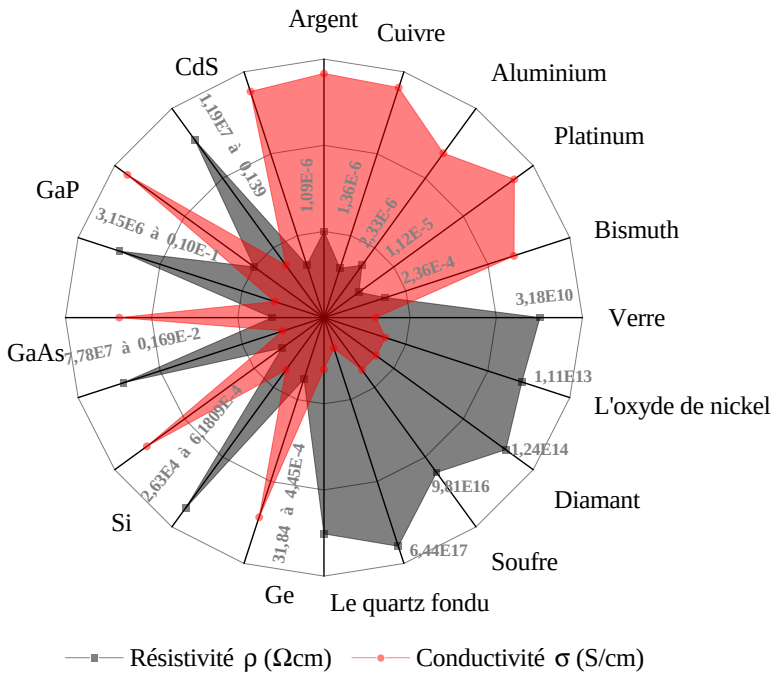


FIGURE 1.2 – La résistivité et la conductivité pour les métaux, semiconducteurs et les isolants. Quelques valeurs sont tirés de **Ref. 11**

La résistivité dans ces matériaux varie de 10^{-3} à 10^9 Ωcm. La largeur de la bande interdite relativement faible, typiquement dans la gamme de 1 à 4 eV [6] autorisant l'excitation thermique d'électrons à travers celle-ci. Un certain nombre d'électrons sont excités dans la bande de conduction par agitation thermique et le matériau présente une conductivité qui, sans être comparable à celle d'un métal, peut devenir appréciable. La conductivité des semiconducteurs est généralement sensible à la température, à l'illumination et aux champs magnétiques, cette sensibilité en conductivité met les semiconducteurs comme le plus important matériau pour les applications électroniques.

2. La conductivité σ (S/cm) d'un semiconducteur est essentiellement due aux porteur de charges dans la bande de conduction (la densité d'électrons) et aux trous crées dans la bande de valence.

1.2.2 Les éléments semiconducteurs

Le silicium est jusqu'à présent le matériau semiconducteur le plus utilisé pour la fabrication de composants électroniques. Le silicium a remplacé le germanium vers les années 1960 et devenu un substitut pratique comme matériau pour la fabrication de semiconducteurs. Certaines propriétés et spécificités du Silicium sont, en effet, particulièrement favorables pour le développement de fonctionnalités de très grande importance pour l'industrie, plus généralement pour le progrès technologiques. Les éléments semiconducteurs, ceux qui sont composés d'une seule espèce d'atomes, tels que le silicium (Si) et le germanium (Ge), peuvent être trouvés dans la colonne IV. les semiconducteurs du groupe d'éléments IV commencent au sommet de la colonne IV, le carbone (C) sous la forme du diamant, le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain (Sn). Tous les semiconducteurs cités de ce groupe se cristallisent dans la structure diamant[7]. La structure diamant représentée sur la figure 1.3 est en fait formée par deux réseaux cubiques à faces centrées (FCC), imbriqués, avec un atome de sommet d'un sous-réseau FCC situé à (0,0,0) et l'autre atome de sommet d'un autre sous-réseau FCC situé à (a/4,a/4,a/4) où "a" est la constante de réseau. Dans le réseau diamant, la base primitive de deux atomes identiques situés à (0,0,0) et (a/4,a/4,a/4) [8], est associé à chaque point du réseau FCC.

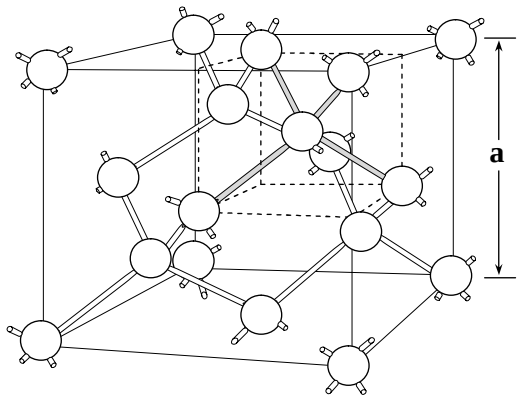


FIGURE 1.3 – Structure cristalline de type diamant. Les sphères représentent les positions des atomes dans la maille.

1.2.3 Composés et alliages semiconducteurs

Une nouvelle famille de semiconducteurs est entrain de changer la façon dont nous vivons. Ces semiconducteurs sont dans nos téléphones portables, nos systèmes de communications à fibres optiques, dans nos lecteurs CD et DVD, et récemment dans nos habitations. Ils sont appelés composés ou alliages. Un alliage est une combinaison de deux ou plusieurs éléments semiconducteurs. Ce à deux composantes est appelé un alliage binaire, l'un avec trois est un ternaire, avec quatre est un quaternaire et avec cinq est un alliage quinternaires.

La découverte des alliages semiconducteurs a augmenté sensiblement la famille de matériaux SC. Il est devenu possible d'adapter des matériaux avec des propriétés souhaitées, seulement par une variations des éléments d'alliage et dans les fractions molaires. Alliages et composés ordonnés des semiconducteurs IV-IV sont des matériaux pour des applications dans des dispositifs électroniques et photoniques à base de silicium [9-10]. Outre que les SC élémentaires purs Si et Ge, l'alliage de ces deux matériaux ont également des propriétés semiconductrices importante. l'alliage est noté par $Si_{1-x}Ge_x$ avec les fractions molaires "$1-x$" et "x" pour le Silicium et le Germanium, respectivement. Selon leur structure, les alliages binaires IV-IV peuvent être identifiés comme des cristaux mixtes [7]. Ce sont des cristaux avec le même ordre géométrique des sites d'atomes, ici la structure diamant est la structure pour les deux éléments.

Pendant très longtemps et à l'heure actuelle, le silicium et ces composés binaires sont considérés parmi les matériaux les plus utilisés pour la fabrication de nombreux composants électroniques, tels que les transistors, redresseurs, thyristors et d'autres commutateurs.

La nature du gap d'énergie pour le groupe de semiconducteurs de la colonne IV a empêché ce dernier toute émission de lumière efficace et le rend non performant dans certains cas, notamment pour les applications optoélectroniques. Pour palier cet inconvénient, une recherche très soutenue a été entreprise sur d'autres matériaux, notamment les matériaux à semiconducteurs II-VI et III-V. Ce type de composés très proche de celui qui vient d'être décrit peut aussi se faire entre atomes de nature différente[5]. les composés II-VI sont formés par des éléments de la colonne II avec des éléments de la colonne VI (CdS, CdTe, ZnS, ZnSe, etc ...). L'association d'éléments de la colonne III et de la colonne V du tableau de Mendeleïev [3] construit des semiconducteurs de type III-V [4] ; des composés binaires comme le BN, BP, BAs, AlN, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InAs et InSb. Des ternaires et quaternaires formés par des composés binaires comme GaAlAs, GaAsP, InGaAs, InGaAsP et InGaAsN.

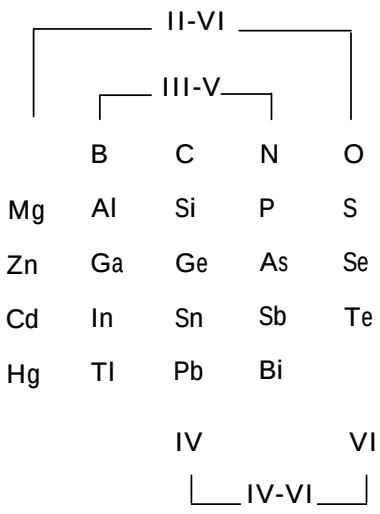


FIGURE 1.4 – Une partie de la table périodique à laquelle de nombreux éléments semiconducteurs et composants sont associés

3. Le tableau périodique des éléments ou tableau de Mendeleïev a été crée en 1869 par le russe *Dmitri Mendeleïev*, le tableau représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique.

4. En 1952, *Walker* a noté que l'arséniure de gallium et ses composées III-V apparentés sont des semiconducteurs. Il a pu prédire leurs caractéristiques et de les prouver expérimentalement [11].

1.2.4 Semiconducteurs à gap direct et indirect

Les semiconducteurs peuvent être élémentaires simples (Si, Ge) ou complexe comme Se, mais ils peuvent aussi être composés binaires GaAs, alliages ternaires

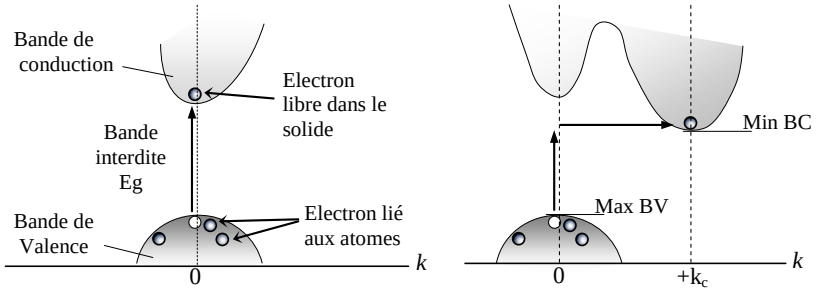
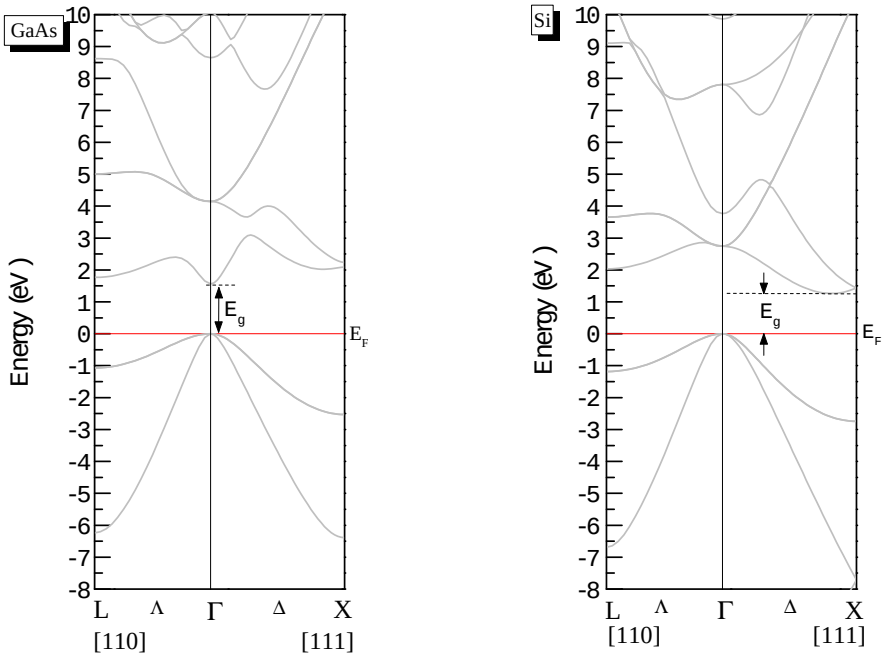


FIGURE 1.5 – Gap direct et indirect

InGaAs ou alliages quaternaires InGaNAs. Selon la façon dont les bandes d'énergie sont formées, la famille des matériaux semiconducteurs peut être divisée en deux groupes, la classe des semiconducteurs à gap direct comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique, et la classe des matériaux à gap indirect, comme le silicium de la colonne IV.



(a) Gap direct (b) Gap indirect

FIGURE 1.6 – La structure de bande calculée pour le GaAs (direct) et le Si (indirect). Le calcul a été fait à l'aide du code WIEN2K.

La figure 1.6 montre la structure de bandes de l'arséniure de gallium (GaAs) et du Silicium (Si), à titre d'exemple. On voit que pour le semiconducteur GaAs, le maximum de la bande de valence correspond au minimum de la bande de conduction (situé au point Γ), c'est-à-dire le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont le même vecteur d'onde k=(0,0,0). La nature du gap est donc direct de l'ordre de 1,52 eV à 0 K. Dans le cas du Si, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont caractérisés par des vecteurs d'onde k différents, le maximum est situé au point Γ en k=(0,0,0) et le minimum de la bande de conduction situé au point X en k = $\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$ [4]. on parle dans ce cas de semiconducteur à gap indirect. Les valeurs du gap d'énergie et sa nature pour le Si et quelques autres composée semiconducteurs III-V et II-VI sont portés dans le tableau (1.1). Nous connaissons tous que la nature du gap d'énergie joue un rôle fondamental dans l'interaction du matériaux semiconducteur avec un rayonnement lumineux et par conséquent dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

TABLE 1.1 – Le gap d'énergie pour quelques matériaux semiconducteurs

Semiconducteur	**Le gap d'énergie (eV)**	**La nature du gap**
Si	1.17	Indirect
GaAs	1.519	Direct
GaP	2.35	Indirect
InP	1.424	Direct
CdSe	1.84	Direct
CdTe	1.61	Direct
ZnS	3.91	Direct
CdO	3.44	Direct

1.3 Structure cristalline

Un grand nombre de solides se cristallisent dans une structure périodique. Physiquement, un cristal est la répétition d'un motif sur un réseau périodique infini formant ainsi le réseau cristallin. Avant de passer aux sept systèmes cristallins, nous abordons d'abord la définition d'une structure cristalline. Les matériaux solides se classent en deux grandes catégories, les matériaux amorphes et les matériaux cristallins [5]. Un matériau dans lequel les particules sont arrangés complètement d'une façon aléatoire dans l'espace, autrement dit l'ordre d'arrangement n'est que local et non répété est dit amorphe. Tandis que pour un matériaux cristallin, les particules dans le système doivent être arrangés périodiquement comme les atomes dans le cristal, la maille élémentaire se répété régulièrement [4]. Le résultat est un ensemble

ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Il convient de noter que la plupart des semiconducteurs utilisés dans les applications électroniques sont des matériaux cristallins, bien que certains semiconducteurs amorphes ont trouvé une large gamme d'applications dans divers dispositifs optoélectroniques tel que les photodiodes et les panneaux solaires [12].

Les cristaux sont constitués de blocs de construction identiques, le bloc étant un atome ou un groupe d'atomes. Alors que dans les cristaux 'naturels' la symétrie cristalline est fixée par la nature. De nouveaux progrès dans les techniques de croissance des cristaux permettent aux scientifiques de produire des cristaux artificiels [13] avec une structure cristalline modifiée. Les structures cristallines dépendent des tailles des atomes, des ions ou des molécules qui composent le réseau et de la nature des forces d'interaction entre ces particules. Les solides cristallins se divisent en quatre grandes familles [14] :

- les cristaux ioniques ;
- les cristaux covalents ;
- les métaux ;
- les cristaux moléculaire ;

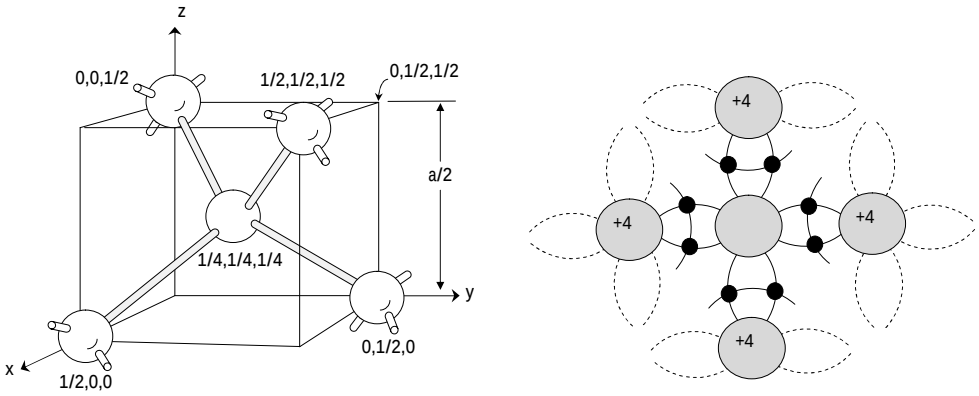
Les cristaux ioniques résultent en association d'un élément fortement électropositif et d'un élément fortement électronégatif, autrement dit l'association par attraction coulombienne entre des ions de charge opposée. la liaison dans les cristaux ioniques est très solide. Aucun électron n'est libre ce qui rend ces cristaux isolants [5] et très dur. La structure cristalline des cristaux ioniques dépend le plus souvent de la manière dont les cations et les anions [5] peuvent être empilés pour former un réseau.

Dans les cristaux covalents, les particules constitutives sont maintenues ensemble par des liaisons covalentes, les électrons sont partagés entre les atomes voisins. Ces liaisons sont moins fortes que les liaisons ioniques. La structure covalente est très directionnelle [12]. Une telle nature directionnelle de partage d'électrons de valence détermine également l'angle de liaison (à savoir, l'angle entre les liaisons covalentes). A titre d'exemple, l'atome de carbone, ayant quatre électrons externes qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes dans une configuration tétraédrique avec angle de liaisons de $109,5°$ (figure I.7).

On se représente un cristal métallique comme étant un réseau occupé par des éléments électropositifs, lesquels se sont formés à la suite du détachement des électrons de valence à partir des électrons d'atomes de métal [14]. La conductivité électrique est très élevée dans les métaux. Les liaisons entre atomes sont plus faibles que dans les cristaux ioniques ou covalents.

Les cristaux moléculaires sont composée de molécules neutres. Dans ce type de matériaux les forces qui maintiennent les molécules associées au sein de ces cristaux sont fortes. Les cristaux moléculaires sont caractérisés par des points de fusion plus faible [14], ils sont peu résistants.

5. Les cations sont des ions chargés positivement et les anions sont des ions chargés négativement.



(a) (b)

FIGURE 1.7 – Structure à liaison tétraédrique (a), représentation schématique en 2-D de l'association d'un atome de Carbone avec ses quatre voisins (b)

1.3.1 Système et réseau cristallin

Comme nous l'avons vu précédemment, un cristal est construit à partir d'un groupe de n particules (cellule de base) répété périodiquement. D'un point de vu cristallographique, une structure cristalline est définie par l'introduction de deux concepts importants, la maille ("lattice" en anglais) et le motif appelé base ("basis"). Ainsi, la relation de définition de la structure d'un cristal est comme suit [8] :

$$la\ maille + motif = Structure\ cristalline$$

Le réseau représente un ensemble de points dans l'espace, qui forme une structure

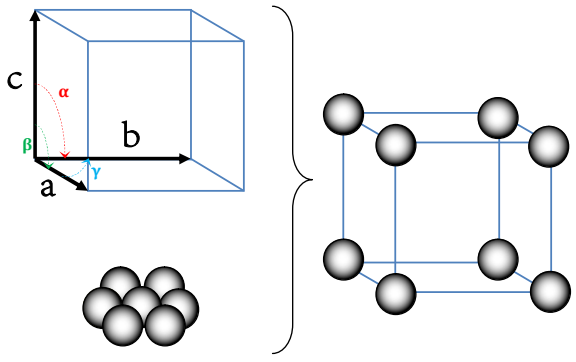


FIGURE 1.8 – La maille, le motif et la structure d'un cristal. La maille élémentaire indiquée avec les vecteurs primitifs et les angles entre ces trois vecteurs.

périodique. Un bloc de construction d'atomes appelé la base est ensuite fixé à chaque point du réseau qui donne la structure cristalline [13].

Dans le cas le plus simple, par exemple pour les cristaux simples comme Cu, Fe ou Al, c'est juste un seul atome (de base monoatomique). Dans le cas de C (diamant),

Si ou Ge, c'est une base diatomique (avec deux atomes identiques) (comme par exemple ; Si-Si ou Ge-Ge). Dans le cas de composé semiconducteur, tel que GaAs ou InP, il s'agit d'une base diatomique avec deux atomes no identiques tels que Ga-As et In-P. Il existe aussi des composés plus compliquée comme le $NaCd_2$ où la plus petite cellule cubique contient 1192 atomes. Dans un cristal de protéine, la base de la maille peut contenir 10000 atomes [15]. Une propriété importante pour un réseau est la possibilité de définir trois vecteurs (vecteurs primitifs) a, b et c de telle sorte que n'importe quel point du réseau R peut être obtenue à partir de n'importe quel autre point du réseau par une translation T.

$$R = T \; + \; m_1 \, \mathbf{a} + \; m_2 \, \mathbf{b} + \; m_3 \, \mathbf{c} \tag{1.1}$$

où a, b et c sont des nombres entiers. L'ensemble des points définis par les vecteurs R pour toutes les valeurs de a, b et c constitue le réseau [4].

Les classes de maille sont définies par la relation entre les vecteurs primitifs a, b et c, et les angles α, β et γ [13]. La symétrie du réseau est déterminante pour les propriétés physiques du semiconducteur. Elle est complètement décrite par de groupes appropriés des opérations de symétrie [15]. Le tableau 1.2 présente les opérations de base de ces réseaux en trois dimensions [6].

TABLE 1.2 – Les sept systèmes cristallin en 3 dimensions avec ces propriétés [12 ; 16]

Système	**Nombre et symbole de mailles**	**Les paramètres de maille a, b et c**	**Les angles α, β et γ**
Cubique	3 ⇒ P, I, F	a=b=c	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tétragonal	2 ⇒ P, I	a=b≠c	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Orthorhombique	4 ⇒ P, C, I, F	a≠b≠c	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Hexagonal	1 ⇒ P	a=b≠c	$\alpha = \beta$=90°, γ=120°
Monoclinique	2 ⇒ P, C	a≠b≠c	$\alpha = \beta$=90° $\neq \gamma$
Trigonal	1 ⇒ P	a=b=c	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Triclique	1 ⇒ P	a≠b≠c	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Il n'y a que 14 façons différentes pour organiser les points du réseau en trois dimensions (3-D) avec chaque point du réseau. Ainsi, en principe, toutes les structures cristallines peuvent être reproduites par un mouvement répétitif d'un atome ou un groupe d'atomes à chaque point de l'un des 14 réseaux, appelés les réseau de Bravais, qui appartiennent à l'un des sept systèmes cristallins. Dans un réseau de Bravais, les points les plus proches à un point spécifique sont désignés comme ses plus proches voisins, et le nombre de plus proches voisins est appelé le nombre de coordinence [12].

6. P : cubique simple ; I : cubique centré ; F : cubique à face centrée ; C : cubique à base centrée.

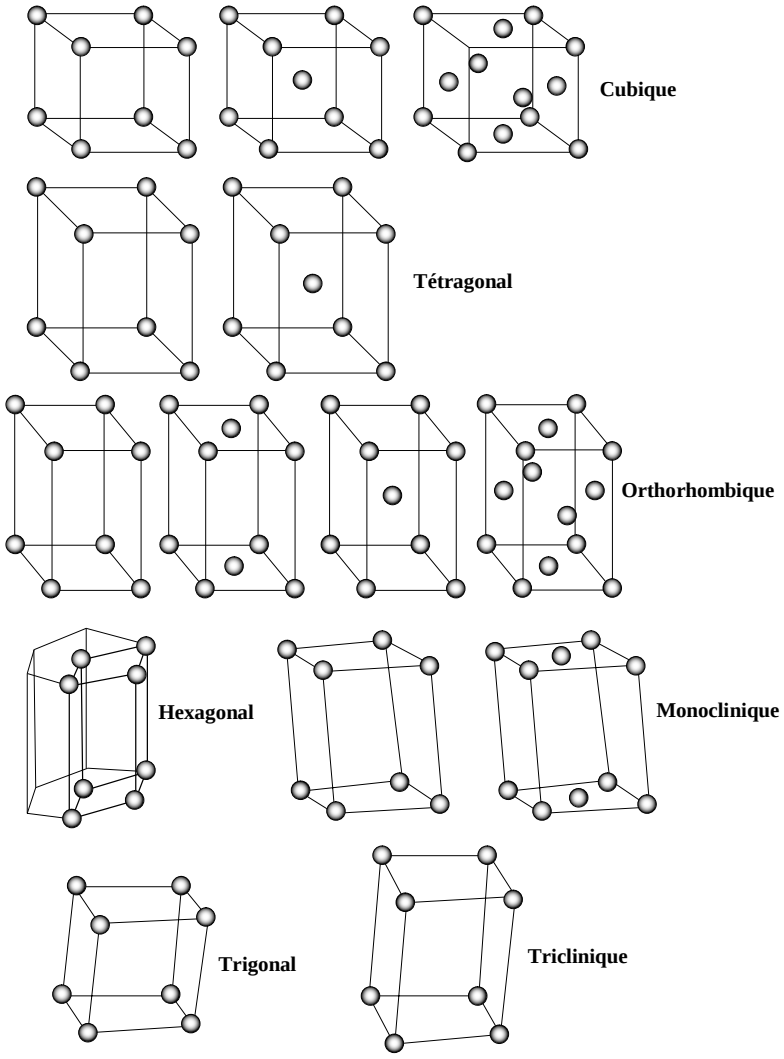


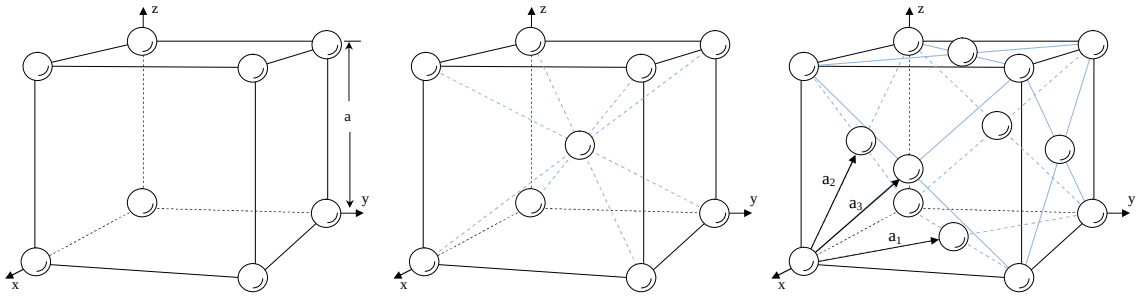
FIGURE 1.9 – Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais [8].

1.3.2 Système cubique

Plusieurs types de structures de réseau possibles dans la nature sont décrites par le groupe de symétrie qui exprime leurs propriétés. La rotation est l'un des groupes de symétrie importants. les réseaux peuvent être trouvés par une symétrie de rotation de 2π, $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$. Les symétries de rotation sont désignés par 1, 2, 3, 4 et 6 et pas d'autres axes rotation existent. Par exemple $2\pi/5$ et $2\pi/7$ ne sont pas autorisés, car une telle structure ne pourrait pas remplir un espace infini [17]. Nous allons nous concentrer dans cette section que sur les réseaux cubiques qui sous-tendent la structure adoptée par la plupart des matériaux semiconducteurs.

Le système cubique est généralement connu sous le nom du système isométrique,

qui est caractérisé par sa symétrie maximale possible. Le système cubique a trois axes cristallographiques qui sont tous perpendiculaires entre eux et égaux en longueur. Le système comprend trois réseaux différents possibles selon la disposition des atomes ; le réseau cubique simple, le réseau cubique centré et le réseau cubique faces centrées. Les trois réseaux sont représentés sur la figure 1.10.



(a) Cubique simple (b) Cubique centré (c) Cubique faces centrées

FIGURE 1.10 – Illustration des trois structures cubique.

- *Cubique simple (cs)* : appelé aussi primitif, est constitué par un nœud à chaque somment du cube, où les atomes sont positionnés à chaque somment du cube (voir 1.10(a)). Le réseau est généré par les vecteurs primitifs ax, ay, et az. A noter également que, dans la cellule cubique simple, seulement 1/8 de chacun des huit atomes de sommet est en fait à l'intérieur de la cellule, c'est à dire qu'il contient un total d'un seul atome [7] [12].
- *Cubique centré (cc)* : pour le réseau cubique simple de la figure 1.10(b) montre qu'il y a les mêmes positions de sommet résumées par 0,0,0 (un atome à chaque sommet), mais aussi d'autres positions uniques de cellules centrées marquées 1/2, 1/2, 1/2. Le réseau contient un total de deux atomes. Les métaux alcalins [8] sont caractérisés par ce type de réseau, avec un seul atome par cellule unitaire [4].

7. Le nombre de nœuds pour une cellule unitaire N est calculé en comptant les points (nœuds) liés et sont à l'intérieur de la cellule et qui envisagent le partage de points par les cellule adjacentes. Par exemple, les huit points de réseau dans les sommets de la cellule dans la cellule unitaire d'un simple réseau cubique, sont chacun partagés par huit cellules adjacentes (N_a), les points de la faces d'une cellule par deux (N_f), et bien sûr, les points intérieur (N_i) appartiennent exclusivement à la cellule en question. D'où la relation suivant résume cette situation

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_a}{8}$$

8. Les métaux alcalins se sont les éléments de la première colonne du tableau de classification périodique, le lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et le francium.

- *Cubique a faces centrées (cfc)* : un réseau tout aussi important pour les semi-conducteurs est la structure cubique faces centrées. La cellule unitaire de cfc contenant un atome au niveau de chaque face du cube, en plus des atomes à chaque sommet, mais avec seulement 1/2 de chacun de six atomes de faces à l'intérieur de la cellule, pour un total de quatre atomes. Le réseau cubique a faces centrées est représenté sur la figure 1.10(c).

TABLE 1.3 – Caractéristiques des systèmes cubique

	Cubique Simple (CS)	**Cubique centré (CC)**	**Cubique faces centrées (CFC)**
Volume, cellule unitaire	a^3	a^3	a^3
Nombre de nœuds par maille	1	2	4
Volume, cellule primitive	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Nombre de nœuds par unité de volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Nombre de plus proches voisins	6	8	12
Distance entre les plus proches voisins	a	$\sqrt{3}a/2$	$a/\sqrt{2}$
Nombre de seconds voisins	12	6	6
Distance aux seconds voisins	$\sqrt{2}a$	a	a

Le réseau à faces centrées et le réseau centré sont d'une grande importance, car une énorme variété de solides cristallisent dans ces formes avec un atome (ou ion) à chaque site du réseau. Essentiellement, tous les semiconducteurs d'intérêt pour l'électronique et l'optoelectronique ont une structure cfc [13]. Le nombre de plus proches voisins ou le nombre de coordinance, qui indique essentiellement l'efficacité du conditionnement (packing) des atomes entre eux. Par exemple, le réseau cubique simple a un certain nombre de coordinance égale à 6, tandis que les réseaux cubiques centrés a un nombre de coordinence 8, et le réseau cubique faces centrées a un nombre de coordinence 12 (soit le maximum)[12]. Le tableau 1.3 présente les paramètres caractéristiques de ces réseaux cubiques.

1.3.3 La structure Zinc blende

La structure zinc blende, autrement connu sous le nom "sphalérite", peut être visualisée sous la forme de deux structures cubiques à faces centrées imbriqués, l'une est décalée par rapport à l'autre par une translation d'une direction diagonale $(a/4, a/4, a/4)$ [13].

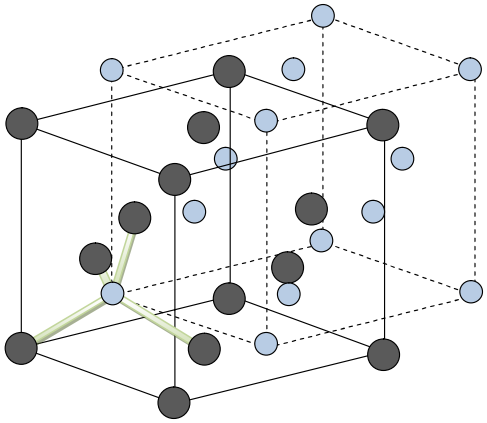


FIGURE 1.11 – Une Structure cristalline de type zinc blende formée par deux réseaux cfc imbriqués, la structure tétraédrique d'un atome et ses quatre voisins est représentée en couleur foncée.

Cependant, la structure ZB a deux atomes par base, les coordonnées de ces deux atomes de base sont

$$(0,0,0) \text{ et } (a/4, a/4, a/4)$$

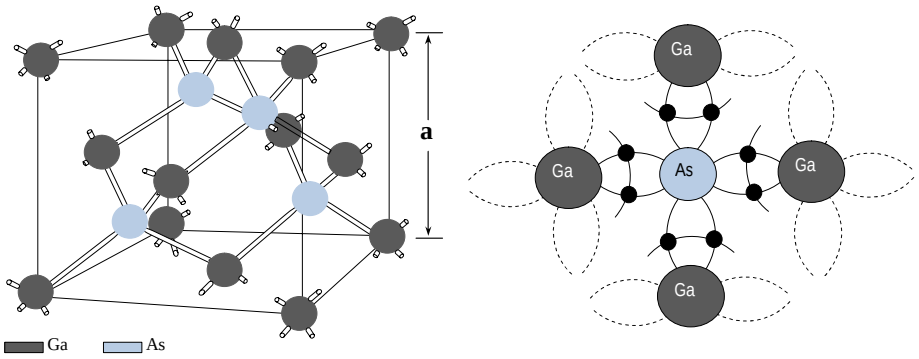
Si les atomes des cubiques imbriqués sont identiques, la structure est dite diamant (constituée de semiconducteurs élémentaires : Si, Ge et C). Tandis que pour des atomes sont différents, la structure est dite, zinc-blende. Certains groupes composés de semiconducteurs III-V (comme le GaAs, InP et InAs à titre d'exemple) et groupes de composés II-VI (ZnS, ZnSe et CdTe) cristallisent dans cette structure zinc blende [18], qui diffère comme nous l'avons déjà expliqué de la structure diamant dans le sens où les quatre voisins sont tous des éléments à nature atomique opposée.

La cellule unitaire GaAs représentée sur la figure 1.12 (a) est de type zinc blende, cette dernière peut être obtenue à partir de la structure diamant en remplaçant les atomes de carbone alternativement par les atomes de gallium (Ga) et d'arsenic (As). L'atome Ga occupe les sites sur l'un des deux sous-réseaux cfc alors que l'atome d'arsenic (As) remplit l'autre sous-réseau. Le réseau de Bravais de la structure zinc blende est cubique à faces centrées. La cellule unitaire primitive du cristal cubique à faces centrées est rhomboèdrale et les trois de ses arêtes coïncident avec les vecteurs primitifs de translation.

La maille primitive a un quart du volume de la cellule conventionnelle, cette maille primitive a aussi moins de symétrie. Un ensemble symétrique de vecteurs de translation primitifs peut être considéré comme $a_1 = a(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $a_2 = a(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $a_3 = a(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Le volume V_0 de la maille élémentaire primitive peut s'écrit comme le produit scalaire triple de a_1, a_2, a_3. Le produit est positif et s'écrit ainsi comme ; $V_0 = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$

Dans le cas du composé binaire GaAs, les atomes de gallium (Ga) et d'arsenic (As) sont situés aux positions Wyckoff [9] *a*(dans les arrêts du cube) et *c*(dans le centre du

9. Les points spéciaux tel que d, c ; b et a sont appelés les potions Wyckoff. Le concept des



(a) Une structure zinc-blende en 3D

(b) La représentation en deux dimensions du composé GaAs dans lequel un atom de Ga prend quatre atomes de As comme voisins et l'As quatre atomes de Ga

FIGURE 1.12 – Illustration en 2D et 3D d'une structure cristalline zinc blende pour le composé GaAs, la structure est constituée de deux réseaux cfc, l'un de Ga et l'autre de As.

cube) avec les coordonnées (0,0,0) and $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ [19]. Le volume de la maille unitaire primitive calculé avec a=5.653 Å est $V_0 = a_1 . (a_2 \text{ x } a_3)) = \frac{a^3}{4}$ =45.1 Å^3.

Le opérations de symétrie sont les opérations qui laissent la structure cristalline invariante. Ces opérations sont d'une part des translations et d'autres part des opérations ponctuelles telles que des rotations autour d'un axe ou des inversions par rapport à un point. Le groupe ponctuel du cristal est définit que par les opérations ponctuelles, rotations et inversions ou combinaisons des deux, alors que le groupe spatial est défini par les opérations de translations. L'ensemble des opérations de symétrie du cristal constitue le groupe de symétrie du cristal[4]. Les opérations de symétrie forme 32 groupes ponctuels. Pour plus de détails sur les groupes de symétries, on renvoie le lecteur aux références indiquées dans la *footnote* [10].

positions Wyckoff et ses sites de symétries est fondamental pour la détermination et la description de la structure cristalline. Chaque position Wyckoff du groupe spatial est marquée par des lettres qui sont nommés les lettres Wyckoff. Les positions Wyckoff ainsi que leurs lettres sont rassemblés dans la Table Cristallographique Internationale[20]

10. Quelques documentations à lire pour mieux comprendre les principaux bases la théorie des groupes ainsi que l'application de cette dernière dans l'analyse des matériaux semiconducteurs

- Fundamentals of semiconductors physics and devices, Ref.7
- The physics of semicoductors, an introduction including devices and nanophysics, Ref 15
- International tables for crystallography, Volume A1 : Symmetry relations between space groups, Ref. 20
- Applications of group theory to the physics of solids, Ref. 21

Pour la structure zinc blende, il n'y a pas d'autres opérations de symétrie ponctuelles qui transforment les directions équivalentes. Le groupe ponctuel est donc T_d [11], et le groupe spatial s'avère être symmorphic. Il est désigné par $F\bar{4}3m$ [7].

1.3.4 Plans cristallographiques et indices de Miller

L'orientation d'un plan cristallin peut être déterminée par trois nombres entiers h, k et l, connus sous le nom des "indices de Miller". Il sont liés à des orientations d'un plan cristallin de la manière suivante : si $\acute{h}$, $\acute{k}$ et $\acute{l}$ représentent les intersections d'un plan cristallin particulier sur les trois axes du cristal (x, y, z) en unités de la constante de réseau "a", puis les trois petits nombres entiers h, k and l qui satisfont à la relation

$$h\acute{h} = k\acute{k} = l\acute{l} \tag{1.2}$$

sont les indices de Miller [8]. D'un point de vue pratique, la connaissance des indices de Miller est souvent essentiel dans le traitement des matériaux semiconducteurs. Par

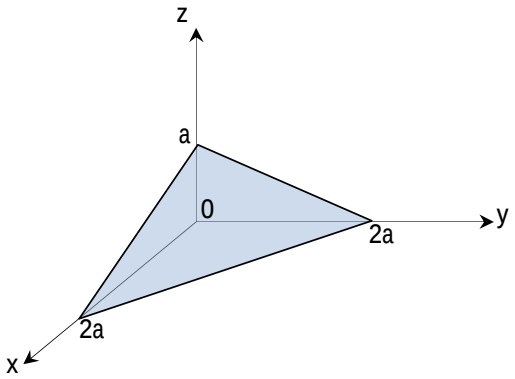


FIGURE 1.13 – Un plan cristallographique (112)

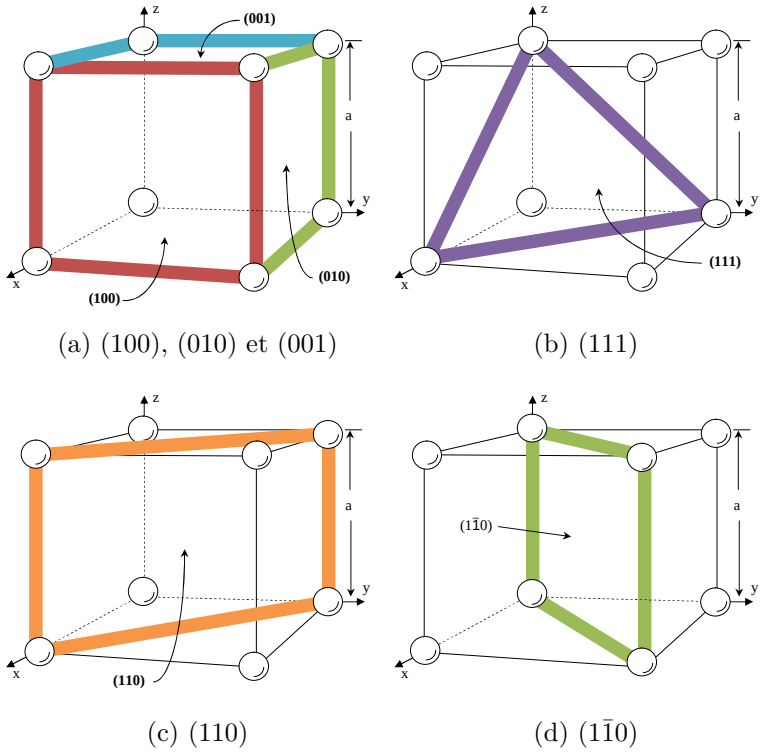
conséquent, les propriétés d'un cristal le long de différents plans sont différentes, et les caractéristiques électronique et d'autres paramètres peuvent dépendre de l'orientation cristalline [11].

À titre d'exemple, la figure 1.13 illustre un plan arbitraire qui intercepte les trois axes du cristal à $\acute{h}$=2a, $\acute{k}$=2a and $\acute{l}$=a, où "a" est la constante de réseau. Dans ce cas, les plus petits nombres entiers qui satisfont la relation (1.2) sont h=1, k=1 and l=2. Ces trois entiers sont donc les indices de Miller, et le plan définit par eux est appelé plan (112). Si un plan est parallèle à un des axes du cristal sans interception, dans ce

- Group theory, application to the physics of condenced matter, Ref. 22
- Space groups for solid state scientists, Third edition, Ref. 23

11. Le groupe comprend toutes les opérations laissant un tétraèdre régulier invariant. Il comprend en plus du groupe T, six plans de symétrie. Tous les axes et plans sont équivalents. Il y a 24 éléments dans le groupe répartis en 5 classes[20]

cas, l'indice de Miller correspond à cet axe est zéro. La barre ajoutée en dessus d'un indice de Miller particulier représente un plan qui est intercepté à un axe de cristal négatif [8]. La figure 1.14 montre les indices de Miller de plans importants dans un cristal cubique.



(a) (100), (010) et (001) (b) (111)

(c) (110) (d) (1$\bar{1}$0)

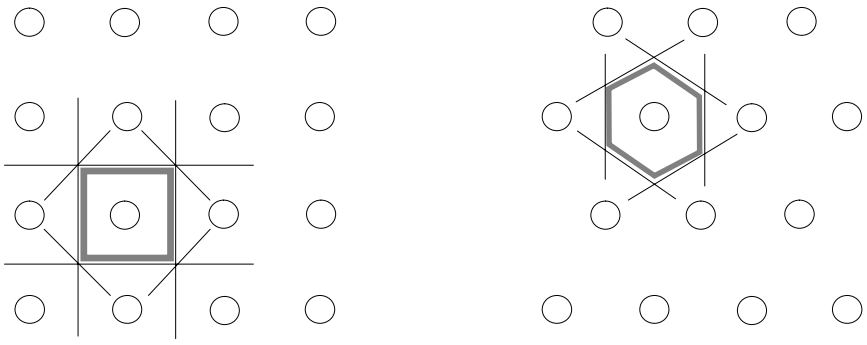
FIGURE 1.14 – Quelques importants plans cristallographiques sont représentés pour le système cubique, ainsi que leurs indices de Miller.

1.3.5 La Zone de Brillouin (ZB)

Le mouvement de l'électron dans un cristal est habituellement décrit dans l'espace réel et l'espace des moments (ou espaces-k), il est important d'introduire ici les concepts de l'espace réciproque et réseau réciproque. Par analogie pour une fonction périodique variable dans le temps, qui peut être décrite en termes de la somme des composantes de Fourier dans le domaine fréquentiel, les propriétés spatiales d'un cristal périodique peut être décrites par la sommation des composantes de Fourier dans l'espace, ou l'espace réciproque. Pour un cristal parfait, le réseau réciproque dans l'espace réciproque se compose d'un arrangement périodique tridimensionnel (3-D) d'infinité de points dont l'espacement [8] est inversement proportionnelle à la distance entre les plans du réseau d'un réseau de Bravais.

Le réseau réciproque est une construction géométrique qui permet de relier la géométrie du cristal directement aux états électroniques et propriétés de symétrie du cristal dans l'espace réciproque. Les concepts associés à l'espace réciproque sont fondamentales beaucoup plus pour la physique de l'état solide. Quelques textes standard sur cette physique de l'état solide qui couvrent en détail ces sujets sont listés dans les notes de bas de pages [12]

Beaucoup de propriétés physiques importantes, électroniques et optiques de semiconducteurs et métaux peuvent être compris en utilisant le concept du réseau réciproque. La cellule unitaire d'un réseau réciproque est également connu sous le nom de la zone de Brillouin. De façon condensée, on peut définir les zones de Brillouin comme étant les zones délimitées par les mailles de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Nous allons maintenant essayer de construire en trois dimensions (3-D), la zone de Brillouin de l'un des structures cristalline la plus importante, à savoir, la structure cubique à faces centrées (cfc). Comme la zone de Brillouin pour cette structure a des caractéristiques importantes en commun avec les cellules de Wigner-Seitz, il est approprié dans un premier temps de discuter en quelques lignes les cellules de Wigner-Seitz.



(a) (b)

FIGURE 1.15 – Cellule de Wigner-Seitz pour (a) un réseau carré et (b) un réseau triangulaire

Comme nous l'avons définie dans la Section 1.3, la maille primitive ou élémentaire est un volume qui répété périodiquement par translation. Dans certains applications en physique de l'état solide, telles que l'étude de structures électroniques, il est plus intéressant de considérer des mailles particulières plus proches du nœud du réseau :

12.
- Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Ref. 4
- Semiconducteur physics and applications, Ref. 24
- Solid state physics, Ref. 25
- Electronic properties of materials, third edition, Ref. 26
- Physique de l'état solide, 7^e édition, Ref. 27

la maille de Wigner-Seitz est bien adaptée à ces buts [28]. La cellule de Wigner-Seitz conçue par les physiciens *Eugene Wigner* et *Frederick Seitz* consiste à choisir premièrement un point du réseau et connecté ce point donné à tous les points proches du réseau par le traçage des lignes (ou plans, dans les réseaux tridimensionnels) reliant les différents voisins du point centrale (choisi auparavant). La cellule de Wigner-Seitz est la plus petite surface (volume) délimitée par ces derniers lignes (plans). Un exemple de la construction d'une cellule de Wigner-Seitz pour un réseau à deux dimensions (2-D) est illustré sur la figure 1.15. Pour un réseau carré à 2-D, la cellule de Wigner-Seitz est aussi carré, et un hexagone pour un réseau triangulaire.

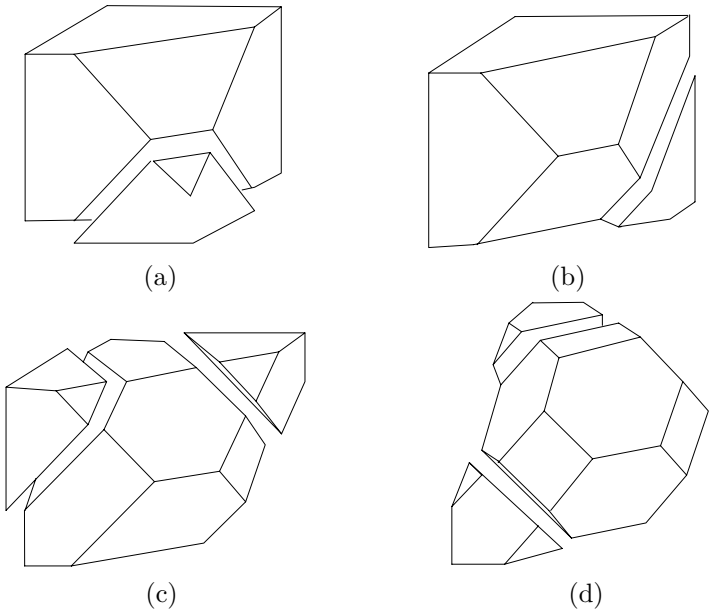


FIGURE 1.16 – Cellule de Wigner Seitz pour réseau cubique à faces centrées

La figure 1.16 montre la cellule de Wigner-Seitz pour un réseaux cubique à faces centrées. Les grandes faces correspondent à des distances courtes, les petites faces à des distances longues. Chaque plan médiateur définit une face. Le polyèdre possède 14 faces, 8 grandes faces hexagonales et 6 petites faces carrées. Les grandes faces correspondent aux premiers voisins, les plus petites faces aux seconds voisins [28]. Figure 1.17 montre la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque de la structure cubique à faces centrées dans l'espace des vecteurs k avec des composantes kx, ky et kz dans le systèmes de coordonnés Cartésien. Dans la théorie de l'état solide, la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque est appelée *première zone de Brillouin*. Ce polyèdre intervient dans les calculs de la structure électronique. L'énergie électronique E par rapport à k est interprétée par la structure de bande électronique E(k) dans un cristal. La forme de la zone de Brillouin est déterminée par la géométrie du réseau cristallin et sa taille dépend de la constante de réseau. Dans la description de la zone de Brillouin, la notation standard des points de

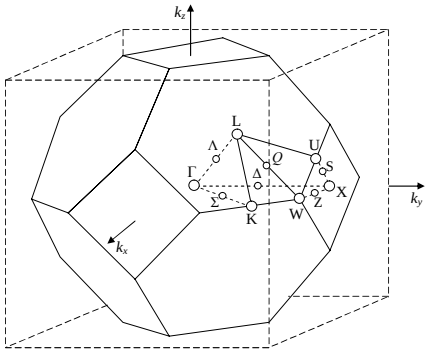


FIGURE 1.17 – Construction en trois dimension (3D) de la première zone de Brillouin d'un cristal cubique faces centrées.

symétrie à l'intérieur de la zone est en termes de lettres grecques. Dans une telle représentation, la structure de bande d'énergie est décrit selon des orientations cristallographiques sélectionnés. Le point Γ représente l'origine de l'espace réciproque (k=0), Λ représente une direction telle que [111] et L désigne la fin de la zone le long de cette direction, Δ représente une direction telle que [100] et X désigne le fin de zone le long de cette direction, Σ représente une direction telle que [110] et K désigne la fin de la zone le long de cette direction. Un moyen pratique pour décrire la structure de bande est en termes de la relation E(k) tracée le long de directions sélectionnées dans la représentation de la zone réduite [12].

Une telle description détaillée de la structure de bande dérivée par les calculs théoriques et observations expérimentales, est d'une grande importance pour élucider les propriétés optiques et électroniques des semiconducteurs conçus pour la fabrication et la conception de dispositifs opto-électronique à semiconducteurs.

1.4 Liaison chimique dans la structure zinc blende

La stabilité des matériaux à l'état solide est assurée par les interactions existantes (attractives et répulsives) entre les atomes dans le cristal. Le cristal lui-même est nettement plus stable que la collecte des atomes constitutifs. Cela signifie qu'il existe des forces interatomiques attractifs et que l'énergie du cristal est inférieure à l'énergie des atomes libres. D'autre part, les forces de répulsion doivent exister à petite distance afin d'éviter l'effondrement de la matière. Une mesure de l'intensité des forces interatomiques est ce que l'on appelle l'énergie de cohésion du cristal, défini comme la différence entre l'énergie des atomes libres et l'énergie du cristal. Les forces d'attraction créent des liens entre les atomes dans le solide, qui garantissent la stabilité de cristal et sont de différents types qui dépendent la nature du cristal constitué. Seuls les électrons externes (de valence) qui participent à ces liaisons.

Nous avons déjà constaté que la structure zinc blende comme la structure diamant, contient deux réseaux cfc imbriqués. Ceci suggère que la liaison est principalement covalente avec la participation des orbitales sp^3 dans la formation de liaisons

paire d'électronique [24]. Dans la structure zinc blende, chaque atome possède quatre électrons dans la couche (orbite) externe, et chaque atomes partage ses électrons avec ses quatre voisins. Ce partage d'électrons est de type covalent ; chaque paire d'électron constitue alors une liaison covalente. La liaison covalente se produit entre des atomes de même éléments ou entre des atomes d'éléments différents, qui ont la même configuration électronique (le remplissage de la couche externe est similaire pour les deux atomes)[11]. Chaque électron passe autant de temps avec chaque noyau. Toutefois, les deux électrons passent la plupart de leur temps entre les deux noyaux. La force d'attraction pour les électrons par les deux noyaux détient les deux atomes ensemble.

Prenant l'arséniure de gallium (GaAs) comme exemple, la force dominante de la structure GaAs est également due à la liaison covalente [18] qui est dépendante des orbitales électronique. Les atomes de gallium (Ga) et d'arséniure (As) ont les configurations d'électrons suivantes

$$Ga : (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^1$$
$$As : (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^3$$

Dans ce cas, il y a trois électrons pour le Ga et cinq pour l'As, deux électrons de type s pour les deux atomes, alors que pour les électrons d'orbitale p, l'atome de Ga a 1 seul électrons tandis que l'As contient 3. Toutefois, nous pouvons atteindre une situation de stabilité en transférant un seul électron d'un atome As vers le plus proche voisin, l'atome Ga ce qui conduit à un ion As^+ et un autre Ga^-.

Lorsque cela est fait pour toutes les paires Ga-As, chaque atome dans le cristal contient quatre électrons d'obus fermés et des liaisons paire d'électrons de type tétraédriques peuvent être construites en utilisant des orbitales hybrides sp^3 équitable comme dans les groupes de semiconducteurs IV. On peut donc se référer à la liaison dans Ga^-As^+ comme une liaison covalente. Dans l'autre coté, trois électrons peuvent être transférés de l'atome de Ga à l'atome d'As, afin d'obtenir Ga^{+++} As^{---}. Chaque atome est un ion avec seulement un d'obus fermés d'électrons. Ainsi, la liaison pour Ga^{+++} As^{---} peut être considéré comme une liaison ionique (ou électrostatique) [24]. La liaison actuelle pour ce composé est une liaison mixte contenant à la fois une covalente et petit caractère ionique.

1.5 Les semiconducteurs III-V-N

Au cours des ces dernières années, aucune autre classe de matériaux semiconducteurs a attiré beaucoup d'attention scientifique et commerciale que le groupe des éléments III-V à base de nitrure. L'intérêt potentiel considérable est due à ses propriétés physiques exceptionnelles, et peuvent être utilisés dans de nombreux nouveaux dispositifs électroniques. Les composés III-V à base de nitrure (GaN, InN et AlN) sont des matériaux très en vue dans le monde de l'optoélectronique car ils

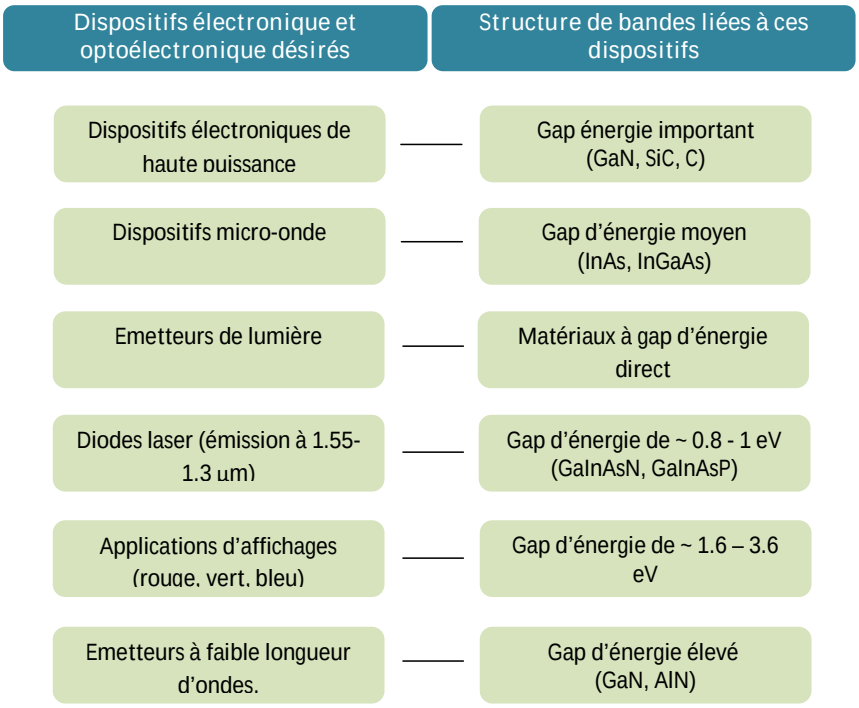


FIGURE 1.18 – Un aperçu sur l'influence de la structure de bande électronique (gap d'énergie) sur les dispositifs opto-électronique.

présentent une bande d'énergie interdite directe et relativement grande par rapport aux autres semiconducteurs classiques [29], ce qui permet de générer de la lumière du spectre visible (proche de l'InfraRouge) pour le composé binaire InN (0.7 eV) au proche de l'UltraViolet pour GaN (3.2 eV) à la gamme de profondeur spectrale dans l'ultraviolet lointain pour AIN (6.3 eV).

Contrairement aux semiconducteurs conventionnels tels que le silicium (Si) ou l'arséniure de gallium (GaAs) ayant une seule structure diamant ou zinc blende avec une symétrie cubique, les semiconducteurs III-Nitrure peuvent se cristalliser dans une structure cristallographique appelée wurtzite qui est la plus stable. Les atomes d'azote formant une structure hexagonale (hcp pour hexagonal close packed) et le groupe d'atomes de la colonne III occupent la moitié des sites tétraédriques disponibles dans le réseau hcp [30]. Bien que la structure zinc blende pour le GaN, AlN et InN peut être obtenue dans des conditions spécifiques d'homoépitaxie sur substrat GaN(001) ou d'hétéroépitaxie sur substrat GaAs(111) [4]. Le travail sur des nitrures cristallisés dans la structure métastable zinc blende est motivé par des avantages potentiels car ces derniers seraient des matériaux de choix pour de nombreuses applications électroniques et optoélectroniques, comparés aux nitrures hexagonaux couramment utilisés, une fois qu'ils peuvent être synthétisés en qualité suffisante [31] :

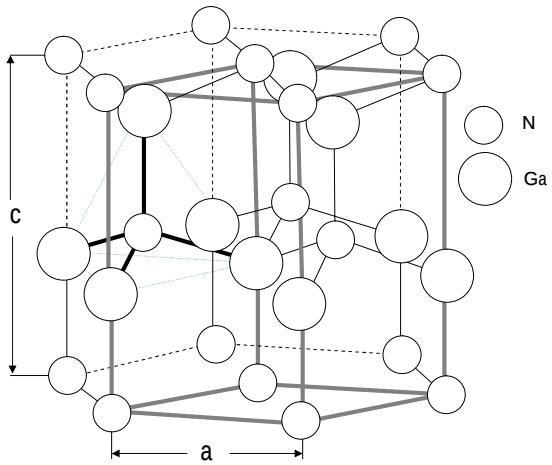


FIGURE 1.19 – Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de GaN en hexagonale wurtzite structure avec l'illustration d'une liaison tétraédrique.

- *L'ingénierie de bande interdite par les effets des contraintes induites (strain-induced effects) similaires à d'autres composés zinc blende III-V est, en principe, possible. En revanche, ni la compression biaxiale, ni à la traction dans le plan-c sont possibles pour réduire efficacement la densité de seuil de porteurs des couches GaN/AlGaN en structure wurtzite* **[32-34]**.
- *Une petite masse effective électronique a été rapportée pour le GaN en structure cubique et une meilleure susceptibilité par un dopage de type p, ainsi qu'une masse du trou inférieur sont démontrés* **[35-37]**.
- *Une grande vitesse de dérive des électrons*[13] (dite de saturation) (de l'anglais ; saturated electron drift velocity) a été prédite pour des nitrures cubiques en raison de la faible vitesse de diffusion des phonons (phonon scattering rate) due au degré élevé de la symétrie cristalline **[38]**.
- *Les facettes extérieurs (Out facets) de laser peuvent être obtenues par un simple clivage en combinaison avec des substrats technologiquement pertinents, comme GaAs, GaP et Si..*

La bande interdite directe pour le groupe d'éléments III-nitrure est l'une de leurs caractéristiques les plus bénéfiques pour l'application dans des dispositifs optoélectroniques. En outre, une largeur de bande considérable pour les III-nitrures résulte dans une densité de porteurs intrinsèque faible, ce qui à son tour conduit à une faible perte et un faible courant d'obscurité, particulièrement important pour les photodétecteurs et l'électronique à haute température.

Il est également connu que les III-nitrures sont des matériaux très solides avec des points de fusion et une résistance mécanique élevée **[30]**. Ajouter à la liste, la

13. En électricité, la vitesse de dérive est la vitesse moyenne d'une particule chargée, en générale un électron, qu'elle atteint sous l'effet d'un champ électrique. La vitesse de dérive saturée est un paramètre très important pour les cristaux semiconducteurs, il détermine ainsi la limitation en fréquence des dispositifs à semiconducteurs et par conséquent le champ d'applications de ces dispositifs.

capacité à résister aux dommages de rayonnement rend le système adapté à la haute fréquence, haute puissance et aux applications à haute température.

Comme l'ensemble des composés III-V, le nitrure de gallium (GaN) n'existe pas à l'état naturel sur terre. Comme tous les autres semiconducteurs, il doit être élaboré par synthèse artificielle à partir de ses éléments constituants purifiés [39]. Le GaN fut synthétisé pour la première fois par *Johnson et al* en 1932. L'InN a eu une histoire plus tumultueuse. Le premier échantillon d'InN fut synthétisé en 1972 par l'utilisation d'un procédé de pulvérisation radio fréquence [40]. Le paramètre le plus controversé est encore actuellement l'écart de bande fondamentale de InN. Pendant de nombreuses années il a été considéré approximativement 1.9 eV, mais essentiellement quelques valeurs comprise entre 0,65 et 2.3 eV ont été rapportés dans la littérature au cours des 30 dernières années. Cependant, les expériences les plus récentes sur des échantillons de haute qualité cultivés par l'épitaxie par jets moléculaire [14] (MBE) et d'autres calculs ab-initio récents soutiennent significativement une plus faible valeur autour de 0.7 eV [41].

TABLE 1.4 – Configuration électronique, électronégativité et dimension du rayon covalent pour les éléments trouvés dans les semiconducteurs à base de nitrure. Le tableau montre aussi l'énergie de cohésion par liaison et la longueur de liaison des composés binaires III-N formés

	Configuration électronique	**Electronégativité**	**Rayon covalent (Å)**
B	$[He]2s^2 2p^1$	2.04	0.82
Al	$[Ne]3s^2 3p^1$	1.61	1.82
Ga	$[Ar]3d^1 04s^2 4p^1$	1.81	1.81
In	$[Kr]4d^1 05s^2 5p^1$	1.78	2.00
N	$[He]2s^2 2p^3$	3.04	0.75
	Énergie de cohésion (eV)	**Longueur de liaison (Å)**	
BN	3.34	1.57	
AlN	2.88	1.89	
GaN	2.24	1.94	
InN	1.93	2.15	

Tableau 1.4 montre les configurations électroniques de quelques éléments semiconducteurs à base de nitrure. Les orbitales s et p dans les couches électroniques externes se combinent entre eux pour produire des orbitales hybrides de type sp^3 où

14. Épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique de croissance de couches minces épitaxiale de composé III-V et d'alliages semiconducteurs par l'intermédiaire de l'interaction d'un ou de plusieurs faisceaux moléculaires ou atomiques qui se produit sur une surface d'un substrat cristallin chauffé préalablement choisi. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs cm^2 à une vitesse d'environ une mono-couche atomique par seconde.

la probabilité de trouver un électron dans l'état p est trois fois plus que le trouver dans un état s. La liaison se produira avec les coordinations quadruple, formant un tétraèdre régulier sur un site de réseau particulier. Les rayons covalents peut être utilisé pour obtenir une bonne approximation des longueurs de liaison (les valeurs réelles de composés binaires sont donnés dans le tableau 1.4). Les propriétés chimiques des binaires à base de nitrures, tels que l'énergie de cohésion par liaison, augmente avec la valeur de l'électronégativité des éléments du groupe III [42].

1.5.1 Le semiconducteur ultime InGaNAs

L'étude des matériaux à base de nitrure est importante du point de vue fondamental car la compréhension des ces derniers est encore loin d'être satisfaisante. Quand un élément du groupe V dans un composé à semiconducteur III-V est substitué par une petite quantité d'azote isoélectronique, les propriétés physiques de ce dernier changent de façon spectaculaire. Un matériau intéressant, qui devrait avoir ces avantages significatifs par rapport aux semiconducteurs classiques, est l'alliage quaternaire InGaNAs, qui a été proposé première fois par *Kondow et al* en 1995 [43].

Le quaternaire InGaNAs est intéressant pour des raisons particulières. D'abord, il peut être parfaitement crû en accord de maille avec le GaAs sur une certaine gamme de composition. Aussi, leur grande stabilité chimique et leurs bonne propriétés mécaniques [29] permettent d'obtenir des composants optoélectronique fiables et robustes.

Un des avantages supplémentaires de l'alliage InGaNAs est que la petite taille des atomes de nitrure (N) réduit le désaccord de maille de l'InGaAs par rapport au substrat GaAs, et donc moins de défauts sur structure cristalline sont attendus pour une concentration fixe de nitrure. Toutefois, les grandes différences entre l'énergie de liaison et l'électronégativité résultant de la substitution de nitrure sur le site du groupe V peuvent être attendus pour donner lieu à la formation supplémentaire de défauts localisés ou à une séparation de phases. Ces effets peuvent être encore plus forte si le nitrure a un arrangement de liaison locale préféré avec l'indium ou gallium[44].

Des couches actives avec le matériau $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ crû en accord de maille sur le GaAs (InGaNAs/GaAs) sont récemment devenus un objet de vastes études expérimentales et théoriques en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles et un grand nombre d'applications dans des dispositifs optoélectroniques et photoniques, en particulier dans les diodes laser dédiés à 1,3 et 1.55 μm [45]. Les diodes laser à base Semiconducteurs InGaNAs ont obtenu beaucoup d'attention en raison de leurs larges applications dans divers domaines tels que les affichages couleurs, des entrepôts de données et les applications médicales [46]. En outre, la structure InGaNAs/GaAs peut être tout aussi attractive pour des applications dans des diodes visible électroluminescentes (LED pour Light Emitting Diodes)[47], photodétecteurs fonctionnant à 1.3 μm [48], photodiodes à avalanche à 1.064 μm [49], transistor bi-

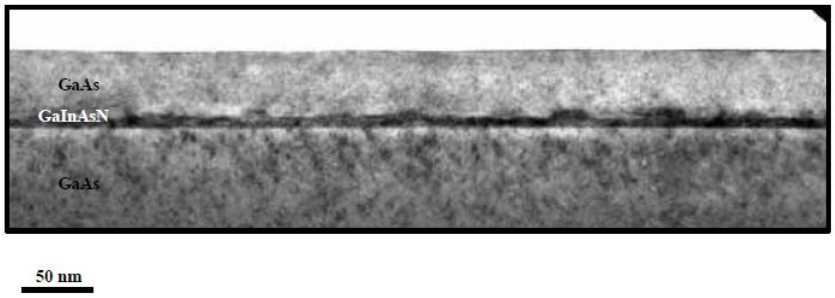


FIGURE 1.20 – Structure à puits quantique de 7nm $In_{0.28}Ga_{0.72}N_{0.028}As_{0.972}$ / GaAs. Photo tirée d'une thèse doctorat, *Laurent GRENOUILLET*, Spectroscopie optique de nouveaux matériaux à base de (Ga,In)(N,As) pour la réalisation de composants à cavité verticale émettant à 1.3 μ m sur substrat GaAs. Thèse soutenue le 20 Novembre *2011*.

polaire à hétérojonction (HBT pour Heterojunction Bipolar Transistor) [50], et des cellules solaire à grande efficacité (high efficiency solar cell) [51].

Les photodétecteurs à cavité résonante (RCE pour Resonant Cavity Enhanced) ont attiré à leur tour beaucoup d'attentions au cours de ces dernières années en raison de leur potentiels pour un rendement quantique élevé, une grande vitesse, et une parfaite détection à largeur de bande étroite [48]. La fabrication d'un photodétecteur à grande vitesse opérant dans les fenêtres de 1.3 μm de systèmes de communications optiques est souhaitable surtout dans les application de multiplexage division de la longueur d'onde (WDM pour Wavelenght Division Multiplexing).

Dans les transistors HBT, un matériau à bande interdite plus faible est souhaitable dans la région de base afin de réduire la dissipation. Pour un HBT avec un matériau semiconducteur InGaAs en tant que base sur un substrat GaAs, la tension de fuite est réduite d'environ 100 meV, par rapport à un transistor HBT fait avec un GaAs. Cependant, pour une épaisseur de base de 500 nm, la plage de composition In (indium) est réglée soit limitée à moins de 0.1% afin d'éviter la formation de dislocations et de désadaptation résultants à l'augmentation de la largeur de bande interdite. Pour surmonter cela, le matériau InGaNAs pourrait être utilisé en tant qu'une couche de base qui permette à une réduction à la fois les dislocations la bande interdite [52].

Comme pour les applications en cellules solaires, les cellules solaires à jonctions multiples (multijunction tandem solar cells) sont développées en tant que sources d'énergie alternatives aux cellules conventionnels à simples couche de GaAs, offrant une perception plus efficace de la lumière. En effet, les modèles théoriques indiquent que des rendements record de $\backsim$ 38% seraient obtenus pour les cellules à multi-jonctions, où une jonction de petite bande interdite (1 eV) est ajouté à une des structures de GaAs, GaInAsN apparaît idéal pour cette application. les cellules solaires à multi-jonctions se basent sur deux facteurs, le coefficient d'absorption et la

largeur de la bande interdite des matériaux absorbants [53].

L'InGaNAs adaptée sur GaAs, avec des gaps d'énergies de $\leqslant$ 1 eV sont facilement obtenus en utilisant des concentrations minimales d'azote. Par conséquent, une connaissance précise de l'effet de la concentration en azote de l'énergie de la bande interdite des alliages InGaNAs est très important.

1.5.2 Interaction lumière-matière

La lumière d'un point de vue classique (autrement dit, non quantique) est constituée d'une onde électromagnétique et est donc décrite par les équations de Maxwell combinées aux relations constitutives caractérisant le milieu dans lequel elle se propage. La figure 1.21 représente le spectre électromagnétique de la région optique. La plage de détection de la lumière par l'œil humain ne s'étend que d'environ 0.4μ à 0.7μ. Figure 1.21 montre également les grandes bandes de couleurs du violet au rouge dans une échelle élargie. La région de l'ultraviolet comprend des longueurs d'ondes compris sent entre 0.01μ to 0.4μ, et la région infrarouge s'étend de 0.7μ to 1000μ [11] Considérons maintenant un système atomique tels que deux niveaux d'énergie

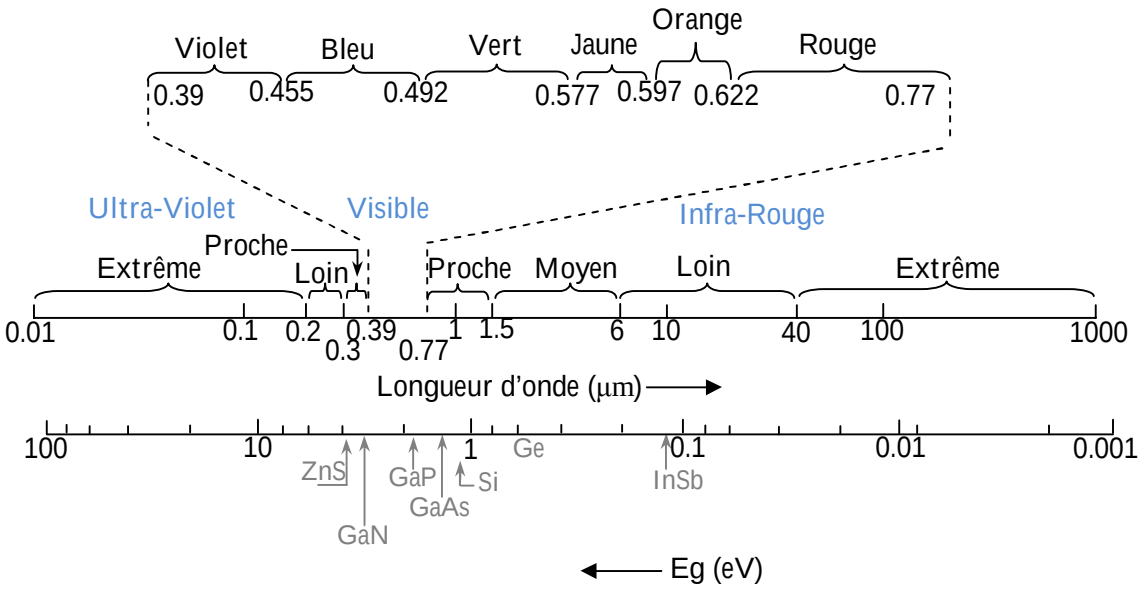


FIGURE 1.21 – Le spectre électromagnétique

E_1 et E_2 ; on dit que c'est un système à deux niveaux fermés car les atomes du milieu se trouvent dans l'un ou l'autre de ces deux états. Nous appelons N_1 le nombre d'atomes par unité de volume ou populations du niveau E_1 et N_2 celle du niveau E_2. Nous supposons que le niveau E_1 correspond à un état stable et E_2 à un état excité et que les transitions radiatives entre les niveaux E_1 et E_2 sont permises, ces transitions radiatives correspondant à des photons dont la fréquence ν_{21} est donnée

par la relation de *Niels Bohr* :

$$\Delta E_{21} = E_2 - E_1 = h\nu_{21} = \frac{hc}{\lambda_{21}} \tag{1.3}$$

$$\nu_{21} = \frac{\Delta E_{21}}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} \tag{1.4}$$

Albert Einstein [15] a montré en 1917 qu'il existe trois types d'interactions entre un rayonnement électromagnétique de fréquence ν et un atome possédant deux (ou plusieurs) niveaux d'énergies E_1 et E_2 ; ce sont l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée. Chacun de ces mécanismes domine dans l'opération des composants les plus utilisés en optoélectronique, à savoir, les photodétecteurs qui font appel à l'absorption, les diodes électroluminescentes qui fonctionnent grâce à l'émission spontanée et les lasers qui utilisent l'émission stimulée.

- *Absorption* : Un atome stable situé au niveau d'énergie inférieur E_1 peut absorber un photon de fréquence ν, déjà présent dans le milieu, et se trouve ainsi porté au niveau d'énergie supérieur E_2 ; l'importance de cette absorption dépend évidemment du nombre de photons présents dans le milieu. Un atome excité situé au niveau d'énergie supérieure E_2 a une durée de vie limitée [54]. Ce processus sera mis à profit dans les capteurs de rayonnement. Cette transition à pour conséquence de diminuer d'une unité la population N_1 des atomes situés au niveau d'énergie E_1 et d'augmenter d'une unité la population N_2 des atomes situés au niveau d'énergie E_2.

- *Émission spontanée* : En l'absence de photons dans un milieu atomique un atome excité situé au niveau d'énergie supérieure E_2 retourne spontanément et aléatoirement vers un état stable situé au niveau d'énergie inférieur E_1 en émettant un photon. Au cours de ce processus, les photons émis par des atomes excités qui se désexcitent en même temps ont une fréquence rigoureusement égale à la fréquence ν mais ont une direction aléatoire et une phase quelconque ; le rayonnement émis par émission spontanée est quasi-monochromatique mais isotrope.

- *Émission stimulée* : Le principe de l'émission stimulée soit connu depuis 1917. Sous l'action d'un photon de fréquence ν présent dans le milieu atomique, un atome excité situé au niveau d'énergie supérieure E_2 peut retourner à l'état stable situé au niveau d'énergie inférieure E_1 en émettant un photon identique en tout point au photon inducteur. Au cours de ce processus, les photons émis

15. *Albert Einstein* (14 Mars, 1879 - le 18 Avril, 1955) était un physicien théoricien d'origine allemand. Il est surtout connu pour sa théorie de la relativité et en particulier l'équivalence masse-énergie, $E = mc^2$. *Einstein* a reçu le 1921 Prix Nobel de physique "pour ses services à la physique théorique, et surtout pour sa découverte de la loi de l'effet photoélectrique".

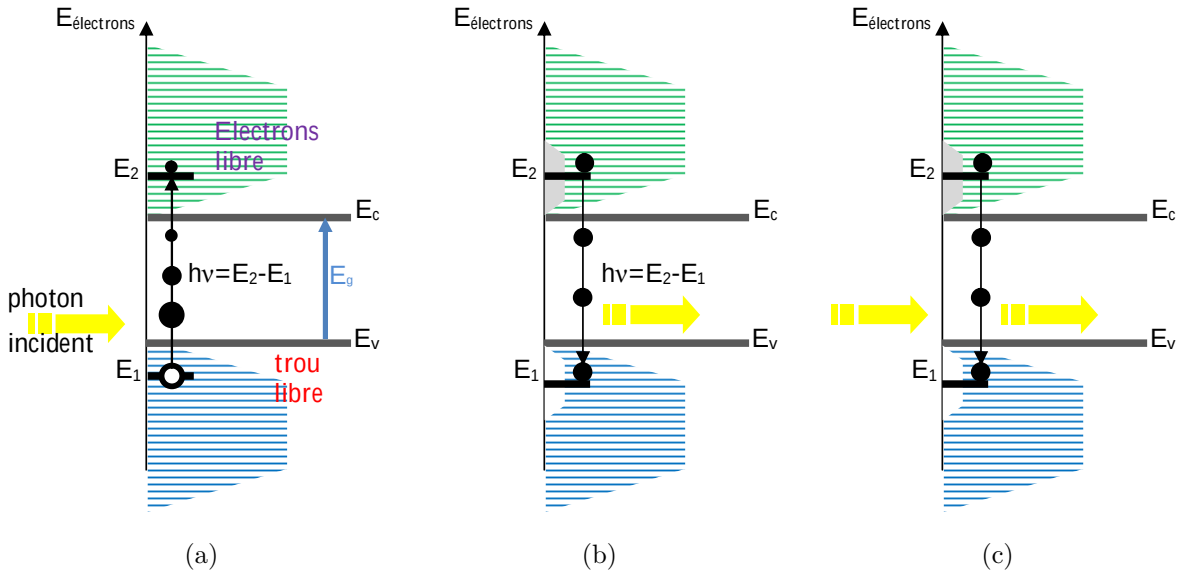


FIGURE 1.22 – Illustration des trois processus d'interactions lumière avec la matière, (a) l'absorption, (b) l'émission spontanée et (c) l'émission stimulée.

par des atomes qui se désexcitent en même temps ont la même fréquence, la même phase, la même direction et la même polarisation que les photons inducteurs

Ces différent processus sont conditionnés par les règles qui régissent les chocs élastiques entre deux particules, ici le photon et l'électron, la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement.

Chapitre 2

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'un des problèmes fondamentaux de la physique de la matière condensée et de la chimie quantique est l'étude théorique des propriétés électroniques. Cela est essentiel pour comprendre le comportement des systèmes allant d'atomes, de molécules, de nanostructures aux matériaux complexes. Comme les électrons sont régies par les lois de la mécanique quantique, le problème à plusieurs électrons est, en principe, entièrement décrit par une équation qui s'appelle équation de Schrödinger.

La théorie de la fonctionnelle de la densité a prouvé sa valeur comme une approche à succès phénoménal extrêmement puissante pour trouver des solutions à l'équation fondamentale qui décrit le comportement quantique des atomes et des molécules, l'équation de Schrödinger [54,55]. Cette approche a rapidement grandi d'un art spécialisé pratiqué par un petit nombre de physiciens et des chimistes à la pointe de la théorie de la mécanique quantique à un outil formidable et assez puissant utilisé régulièrement par un grand nombre de chercheurs en chimie, physique, science des matériaux, génie chimique, géologie, et d'autres disciplines.

Dans ce chapitre, j'aborde les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en mettant l'accent sur l'équation de Schrödinger. On présente ensuite les formalismes mathématiques à savoir les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* ainsi que la formulation de *Kohn* et *Sham* qui sert à décrire la notion de fonctionnelle d'échange et corrélation.

2.1 Equation de Schrödinger

Pour aboutir à une meilleure compréhension sur les fondements théoriques de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est utile de prendre du recul et de rappeler certaines explications élémentaires nécessaires à la mécanique quantique. En mécanique quantique nous apprend que toutes les informations que nous pouvons éventuellement avoir sur un système donné est contenue dans la fonction d'onde du

système, Ψ. Ici, nous allons uniquement se préoccuper de la structure électronique des atomes, des molécules et des solides. Cette fonction d'onde est calculé à partir de l'équation de Schrödinger [56].

Conçue par le physicien autrichien *Erwin Schrödinger* en 1925, est une équation fondamentale en physique quantique non relativiste à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système constitué par des particules élémentaires (noyaux et électrons). Elle décrit l'évolution d'une particule massive non-relativiste dans le temps [57], et remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. L'équation de Schrödinger étant une équation vectorielle sous sa forme "time dependente", pour une particule libre, dans un état à énergie quelconque (cas le plus simple)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right]\Psi(r,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r,t) \tag{2.1}$$

Oú $\hbar$=h/2π et m[1] est la masse d'électron, ∇^2=Δ (Δ : laplacien). Lorsque la particule est immergée dans un potentiel scalaire v (par exemple, dans un champ électrique), l'équation de Schrödinger devient [58]

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(r)\right)\right]\Psi(r,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r,t) \tag{2.2}$$

Sous sa forme stationnaire autrement dit "des états stationnaires ", ou indépendante du temps, l'équation de Schrödinger s'écrit comme suit

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \tag{2.3}$$

Cette équation se trouve dans une belle forme pour la mettre sur un T-shirt ou sur une tasse à café, mais pour la comprendre il nous faut beaucoup de choses commençant par définir les quantités qui y figurent. Dans cette equation, H est l'opérateur Hamiltonien et Ψ est la fonction d'onde du système et E son énergie.

La définition détaillée de l'hamiltonien qui dépend du système physique étant décrit par l'équation de Schrödinger. Il existe plusieurs exemples bien connus comme la particule dans une boîte ou un oscillateur harmonique où l'hamiltonien a une forme simple et l'équation de Schrödinger peut être résolu exactement. La situation que nous sommes intéressés là où plusieurs électrons interagissent avec multiples noyaux est plus complexe [59]. Dans ce cas, une description complète de l'équation de Schrödinger est

$$\left[\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v(r_i)\right) + \sum_{i<j}U(r_i,r_j)\right]\Psi(r_1,r_2,..,r_N) = E\Psi(r_1,r_2,..,r_N) \tag{2.4}$$

1. Dans ce qui suit, les indices minuscules se rapportent aux électrons, tandis que les majuscules concernent les noyaux

Le terme $U(r_i,r_j)$ correspond à l'interaction électron-électron (répulsion coulombienne interélectronique). Pour un système de Coulomb (un seul type de système que nous considérons ici), on a [2]

$$\hat{U} = \sum_{i<j} U(r_i, r_j) = \sum_{i<j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \tag{2.5}$$

Notez que, c'est le même opérateur pour tout système de particules en interaction via l'interaction de Coulomb, tout comme l'opérateur d'énergie cinétique ($\hat{T}$) est le même pour tout système non relativiste

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^Y \nabla_I^2 \tag{2.6}$$

M est la masse des noyaux et N et Y représentent le nombre d'électrons et noyaux, respectivement. Si le système est un atome est ne dépend donc que du potentiel $v(r_i)$, dans ce cas l'énergie potentiel à un corps s'écrit [60],

$$\hat{V} = \sum_i v(r_i) = \sum_i \frac{Qq}{|r_i - R|} \tag{2.7}$$

où Q est la charge nucléaire et R, la position nucléaire. Lorsqu'il s'agit d'un seul atome, R est généralement considéré comme le zéro du système de coordonnées [56]. En terme de la charge élémentaire $e > 0$ et le nombre atomique Z, la charge nucléaire est Q=Ze et la charge de l'électron est q=-e, dans ce cas l'équation (2.7) devient

$$\hat{V} = \sum_i v(r_i) = -\sum_i \frac{Ze^2}{|r_i - R|} \tag{2.8}$$

Pour une molécule [3] ou un solide, on a

$$\hat{V} = \sum_i v(r_i) = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \tag{2.9}$$

Le terme $\hat{V}$ représente l'opérateur potentiel d'interaction entre électron et noyau. La somme sur I s'étend sur tous les noyaux dans le système, chacun avec une charge Q_I=$Z_I e$, et une position R_I.

2. Les équations utilisées dans cette partie sont exprimées en unités international, dans ce système d'unités, les quantité physiques sont présentés par leurs propres valeurs. Tandis que dans le système en unités atomiques, les quantités sont prisent comme unité, $\hbar = e^2 = m_e = 1$

3. Dans une molécule, nous pouvons penser à des noyaux (ayant des coordonnées R) comme des particules lourds ou des particules classiques qui se déplacent lentement. Les électrons sont légers, on parle de particules quantiques, ils ont des coordonnées r. Les électrons de valence se déplacent à des vitesses beaucoup plus faible que la vitesse de la lumière, et sont donc non-relativiste.

Le terme de répulsion noyau-noyau (répulsion internucléaire [61]) est donné par la relation suivante

$$P = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \tag{2.10}$$

Pour l'hamiltonien que nous avons choisi, Ψ est la fonction d'onde électronique, qui est une fonction de chacune des coordonnées spatiales et de chacun des électrons N, dans ce cas $\Psi{=}\Psi(r_1, ..., r_N)$, et E est l'énergie des électrons.

La détermination de la structure électronique des solides est un problème à plusieurs corps qui nécessite à l'équation de Schrödinger d'être résolu pour un système constitué de M noyaux et N électrons. Même si nous avons réussi à résoudre l'équation pour un grand nombres d'électrons et noyaux, et trouver la fonction d'onde complète d'un cristal, nous sommes confrontés à un problème moins compliqué, est de déterminer comment cette fonction doit être appliquée au calcul des valeurs physiquement observables. Alors que la solution exacte du problème à plusieurs corps est impossible, il est également tout à fait inutile [62]. Pour décrire théoriquement les quantités d'intérêt physique, il est nécessaire de mettre en œuvre des procédures de simplifications associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée [61].

Imaginons une situation où nous voudrions décrire les propriétés d'une collection bien définie d'atomes, que vous pourriez penser d'une molécule isolée ou les atomes définissant le cristal d'un matériau intéressant. L'une des choses fondamentales que nous aimerions savoir sur ces atomes est leur énergie et, plus important encore, l'évolution de leur énergie si nous passons des atomes autour.

Afin de définir où l'atome est, nous avons besoin de définir à la fois où est son noyau et où sont les électrons d'atome. Une observation clé dans l'application de la mécanique quantique aux atomes est que les noyaux atomiques sont beaucoup plus lourds que les électrons individuels ; chaque protons ou neutrons dans un noyau a plus de 1800 fois la masse d'un électron. Cela signifie au grosso modo, que les électrons réagissent beaucoup plus rapidement aux changements de leur environnement que les noyaux [59].

Le problème ainsi formulé est encore assez complexe et nécessite une plus grande simplification. Comme il est indiquée dans le paragraphe précédent, les masses de noyaux M formant les réseaux dépassent la masse de l'électron N. Cette grande différence de masses donne lieu à une grande différence de leurs vitesses et permet à l'hypothèse suivante [62] ; toute concentration de noyaux peut raisonnablement être associée à une configuration quasi-équilibre d'électrons qui suivent adiabatiquement le mouvement des noyaux. Par conséquent, nous pouvons considérer les électrons dans un champ de noyaux essentiellement gelés, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer [4] .

4. La méthode dite approximation de Born-Oppenheimer (BO) est développée par les deux physiciens l'allemand-britannique *Max Born* et l'américain *J. Robert Oppenheimer*, cette approximation a été publié pour la première fois par ces deux chercheurs en 1927

2.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

En physique de l'état solide ainsi que dans la chimie, la seule interaction fondamentale qui nous intéresse est l'interaction électrostatique. En outre, les effets relativistes sont généralement négligeable si seulement si les électrons de valence sont considérés. Pour commencer avec, nous traitons les électrons de valence et du cœur sur la même base et négligeons les effets magnétiques [63]. Ensuite, un système de noyaux et d'électrons est décrit par l'équation de Schrödinger non relativiste avec un hamiltonien d'une forme bien défini,

$$H = T_{nucl} + T_{el} + V_{nucl-nucl} + V_{nucl-el} + V_{el-el} \tag{2.11}$$

T_{nucl} and T_{el} sont l'énergie cinétique des noyaux et d'électrons, respectivement. Les autres termes décrivent l'interaction électrostatique entre les noyaux chargés positivement et les électrons chargé négativement.

L'approximation de Born-Oppenheimer est une approximation efficace résultant dans les énergies proches de l'énergie réelle du système. Les masses des noyaux sont beaucoup plus grandes que celles des électrons [5]. Par conséquent, les électrons peuvent réagir presque instantanément à tout changement dans les positions des noyaux. Ainsi, nous pouvons considérer que le mouvement des électrons se fait dans un champ des noyaux supposés fixe [64]. Cela nous aide à séparer l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien exact (2.11) en deux parties, l'une pour les noyaux et l'autre pour les électrons.

En outre, dans les limites de cette approximation, le terme d'énergie cinétique des noyaux peut être négligé et le terme de répulsion noyaux-noyaux peut être considéré comme une constante[65]. Nous conservons les termes de répulsion inter-noyaux, qui peuvent être calculés à partir des charges nucléaires et les distances inter-noyaux. Dans cette approximation, nous conservons tous les termes impliquant des électrons, y compris les termes d'énergie potentielles dues aux forces d'attraction entre les noyaux et d'électrons et celles dues aux forces de répulsion entre électrons [64].

Après la séparation des mouvements des électrons à ceux des noyaux, on obtient l'hamiltonien électronique pour des coordonnées nucléaire fixés $\{R\}$ comme suit

$$H_{el}(\{R\}) = T_{el} + V_{nucl-el} + V_{el-el} \tag{2.12}$$

Les coordonnées nucléaires $\{R\}$ apparaissent en tant que paramètres et non pas comme variables. Le problème ainsi, est réduit à la recherche des valeurs et fonctions propres pour les électrons, autrement dit, résoudre l'équation suivante

$$H_{el}(\{R\})\Psi_{el}(r,\{R\}) = E_{el}(\{R\})\Psi_{el}(r,\{R\}) \tag{2.13}$$

5. À l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, les atomes ont une masse qui est de 10^4 à 10^5 fois plus grande que la masse d'un électron. Par conséquent, dans les mêmes énergies cinétiques, les électrons sont de 10^2 à 10^3 fois plus vite que les noyaux. D'où, on suppose que les électrons suivent le mouvement des noyaux presque instantanément

L'équation de Schrödinger doit être résolue pour H_{el}, de sorte à déterminer l'énergie E_{el} et la fonction d'onde Ψ_{el} propres au système. Tout comme l'hamiltonien, la fonction d'onde elle aussi dépend des coordonnées électroniques (r) et nucléaire (R). D'après *Born*, la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un produit et la fonction propre obtenue conduit directement à celle du système

$$\Psi_{el}(r,\{R\}) = \Psi_{el}(r,\{R\})\Psi_{nucl}(\{R\}) \tag{2.14}$$

Ainsi, la séparation des mouvements des électrons et des noyaux par l'approximation de Born-Oppenheimer va modifier l'énergie totale du système. Cette dernière se décompose en une partie purement nucléaire correspondante à l'interaction entre les noyaux, et une partie électronique relative au mouvement des électrons dans le champ des noyaux [66]. L'énergie totale du système s'écrit alors sous cette forme

$$E(\{R\}) = E_{nucl}(\{R\}) + E_{el}(\{R\}) \tag{2.15}$$

Le problème quantique à plusieurs corps obtenu après l'approximation de premier niveau (la simplification de Born-Oppenheimer) est beaucoup plus simple que celui d'origine, mais encore trop difficile, et la résolution directe de l'équation de Schrödinger n'est pas encore envisageable. Plusieurs méthodes existent pour réduire l'équation 2.12 (la forme simplifiée de l'hamiltonien) à une forme approximative, mais traitable. Historiquement la méthode de simplification la plus simple et la plus ancienne est la méthode de Hartree-Fock (HF) [6], décrite dans de nombreux manuels [7] de la matière condensée. Elle fonctionne très bien pour les atomes et les molécules, et est donc très utilisée dans la chimie quantique. Pour les solides, cette dernière est moins fiable.

Cependant, nous ne traiterons pas dans cette thèse les méthodes Hartree-Fock, mais expliquer plutôt une méthode plus moderne et probablement aussi plus puissante et compte parmi les méthodes *ab initio* [8] les plus précise : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[72].

6. La méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à plusieurs corps utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde de l'état fondamentale approchée est écrite sous la forme d'un déterminant dit de Slater[67].

7. Pour ne pas alourdir ce chapitre, nous ne détaillons pas ici le cheminement qui conduit aux méthodes de Hartree et de Hartree-Fock et nous renvoyons le lecteur intéressé par ces méthodes à cette série de livres

- Computational chemistry and molecular modeling. Principes and applications, Ref.64
- Density Functional Theory, An advanced course, Ref.68
- The fundamentals of density functional theory, Ref.69
- Introduction to the theory and appls of molecular and quantum mechanics, Ref.70

8. Il existe deux approches principales pour la solution de l'équation de Schrödinger. Dans un calcul *ab initio* (ce qui signifie "from the first", un calcul du premier principe), un modèle est choisi pour la fonction d'onde électronique et l'équation 2.13 est résolue en utilisant comme entrée seulement les valeurs des constantes fondamentales et les numéros atomiques des noyaux (L'approche *ab initio* n'est donc pas caractérisée par l'absence totale de toute approximation, mais plutôt par

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes de calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) forment la base d'un domaine théorique diversifié et très actif de nos jours pour le calcul atomique, moléculaire, de l'état solide et même pour la physique nucléaire. Le nombre de travaux publiés basés sur cette approche attrayante et efficace semble avoir augmenté de façon quasi exponentielle ces dernières années. En reconnaissance de l'énorme succès de la DFT et les systèmes théorique basés sur cette dernière [73], *Walter Kohn* reçu le prix Nobel [9] de Chimie en 1998.

Le problème fondamental de la théorie de la matière condensée que la DFT tente de résoudre est de savoir comment traiter mathématiquement les interactions d'un grand nombre de particules. Si le système qui nous intéresse est un atome ou une petite molécule, le nombre de particules est encore assez faible, mais si nous avons affaire à des systèmes plus importants, décrivant la fonction d'onde du système devient explicitement impossible. L'idée de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est d'utiliser la densité électronique en tant que variable [10] de base [76] à la place de la fonction d'onde multiélectronique [77] utilisée dans la théorie de Hartree-Fock.

La densité électronique désignée par $\rho(r)$, elle contient une grande quantité d'information [78], est définit comme la probabilité de localiser un électron dans un élément de volume $dxdydz$. La densité électronique a les propriétés évidentes suivantes

$$\rho(r) \geq 0 \, , \int d^3 r \rho(r) = N \tag{2.16}$$

La densité est une fonction positive, et vaut N (nombre totale d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Contrairement aux autres quantités, comme par exemple, la fonction d'onde multiélectronique, la densité électronique est une observable et a la propriété d'être directement mesurable expérimentalement, par diffraction des rayons X (*X-ray diffraction*) ou par la diffraction électronique (*electron diffraction*)[79].

En plus d'être une observable expérimentalement et une quantité facilement compréhensible, la densité électronique a une autre propriété particulièrement adapté à

le fait que les approximations n'introduisent pas de paramètres empiriques ajustables). La précision de cette méthode est principalement déterminée par le modèle choisi pour la fonction d'onde. Pour les grandes molécules, les calculs *ab initio* sont coûteux en terme du temps et les méthodes *semi-empiriques* ont été développées pour traiter une plus grande variété d'espèces chimiques. Une méthode *semi-empirique* fait usage d'une forme simplifiée pour l'hamiltonien et paramètres ajustables obtenus à partir de données expérimentales [71].

9. Electronic structure of Matter - Wave functions and density functionals (*http* : *//nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/*1998/*kohn−lecture.pdf*) : Nobel Lecture de *Walter Kohn* sur la DFT

10. Cette idée trouve ses origines dans le modèle en structure électronique développé par *Llewellyn Thomas* [74]et *Enrico Fermi* [75], appelé le modèle de Thomas-Fermi.

n'importe quel procédé avec des revendications visant à l'améliorer, ou au moins une alternative intéressante aux méthodes de fonction d'onde : elle est fonction seulement de la position dans l'espace [70], c'est à dire, seulement de trois paramètres de position r ($r = (x, y, z)$) [80], tandis que la fonction d'onde d'une molécule de N-électrons est une fonction de 4N variables , trois coordonnées spatiales (3N) et une coordonnée de spin, pour chaque électron [59]. Quelle que soit la taille de la molécule constitutive, la densité électronique reste une fonction de trois variables, tandis que la complexité de la fonction d'onde multi-électronique augmente avec le nombre d'électrons.

2.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur deux théorèmes mathématiques fondamentales révélées par *Hohenberg* et *Kohn* et la dérivation d'un ensemble d'équations de *Kohn* et *Sham* dans le milieu des années 1960 [59]. Dans sa forme classique, ce théorème démontre qu'il existe une correspondance un-à-un entre le potentiel externe et la densité électronique (un seul corps).

Considérons l'hamiltonien standard d'un système fixe de N-particules en interaction, qui se compose de l'opérateur d'énergie cinétique $\hat{T}$, l'interaction des particules avec les sources extérieures caractérisées par une donnée, le potentiel indépendant du temps $\hat{V}_{ext}$ [68] et l'interaction électrons-électrons $\hat{U}$ comme donné par la relation suivante

$$\hat{H}(N, v) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i}^{N}\nabla_i^2}_{\hat{T}_{el}(N)} + \underbrace{\sum_{i<j}\frac{q^2}{|r_i - r_j|}}_{\hat{U}_{el-el}(N)} - \underbrace{\sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}}_{\hat{V}_{ext}(N,v)} \tag{2.17}$$

Nous insistons ici le fait que les deux premiers opérateurs sont des fonctions du nombre total de particules N et le dernier aussi fonction du potentiel externe à une particule $v(r)$ [81].

2.2.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théoréme de *Hohenberg* et *Kohn* énonce que toutes les propriétés de la molécule dans un état électronique fondamentale sont déterminées par la fonction de la densité électronique de l'état fondamentale $\rho(x, y, z)$ [70]. Autrement dit, l'énergie de l'état fondamentale totale de l'équation de Schrödinger, E, d'un système en interaction de N-particule (ici nous considérons les électrons) dans un potentiel externe est donnée comme une fonctionnelle [11] de la densité électronique de l'état

11. Comme vous pouvez le deviner à partir de son nom, une **fonctionnelle** prend une valeur d'une variable ou des variables et définit un nombre unique de ces variables. Un exemple simple d'une fonction dépendante d'une seule variable est $f(x) = x^2 + 1$. Une fonctionnelle est similaire, mais elle prend une fonction et définit un seul nombre de la fonction. Par exemple

fondamentale $\rho(x, y, z)$ [82]

$$\begin{cases} \rho(x, y, z) \Rightarrow E \\ ou \\ E = E[\rho(x, y, z)] \end{cases} \tag{2.18}$$

Ils ont en outre montrés que la densité réelle des états fondamentaux est la densité qui minimise $E[\rho(x, y, z)]$, et que les autres propriétés de l'état fondamentale sont également fonctionnels de la densité à l'état fondamental. Donc, nous pouvons réaffirmer que la densité électronique de l'état fondamentale détermine de façon unique toutes les propriétés, y compris l'énergie et de la fonction d'onde, de l'état fondamentale. Nous avons maintenant

$$\rho \Rightarrow v_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \tag{2.19}$$

Cependant, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* établi que la densité de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant détermine de manière unique le potentiel externe v (à une constante prés) et par conséquent une fonction d'onde multi-électronique Ψ unique. L'énergie totale du système peut être réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du potentiel externe de celles qui ne le sont pas, on peut écrire aussi $E_v[\rho]$ comme suit [83]

$$\begin{cases} E_v[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] \\ E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \\ F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \end{cases} \tag{2.20}$$

Le terme $F_{HK}[\rho]$ définit la fonctionnelle de la densité par *Hohenberg* et *Kohn*. Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $T[\rho]$, et potentielle due à l'interaction inter-électrons $U[\rho]$.

De la physique classique nous savons que l'énergie de Coulomb d'une densité de charge en interaction avec lui-même est

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \tag{2.21}$$

Ce terme est appelée l'énergie de Hartree et est une partie importante de U

$$F[f] = \int_1^1 f(x) dx$$

est une fonctionnelle de la fonction $f(x)$. Si nous évaluons cette fonctionnelle utilisant $f(x) = x2+1$, nous obtenons $F[f] = 8/3$. Cette définition provient de [59]

2.2.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Nous avons donc vu dans la section précédente que la connaissance de la densité de l'état fondamental permet en théorie de déterminer les fonctions d'onde des états fondamentaux et par conséquent toutes les propriétés du système à l'étude. Le deuxième théorème de *Hohenberg* et *Kohn* détermine une propriété importante de la fonctionnelle [59] : la densité électronique qui minimise l'énergie de la fonctionnelle globale (totale) est la densité électronique exact correspondante à la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$E_{tot} = minE[\rho] \tag{2.22}$$

Si la 'vraie' forme de la fonctionnelle est connue, nous pourrions alors varier la densité électronique jusqu'à la minimisation de l'énergie de la fonctionnelle, donnant une prescription pour trouver la densité électronique pertinente. Ce principe variationnel est utilisé dans la pratique avec des formes approximatives de la fonctionnelle. Le deuxième théorème de *Hohenberg* et *Kohn* dit que, toute fonction de la densité électronique d'essai donnera une énergie supérieure à l'énergie de l'état fondamental du système. Dans les calculs moléculaires à base de DFT, l'énergie électronique d'une densité d'électronique de test est l'énergie des électrons qui se déplacent dans le potentiel des noyaux atomiques (v_{ext}). Le second théorème peut donc être énoncé

$$E_v[\rho_{test}] \geq E_{fond}[\rho_{fond}] \tag{2.23}$$

Oú ρ_{test} est la densité électronique d'essai, et ρ_{fond} est la densité électronique exact de l'état fondamentale. $E_{fond}[\rho_{fond}]$ est l'énergie de l'état fondamentale exact correspondante à densité électronique exact [70].

En résumé, *La première implication du théorème de Hohenberg et Kohn est claire : l'énergie de l'état fondamentale de l'équation de Schrödinger est une fonctionnelle unique de la densité électronique. Avec le potentiel externe, il est toujours possible (en principe) de résoudre équation de Schrödinger à plusieurs corps et obtenir la fonction d'onde. De la fonction d'onde nous pouvons trivialement obtenir la densité. La deuxième implication, utilise le principe variationnelle pour déterminer l'énergie fondamentale, autrement dit, la fonctionnelle atteint son minimum selon les variations de la densité, quand cette dernière atteint sa valeur à l'état fondamentale (exacte).*

2.2.2 Les équations de Kohn-Sham

Inspiré par les résultats théoriques de *Hohenberg* et *Kohn*, *Kohn* et *Sham* ont présenté une mise en œuvre de la DFT. L'idée de base est de remplacer le système physique de l'interaction des électrons avec un système fictif (le système de *Kohn-Sham*) sans interaction d'électrons.

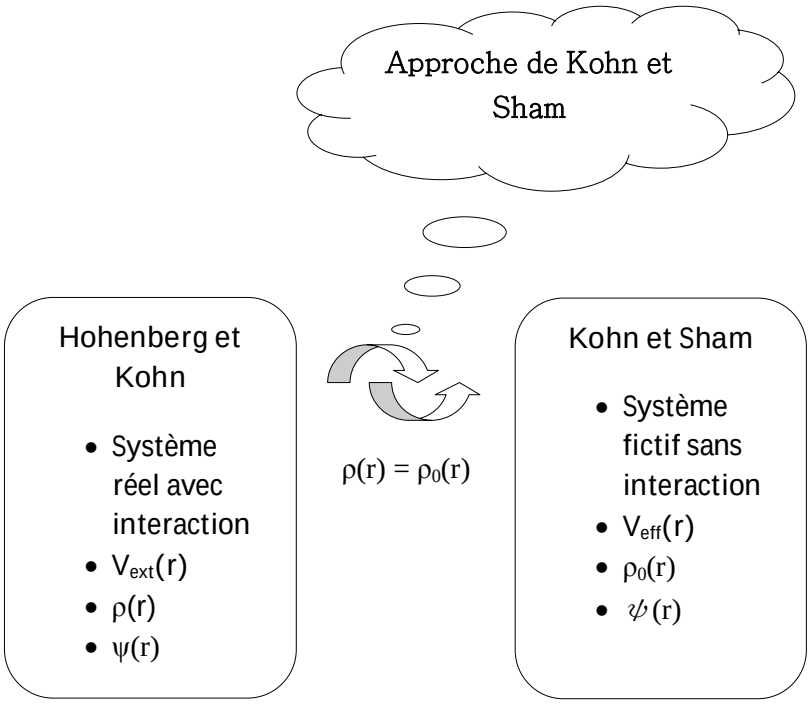


FIGURE 2.1 – Approche de Kohn et Sham ; introduction de la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité que le système d'électrons en interaction.

Ces deux systèmes présentent la même densité électronique de l'état fondamental. Dans le système de *Kohn* et *Sham*, un électron est supposé se déplacer dans un potentiel effective, constitué de trois termes : le premier est le potentiel externe qui est habituellement généré par l'attraction entre l'électron et le noyau, le potentiel de Hartree qui décrit la répulsion entre électron et électron est le second terme, et le troisième terme est la fonctionnelle $G[\rho]$.

L'énergie du système de l'hamiltonien standard est remplacé par l'énergie de l'équation (2.20)

$$E[\rho] = \underbrace{\int \rho(r) v_{ext}(r) dr}_{1^{er} terme} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}}_{2^{éme} terme} + \underbrace{\underbrace{G[\rho]}_{T_0[\rho]+E_{XC}[\rho]}}_{3^{éme} terme} \tag{2.24}$$

La fonctionnelle $G[\rho]$ suggérée par *Kohn* et *Sham* comprend l'énergie cinétique du système sans interaction d'électrons avec la même densité $\rho(r)$ que le système réel, appelé l'énergie cinétique de Kohn-Sham, et l'énergie d'échange-corrélation contient les effets à plusieurs électrons de l'échange et de la corrélation [12] [62]. Tous les effets de la mécanique quantique à plusieurs corps sont contenues dans une fonctionnelle appelée énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$. Cette fonctionnelle non-locale n'est pas connue, probablement elle est encore impossible de la déterminer d'une façon exacte dans une forme fermée. Cependant, elle a une propriété importante qu'elle s'agit d'une fonctionnelle universelle bien définie de la densité électronique. Le potentiel d'échange-corrélation ne peut être connu analytiquement, ce qui signifie que nous avons besoin de quelques méthodes approximatives pour l'imiter.

L'énergie du système s'écrit alors :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \tag{2.26}$$

Dans leur article [13] publié en 1965, *Kohn* et *Sham* présenté l'équation auto-cohérente ci-dessous pour accéder à la minimisation de l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons.

12. Le terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de *Hohenberg* et *Kohn* F_{HK}

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho]$$

Kohn et *Sham* ont proposé d'introduire l'énergie cinétique T_0 à l'équation précédente

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T[\rho] + U[\rho] + T_0[\rho] - T_0[\rho] \\ &= T_0[\rho] + U[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_0[\rho]}_{E_c} \end{aligned}$$

E_c représente la contribution de corrélation.

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T_0[\rho] + U[\rho] + E_c \\ &= T_0[\rho] + U[\rho] + E_c + E_H[\rho] - E_H[\rho] \\ &= T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_c + \underbrace{U[\rho] - E_H[\rho]}_{E_x} \end{aligned}$$

E_x représente la contribution d'échange.

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + \underbrace{E_c - E_x}_{E_{xc}} \tag{2.25}$$

13. W. Kohn and L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*,Physical Reivew, 140, 1133-1138 (1965)

Une fois que la convergence est atteinte, nous pouvons disposer de toutes les informations relatives à l'état fondamental du système fictif [84].

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \frac{\delta T_0[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta E_H[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + V_{ext}(r) \tag{2.27}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \tag{2.28}$$

Cette difficulté a été résolue par *Kohn* et *Sham*, ils ont montré que la tâche de trouver la densité électronique correcte peut être exprimée d'une manière qui implique à résoudre un ensemble d'équations dont chaque équation implique seulement un seul électron. Les équations de Kohn-Sham ont la forme [85]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \tag{2.29}$$

Oú ψ_i et ε_i sont les fonctions d'onde (les orbitales de *Kohn* et *Sham*) et les énergie propres (énergies orbitalaires) des particules fictives du système non-interagissant. Le potentiel effectif d'un électron agissant sur les électrons est donné dans le formalisme de *Kohn* et *Sham* par

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r) \tag{2.30}$$

On définit également le potentiel d'échange-corrélation comme étant la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ par rapport à la densité $\rho(r)$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \tag{2.31}$$

La densité de l'état fondamental est plutôt exprimée comme une somme sur les états à une particule

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(r)|^2 \tag{2.32}$$

Pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, nous devons définir le potentiel de Hartree, et pour définir le potentiel de Hartree nous devons savoir la densité électronique. Mais pour trouver la densité électronique, nous devons connaître les fonctions d'onde monoélectroniques, et pour connaître ces fonctions d'onde, nous devons résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* [59]. Cette étape peut s'avérer délicate, cependant le problème est généralement traité de manière itérative, comme indiqué dans la procédure numérique suivante.

La façon habituelle de résoudre ces problèmes est de commencer avec une estimation initiale de la densité électronique $\rho(r)$, le calcul de $V_{eff}(r)$ correspondant, puis résoudre l'équation différentielle (2.29) pour ψ_i. De ceux-ci on calcule une nouvelle densité, en utilisant équation (2.32) et recommence encore. Le processus est

répété jusqu'à ce que la densité reste constante à l'intérieur de certaines tolérances spécifiées. L'énergie électronique est ensuite calculée en utilisant l'équation (2.26). Le nom technique de cette procédure est dite 'auto-cohérente' (self-consistency en anglais) comme le montre la figure 2.2.

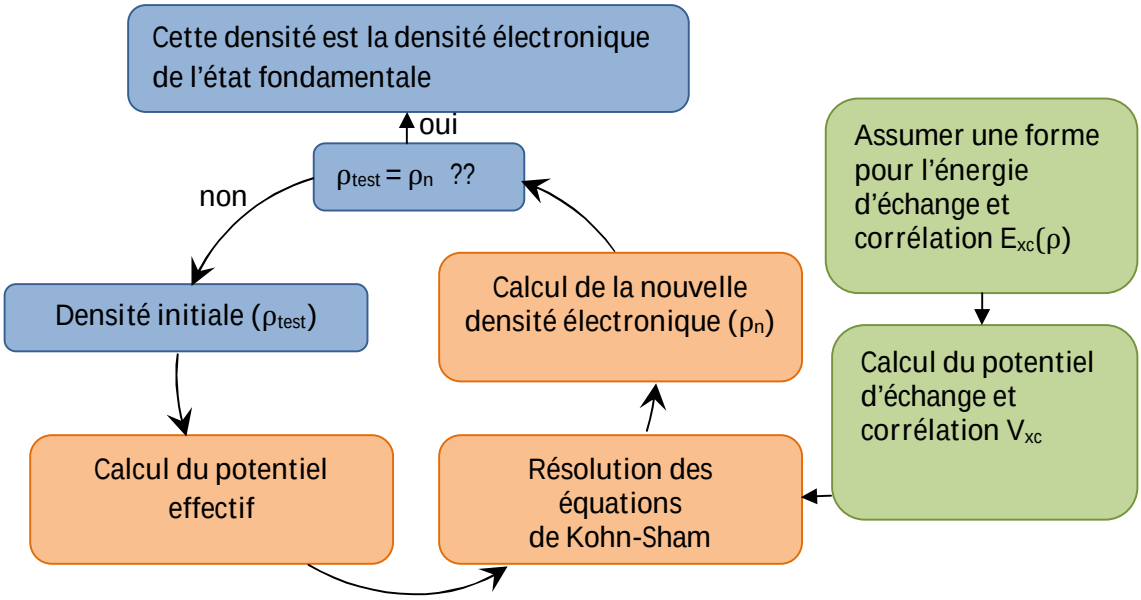


FIGURE 2.2 – Le cycle itératif qui sert à calculer l'énergie totale de façon auto-cohérente.

La fiabilité d'une mise en œuvre pratique de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépend essentiellement de la précision de l'expression de la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

2.2.3 Le terme d'échange et corrélation

Le formalisme de *Kohn* et *Sham* repose sur le lien entre un système réel de N électrons et un fictif sans interaction à travers le potentiel d'échange et de corrélation V_{XC}. Ainsi, V_{XC} contient des informations essentielles sur les corrélations à plusieurs corps. L'énergie d'échange-corrélation tel qu'elle apparaît dans l'équation de *Kohn* et *Sham* peut alors être interprété physiquement comme l'énergie due à l'interaction des électrons avec le trou d'échange-corrélation [14]. De nombreux systèmes ont été

14. Le trou d'échange et de corrélation $\rho_{XC}(r, r')$ est un concept utile lors de discutions des approximations pour $E_{XC}[\rho]$. Il est aussi parfois appelé le trou de Fermi-Coulomb (Fermi-Coulomb hole), et sa définition implique la fonction paire de corrélation, qui est la probabilité de trouver une particule à r sachant qu'une autre se trouve déjà à r'. L'explication physique du trou d'échange-corrélation est que les électrons vont corréler leur mouvements de manière à les écarter du champ électrique. L'électron est laissé entouré par un trou dans la densité d'électrons qui contient une

développés pour obtenir des formes approximatives pour la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, la recherche sur la plus précise fonctionnelle est un domaine active des efforts de recherche actuels [71]. Concevoir une bonne fonctionnelles E_{XC} (et donc leurs dérivés V_{XC}) est le principal problème dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La principale source d'erreur dans la DFT provient généralement de la nature approximative du terme E_{XC}. Comme mentionné, le terme d'échange et de corrélation est une fonction inconnue. Cependant, plusieurs approximations utiles à celui-ci sont connus. Historiquement, la première approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette théorie à savoir la LDA, est couramment utilisée pour calculer les structures de l'état fondamental des molécules et des systèmes condensés.

2.2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale a été pendant longtemps l'approximation la plus largement utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation. Elle a été proposée dans le même papier publié par *Kohn* et *Sham* en **1965**, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [15] [86]. Dans sa mise en œuvre actuelle, il est supposé que V_{xc} ne dépend que des propriétés locales de la densité, de sorte qu'il sera exprimé comme une fonction de la densité locale et de ses dérivés les plus faibles. Les premières tentatives pour trouver une forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation (ou potentiel) ont commencés à partir du résultat exact pour un gaz d'électrons uniforme (ou dans laquelle la densité électronique $\rho(r)$ ne varie que très lentement avec la position). Dans ce cas, le potentiel d'échange est inversement proportionnelle à la racine cubique de la densité locale [85]. Dans l'approximation de la densité locale (LDA), la fonctionnelle d'échange et de corrélation a la forme suivante

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]dr \tag{2.33}$$

où, ϵ_{XC} est la contribution d'échange et de corrélation de l'énergie totale (par électron) d'un gaz d'électrons homogène en interaction avec la densité $\rho(r)$.

charge égale et opposée.

La distribution des trous d'échange-corrélation peut s'écrire

$$\rho_{XC}(r, r') = g(r, r') - \rho(r')$$

oú $g(r, r')$ est la densité conditionnelle de trouver un électron à r' s'il existe déjà un électron à r. Le trou d'échange-corrélation disparaît pour de grandes distances [63]

$$|r - r'| \to \infty \Rightarrow \rho_{XC}(r, r') \to 0$$

15. Le terme de Thomas-Fermi (*Thomas* en **1927** et *Fermi* en **1928**) pour l'énergie cinétique, et le terme de *Dirac* pour l'énergie d'échange (en **1930**) [64].

Pour les systèmes à spin polarisé, l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) est utilisée

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^+, \rho^-] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho^+(r), \rho^-(r)]dr \tag{2.34}$$

ici, $\epsilon_{XC}[\rho^+(r), \rho^-(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un système homogène avec les densités $\rho^+(r)$ et $\rho^-(r)$ associées aux états de spin haut (up) et bas (down), respectivement [62]. La densité de spin se réfère à la différence entre la densité électronique de spin 'up' et la densité électronique de spin 'down', et dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation dépend de la densité de spin ainsi que de la densité électronique totale [71]. La LSDA a été utilisée dans les études de simulation à base de la DFT des structures magnétiques des métaux et alliages.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux contributions, l'une d'échange et l'autre de corrélation [61] comme la montre l'équation suivante

$$\epsilon_{XC}[\rho(r)] = \epsilon_X[\rho(r)] + \epsilon_C[\rho(r)] \tag{2.35}$$

L'énergie d'échange est exactement donnée par l'expression de *Dirac* :

$$\epsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(r)^{\frac{1}{3}} \tag{2.36}$$

L'énergie de corrélation ne peut être exprimée de manière exacte et la formule fermé de cette dernière est compliquée [64]. Cette fonction n'est pas connue analytiquement, mais par contre elle a été améliorée à travers les simulations de Monte-Carlo quantique (QMC pour Quantum Monte Carlo) faite par *Ceperley* et *Alder* [87].

Bien que la LDA fonctionne beaucoup mieux que l'on pourrait s'attendre, elle ne produit que de quelques erreurs systématiques qui bien sûr sont pertinents pour essayer de les supprimer ou au moins de les diminuer. Cependant, certaines quantités telle que la longueur de liaison et le paramètre de maille qui sont sous-estimés par l'utilisation de la LDA, conduisant aux trop grands modules de compressibilité. Depuis la naissance de la DFT, des extensions de la LDA à ordre supérieur dans des gradients de densité ont été étudiées [73], mais il a fallu attendre les années **1990** que l'expression utile a finalement été développée.

2.2.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, le calcul à l'aide de la LDA est étonnamment précis, surtout pour la prédiction des propriétés structurelles. La précision diminue avec la variation de la densité d'électrons dans le système. [71], la LDA (pour laquelle les fonctionnelles d'échange et de corrélation ne dépendent que de $\rho(r)$) a été trouvé pour produire des valeurs pour les énergies de liaison qui étaient significativement plus grande que l'expérience. pour tenir compte de l'hétérogénéité de la densité d'électrons $\rho(r)$, une correction non-local impliquant le gradient est

souvent ajoutée à l'énergie d'échange et de corrélation donnée sur l'équation 2.33. En d'autres termes, E_{XC} est supposée dépendre d'une certaine façon générale sur la densité et son gradient [73] afin d'intégrer plus d'informations sur le gaz d'électrons en question, donne naissance à une famille d'approximations appelé approximation de gradient généralisé (GGA pour generalized gradient approximation).

L'énergie d'échange et de corrélation pour cette approximation peut s'écrire

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \tag{2.37}$$

oú le gradient de la densité électronique est représenté par l'expression $\nabla\rho(r)$.

Selon la méthode de construction employée pour obtenir $f(\rho(r), \nabla\rho(r))$ on peut obtenir un grand nombre de fonctionnelles GGA distinct.

Deux des fonctionnelles les plus couramment utilisées dans les calculs impliquant des solides sont la GGA par *Perdew* et *Wang* (PW91) [88] et par *Perdew*, *Burke* et *Ernzerhof* (PBE) proposée en **1996** [89].

Une variété de fonctionnelles d'échange et de corrélation, ayant des noms tels que RPBE [90] et Wu-Cohen (WC) [91], PBEα [92] et PBEsol [93], ont été développées pour une utilisation dans les calculs DFT. Beaucoup d'autres fonctionnelles GGA type sont également disponibles, et de nouveaux continuent d'apparaître.

Beaucoup de calculs évaluant la validité de la GGA ont été reportés et généralement ont montré que les fonctionnelles GGA conduisent à des améliorations plus importantes par rapport à la LDA dans la descriptions des systèmes finis ; l'amélioration est vérifiée en terme d'énergies totales, les énergies de cohésion, la distance d'équilibre, et la fréquence de vibrations des molécules, mais quand même, ces GGA ont une histoire mixée de succès et d'échecs pour les solides [62].

Parfois la GGA reproduit les phénomènes expérimentaux, et dans d'autres cas, la GGA sur-estime les résultats de la LDA. La tendance générale dans les applications dans les solides de ces fonctionnelles est que, la GGA par rapport à LDA, sur-estime les constantes de réseau et sous-estime le module de compressibilité. [94]. La responsabilité principale est résidé dans le terme d'échange et de corrélation utilisé dans la fonctionnelle.

2.2.3.3 Approximation du gradient généralisé par *Engel* et *Vosko* (EV-GGA)

Les méthodes de la densité de la fonctionnelles simples comme la LDA et la GGA ont rencontrés un succès considérable pour le calcul des énergies de liaison, des paramètres de maille, et des modules de compressibilité dans de nombreux métaux. Elles ont été appliqués à d'autres variété de systèmes, y compris les atomes, les molécules, les semiconducteurs, les isolants, des surfaces et des défauts. Elles ont également été utilisés pour certaines propriétés du magnétisme électronique itinérante [78].

L'inconvénient majeur de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour calculer les racines de la bande d'énergie dans le terme d'échange et de corrélation qui ne

peuvent être traitées de manière correcte dans cette méthode. [95]. Bien que dans la plupart des solides, la GGA améliore les résultats par rapport à la LDA, mais aucune de ces approximations peut obtenir simultanément l'énergie d'échange et de corrélation et son dérivée avec précision.

En (**1993**) *Engel* et *Vosko* analysés divers potentiels d'échange de type GGA, et ont fait valoir que, en raison de sa forme particulièrement simple, la GGA n'est plutôt capable de reproduire exactement l'énergie d'échange E_x et le potentiel d'échange V_x [96]. Ils ont construit alors une nouvelle forme de fonctionnelle GGA appelé EV-GGA [97] et tentent de mieux reproduire le potentiel d'échange V_x. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA et la GGA n'est toujours pas systématique mais en même temps permet d'améliorer les énergies des bandes interdites. Le détail de cette méthode est présenté dans le papier de *E. Engel* et *S. H. Vosko* [16]

2.2.3.4 Approximation du potentiel Becke-Johnson modifié par *Tran* et *Blaha* (TB-mBJ)

Beaucoup de calculs dans ces dernière décennie ont montré que l'approximation du gradient généralisé développée par Engel et Vosko (EV-GGA) donne généralement une bonne description des propriétés électroniques des solides. La EV-GGA est devenu un outil très populaire des calculs basés sur le premier principe de la physique de l'état solides, et a contribué de manière significative à la compréhension des propriétés des matériaux semi-conducteurs. Cependant, quelques erreurs systématiques ont été observés lors de l'utilisation de cette dernière à savoir la EV-GGA, comme la sous-estimation de l'énergie du gap pour presque tous les éléments semi-conducteurs.

Récemment, une nouvelle forme analytique simple pour le potentiel d'échange a été proposée par *Becke* et *Johnson*. Ce potentiel, qui dépend de la densité d'énergie cinétique, a été montré pour reproduire parfaitement la forme du potentiel d'échange exacte (obtenue avec la méthode du potentiel effectif optimisé (OEP pour Optimized Effective Potential)) pour les atomes [98].

Des calculs sur des solides montrent que le potentiel d'échange et de corrélation semi-local de Becke-Johnson (mBJ pour modified Becke-Johnson) et sa forme modifiée proposée par *Tran* et *Blaha* (TB-mBJ) conduit à une meilleur description des largeurs de bande interdite de semi-conducteurs et des isolants par rapport à la méthode EV-GGA. l'approximation avec les potentiels Becke-Johnson a été mis en œuvre en auto-cohérente dans le code de calcul informatique [99] WIEN2K [17] qui est basé sur la méthode ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet

16. E. Engel and S. H. Vosko, *Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations*, Physical Review B 47 **1993** 13164-13174.

17. Une parmi les méthodes les plus précise pour résoudre les équations de Kohn et Sham (KS) est la méthode des ondes planes augmentée linéarisée (LPAW pour linearized augmented plane wave) qui est utilisée dans le code de calcul WIEN2K pour étudier les propriétés des cristaux à l'échelle atomique. La première version droits d'auteurs a été appelé WIEN, et il a été publié par Peter Blaha et ses collègues en **1990**.

(FP-LAPW pour Full potenial LAPW) pour les systèmes périodiques.

2.2.4 Méthode de calcul de la structure électroniques

Il existe de nombreuses approches différentes pour représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales de *Kohn* et *Sham* [100]. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Toutes les approches utilisés par les physiciens jusqu'à présent ont eu des solutions exactes et nous abordons ici une seule base de représentation des orbitales de *Kohn* et *Sham* à savoir la FP-LAPW, qui signifie que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées

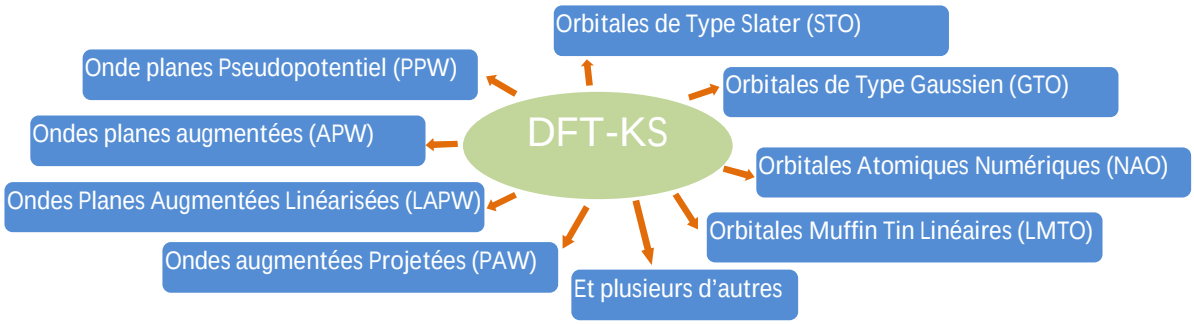


FIGURE 2.3 – Quelques méthodes de calcul qui utilisent le principe des orbitales de Kohn et Sham.

2.2.4.1 la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW)

D'après Slater [18], dans son article publié en 1937 [19] , la solution de l'équation de Schrödinger dans un cristal, est une onde plane pour un potentiel complet ou un potentiel constant, par contre pour un potentiel sphérique, la solution est une fonction radiale. C'est le principe de la méthode dite ondes planes augmentées (APW pour Augmented Plane Waves) qui est basé sur l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin sous la forme suivante

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère, r}\in\text{S} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère, r}\in\text{I} \end{cases} \tag{2.38}$$

18. *John Clarke Slater*, né en **1900** en Floride, est un physicien et chimiste théoricien américain, qui a fait des contributions majeures à la théorie de la structure électronique des atomes, molécules et solides

19. J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys. Rev. 51, 846-Published 15 May 1937

où V_{lm} et V_k sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, et k est le vecteur de l'espace réciproque [60].

Prés d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont semblables à celles d'un atome, ils sont fortement variables, mais presque sphérique. Tandis que, dans la zone interstitielle, le potentiel et les fonctions d'ondes sont plus lisses [82]. L'approximation Muffin-tin est obtenue en divisant la cellule unitaire en deux parties :

- Sphères autour de chaque atomes α de rayon R_α, où les fonctions d'ondes sont rapidement variables
- Une région interstitielle restante non occupée par les sphères, comme représenté sur la figure suivante

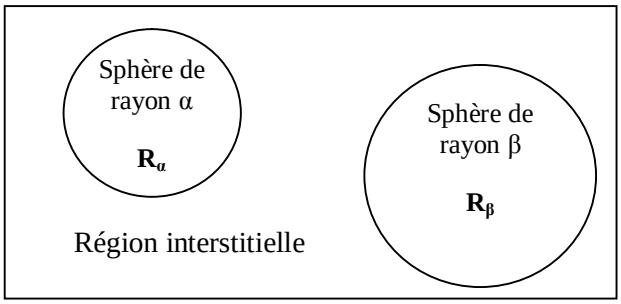


FIGURE 2.4 – Partitionnement de la cellule unitaire en deux régions, les sphères de type Muffin-tin, et la région interstitielle.

Chaque fonction de base est alors définie comme une onde plane dans la région interstitielle, tandis que dans la région des sphères atomiques non-chevauchantes, les fonctions d'ondes seront basés sur des fonction radiales.

La méthodes des ondes planes augmentées développée par *Slater* a quelques souci, mais elle peut être raisonnable dans certains cas. Plusieurs modifications de la méthode APW ont été proposées avec le but de contourner ces difficultés. *O. Krogh Anderson* en **1975** [101] a prolongé ce travail en proposant un procédé dans lequel les fonctions de base et leurs dérivés sont réalisés en continu par correspondance à une fonction radiale, et que les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires de fonction radiales. Pour ces principes, *Anderson* a fourni une méthode de structure de bande plus souple et plus précis, il s'agit de la méthode d'onde plane linéarisé augmentée (LAPW). L'étude détaillée de cette nouvelle méthode est présentée sur le papier d'*Anderson*.

Un potentiel complet ou tous électrons avec une base flexible fait la méthode FP-LAPW, l'état de l'art pour le calcul de structures électroniques, en particulier pour les matériaux semiconducteurs, les éléments de transitions et leurs composés.

Chapitre 3

Études des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires et ternaires

Dans ce chapitre, nous décrirons les propriétés structurales, électroniques, et optiques des binaires zinc blende GaAs, GaN, InAs et InN, et ses quarte alliages ternaires, $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}N$, GaN_yAs_{1-y} et InN_yAs_{1-y}, à partir de calculs d'état fondamental du premier principe, par le biais de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), implémentée dans le code de calcul WIEN2K. Nous présenterons en détails pour chaque composé, les optimisations structurales, les structures de bandes électroniques, les densités d'état ainsi que les densités de charges électroniques.

3.1 Aperçu sur la méthode de calcul utilisée

Le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisé pour calculer les propriétés fondamentales des matériaux semiconducteurs présentés auparavant dans la structure cubique de type zinc blende. Nous avons utilisé à cet effet le code de calcul *WIEN2K* originalement développé par *Peter* et *Blaha*. Quatre types d'approximations ont été utilisées afin d'explorer les propriétés structurales, électroniques et optiques. Les fonctionnelles sont ; l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé de *Wu* et *Cohen* (WC-GGA), et celle développée par *Engel* et *Vosko* (EV-GGA). La dernière forme proposée par *Tran* et *Blaha* (TB-mBJ) sera aussi utilisée pour déterminer les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux. Ces approximations sont identifiés primordialement grâce à des modèles théorique qui cherchent à mieux représenter les termes d'échanges et de corrélations de *Kohn* et *Sham*.

Dans la méthode FP-LAPW, le calcul se fait d'une manière auto-cohérente de plusieurs programmes, répété jusqu'à ce que les critères de convergence sont remplies

[102].

- **NN** sert à calculer les distances entre les plus proches voisins (NN-dist), qui aide à déterminer les rayons de sphère atomique.
- **SGROUP**, il calcul les groupes ponctuels et spatial pour une structure donnée.
- **SYMMETRY**, génère les opérations de symétries du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuelles, et d'autres paramètres tel que, l'expansion LM pour les harmoniques du réseau, et les matrices de rotations locaux.
- **LSTART**, il produit les densités atomiques libres et détermine la façon de traitement des différentes orbitales dans le calcul de la structure de bande.
- **KGEN**, le maillage des points k dans partie irréductible de la zone de Brillouin (BZ), est généré par ce programme.
- **DSTART**, génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par une superpositions des densités atomiques produites dans LSTART.
- **LAPW0**, génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1**, pour calculer les bandes de valences (les valeurs et vecteurs propres).
- **LAPW2**, calcule les densités de valences à partir des vecteurs propres.
- **LCORE**, pour déterminer les états de cœur et les densités.
- **MIXER**, un mixeur, pour mixer les densités entrantes (input) et sortantes (output), et vérifier si la convergence est rétablie ou non.

Afin d'exécuter nos calculs, le code *WIEN2K* a besoin d'un seul fichier d'entrée, le fichier "case.struct". Ce fichier contenant les coordonnées atomiques décrivant la géométrie du système, à savoir, type du réseau de Bravais, nombre d'atomes équivalent, les paramètres de mailles ainsi que les angles. Les sites atomique de chaque particule sont aussi mentionnés dans ce fichier.

3.2 Propriétés structurales et optoélectroniques des composés binaires GaAs, InAs, GaN et InN.

La modélisation des propriétés structurales, électroniques et optiques au moyen du calcul du premier principe est devenue un outil très utile pour comprendre les propriétés fondamentales de ces matériaux. Les propriétés électroniques et optiques de ces solides sont un sujet majeur à la fois dans la recherche fondamentale et les applications industrielles.

3.2.1 Test de convergence

Un soin particulier a été repris pour optimiser divers paramètres dans le code *WIEN2K* pour le lancement des cycles SCF aussi efficacement que possible sans aucune perte grave de la précision et la fiabilité des données résultant. Après le choix des paramètres internes primitifs, des test de convergence ont été effectués sur deux paramètres très essentiels. Le rayon de la sphère atomique dans la cellule unitaire (le rayon de muffin-tin R_{mt}) est parmi ces paramètres clés. Les valeurs optimales de ce dernier sont choisis soigneusement afin d'éviter tous chevauchement des sphères atomiques (sphères muffin-tin) dans la région interstitielle.

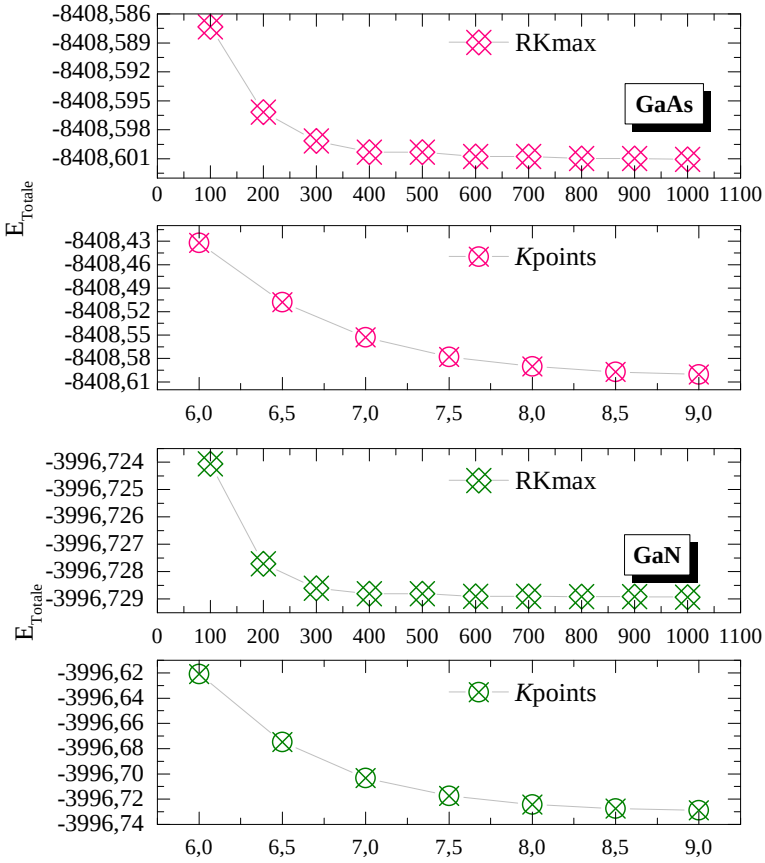


FIGURE 3.1 – Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax et k-points pour les composés binaire GaAs et GaN.

Les figures 3.1 et 3.2 montres le calcul de l'énergie totale du système en considération "**ENE**" en fonction de R_{mt}xK_{max} [1] et k-points [2], pour chacun des quatre composés binaires.

1. R_{mt} représente le rayon de la sphere de muffin-tin, et K_{max} est l'amplitude du plus grand vecteur K de l'expansion de l'onde plane de la fonction d'onde
2. k-points est le nombre de points k utilisés pour l'intégration de la zone de Brillouin irréductible

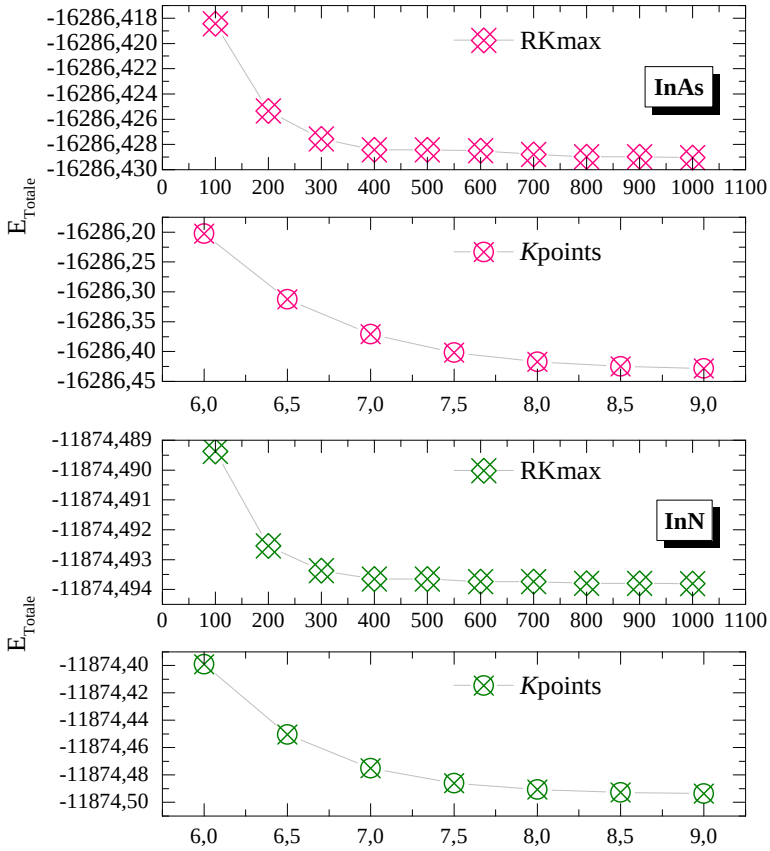


FIGURE 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax et k-points pour les composés binaire InAs et InN.

Il est important de signaler que ces tests de convergence sont faits dans le cadre de la FP-LAPW et en traitant les effets d'échange et de corrélations dans la GGA paramétrée par Wu et Cohen (WC-GGA). L'illustration donnée sur les figures 3.2 montre que la convergence du système est considérée comme atteinte quand la différence de l'énergie entre deux valeurs successives est inférieure à 0.0001Ry. De même, nous pouvons apprendre qu'il est nécessaire d'utiliser une valeurs très élevée de $RKmax$ lors de calculs pour ces quatre composés.

Une description détaillée des paramètres optimisés pour les binaires GaAs, InAs, GaN et InN, est fournie dans le tableau 3.1. Dans cette partie d'étude il devrait être nécessaire, comme nous pouvons voir de ce tableau, d'utiliser une valeur de $RKmax$ = 9.0 et k-points = 1000. Notons ainsi, que nous avons pas pris en compte les effets de ces paramètres sur le temps de calcul, car ce dernier est très influencé par R_{mt}xK_{max} et k-points durant l'exécution des cycles SCF.

TABLE 3.1 – Paramètres d'entrées pour les composés binaires

Matériau	Le rayon muffin-tin (a.u)	$RKmax$	k_{points}	G_{max} $(a.u)^{-1}$
GaAs		9	1000	12
Ga	2.0			
As	2.0			
GaN		9	1000	12
Ga	1.83			
N	1.74			
InAs		9	1000	12
In	2.1			
As	2.0			
InN		9	1000	12
In	2.0			
N	1.74			

3.2.2 Optimisation géométrique

La première étape dans les calculs du premier principe (*ab-initio*) est de trouver la géométrie optimisée de la structure cristalline qui joue un rôle clé dans l'investigation des propriétés de l'état fondamental des matériaux. Les paramètres d'équilibre du réseau d'un cristal sont les paramètres de maille qui minimisent l'énergie totale. La minimisation de cette dernière en fonction du volume nécessite la convergence de chacun des cycles d'auto-cohérents de sorte que le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie calculé du système converge à moins de 10^{-4} Ryd. Un total de huit itérations ont été nécessaires pour parvenir à l'auto-cohérence de GaAs et GaN, et sept itérations dans le cas d'InAs et d'InN.

L'interpolation de l'énergie totale du système (voir figures 3.3 – 3.6) en fonction du volume à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [103] conduit à la détermination du paramètre de maille optimisé a_0, le module de rigidité B_0, et sa dérivée par rapport à la pression B'_0. [3]

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0}\left(\frac{(V_0/V)^{B_0}}{B'_0 - 1} + 1\right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \tag{3.1}$$

Les valeurs calculés de ces paramètres par le biais de la FP-LAPW avec la LDA et la WC-GGA pour les quatre composés binaires sont résumées dans le tableau 3.2.

En analysant les données présentés sur le tableau 3.2, on s'aperçoit un bon accord entre nos valeurs calculés et les autres valeurs publiés, ce qui prouve que nos paramètres de calcul sont valables. Les composés binaires d'arséniure GaAs et InAs ont une structure cubique idéale avec un groupe d'espace de type Td^2-F $\bar{4}3m$. Le

3. L'indice "0" indique que B et B' doivent être pris au volume d'équilibre V_0.

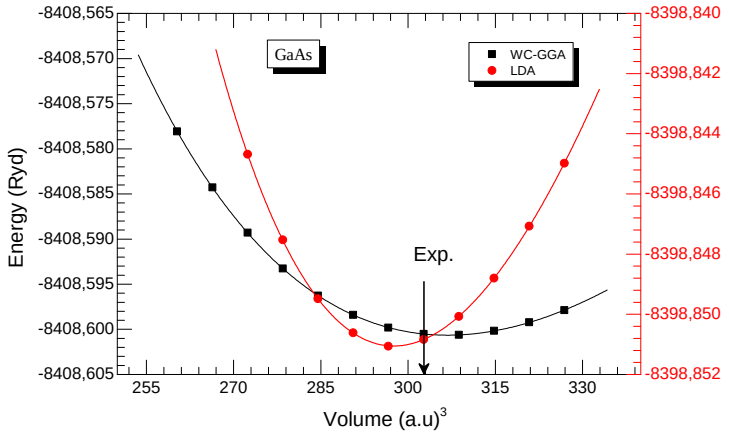


FIGURE 3.3 – Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le GaAs. Figure tirée de notre publication Ref. **104**

.

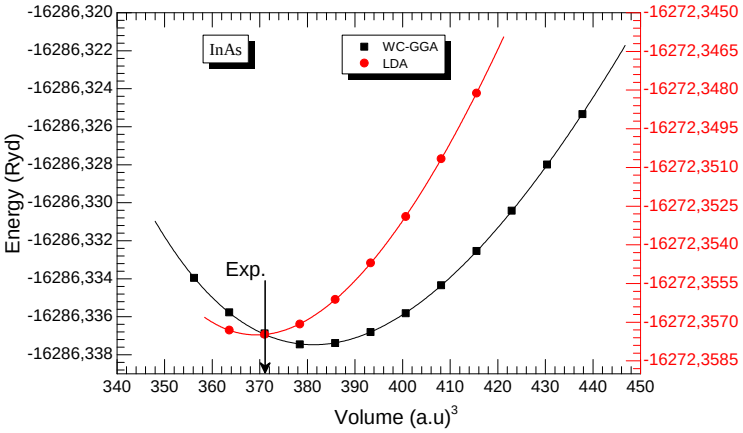


FIGURE 3.4 – Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le InAs **[104]**

paramètre de maille expérimental pour le GaAs et l'InAs est de 5.64 et 6.036 Å, respectivement. Il peut être facilement vu du tableau 3.2, que le paramètre de maille a_0 pour le GaAs et l'InAs augmente par le changement de Ga à l'In. l'augmentation de a_0 est attribuée à l'augmentation de la taille de l'élément substitué (Ga $\longrightarrow$ In). Nous notons ainsi que le paramètre de maille a_0 calculé par la LDA est inférieur à la valeur expérimentale d'environ 0.5691% pour le GaAs et 0.1540% pour le InAs. Dans la LDA, les erreurs sur les constantes de réseau sont systématiques ; toutes les forces de liaison sont surestimés **[105]** ainsi que les constantes de réseaux calculés seront petites.

Dans le cas des composés à base de nitrure, aux conditions normales, le GaN et l'InN cristallisent dans la structure wurtzite, mais il s'est avéré possible de faire

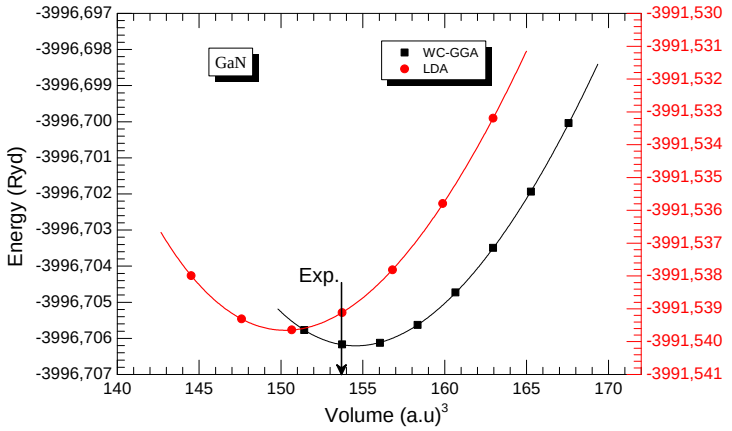


FIGURE 3.5 – Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le GaN [104]

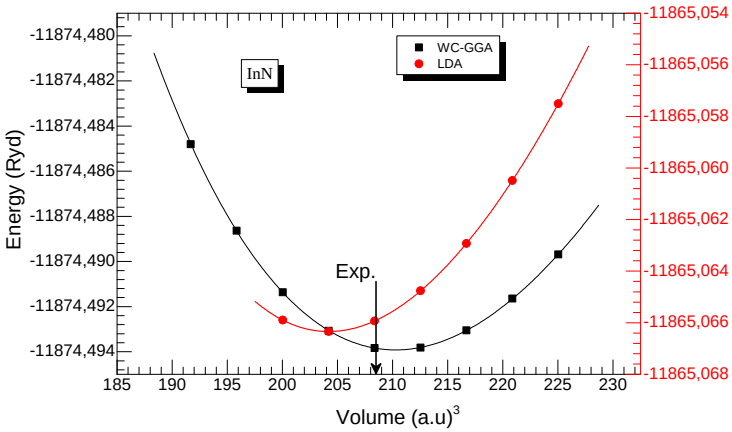


FIGURE 3.6 – Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le InN [104]

croitre une modification zinc blende en utilisant des techniques d'épitaxie. La structure zinc blende est d'un intérêt technologique car cette structure peut être dopée plus facilement que la structure wurtzite [106]. Les propriétés structurales calculés pour le GaN et InN, par les deux types approximations sont présenté dans le tableau 3.2. Une légère différence entre nos calculs et l'expérience est ainsi noté pour le GaN et InN. Par la LDA, seulement 0.7711% et 0.6706% d'erreur comparé à la valeurs expérimentale pour GaN et l'InN, respectivement. Pour voir l'exactitude de chaque approximations utilisés dans ce manuscrit, nous avons aussi calculé les propriétés structurales par la WC-GGA. Les constantes de réseau (a) obtenus par la WC-GGA sont légèrement surestimés par rapport aux données expérimentales, 0.4450% pour le GaAs, 0.1777% pour le GaN, 0.9128% et 0.3032% pour l'InAs et l'InN, respectivement. Cela pourrait être attribuable à la tendance générale des ces approximations, la LDA sous-estime le paramètre de maille tandis que la GGA le surestime.

TABLE 3.2 – Le paramètre de maille a, volume V, le module de compressibilité B et sa première dérivé B' pour les binaires GaAs, GaN, InAs et InN comparés à d'autre résultats publiés.

Matériau	L'approximation	a(Å)	$V(a.u)^3$	$B(GPa)$	B'
GaAs					
Nos calculs	FP-LDA	5.6079	297.5369	74.0432	4.8795
	FP-GGA (WC)	5.6654	306.7886	69.6748	4.3434
Exp.		**5.640**[107]		**77.00**[107]	
Autres travaux		5.608[108]	297.606[108]	75.20[108]	4.814[108]
théoriques		5.666[109]		69.60[109]	
		5.580[110]		74.53[110]	
GaN					
Nos calculs	FP-LDA	4.4653	150.2600	206.5215	4.7725
	FP-GGA (WC)	4.5080	154.5602	193.2144	4.8924
Exp.		**4.50**[111]		**190**[106]	
Autres travaux		4.48[112]		192.564[112]	4.963[112]
théoriques		4.50[113]			
InAs					
Nos calculs	FP-LDA	6.0267	369.2936	59.8387	4.5114
	FP-GGA (WC)	6.0911	381.2687	55.1203	4.7349
Exp.		**6.036**[108]		**58.00**[108]	**4.79**[108]
Autres travaux		6.015[114]		60.30[114]	4.90[114]
théoriques		5.956[115]		65.70[115]	
		6.191[116]		48.68[116]	
InN					
Nos calculs	FP-LDA	4.9466	204.2016	147.2566	4.8909
	FP-GGA (WC)	4.9951	210.2707	136.5642	4.7334
Exp.		**4.98**[111]		**134**[106]	
Autres travaux		4.957[115]		183.3[115]	
théoriques					

Le module de compressibilité B_0 définit par la relation 3.2 [117], est une mesure de la rigidité du cristal, donc un grand B_0 est pour une grande rigidité du cristal [118].

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V_0^2} \tag{3.2}$$

Nos valeurs calculés du module de compression B pour nos composés binaires sont plus proches comparées aux résultats expérimentaux par rapport aux autres calculs théoriques. Il ressort également du tableau 3.2 que le module de compressibilité diminue allant de GaAs vers InAs, ce qui vérifie la relation d'inversion entre le paramètre de maille et le module de compressibilité (Eq. 3.2). Par comparaison aux deux autres binaires à base de nitrure (GaN et InN), une augmentation de la valeur de B est remarquée. Allant de GaAs à GaN (As $\rightarrow$ N) par exemple, le matériau devient moins compressible et plus dur. Il est important de noter ainsi que la LDA

et la WC-GGA sur-estime et sous-estime les valeurs des modules de compression, respectivement. Ceci est en accord avec les études antérieurs à base de nitrure, dans lesquelles la WC-GGA montre clairement une amélioration significative par rapport à la LDA pour les paramètres structurales et le module de compressibilité.

TABLE 3.3 – La précision de chaque fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC) dans les propriétés structurales

	Matériaux	WC-GGA	LDA
a (Å)	GaAs	+0.45%	-0.56%
	InAs	+0.91%	-0.15%
	GaN	+0.17%	-0.77%
	InN	+0.30%	-0.67%
B(GPa)	GaAs	-9.51%	-3.84%
	InAs	-4.96%	+3.17%
	GaN	+1.57%	+8.69%
	InN	-0.31%	+7.48%

En résumé et pour plus de lisibilité, nous avons reporté dans le tableau 3.3, l'erreur relative pour chacun des quatre composés binaires afin de montrer la précision de chaque fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC) dans les propriétés structurales.

3.2.3 Propriétés électroniques

3.2.3.1 Structures électroniques

Les calculs de la structure de bandes électroniques pour les composés SC III-V, le GaAs, InAs, GaN et InN, ont été largement rapportés dans la littérature. En conséquence, une grande quantité d'informations est disponible à la fois dans des sources théoriques et expérimentales. Dans la plupart des cas, les calculs théoriques de ces matériaux SC sont guidés par les données expérimentales récoltés par divers méthodes tel que l'absorption optique, la photoluminescence et la photo-émission, dans lesquelles le processus d'absorption fondamentale est étroitement liée à la densité d'états et les transitions des états initiales aux états finales des bandes d'énergie. Une vue plus nuancée de la structure électronique des matériaux est souvent possible en examinant la structure de bande, qui représente l'énergie des états électroniques disponibles le long d'une série de lignes dans l'espace réciproque qui forment généralement une boucle fermée commençant et se terminant au point Γ. Les diagrammes de structure de bande peuvent être effectuées par les calcul DFT. Il faut surtout faire attention dans ce cas à la mise en place des points k, comme les états électroniques doivent être évalués comme des séries de k-points espacés et rapprochés le long des directions spéciales dans l'espace réciproque pertinentes pour le diagramme de structure de bande [59].

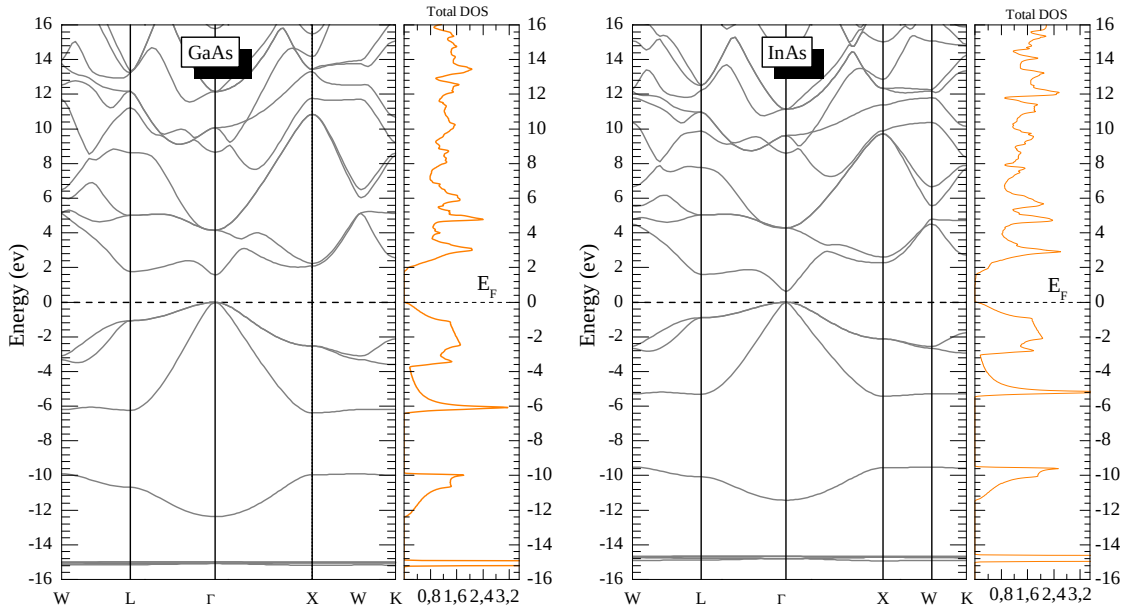


FIGURE 3.7 – Structure de bande et la densité d'état totale pour le GaAs et InAs obtenus par l'approximation TB-mBJ [104].

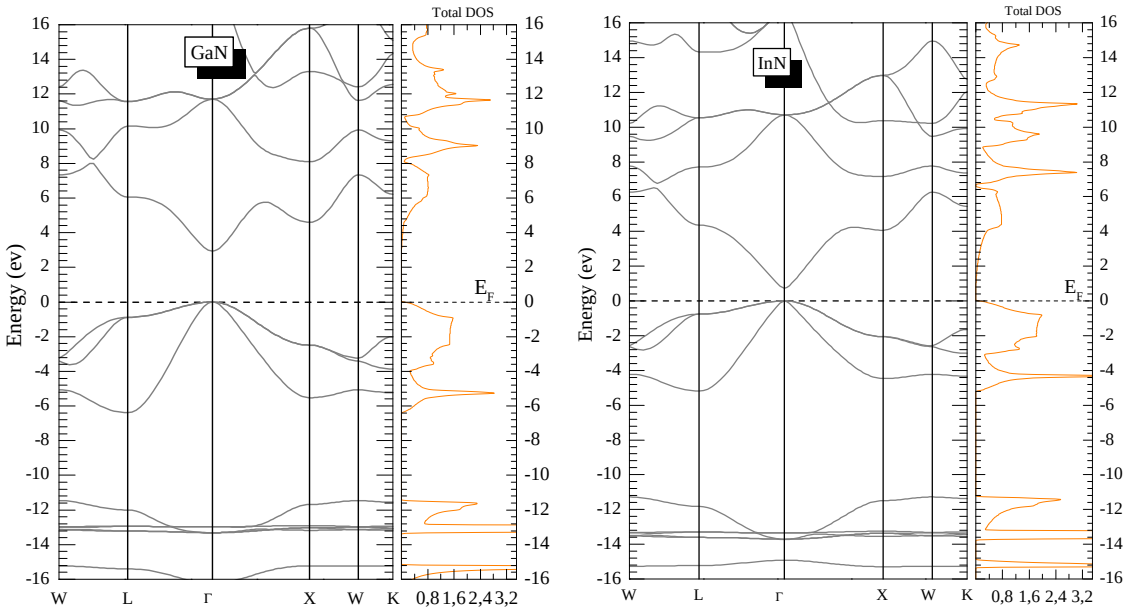


FIGURE 3.8 – Structure de bande et la densité d'état totale pour le GaN et InN obtenus par l'approximation TB-mBJ [104].

La structure de bande des nos composés binaires dans la structure zinc-blende, les densité d'états totales et partielles (DOS) et les densités de charges électroniques ont

été calculé à la constante de réseau d'équilibre optimisé par WC-GGA. Les résultats de calcul par l'approximation TB-mBJ, le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont présentées sur les figures 3.7 et 3.8. De ces figures nous voyons que tous nos composés ont un gap d'énergie direct ; dire que, le maximum de la bande de valence (VB_{max}) et le minimum de la bande de conduction (CB_{min}) se trouvent au même point Γ.

Les valeurs calculées des gaps d'énergies sont présentées dans le tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Le gap d'énergie (E_g) pour le GaAs, GaN, InAs et InN calculé par les quatre types d'approximations.

Matériau	L'approximation	$E_g(eV)$
GaAs		
Le présent travail	WC-GGA	0.341
	LDA	0.463
	EV-GGA	0.968
	TB-mBJ	1.560
Exp.		**1.52**[120]
Autres travaux	GGA	0.51[108]
théoriques	LDA	0.28[108]
	EV-GGA	0.97[121]
	TB-mBJ	1.64[120]
GaN		
Le présent travail	WC-GGA	1.650
	LDA	1.915
	EV-GGA	2.293
	TB-mBJ	2.933
Exp.		**3.20**[120]
Autres travaux	LDA	1.80[122]
théoriques	LDA	1.63[120]
	TB-mBJ	2.81[120]
InAs		
Le présent travail	WC-GGA	0.00
	LDA	0.00
	EV-GGA	0.224
	TB-mBJ	0.593
Exp.		**0.42**[111]
Autres travaux	LDA	0.00[123]
théoriques	GGA	0.00[108]
	EV-GGA	0.40[108]
InN		
Le présent travail	WC-GGA	0.00
	LDA	0.00
	EV-GGA	0.114
	TB-mBJ	0.741
Exp.		**0.7**[124]
Autres travaux	LDA	0.00[125]
théoriques	GGA	0.00[125]

De ce dernier, les résultats trouvés par la WC-GGA indiquent les valeurs 0.341 et 0.650 eV pour le GaAs et le GaN, respectivement. Tandis que la LDA donne un gap de 0.463 et 1.915 eV. Dans le cas de InAs et InN, les deux approximations, la WC-GGA et la LDA ont pratiquement trouvés une valeur de zero pour la bande interdite (0 eV). Bien que la GGA et la LDA soient deux approximations standard très utiles pour le calcul des propriétés structurales dans le solide et donnent souvent de bons résultats, mais en même temps on sait qu'elles induisent des erreurs systématiques. Une de ces erreurs est la sous-estimation des largeurs des bandes interdites dans les isolants et les semiconducteurs. Cette sous-estimation est souvent attribuée, au moins partiellement, à l'énergie auto-interaction électronique résiduelle qui tend à repousser les niveaux électroniques de valence à plus haute énergie [119].

Afin d'obtenir des résultats très optimisés du gap d'énergie, nous avons fait appelle à d'autres approximations, tel que la EV-GGA et celle améliorée par *Tran* et *Blaha*, TB-mBJ. Dans la EV-GGA, *Engel* et *Vosko* ont proposé une forme alternative approximative du gradient généralisé qui a été obtenue par l'optimisation du potentiel d'échange et de corrélation.

Nos valeurs calculées avec la EV-GGA sont présentées dans le tableau 3.4. Le gap d'énergie a été amélioré et évalué a 0.968, 2.293, 0.224 et 0.114 eV pour le GaAs, GaN, InAs et InN, respectivement. Les résultats de la EV-GGA sont en accord raisonnable avec d'autres calculs théoriques, mais encore loin des valeurs trouvées expérimentalement. Le potentiel d'échange récemment proposé par *Becke* et *Johnson* (BJ) qui est désigné pour reproduire un modèle du potentiel optimisé d'échange exacte des atomes et pourrait par conséquent prédire le gap d'énergie avec plus de précision comparée aux valeurs d'expériences. Des meilleurs valeurs des gaps d'énergies avec l'approximation TB-mBJ par rapport à celles de la WC-GGA, LDA et la EV-GGA sont cependant obtenues et sont résumées dans le tableau 3.4.

La bande d'énergie du composé InN a fait l'objet de nombreux débats et il n'est pas encore arrêté. Il y a eu quelques rapports récents sur l'énergie de la bande interdite (Eg) de l'InN montrent que le gap d'énergie peut être aussi étroit que 0.7 eV.

Les propriétés des gaps d'énergies dans les semiconducteurs contrôlent souvent l'applicabilité de ces matériaux dans des applications pratiques. A titre d'exemple, le GaAs est un matériau de grande importance en tant que matériau de choix pour les applications aux cellules solaires. Il a remplacé durant des années le silicium à cause de sa grande vitesse de saturation d'électronique et une grande mobilité d'électronique. La première cellule solaire à hétérostructure à base de GaAs a été crée en 1970. Le phénomène de base qui permet l'utilisation de ce dernier dans ce domaine, est que le photon peut facilement exciter un électron dans le GaAs de la bande de valence vers la bande de conduction avec une transition directe contrairement au silicium. Les états inoccupées crées dans la bande de valence sont des trous, ce processus a crée une paire électron-trou. Si l'électron et le trou peuvent être séparés physiquement, ils peuvent créer un courant électrique net. Si, d'un autre côté, l'électron et le

trou se recombinent avant d'être séparés, aucun courant ne circule. Un effet qui peut augmenter ce taux de recombinaison est la présence d'autres impuretés avec le GaAs. Les hétérostructures contenant des couches InAs sont utilisés pour une large variétés d'applications optoélectroniques. Hétérostructures InAs/GaAs sont d'un intérêt particulier dans les détecteurs infrarouges et dispositifs optoélectroniques à grande longueur d'onde. Les progrès dans la croissance des hétérostructures InAs/GaAs font l'exploration de la structure de bande et les propriétés optiques de super réseaux InAs/GaAs beaucoup plus exigeante.

TABLE 3.5 – La précision de chaque fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC) pour le gap d'énergie.

Matériaux	**XC**	
GaAs	WC-GGA	-77%
	LDA	-69%
	EV-GGA	-36%
	TB-mBJ	+2%
GaN	WC-GGA	-48%
	LDA	-40%
	EV-GGA	-28%
	TB-mBJ	-8%
InAs	WC-GGA	–
	LDA	–
	EV-GGA	-46%
	TB-mBJ	+41%
InN	WC-GGA	–
	LDA	–
	EV-GGA	-83%
	TB-mBJ	+5%

3.2.3.2 Densités d'états électroniques

Nous présentons dans cette sous-section, le calcul de densité d'états partielles. Cette dernière est définie comme le nombre des états de particules autorisés d'énergies E par l'unité d'énergie et de volume. Une fois, le calcul DFT sera effectué, la DOS électronique peut être déterminée par l'intégration de la densité électronique résultante dans l'espace des k. Pour clarifier et comprendre les propriétés électroniques de nos composés, nous avons calculé la densité d'états par les quatre approximations théoriques utilisées dans ce travail.

Un grand nombre de k-points a été utilisé, qui serai nécessaire pour déterminer avec précision l'énergie totale de nos composés. L'utilisation d'un grand nombre de points k (k-points = 20000) est très intéressant pour calculer la DOS, car cette dernière provient des intégrales dans l'espace des k. Les différences dans les DOS

prédites étaient faible entre WC-GGA, LDA, EV-GGA et la TB-mBJ. Le niveau de Fermi (qui est l'énergie de l'état électronique occupée le plus élevé) est mis a zéro et il est indiqué par une ligne noir verticale pointillées. Une simple observation de figures 3.7 et 3.8, c'est que la DOS pour tous nos composés est nulle à l'énergie de Fermi. La définition la plus simple d'un semiconducteur est que ces derniers sont des matériaux avec une DOS zéro au niveau de Fermi. Ainsi de ces figures, nous remarquons que pour tous nos composés, la région de la bande de valence est divisée en trois séries, que nous appellerons, la bande d'énergie-faible, -intermédiaire et -élevée.

Afin d'obtenir une compréhension profonde de la structure électronique de nos composés, nous avons analysé la contribution de chaque caractère atomique dans une série de bandes par la décomposition de la densité d'état totale (TDOS) en contributions des orbitales *s*, *p* et *d*. Les densités d'états partielles calculées pour le GaAs, InAs, GaN et InN par l'approximation TB-mBJ sont présentées dans les figures 3.9 et 3.10.

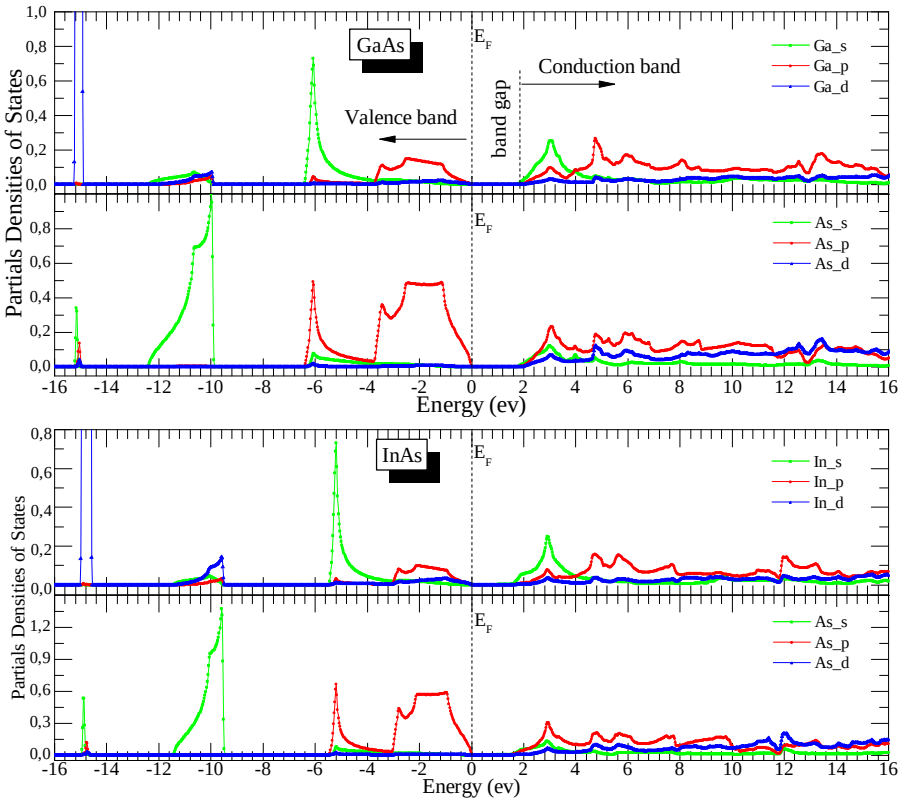


FIGURE 3.9 – Densités d'états partielles pour le GaAs et InAs obtenus par l'approximation TB-mBJ avec un échantillonnage de l'espace de k par 27x27x27 k-points [104].

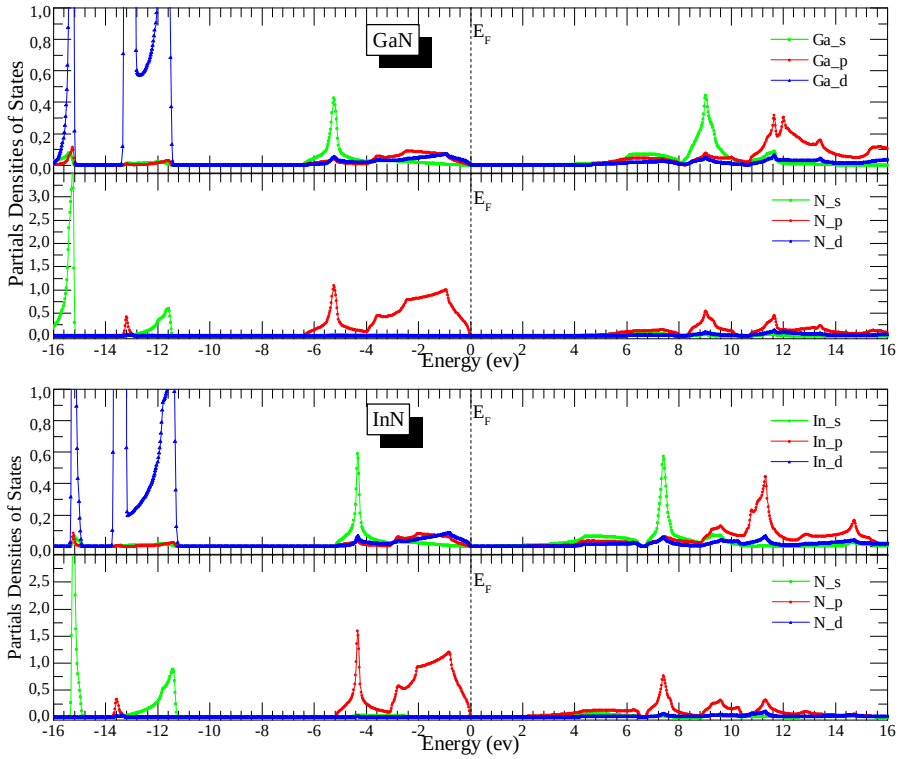


FIGURE 3.10 – Densités d'états partielles pour le GaN et InN obtenus par TB-mBJ [104].

Pour le GaAs et InAs, la bande de valence entre -14.8 à -14.4 eV est formée par des orbitales de types *d* d'atomes Ga et In. Pour les composés GaN et InN, la contribution des états *d* d'atomes Ga, In et N, apparaît clairement dans cette région (de -16 à -14.4 eV). La bande d'énergie intermédiaire dans la région -12.4 à -9.8 eV provient des orbitales de type *s* d'atome As pour les composés GaAs et InAs, tandis que pour le GaN et InN, la domination provient d'orbitales *d* d'atomes Ga et In dans la région d'énergie -13.8 à -11.6 eV. Prés du gap d'énergie, la bande de valence d'énergie élevée est divisée elle même en deux sous-bandes, la première sous-bande de -6.4 à 4 eV, pour le GaAs et GaN, est une constitution de caractères *s* et *p* d'atome Ga , As et N. La seconde sous-bande entre -3.8 à 0 eV est formée par des états *p* d'atomes Ga et As, dans le cas du composé GaAs, tandis que pour le GaN, cette seconde sous-bande est formée de mixture d'états *p* et *d* d'atomes Ga et N. Pour InAs et InN, nous remarquons que la sous-bande d'énergie dans la gamme de -5.4 à -3 eV, contient un mélange d'In_*s* et As_*p* pour le composé binaire InAs, et In_*s* and N_*p* pour l'InN. Dans la région de bande d'énergie entre -3 eV au niveau de Fermi (E_F), cette dernière est dominée par les états de types *p* d'atomes In, As et N, avec des petites contributions provient d'In_*d* pour le binaire InN.

3.2.3.3 Densités de charges électroniques

Une des façons les plus évidentes pour analyser la nature de la liaison chimique d'un matériau semiconducteur consiste simplement à examiner la densité de charge électronique. La liaison de charge électronique est définie comme la différence entre la densité de charge totale dans un solide et la superposition des densités de charge atomique neutre placées dans des sites du réseau [126].

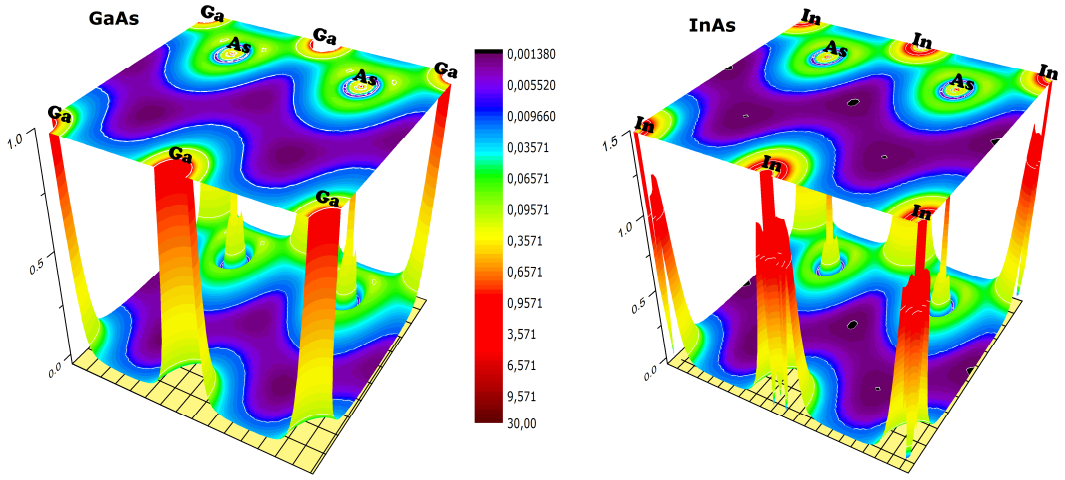


FIGURE 3.11 – Densités de charges électroniques en 3D et contours pour le GaAs et InAs obtenus par l'approximation TB-mBJ [104].

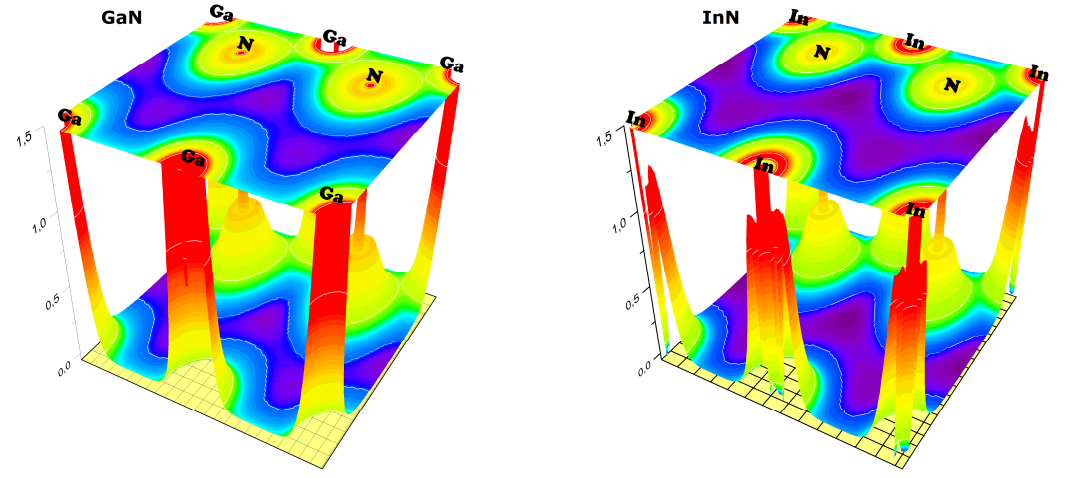


FIGURE 3.12 – Densités de charges électroniques en 3D et contours pour le GaN et InN obtenus par l'approximation TB-mBJ [104].

Les propriétés de liaison chimique des composés étudiés ont été expliquées par l'inspection des contours de la densité de charges électroniques dans le plan (110) montrées sur les figures 3.11 et 3.12, calculées par l'approximation TB-mBJ. Nous avons présenté ici non seulement les liaisons des densités de charges sous forme de contour en deux dimensions (2D), mais aussi la distribution en trois dimensions (3D), afin de mieux visualiser la contribution des densités électroniques pour chaque atome. De toute évidence, nous pouvons remarqué que les distributions de charge des atomes Ga, As et In, sont déformées. Le recouplement des densités de charges calculées entre Ga-As et In-As montre une caractéristique covalente des liaisons Ga-As et In-As, ceci est en bon accord avec d'autres travaux théoriques pour ces deux composés [126, 127]. Pour les composés binaires GaN et InN, la liaison covalente n'est pas connue pour exister, ces composés ont un degré élevé d'ionicité des liaisons formées entre Ga–N et In–N, qui peut être attribuer à la différence d'électronégativité. Sous l'échelle de Pauling, les atomes de gallium (Ga), d'indium (In), et de nitrure (N) ont une électronégativité égale à 1.81, 1.78 et 3.0, respectivement. Le caractère ionique pour ces composés devient plus significatif, avec une faible liaison covalente polaire pour les autres éléments. Un examen attentif de la variation de couleur a montré que le recouvrement des densités de charges devient plus long allant de GaAs, InAs $\rightarrow$ GaN, InN.

3.2.4 Propriétés optiques

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière a fourni au fil des ans un outil efficace et puissant pour comprendre les propriétés électroniques et optiques des matériaux condenses.

Le développement de matériaux pour l'optoélectroniques et des dispositifs de haute efficacité aujourd'hui souligne la nécessité des nouvelles techniques de caractérisation optiques. La compréhension des propriétés optiques des ces matériaux semiconducteurs sont à la base de nombreuses applications importantes, tels que les lasers, les diodes émettrices de lumière et les photodétecteurs.

Les méthodes optiques sont très utiles pour la détermination quantitative de la structure de bande électronique de la matière à l'état solide. Ces méthodes ont contribué à donner encore un élan supplémentaire de paramètres optiques pour les matériaux semiconducteurs. Des expériences sur la réflectivité optique, la transmission et la réfraction, fournissent un moyen plus sophistiqué pour déterminer de nombreuses quantités optiques telles que la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ de la matière par le biais de la structure de bande.

Le tenseur diélectrique est considéré comme un paramètre clé pour la détermination de nombreux autres paramètres optique, il est symétrique par six composantes indépendantes en fonction de la symétrie de la structure cristalline. Dans les systèmes qui ont un caractère "isotrope", comme dans le cas des semiconductures à structure cristalline cubique, le tenseur diélectrique $\varepsilon(\omega)$ a seulement trois éléments diagonaux

identiques.

$$\begin{pmatrix} Im_{\varepsilon xx} & 0 & 0 \\ 0 & Im_{\varepsilon xx} & 0 \\ 0 & 0 & Im_{\varepsilon xx} \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

Les semiconducteurs à symétrie tétragonale ou hexagonale autre que cubique, sont uniaxiale car ils contiennent un axe spécial connu sous le nom de l'axe optique. Lorsque les ondes électromagnétiques planes se propagent le long de cet axe, ils ont à cette instant la même vitesse indépendamment de leur direction de polarisation. Le long des autres axes cristallographiques, la vitesse de la lumière varie en fonction de la polarisation, ce qui donne lieu à des phénomènes dits "biréfrigence". Ces matériaux optiquement anisotropes sont appelé biréfrigent. [128].

Selon le système physique que l'on veut modéliser, les constantes optiques peuvent être obtenues en résolvant les équations de Maxwell pour les ondes électromagnétiques propageant dans un solide. Il est bien connu que certains solides sont transparents alors que d'autres sont opaques, et que certaines surfaces solides sont fortement réfléchissante tandis que d'autres ont une tendance à absorber le rayonnement optique qui tombe sur eux. Par conséquent, afin d'obtenir une meilleur compréhension de ces propriétés optiques dans nos semiconducteurs concernés, il est important de calculer les expressions des deux constantes optiques de base, la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{3.4}$$

Équation (3.4) décrit la réponse optique linéaire d'un système cristallin pour un rayonnement électromagnétique d'énergie photonique ω, qui est essentiellement liée aux structures électroniques (c.à.d les transitions entre les états occupés et inoccupés.).

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est dérivée des éléments appropriés de la matrice des moments entre les fonctions d'ondes occupées et inoccupées dans les règles de sélection dans la zone de Brillouin, elle est donnée par la relation suivante [129]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2\hbar}{\pi m^2\omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ} \mid M_{cv}(k) \mid^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \tag{3.5}$$

A noter que l'intégrale est pour la première zone de Brillouin. Les éléments de la matrice des moments pour des transitions direct entre la bande occupée $u_{vk}(k)$ et la bande inoccupée $u_{ck}(k)$ est donnée par $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} \mid e.\nabla \mid u_{vk} \rangle$, où e est le vecteur potentiel qui définit le champ électrique.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ quant à elle, peut se calculer à travers $\varepsilon_2(\omega)$ grâce à la transformation de Kramers-Kröning [130]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{3.6}$$

où p implique la valeur principale de l'intégrale.

Les valeurs des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique dépendantes de la fréquence photonique constituent une base pour déduire d'autres quantités optiques, tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$.

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \tag{3.7}$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \tag{3.8}$$

Les deux dernière constantes optique peuvent être incorporées dans une seule quantité simple appelée indice complexe de réfraction $n^*(\omega)$

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \tag{3.9}$$

D'autres quantités optiques importantes que nous pouvons calculer à partir des deux parties réelle et imaginaire de l'indice complexe de réfraction sont le coefficient d'adsorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$.

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \tag{3.10}$$

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2} \tag{3.11}$$

où λ est la longueur d'onde de lumière dans le vide.

Au même titre que la densité d'états électroniques et la densité de charges électroniques, les propriétés optiques des semiconducteurs permettent de fournir une riche source d'information sur leurs propriétés électroniques. Nous avons besoin d'un calcul très précis des constantes optiques, pour cella, des mailles plus fines (un maillage dense) sont nécessaires pour la discrétisation de la zone de Brillouin. Dans tout ce qui suit de ce troisième chapitre, le calcul a été fait pour un maillage de 20000 k-points (560 k-point dans la partie irréductible de la zone de Brillouin).

Avec les méthodes de calcul de la structure de bande modernes, il est devenu possible de prédire avec succès les deux propriétés électroniques et optiques. Il connu que même avec cette précision, les fonctionnelles DFT commettent des erreurs sur la représentation des constantes optiques. Pour remédier à cette situation, il faudrait inclure l'élargissement lorentzien connu en anglais par "half-width lorentzian broadening" [131]. Dans ce cas, l'élargissement est pris à 0.05 pour l'ensemble de nos composés par l'utilisation des deux approximations à savoir la EV-GGA et la TB-mBJ. Il convient de noter ainsi qu'il est nécessaire de corriger non seulement l'élargissement mais aussi l'erreur due au décalage entre le gap trouvé par les approximations théorique et celui déduit expérimentalement. Pour cette raison une correction par l'utilisation de l'opérateur de ciseau (scissor operator en Anglais) est

nécessaire afin d'obtenir des résultats comparables à l'expérience. A préciser, l'opérateur ciseau est une valeur qui représente la différence entre l'énergie du gap calculée théoriquement à celle trouvée par les méthodes expérimentales.

Le calcul des variations spectrales de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ pour les composés binaire GaAs, InAs, GaN et InN sont représentés sur les figures 3.13 et 3.14. Il fallait, pour le bien de notre études, évaluer le calcul par les deux types d'approximations, la EV-GGA et la TB-mBJ. A des fins de comparaisons, on présente également les résultats disponibles des expériences faites par *Aspnes* et *Studna* [132], et *Philipp* et *Ehrenreich* [133] sur les deux binaires à base d'arséniure.

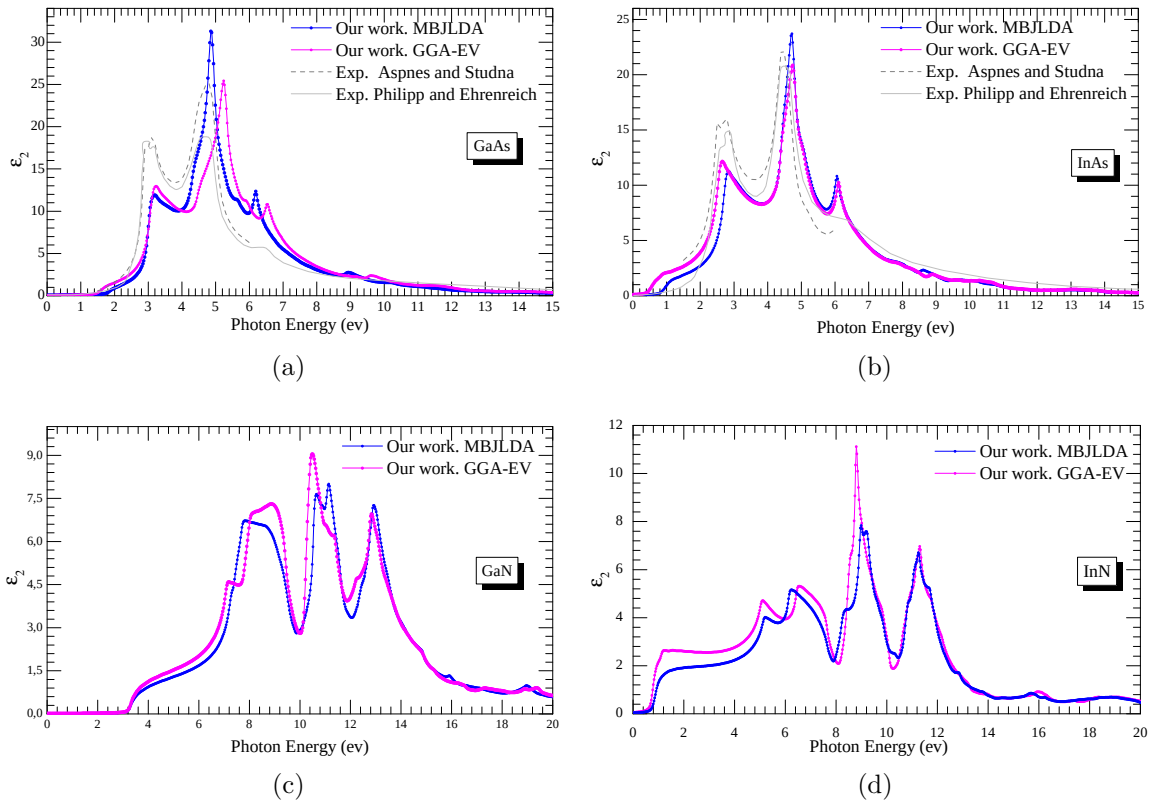


FIGURE 3.13 – La variation spectrale de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour ; (a) GaAs, (b) InAs, (c) GaN et (d) InN calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ [104].

Les courbes illustrées sur la figure 3.13, nous permette de constater que les résultats calculées pour le GaAs et InAs sont en parfait accord avec celles trouvées expérimentalement. Le seuil de l'absorption optique de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ se produit à 1.41 et 0.42 eV pour les deux binaires GaAs et InAs avec la EV-GGA, et 1.7 et 0.783 eV par l'approximation TB-mBJ. Ce décalage est en partie dû au changement de l'approximation et du mode de traitement du terme d'échange et de

corrélation. Cela est compréhensible, car l'approximation TB-mBJ a normalement comme effet d'évaluer en plus la largeur de la bande interdite. Pour les binaires à base de nitrure, tels que le GaN et InN, le seuil prend les valeurs de 3.19 et 0.68 eV pour le GaN et InN avec la EV-GGA, les même valeurs ont été reportées par la TB-mBJ. Les deux résultats ne semblent pas différer l'une par rapport à l'autre. Les seuil d'absorption corresponds à ces points critiques sont généralement dus aux transitions inter-bandes direct entre la bande de valence élevée et le bas de la bande de conduction (Γ_{15V}-Γ_{1C}). Pour les deux binaires à base d'arséniure, le GaAs et InAs, on remarque que les deux courbes (a) et (b) de la figure 3.13, sont caractérisées par trois pics dans l'intervalle d'énergie entre le seuil d'absorption et 8 eV d'énergie photonique. Ces pics se produisent à 3.14, 4.88 et 6.20 eV pour le GaAs par un calcul TB-mBJ, et 3.19, 5.25 et 6.52 eV par la EV-GGA. En examinant ces données, on constate que les positions des pics prédites correspondent bien aux transitions électroniques (L_{3V}-L_{1C}), (X_{5V}-X_{3C}) et (L_{3V}-L_{3C}), respectivement. Dans le cas du composé binaire InAs, les trois pics étant à 2.81, 4.71 et 6.08 eV par la TB-mBJ, et 2.62, 4.76 et 6.12 eV par la EV-GGA. Les résultats calculés sont en accord qualitatif avec l'expérience rapporté dans la littérature **[132, 133]**.

Dans le cas des composés à base de nitrure, GaN et InN, nous voyons que la taille des pics majeurs ont été réduite par le changement d'arséniure avec le nitrure. Par ailleurs, nous observons que le spectre optique de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique contient trois petit groupes de pics au lieu de trois pics majeurs. Le premier petit groupe de pics est présenté dans l'intervalle d'énergies du seuil à 10 eV. Ce dernier contient deux pics majeurs à 7.80 et 8.66 eV d'énergie photonique prédits par la TB-mBJ. En revanche, à l'aide de l'approximation EV-GGA, nous notons trois pics à 7.17, 8.09 et 8.91 eV. Les pics majeurs de ces trois correspondent aux transitions électroniques (X_{5V}-X_{1C}). Le deuxième petit groupe présente son pic majeur à une énergie de 10.84 eV par le biais de la EV-GGA et 11.14 eV par la TB-mBJ pour le GaN. Pour l'InN, l'analyse des données issues du calcul montre que le pic majeur du deuxième groupe est présenté à 8.80 eV par la EV-GGA et 8.99 eV par la TB-mBJ. Par analogie avec les structure de bandes, l'origine de ce pic majeur du deuxième groupe n'est autre que la transition électronique (X_{5V}-X_{3C}). Les plus intenses contributions à la formation du pic majeur du troisième groupe de pics sont quant à elles causées par les transitions électroniques (L_{3V}-L_{1C}) d'énergies respectives 12.85 et 12.93 eV avec la EV-GGA et la TB-mBJ pour le GaN. Pour l'InN le pic est représenté à 11.25 par EV-GGA et 11.30 eV par TB-mBJ. Ces informations montrent en effet que la structure de bande est majoritairement dépendante de la nature des transitions optiques entre les états occupées $Ga(In)_s/p/d$ et $As(N)_p$ et les états libres ou inoccupées $Ga(In)_s/p$ et $As(N)_p$.

Les courbes de la figure 3.14 représente la partie réelle de fonction diélectrique des quatre composés binaires obtenues par les deux types d'approximations, la EV-GGA et la TB-mBJ. Comme on l'a vu précédemment, la partie imaginaire de la fonction diélectrique corresponde au spectre d'absorption du matériau.

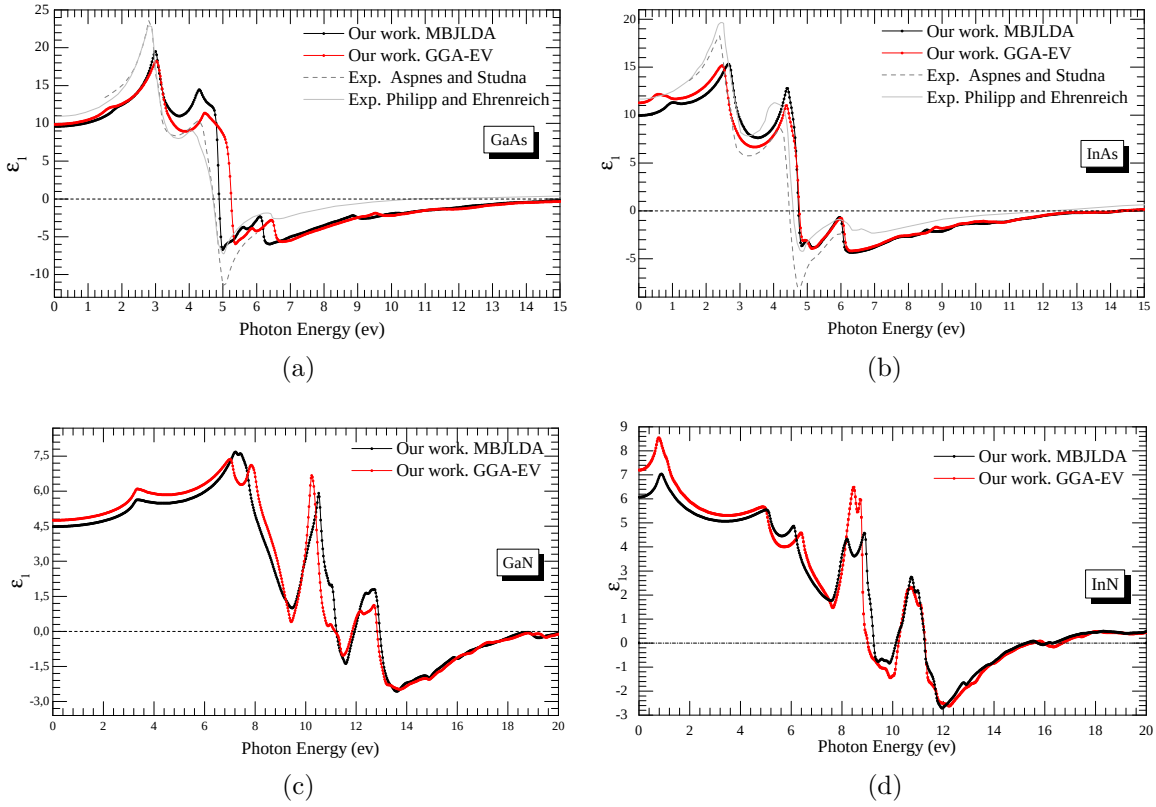


FIGURE 3.14 – La variation spectrale de la partie réelle de la fonction diélectrique pour ; (a) GaAs, (b) InAs, (c) GaN et (d) InN calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ [104].

Ainsi, les pics observés dans les courbes de la figure 3.14 correspondent chacun à une transition électronique directe d'un état de valence de plus haute énergie vers un état de conduction d'énergie minimale au centre de la zone. La valeur limite de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe à une fréquence d'irradiation proche de zéro est appelée la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ (ω=0). Les valeurs calculées de la constante diélectrique statique sont 9.85 et 9.58 pour le GaAs par les deux approximations respectives, la EV-GGA et la TB-mBJ. Encore une fois, les deux types d'approximations présentées précédemment ont prouvé à de nombreuse reprise un bon accord avec l'expérience. Pour l'InAs, les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ sont 11.26 et 9.94. Une valeur de 11.67 déduite par la technique de spectroscopie ellipsometrie a été proposée dans la référence **132**.

Pour les binaires à base de nitrure, nous notons des valeurs de 4.75 et 4.48 par la EV-GGA et la TB-mBJ pour le GaN, et 7.19 et 6.07 pour l'InN, respectivement. Comme nous pouvons voir pour tous les quatre composés binaires, les valeurs calculées par la EV-GGA sont plus grande comparées à celles trouvées par la TB-

mBJ, ce qui prouve que les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ obtenues ont une relation inverse par rapport au gap d'énergie via le modèle de Penn [134] qui se base sur la relation $\varepsilon(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$.

Ayant une connaissance sur la fonction diélectrique avec ses deux parties, réelle et imaginaire, nous pouvons maintenant discuter les spectres de la réflectivité et du coefficient d'absorption. Le calcul pour les composés binaires GaAs, InAs, GaN, et InN a été fait par les deux approximations, la EV-GGA et TB-mBJ sur une gamme d'énergie photonique variée allant jusqu'à 16 eV. Ceci peut être vu aux figures respectives, 3.15 et 3.16.

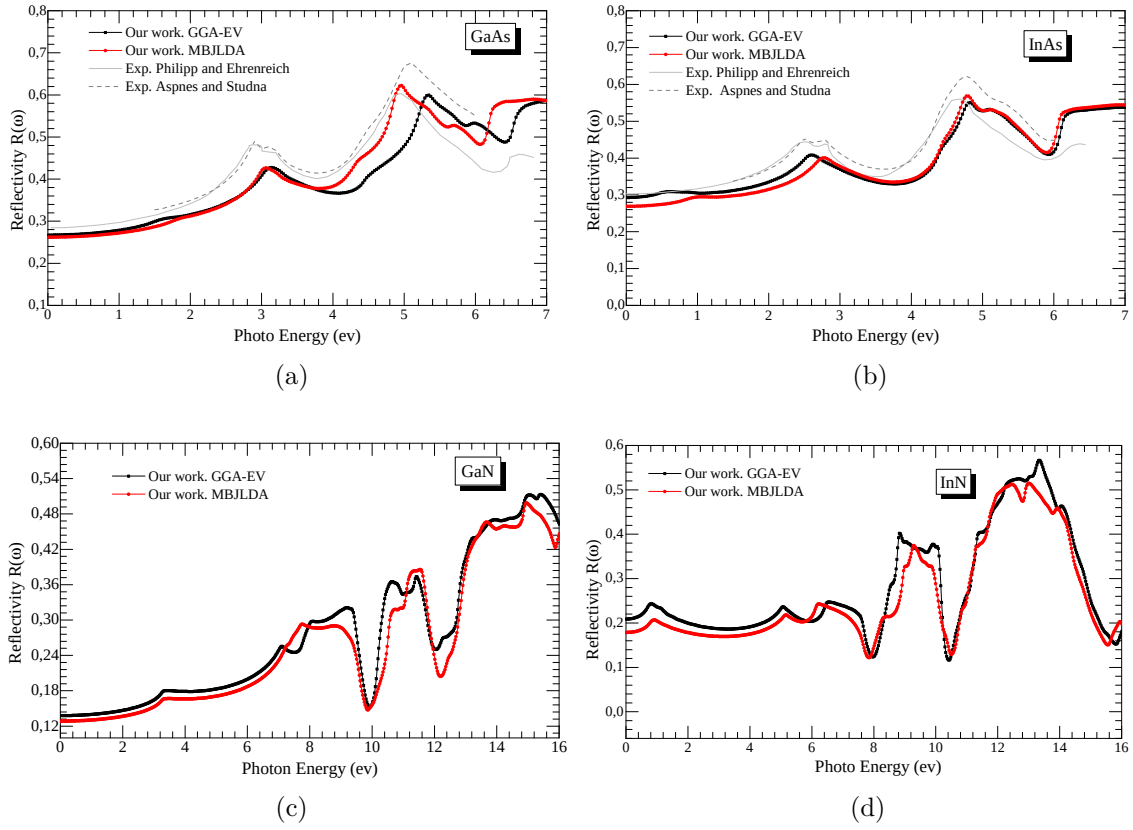


FIGURE 3.15 – La variation spectrale de la réflectivité pour ; (a) GaAs, (b) InAs, (c) GaN et (d) InN calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ [104].

Là encore on observe que la réflectivité augmente avec l'augmentation de l'incidence normale de la lumière (ω) sur le matériau. Cependant, nous remarquons d'après les courbes de la figure 3.15, que la réflectivité atteint son maximum $\sim 63\%$, dans la région proche-ultraviolet (P-UV) de longueur d'onde égale à presque 248 nm pour les composés binaire à base d'arséniure, GaAs et InAs. Nos valeurs sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux présentées par *Aspnes* [132] et *Philipp*.

[133]. Tout comme les binaires à base d'arséniure, la réflectivité pour les deux autres composés, le GaN et InN atteint son maximum $\sim$ 56% dans la plage de longueur d'onde faible, environ 85 nm, qui correspond au spectre électromagnétique extérieure ultra violet (E-UV). Une autre grandeur liée à la réflectivité pour décrire le milieu est la valeur statique. La limite de la réflectivité lorsque le photon énergie égale à zero (ω=0) correspond à une valeur dite valeur statique. Les valeurs de R_0 obtenues par l'approximation EV-GGA et TB-mBJ pour le GaAs sont respectivement 27 et 26%. Pour InAs, nous notons les valeurs 29 et 26% par la EV-GGA et TB-mBJ. Pour les binaires XN (X=Ga et In), la valeur statique de la réflectivité est de 13 et 20% pour le GaN et InN, calculée par l'approximation EV-GGA. Comme nous venons de le voir, le même raisonnement du changement de la valeur statique de la partie réelle de la fonction diélectrique s'applique pour la réflectivité. La même diminution de $\varepsilon_1(0)$ induit donc une diminution de R_0 lorsque ω égale ou tends vers 0. Ceci illustre bien l'effet du gap d'énergie sur la réflectivité.

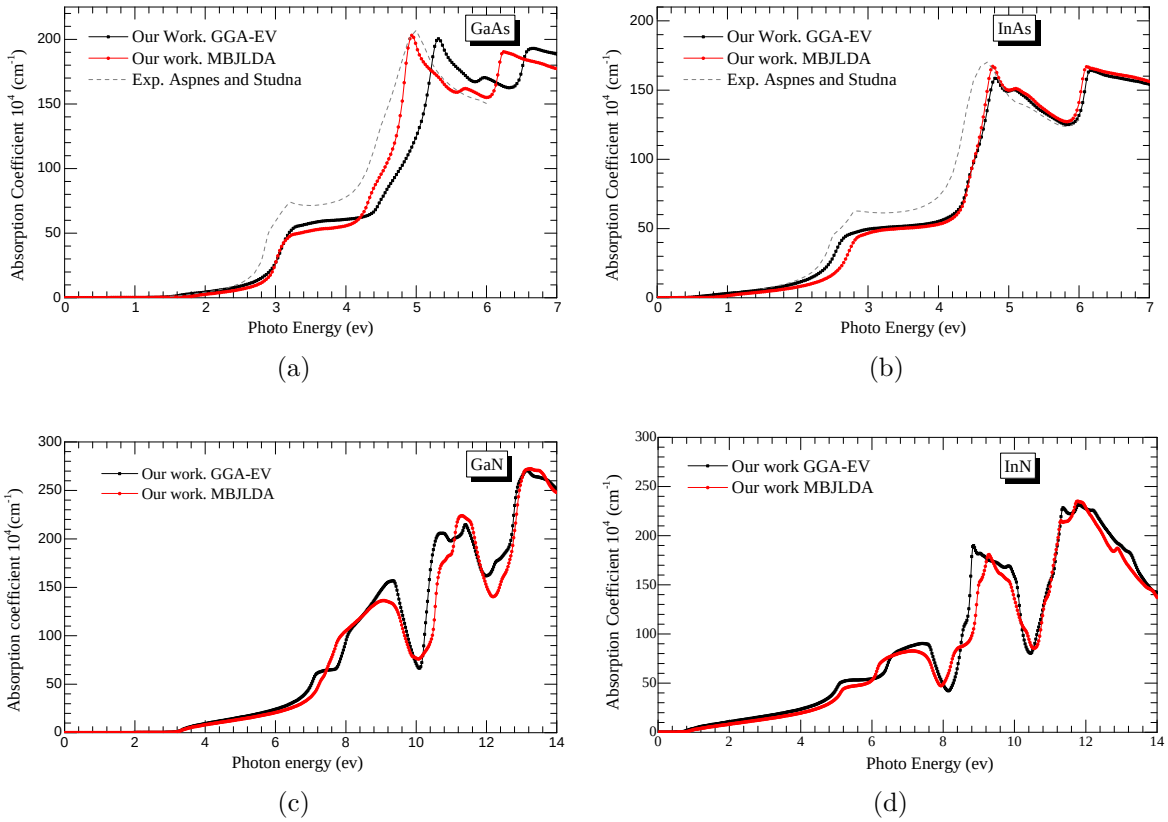


FIGURE 3.16 – La variation spectrale du coefficient d'absorption pour ; (a) GaAs, (b) InAs, (c) GaN et (d) InN calculées par la EV-GGA et la TB-mBJ [104].

Figure 3.16 illustre la dépendance spectrale du coefficient d'absorption calculée

par l'approximation d'*Engel* et *Vosko* EV-GGA et la nouvelle forme développée par *Tran* et *Blaha* TB-mBJ pour le GaAs, InAs, GaN et InN. Les résultats expérimentaux faites par *Aspnes* [132] et *Philipp* [133] pour le GaAs et InAs sont ainsi ajoutés à titre de comparaison avec nos valeurs calculées théoriquement.

Le coefficient d'absorption indique le pourcentage d'atténuation de l'intensité lumineuse durant la propagation à travers une distance d'unité, est lié à la fois à l'indice d'extinction et à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Comme montre la figure 3.16, un coefficient d'absorption égale à zéro pour tous les composés a été observé pour des photons possédant des énergies inférieures à la largeur de bande interdite (zone IR). Un premier pic d'absorption se produit à l'énergie de 3.25 et 2.65 eV par la EV-GGA pour les deux binaires respective GaAs et InAs, on remarque également que le coefficient d'absorption est trop faible dans la région visible, et atteint sa valeur maximale dans la région ultra violet (UV), ce qui explique la capacité des deux composés à absorber dans le domaine UV. Par la TB-mBJ, un pic d'absorption intense est d'une valeur de 203 et 167 x 10^4 cm^{-1} à des énergies photoniques de 4.93 et 4.77 eV a été remarqué pour le GaAs et InAs. Nous trouvons un accord presque parfait entre nos résultats théoriques et l'autre trouvés expérimentalement par *Aspnes* et *Philipp*.

Pour les composés à base de nitrure, le seuil d'absorption se trouve au alentour de 2.6 et 0.69 eV pour le GaN et InN, respectivement. La lumière peut passer à travers le matériau pratiquement sans perte ($\alpha(\omega)$=0), en revanche, au dessus du seuil d'absorption, la lumière est fortement absorbée. La courbe du coefficient d'absorption évolue avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'à avoir son maximum d'absorption caractérisé par son pic intense sans perte, après on remarque une chute rapide de l'intensité du signal. La région d'absorption forte corresponde à la gamme d'énergie extrême ultra violet.

3.3 Propriétés fondamentales des alliages ternaires

3.3.1 Propriétés structurales des matériaux

Passons maintenant à prédire les propriétés structurales des quatre alliages ternaires GaN_yAs_{1-y}, $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$, formés par les quatre composés binaires présentés précédemment. Dans cette section, les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires composés par nos éléments III-V ont été calculés et interprétés pour des concentrations x et y varient de 0 à 1 ($\leq x,y \leq 1$). Pour cela, nous avons besoin de spécifier un ensemble d'atomes de sorte que lorsque cet ensemble d'atomes est répété dans tous les sens, il crée une structure cristalline cubique qui contient un nombre d'atomes suffisant que l'on peut utiliser pour représenter le matériau. Le concept le plus couramment utilisé dans la définition des coordonnées atomiques dans des géométries périodiques pour un calcul DFT avec cette propriété conceptuelle est appelé la super-cellule. Afin de simuler les matériaux

ternaires nous avons utilisé une super-cellule de 16 atomes, et nous allons faire la substitution des atomes des matériaux hôte pour aboutir à des alliages ternaires avec des concentrations souhaitées pour calculer dans un premier temps le paramètre du réseau d'équilibre de chaque matériau semiconducteur.

Expérimentalement, les positions des raies (lignes) sur le spectre de diffraction d'une seule phase peuvent être utilisées pour calculer les dimensions de la cellule unitaire de la matière. La cellule élémentaire d'un solide avec composition fixe est une constante. Si le solide a une gamme de composition, comme dans un alliage, les paramètres de maille peuvent varier. Dans un papier publié dans *Zeitschrift für Physik* en 1921 et prend un titre " *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*" (par google translation, *The constitution of the mixed crystals and the space filling of the atoms*), Vegard, basé sur ses études cristallographique faites avec des rayons-x (X-ray) sur plusieurs éléments ioniques, a conclu que le paramètre de maille d'un alliage de deux phases avec des structures similaires sera une fonction linéaire des paramètres de maille des deux éléments d'extrémité de la plage de composition.

Dans de nombreux alliages semiconducteurs ternaires et quaternaires, et en absence de données expérimentales précises, la loi de Végard [135] est souvent utilisée comme une bonne règle empirique approximative qui maintient l'existence d'une variation linéaire, à température constante, entre le paramètre de réseau cristallin associé à l'alliage en question et les concentrations des éléments constitutifs. En d'autre terme, Cette loi n'est qu'une expression de l'idée que le paramètre de maille soit une conséquence directe de la taille des atomes constitutifs dans un alliage semiconducteurs. Dans de nombreuse cas, et dans sa forme idéale, cette loi n'est presque jamais exacte, une violation de cette loi pour la plupart des alliages semiconducteurs a été prédite par la théorie ; divers travaux basées sur la DFT et d'autres modèles théoriques prédisent un écart par rapport à la dépendance linéaire. Cependant, l'écart, autrement dit la déviation par rapport à la loi de Vegard, dépend de nombreux paramètres, par exemple, la différence dans la longueur de la liaison atomique, éléctronégativité des atomes, et quelques constantes élastiques des composés dans l'alliage [118].

Un tracé de la dépendance des paramètres de maille pour un alliage qui se trouve en dessous de la ligne idéale ou linéaire de Vegard est appelé " tracé à déviation négative", tandis que lorsqu'il se trouve au dessus de la ligne linéaire, le tracé est pour une "déviation positive" (voir figure 3.17(a)).

Considérant les alliages ternaire de forme $A_xB_{1-x}C$, Vegard montre qu'il existe une relation linaire entre ses éléments constitutifs et leurs paramètre de maille associé, de telle sorte que ;

$$a_{(A_xB_{1-x}C)} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \tag{3.12}$$

où a_{AC} et a_{BC} sont les constantes du réseau des composés binaires hôte AC et BC, respectivement.

En assumant que cette loi est valide, les paramètres de maille des alliages ternaires GaN_yAs_{1-y}, $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ peuvent être exprimés comme suit ;

$$\begin{cases} a_{(GaN_yAs_{1-y})} = ya_{GaN} + (1-y)a_{GaAs} \\ a_{(In_xGa_{1-x}As)} = xa_{InAs} + (1-x)a_{GaAs} \\ a_{(InN_yAs_{1-y})} = ya_{InN} + (1-y)a_{InAs} \\ a_{(In_xGa_{1-x}N)} = xa_{InN} + (1-x)a_{GaN} \end{cases} \tag{3.13}$$

Les résultats des calculs DFT-GGA(WC) sur les atomes, les molécules et les solides recueillies dans les dernières années montrent sans incertitudes que cette approximation est un des outils les plus puissant pour étudier les propriétés structurales de la matière. Nous avons imposé la structure zinc blende pour les quatre alliages ternaires et minimiser ensuite l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. A partir des courbes de l'énergie totale en fonction du volume et l'interpolation de ces courbes avec l'équation d'état, les propriétés structurales peuvent être facilement déterminés. Dans le tableau 3.6, nous résumons les résultats des paramètres du réseau d'équilibre a, les modules de compressibilité B et ses dérivées premières B' des quatre alliages ternaires GaN_yAs_{1-y}, $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ obtenus par l'optimisation complète de l'énergie totale par l'utilisation des paramètres de mailles calculés à l'aide des équations 3.13.

Comme indiqué précédemment, il n'y a pas des résultats expérimentaux remarqués dans la littérature pour ces quatre alliages ternaires. Les constantes de réseau d'équilibre calculés à différentes concentrations x et y pour $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}N$, GaN_yAs_{1-y} et InN_yAs_{1-y} sont en accord raisonnable avec les résultats théoriques indiqués dans le tableau 3.6. De ce tableau, nous constatons tout d'abord que les valeurs calculées de nos paramètres de réseaux pour $In_xGa_{1-x}As$ sont légèrement plus grandes (environ 1%) que les résultats antérieurs obtenues par PAW-LDA reportées par *Shi* et *Duan* **[136]** par l'utilisation du code VASP (the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)) **[137]**, et sont sous-estimées par rapport aux valeurs indiquées dans **Ref. 138**. Dans le cas du ternaire $In_xGa_{1-x}N$, les paramètres de mailles correspondantes calculés par la WC-GGA sont 4.658, 4.7858 et 4.897 Åaux compositions x = 0.25, 0.5 et 0.75, respectivement. Un excellent accord est également observé pour $In_xGa_{1-x}N$ entre nos résultats trouvés par la WC-GGA et auparavant ceux publiés dans **Ref. 139**, le travail de *Bo-Ting Liou*. Pour l'alliage GaN_yAs_{1-y}, une brève description de cet alliage est donnée dans cette présente partie et nous préférons de l'étudier plus en détails dans la prochaine section. Cependant, nos valeurs calculées (5.455, 5.201 et 4.887 Åpour y de 0.25, 0.5, 0.75) sont en bon accord avec les résultats rapportés par *Mehnane et al.*[112] ainsi avec d'autres résultats théoriques **[115, 140]**, tel que présentés dans le tableau 3.6. Dans le cas de l'alliage ternaire InN_yAs_{1-y}, à l'heure actuelle et à notre connaissance, aucun résultat théorique effectué sur ses propriétés structurales n'est disponible. Les présents résultats calculés sont satisfaites par les paramètres de maille calculés des deux composés binaires tels que InN et InAs qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce accord

satisfaisant donne d'ailleurs comme une grande précision de nos constantes de réseau calculées pour InN_yAs_{1-y} ce qui pourrait servir comme référence pour d'autres études dans le future.

TABLE 3.6 – Le paramètre de maille a, le module de compressibilité B et sa première dérivé B' pour les ternaire GaN_yAs_{1-y}, $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ comparés à d'autre résultats publiés.

Matériaux	*a(Å)*		*B(GPa)*		*B'*
	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs
$In_{0.25}Ga_{0.75}As$	5.795	5.871[138] 5.738[136]	64.37	5.40 mbar[136]	4.41
$In_{0.5}Ga_{0.5}As$	5.909	6.00[138] 5.84[136] 5.79[115]	60.76	5.22 mbar[136] 68.30[115]	4.42
$In_{0.75}Ga_{0.25}As$	6.00	6.10[138] 5.94[136]	58.00	4.91 mbar[136]	4.20
$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	4.658	4.66[139]	171.78	158.93[139]	4.39
$In_{0.5}Ga_{0.5}N$	4.785	4.79[139]	154.57	147.87[139]	4.68
$In_{0.75}Ga_{0.25}N$	4.897	4.91[139]	145.17	135.96[139]	4.28
$GaN_{0.25}As_{0.75}$	5.451	5.43[112] 5.55[140]	76.251	81.64[112] 62.9[140]	3.56
$GaN_{0.5}As_{0.5}$	5.205	5.08[115] 5.17[112] 5.27[140]	91.274	103.5[115] 106.6[112] 88.5[140]	4.25
$GaN_{0.75}As_{0.25}$	4.889	4.85[112] 4.94[140]	124.201	126.8[112] 111.12[140]	4.60
$InN_{0.25}As_{0.75}$	5.885	–	65.544	–	4.71
$InN_{0.5}As_{0.5}$	5.642	–	74.810	–	3.89
$InN_{0.75}As_{0.25}$	5.342	–	97.277	–	4.38

Les variation graphiques du paramètre de maille a et du module de compressibilité B sur des compositions x et y égales à 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1, pour les alliages ternaires $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}N$ et InN_yAs_{1-y} sont données respectivement sur la figure 3.17.

Il est important de noter à partir de ces courbes, que pour tous les cas, la dépendance du paramètre de maille fait une déviation positive par rapport à la loi de Végard, avec une hausse de courbure égale à 0.093, 0.135 et 0.354 Å obtenus par interpolation des valeurs calculés avec la fonction quadratique polynomiale, respectivement pour les alliages cubiques $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}N$ et InN_yAs_{1-y}.

$$\begin{cases} a_{(In_xGa_{1-x}As)} = 5.665 + 0.533x - 0.093x^2 \\ a_{(InN_yAs_{1-y})} = 6.103 - 0.752 - 0.354x^2 \\ a_{(In_xGa_{1-x}N)} = 4.509 + 0.619x - 0.135x^2 \end{cases} \tag{3.14}$$

La situation est différente regardant la variation du module de compressibilité B en fonction des concentrations x et y. Comme on peut voir sur la figure 3.17, nous pouvons remarqué que la déviation par rapport à la dépendance linéaire de Végard pour le module de compressibilité est négative (déviation négative) et plus large que celle notée pour le paramètre de maille pour des alliages concernés.

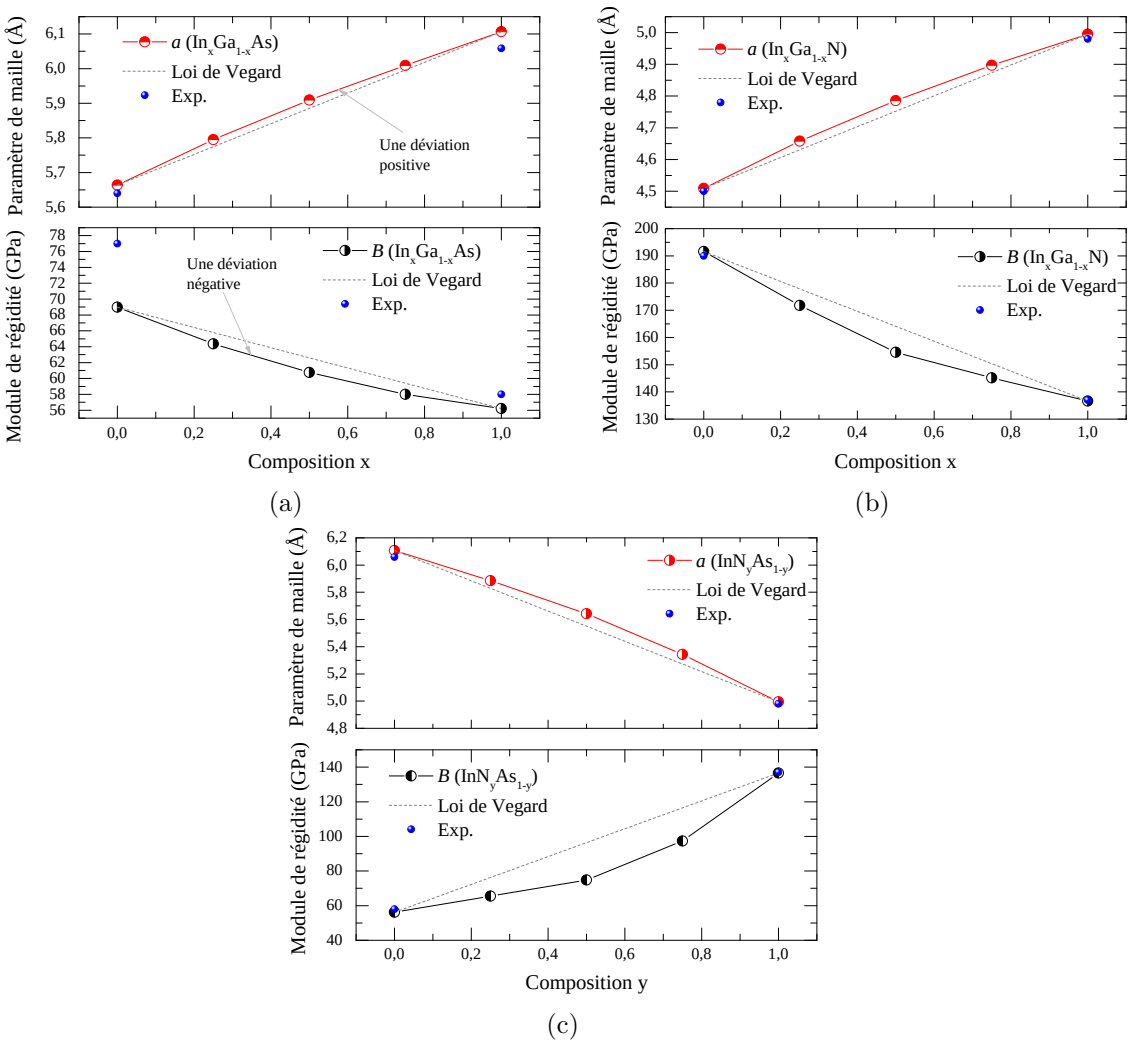


FIGURE 3.17 – Variations du paramètre de maille et du module de compressibilité avec les concentrations x et y pour ; (a) InGaAs, (b) InGaN et (c) InNAs calculées par la WC-GGA

3.3.2 Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques pour nos alliages ternaires sont calculés par les trois types d'approximations, WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Récemment, beaucoup de calculs DFT présentés dans la littérature ont démontré que les approches conventionnelles simples telles que LDA et GGA sont prises au problème du gap d'énergie des semiconducteurs et ne parviennent pas à décrire correctement la structure de bande électronique. Afin de remédier à la sous-estimation dans la largeur de la bande interdite de nos semiconducteurs concernés, nous avons utilisé, en plus de la WC-GGA, deux autres approximations, celle améliorée par *Engel* et *Vosko* (EV-GGA) et la

dernière développée par *Tran* et *Blaha* (TB-mBJ).

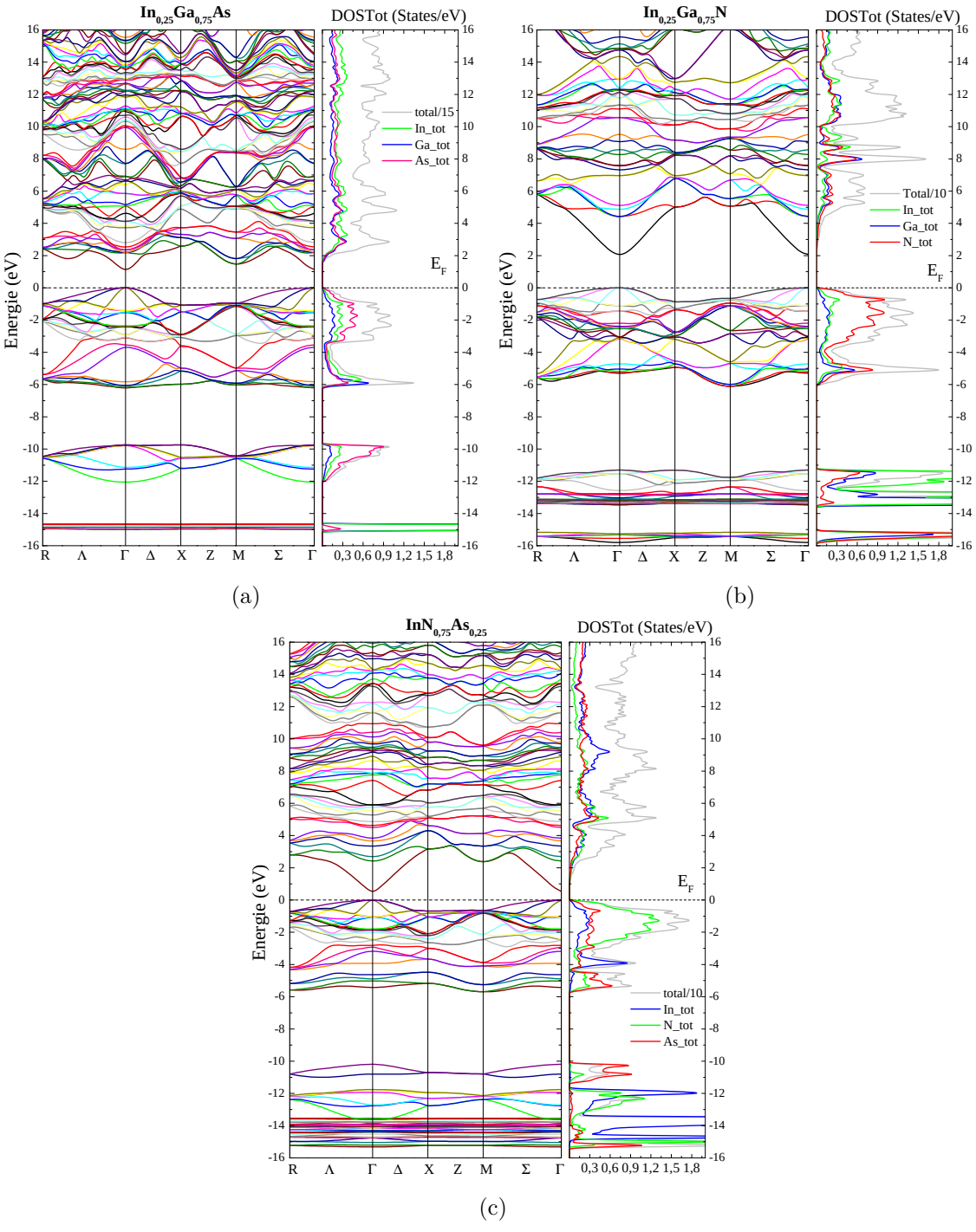


FIGURE 3.18 – Structure de bande et les densité d'états totales obtenus par l'approximation TB-mBJ pour ; (a) InGaAs, (b) InGaN et (c) InNAs.

Les calculs des structures électroniques pour les présents alliages ternaire ont été réalisés à la constante de réseau d'équilibre correspondante calculée dans la section 3.3.1. Les figures 3.18 montrent les structures de bandes et les densités d'états totales (DOSTot) calculées par l'approche TB-mBJ pour les alliages ternaires $In_{0.25}Ga_{0.75}As$, $InN_{0.75}As_{0.25}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N$. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ, ce qui prouve que les matériaux sous-étude ont un gap d'énergie direct.

Les résultats des valeurs de gap d'énergie obtenus pour une super-cellule de 16 atomes, avec les trois types d'approximations sont listés au tableau 3.7. En plus de nos propres résultats, le tableau comprend également les résultats expérimentaux et théoriques précédemment publiés par d'autres chercheurs.

TABLE 3.7 – Le gap d'énergie (E_g) pour les ternaire GaN_yAs_{1-y}, $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ calculé par la WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont ainsi énumérés.

Matériaux	*Eg(eV)*				
	WC-GGA	EV-GGA	TB-mBJ	Autres calculs	Exp.
$In_{0.25}Ga_{0.75}As$	0.00	0.574	1.138	–	–
$In_{0.5}Ga_{0.5}As$	0.00	0.332	0.832	0.5966[115]	**0.811**[141]
$In_{0.75}Ga_{0.25}As$	0.00	0.233	0.680	–	–
$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.801	1.375	2.067	2.745[142] 2.182[145]	–
$In_{0.5}Ga_{0.5}N$	0.138	0.751	1.365	2.301[142]	–
$In_{0.75}Ga_{0.25}N$	0.00	0.381	0.967	1.973[142]	**0.927**[146]
$GaN_{0.25}As_{0.75}$	0.272	0.830	1.350	0.38[147]	–
$GaN_{0.5}As_{0.5}$	0.422	0.927	1.461	0.655[147] 0.841[115]	–
$GaN_{0.75}As_{0.25}$	0.791	1.396	1.991	1.182[147]	–
$InN_{0.25}As_{0.75}$	0.00	0.069	0.477	0.247[144]	–
$InN_{0.5}As_{0.5}$	0.00	0.067	0.468	-0.02[144]	–
$InN_{0.75}As_{0.25}$	0.00	0.068	0.541	0.543[144]	–

La bande interdite directe pour $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ calculée en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ a été estimée à 0.832 eV, s'accorde bien avec la valeur mesurée de 0.811 eV [141] obtenue dans la gamme de composition x_{Ga}=45-49%. Dans le cas de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$, une étude comparative avec nos résultats par la TB-mBJ et celle de *Lim et al.* [142] montre une différence assez grande. Dans cette étude, *Lim et al.* ont appliqué le code de calcul CASTEP [143], où le terme d'échange et de corrélation a été traité par la LDA. Il est noté que le gap d'énergie pour le matériau $In_{0.75}Ga_{0.25}N$ rapporté dans la Ref.142 de 1.973 eV est surestimé d'environ 1.046 eV à la valeur expérimentale de 0.927 eV mesurée par *Moret et al.* par le biais de la mé-

thode Photoluminescence (PL) pris à 10 k, alors que notre calcul a révélé une valeur de gap d'énergie de 0.967 eV en accord avec l'expérience, par une erreur moyenne inférieur à 4.20%. Les valeurs expérimentales du gap d'énergie pour le semiconducteur InN_yAs_{1-y} ne sont pas disponibles dans la littérature pour les concentrations concernées dans cette étude, c'est pourquoi nous avons comparé nos résultats avec les données théoriques de *Yang et al.* [144] calculés par la méthode semi-empirique des liaisons fortes (semi-emperical tight-binding method). A part pour y=0.75, un accord moins satisfaisant se trouve pour les autres compositions (0.25 et 0.5). La différence peut être due en partie à la taille de super-cellule utilisée ainsi que le modèle de calcul suivi par *Yang et al.*.

Les figures 3.19 montrent le comportement spectrale typique de la largeur de bande interdite en fonction des concentrations x et y pour les alliages ternaires $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}N$ et InN_yAs_{1-y}.

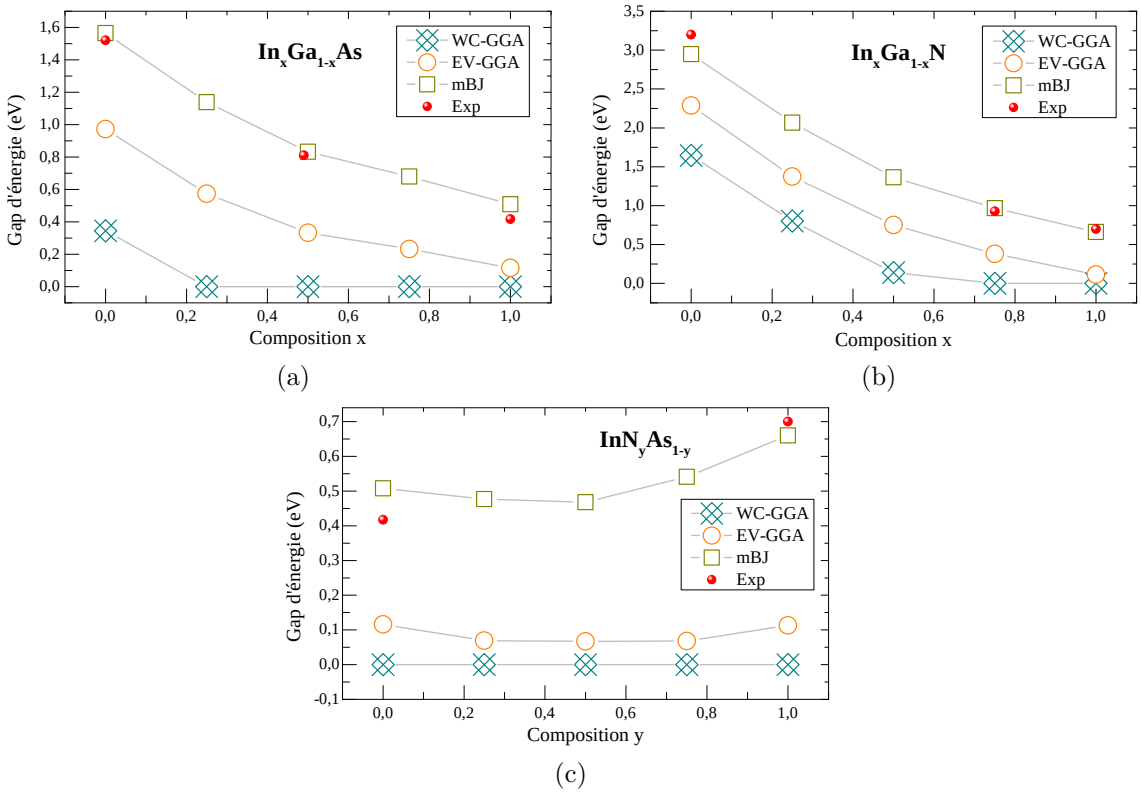


FIGURE 3.19 – Variations du gap d'énergie en fonction des concentrations x et y pour ; (a) InGaAs, (b) InGaN et (c) InNAs calculées par les approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ.

De ces figures, nous pouvons remarqué que, pour tous les alliages semiconducteurs, la variation de la largeur de bande interdite montre une forte dépendance non

linéaire. Il est évident que le gap d'énergie pour le ternaire $In_xGa_{1-x}X$ (X=As, N) diminue avec l'augmentation de la teneur en indium (In). Nous pouvons voir également sur les figures 3.19 que la variation de la largeur de bande interdite en fonction de la composition d'indium dans $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$ présente un écart négatif par rapport à la variation linéaire de la loi de Vegard. Cette déviation est caractérisée par le paramètre de courbure b, calculé par ajustement approprié de la variation non linéaire de la largeur de bande interdite trouvée.

$$\begin{cases} Eg_{(In_xGa_{1-x}As)} = xEg_{InAs} + (1-x)Eg_{GaAs} - bx(1-x) \\ Eg_{(In_xGa_{1-x}N)} = xEg_{InN} + (1-x)Eg_{GaN} - bx(1-x) \end{cases} \tag{3.15}$$

Les résultats du calcul de la bande interdite pour $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$ utilisant les approximations WC-GGA, EV-GGA et la TB-mBJ suivent à peu prés les équations du second degré données par

$$\begin{cases} Eg^{WC-GGA}_{(In_xGa_{1-x}As)} = 0.304 - 1.061x + 0.786x^2 \\ Eg^{EV-GGA}_{(In_xGa_{1-x}As)} = 0.956 - 1.626x + 0.805x^2 \\ Eg^{TB-mBJ}_{(In_xGa_{1-x}As)} = 1.553 - 1.787x + 0.758x^2 \end{cases} \tag{3.16}$$

$$\begin{cases} Eg^{WC-GGA}_{(In_xGa_{1-x}N)} = 1.651 - 4.165x + 2.529x^2 \\ Eg^{EV-GGA}_{(In_xGa_{1-x}N)} = 2.270 - 3.885x + 1.739x^2 \\ Eg^{TB-mBJ}_{(In_xGa_{1-x}N)} = 2.943 - 3.920x + 1.645x^2 \end{cases} \tag{3.17}$$

Pour l'alliage ternaire InN_yAs_{1-y}, la situation est différente. Ici, l'incorporation de la teneur en azote dans InAs conduisant à la réduction de la largeur de la bande interdite. Un changement analogue traduit par une réduction dans le gap conditionné par l'incorporation d'azote pour les matériaux XN_yAs_{1-y} (X=Ga, In) a été observé dans d'autres travaux expérimentaux et théoriques [146, 148, 149]. Dans le même contexte, il a été démontré expérimentalement que la perturbation provoquée par la teneur en azote sur la bande interdite est expliquée par des effets provenant du désaccord de maille, environ 24% entre InAs et InN [150]. En revanche, l'incorporation d'azote dans cet alliage peut introduire des centres de dispersions (scattering centers en Anglais) pour les porteurs résiduelles accompagnée d'une diminution de la mobilité pourrait être une raison de la perturbation sur la bande interdite tel que démontré par *Shih et al.* [151]. L'évolution du gap d'énergie calculé pour InN_yAs_{1-y} est présenté sur la figure 3.19. Le paramètre de courbure de la largeur de la bande interdite prédit pour InN_yAs_{1-y} est de 0.436 eV à l'aide de la fonctionnelle TB-mBJ. Par l'utilisation de différentes approches théoriques, le gap d'énergie calculé est donné par les équations du second degré suivantes

$$\begin{cases} Eg^{WC-GGA}_{(InN_yAs_{1-y})} = 0.000 \\ Eg^{EV-GGA}_{(InN_yAs_{1-y})} = 0.114 - 0.216x + 0.213x^2 \\ Eg^{TB-mBJ}_{(InN_yAs_{1-y})} = 0.511 - 0.289x + 0.436x^2 \end{cases} \tag{3.18}$$

On peut cependant espérer améliorer la compréhension des origines du paramètre de courbure optique de ces matériaux semiconducteurs par la procédure de *Bernard et Zunger* [152]. Dans cette approche *Bernard et Zunger* ont développé basé sur un calcul auto-cohérent du premier principe, un modèle théorique permettant de prédire correctement le paramètre de courbure (b) par la décomposition de ce dernier en trois contributions physique distincte. Premièrement, suivant l'évolution des bandes des alliages de type $A_nB_{4-n}C_4$ avec ses constituants binaire AC et BC, en dilatant la maille du binaire AC et compressant celle de BC pour un paramètre de maille a commun approprié à l'alliage $a = a(x)$ [153]. Pour $x = 0.5$ cela se traduit par

$$[AC, a_{AC}] \longrightarrow [AC, a_{0.5}] \tag{3.19}$$

et

$$[BC, a_{BC}] \longrightarrow [BC, a_{0.5}] \tag{3.20}$$

La contribution de la déformation en volume (VD) est calculée directement à partir des structure de bandes du volume dépendant des deux composés binaire AC et BC. L'effet de la pression hydro-statique sur le paramètre de courbure est donnée par la relation suivante

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] + 2[\varepsilon_{BC}(a_{BC}) - \varepsilon_{BC}(a)] \tag{3.21}$$

Deuxièmement, amener ensemble, les unités n du composé AC et $4 - n$ de BC, les deux avec le paramètre de maille $a(x)$, pour former l'alliage semiconducteur $A_nB_{4-n}C_4$. Cette constante reflète un effet de transfert de charge due à la différence du comportement de liaison à la constante de réseau $a = a(x)$ [154]. L'échange de charge (CE pour Charge Exchange) entre les unités formant l'alliage est représenté par

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AC}(a) + \varepsilon_{BC}(a)] - 4\varepsilon_{ABC}(a) \tag{3.22}$$

Troisièmement, permettant aux longueurs de liaison A–C et B–c à se détendre à leurs énergie totale d'équilibre, cette contribution est reliée à la relaxation structurale (SR) et mesure le changement passant de l'alliage non-relaxé au relaxé.

$$b_{SR} = 4\varepsilon_{ABC}(a) - 4\varepsilon_{ABC}(a_{eq}) \tag{3.23}$$

où, ε est le gap d'énergie calculé pour les structures atomiques et les constantes de réseau indiquées. a_{AC} et a_{BC} sont les constantes de réseau des composés binaire AC et BC, respectivement. a est la constante de réseau calculé à l'aide de la loi de Végard, et a_{eq} est le paramètre de réseau d'équilibre calculé précédemment pour les alliages ternaires concernés.

La sommation des trois termes b_{VD}, b_{CE} et b_{SR} produit le paramètre de courbure totale b

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \tag{3.24}$$

Accordé à *Ferhat et Bechstedt* [154], les trois contributions distincte du paramètre de courbure en fonction de la concentration x de l'alliage ternaire $In_xGa_{1-x}As$ sont données par les relations suivantes

$$b_{VD} = \frac{E_{InAs}(a_{InAs}) - E_{InAs}(a)}{1-x} + \frac{E_{GaAs}(a_{GaAs}) - E_{GaAs}(a)}{x} \tag{3.25}$$

$$b_{CE} = \frac{E_{InAs}(a)}{1-x} + \frac{E_{GaAs}(a)}{x} - \frac{E_{InGaAs}(a)}{x(1-x)} \tag{3.26}$$

$$b_{SR} = \frac{E_{InGaAs}(a) - E_{InGaAs(a_{eq})}}{1-x} \tag{3.27}$$

Le même raisonnement est appliqué aux deux autres alliages $In_xGa_{1-x}N$ et InN_yAs_{1-y}. Les résultats des paramètres de courbures b et ses contributions b_{VD}, b_{CE} et b_{SR} calculés pour $x = 0.25$, 0.5 et 0.75 sont résumés dans le tableau 3.8. Tous les calculs de ce tableau ont été effectués par la fonctionnelle TB-mBJ.

TABLE 3.8 – Le paramètre de courbure b et ses trois contributions distincte pour $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ calculés TB-mBJ. Les valeurs sont présentés en eV.

Matériaux	Paramètre de courbure (eV)			
	b	b_{VD}	b_{CE}	b_{SR}
$In_{0.25}Ga_{0.75}As$	0.8680	0.5746	-0.0960	0.3893
$In_{0.5}Ga_{0.5}As$	0.8180	0.5240	-0.0020	0.2960
$In_{0.75}Ga_{0.25}As$	0.492	0.4826	-0.1933	0.2026
$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	1.6479	1.2240	-0.0933	0.5173
$In_{0.5}Ga_{0.5}N$	1.7560	1.1480	0.2760	0.3320
$In_{0.75}Ga_{0.25}N$	1.4133	1.0520	0.0840	0.2773
$InN_{0.25}As_{0.75}$	0.368	-2.204	1.900	0.672
$InN_{0.5}As_{0.5}$	0.464	-0.932	0.720	0.676
$InN_{0.75}As_{0.25}$	0.432	1.406	-1.678	0.704

Le gap fondamentale des trois alliages ternaires est direct et le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est au point Γ. Le gap diminue avec la composition x pour les alliages ternaires $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$. Pour l'autre alliage ternaire InN_yAs_{1-y}, le gap augmente avec la composition de nitrure (N). Cette variation du gap d'énergie est fortement non linéaire. Le paramètre de courbure total pour $In_xGa_{1-x}As$ est estimé à environ 0.75 eV. Afin de comprendre l'origine de cette dernière valeur, nous avons calculé par le biais de l'approximation TB-mBJ, les trois compositions distincte de b. Comme le confirme le tableau 3.8, la contribution du volume déformation VD est importante, et celle-ci domine le

paramètre de courbure total du gap d'énergie pour l'alliage ternaire $In_xGa_{1-x}As$. L'importance du paramètre de courbure due à la déformation en volume peut être corrélée à la grande mésappariement (mismatch) des constantes de réseau des deux composés binaire correspondant ($\Delta a/a \simeq 7.82$ entre le composé binaire GaAs et InAs). Dans la majorité des cas, ce terme du volume déformation VD est corrélé au volume du réseau cristallin, autrement dit, au paramètre de maille a. Des effets similaires ont été observés pour l'alliage ternaire $In_xGa_{1-x}N$. le paramètre de courbure du volume déformation b_{VD} pour ce dernier est ainsi causé relativement par un grand désaccord entre le paramètre de maille des binaires constitutifs, c'est à dire entre le InN et GaN (%10). Le paramètre de courbure du gap d'énergie signalé pour le matériau $In_xGa_{1-x}N$ est plus grand que celui noté pour $In_xGa_{1-x}As$. Comme conclusion, nous voyons que malgré la contribution des autres termes, celui du volume déformation causé par des trouble dans la longueurs de liaison (b_{VD}) [154], semble contrôler le paramètre de courbure totale (b) pour les deux matériaux semiconducteurs $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$.

Le calcul auto-cohérent des compositions du paramètre de courbure total, montre que le terme d'échange chimique (CE) a prouvé sa existence par une petite contribution non négligeable pour les deux alliages $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$. Nos résultats montent que b_{CE} pour $In_xGa_{1-x}As$ est trop faible comparé à l'autre alliage $In_xGa_{1-x}N$. Cela est surement dû à la différence d'électronégativité des atomes In et Ga (1.78 pour In et 1.81 pour Ga par l'utilisation de l'échelle de Pauling).

La contribution du terme de la relaxation structurale SR pour le paramètre de courbure totale a été ainsi calculée à partir des calculs du premier principe par la méthode de *Bernard* et *Zunger*. Les calculs révèlent que la contribution reliée à la relaxation structurale (b_{SR}) des deux alliages ternaires $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$ est toujours inférieure à celle de déformation en volume (VD) avec un pourcentage de différence de 32%, 43% et 58%, respectivement pour des concentrations de 0.25, 0.5 et 0.75. De plus, le paramètre de courbure SR est plus grand que la contribution provenant du terme d'échange chimique (b_{CE}). Du tableau 3.8, la contribution du terme (b_{SR}) diminue avec l'augmentation de la composition indium (x) pour les composés $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$. Le b_{SR} mesure les variations provenant des positions atomiques fixes aux détendues. Au cours de relaxation, certaines corrélations entre les positions atomiques définies dans les distances inter-atomiques ajuster à des valeurs raisonnables, et les interactions défavorables sont évités. De cela, nous concluons que le terme (b_{SR}) est un paramètre clé et nécessaire pour décrire la courbure totale de l'énergie de bande interdite et la relaxation des positions atomiques conduit à une diminution du paramètre de courbure total b.

Comme pour les deux alliages ternaires précédemment présentés, la courbure de bande interdite dans InN_yAs_{1-y} peut également être décomposée en trois parties distincte VD, CE et SR. Le paramètre de courbure du gap d'énergie total est donnée par $b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR}$. Les résultats de ce dernier avec ses trois compositions sont calculés et présentés dans le tableau 3.8. De ce tableau, nous remarquons que le

paramètre de courbure total pour l'alliage à base de nitrure InN_yAs_{1-y} est beaucoup plus faible, résultants de la différence de bande interdite des constituants (0.660 eV pour InN et 0.508 eV pour InAs). La contribution provenant de la déformation du volume, pour l'alliage InN_yAs_{1-y} est trop grande pour $y = 0.75$ que pour les deux autres concentrations (0.25 et 0.5). Cette différence est expliquée par le fait que la largeur de bande interdite faite sur le composé binaire InN pour $InN_{0.75}As_{0.25}$ (à travers la constante de réseau a par la loi de Vegard's) est grande à celle trouvée pour les ternaires $InN_{0.5}As_{0.5}$ et $InN_{0.25}As_{0.75}$.

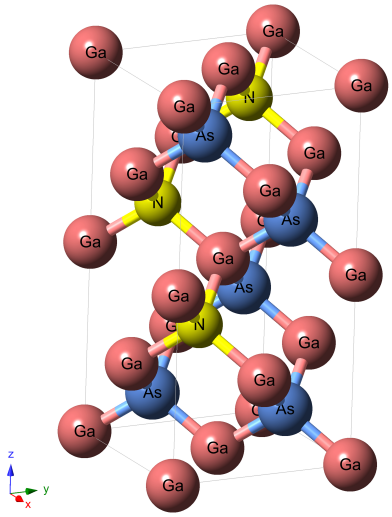
Nous pouvons ainsi voir dans le tableau 3.8 que nos résultats trouvés de la décompositions du paramètre de courbure total de l'alliage InN_yAs_{1-y} ont une certaine différence avec les résultats obtenus pour $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$, en particulier, les valeurs de b_{VD} qui présentent des signes d'opposition pour les concentrations 0.25 et 0.5. Cette différence est due principalement à la différence de la taille et l'électronégativité entre l'atome de nitrure (N) et l'atome d'anion changé. Le remplacement d'atome d'arséniure (As) avec le nitrure (N) pour le ternaire InN_yAs_{1-y} induit une forte perturbation de la maille cristalline, ce qui conduit à un petit écart de la variation de la largeur de bande interdite par rapport à la variation linéaire entre les les gap des éléments d'extrémité.

En perspective, dans les trois alliages ternaires, le b et la largeur de bande interdite Eg varient avec le changement des compositions x et y, et présentent un effet de courbure qui est un effet conjoint de déformation du volume, de la différence chimique, et du terme de détente. Comme la taille et la différence chimique entre les deux composés constitutifs augmente, l'effet de la courbure en énergie interdite (b) dans l'alliage devient plus important.

3.3.3 Étude des propriétés structurales et électroniques du ternaire GaN_yAs_{1-y}

L'étude récemment publiée par Baaziz et al. [140] sur le GaN_yAs_{1-y} a tout particulièrement retenu notre attention. En effet, à l'aide des deux approximations de base, la LDA et la GGA, ils ont prédit les propriétés structurales et quelques propriétés électroniques pour certaines compositions ($x = 0.25$, 0.5, et 0.75). En insistant plus particulièrement sur le cas de cet alliage ternaire, le GaN_yAs_{1-y}, qui est le matériau que nous avons choisi d'étudier plus en détails pour ce qui concerne l'influence de nitrure sur les propriétés fondamentales de ce matériau. La présente section a donc comme objectif de comprendre en détail l'influence de nitrure sur la structure cristalline, plus spécifiquement, le paramètre de maille et le module de compressibilité de ce matériau. De plus, les matériaux semiconducteurs GaN_yAs_{1-y} ayant une importance technologique indéniable, il est assez important de recueillir une description très détaillée sur les effets de nitrure pour les gaps d'énergie, les densités d'états et les charges électroniques ainsi que le facteur d'ionicité et la charge de transfert. Les résultats de ces simulations sont souvent assimilés à une température

nulle, c'est-à-dire à une température correspondante au zéro absolu. Deux paramètres conditionnent de manière cruciale toutes simulations faites par la FP-LAPW, quel que soit le système étudié. Le produit R_{mt}xKmax et le nombre de points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Dans cette étude, R_{mt}xKmax est fixé à 7 et K-points à 132 points spéciaux. Nous avons pris des valeurs de 1.95, 1.92 et 1.68 u.a pour les rayons muffin-tin des éléments As, Ga et N.



(a)

FIGURE 3.20 – Structure cristalline de type zinc blende pour le $GaN_{0.375}As_{0.625}$.

TABLE 3.9 – Les positions atomiques des éléments de nitrure (N) dans GaN_yAs_{1-y} pour différentes valeurs de y.

Matériaux	Position (x,y,z)		
$GaN_{0.125}As_{0.875}$	$N(0.25,0.25,0.625)$		
$GaN_{0.25}As_{0.75}$	$N_1(0.25,0.25,0.625)$,	$N_2(0.75,0.25,0.375)$	
$GaN_{0.375}As_{0.625}$	$N_1(0.25,0.25,0.625)$,	$N_2(0.75,0.25,0.375)$,	$N_3(0.25,0.75,0.875)$
$GaN_{0.5}As_{0.5}$	$N_1(0.25,0.25,0.625)$,	$N_2(0.75,0.75,0.625)$,	$N_3(0.75,0.25,0.875)$,
	$N_4(0.25,0.75,0.875)$		
$GaN_{0.625}As_{0.375}$	$N_1(0.25,0.25,0.125)$,	$N_2(0.25,0.25,0.625)$,	$N_3(0.75,0.75,0.625)$,
	$N_4(0.75,0.25,0.875)$,	$N_5(0.25,0.75,0.875)$	
$GaN_{0.75}As_{0.25}$	$N_1(0.25,0.25,0.125)$,	$N_2(0.25,0.25,0.625)$,	$N_3(0.75,0.75,0.125)$,
	$N_4(0.75,0.25,0.375)$,	$N_5(0.75,0.25,0.875)$,	$N_6(0.25,0.75,0.375)$
$GaN_{0.875}As_{0.125}$	$N_1(0.25,0.25,0.125)$,	$N_2(0.25,0.25,0.625)$,	$N_3(0.75,0.75,0.125)$,
	$N_4(0.75,0.25,0.375)$,	$N_5(0.75,0.25,0.875)$,	$N_6(0.25,0.75,0.375)$,
	$N_7(0.25,0.75,0.875)$		

L'arrangement atomiques des 8 éléments de nitrure sont données dans le tableau 3.9. De plus, une image de structure cristalline en plan pour une composition y égale à 37.5% est présentée sur la figure 3.20.

3.3.3.1 Résultats et discussion

Dans cette section, les propriétés structurales et électroniques pour l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y} ont été étudiées pour $0 \leq y \leq 1$. En l'absence de résultats expérimentales, nous avons fait l'optimisation du volume en injectons les valeurs des paramètres de maille estimés à l'aide de la loi de Vegard (voir Eq 3.13) comme paramètre d'entrés. Les résultats des propriétés structurales d'équilibre pour l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y} et ses deux composés binaire GaAs et GaN déterminés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation d'état de Murnaghan sont présentés dans le tableau 3.10.

TABLE 3.10 – Le paramètre de maille a, le module de compressibilité B et sa première dérivé B' pour l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y} pour $0 \leq y \leq 1$, comparés à d'autre résultats publiés.

Matériaux	*a(Å)*		*B(GPa)*	
	Nos calculs	Autres résultats	Nos calculs	Autres résultats
GaAs	5.664	5.666[109] 5.75[140] **5.653**[155]	69.711	69.60[109] 61.32[140] **75.50**[155]
$GaN_{0.125}As_{0.875}$	5.564	5.509[156]	71.470	–
$GaN_{0.25}As_{0.75}$	5.451	5.55[140] 5.40[156]	76.251	62.9[140]
$GaN_{0.375}As_{0.625}$	5.336	5.2716[156]	84.053	–
$GaN_{0.5}As_{0.5}$	5.205	5.27[140] 5.149[156]	91.274	88.5[140]
$GaN_{0.625}As_{0.375}$	5.055	5.01[156]	107.649	–
$GaN_{0.75}As_{0.25}$	4.889	4.94[140] 4.837[156]	124.201	111.12[140]
$GaN_{0.875}As_{0.125}$	4.705	4.716[156]	152.503	–
GaN	4.508	4.56[140] 4.51[157] **4.50**[111]	190.932	172.2[140] 192.56[112] 190[106]

À part, pour les composés binaires, les paramètres de mailles calculés à l'aide de la WC-GGA pour l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y} sont ainsi en accord avec les calculs de type DFT qui avaient été effectués auparavant. Notez qu'il y a une petite différence de calcul (c.-à-d précision) et l'exactitude des résultats face aux valeurs théoriques trouvés par *Shu et al.* **[156]**. Cette différence peut être due en partie à l'utilisation d'une autre approche de calcul (pseudopotentiel) pour lesquels les auteurs ont utilisé le code de calcul CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [4].

4. CASTEP est un code de calcul permettant de prédire les propriétés fondamentales des matériaux à partir des premiers principes sous l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il peut simuler une large gamme de propriétés de matériaux, y compris énergétique, de la structure

La figure 3.21 représente l'évolution de la constante de réseau de l'alliage GaN_yAs_{1-y} en fonction de composition y. Il peut toutefois clair de cette figure que nos valeurs calculés dévient positivement par rapport à la loi de Vegard. Le paramètre d'inclinaison (upward bowing parameter) a été déterminé à -0.4708Å en ajustant les valeurs calculés à la fonction polynomiale quadratique

$$a(y) = 5.659 - 0.679y - 0.4708y^2 \tag{3.28}$$

Il est possible d'estimer l'exactitude du paramètre d'inclinaison pour le paramètre de maille par l'approximation WC-GGA en comparant notre valeur calculée par rapport à des valeurs connues pour des systèmes similaires. Notre valeur de -0.4708 Åest proche de celui trouvé par *Baaziz et al.* (-0.49783 Å) [140]. Ainsi la différence entre ces deux valeurs peut provenir de la différence de l'approximation fonctionnelle XC et des constantes de réseau utilisés dans son étude.

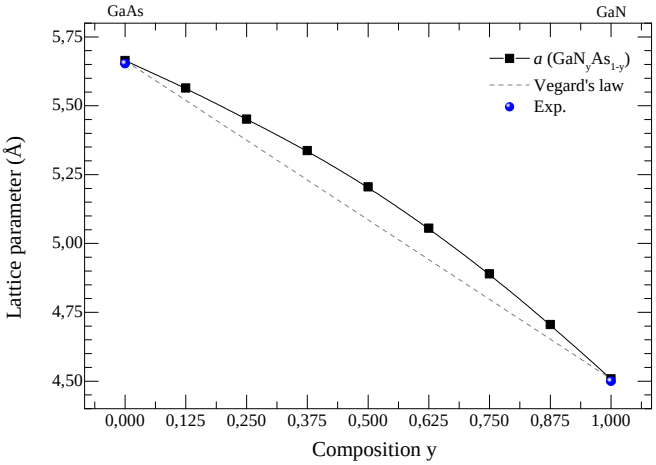


FIGURE 3.21 – Paramètres de mailles calculés à l'aide de l'approximation WC-GGA pour le GaN_yAs_{1-y}. Figure tirée de notre publication [158]

Sur la figure 3.22, nous avons tracé le module de compressibilité B calculé avec l'approximation WC-GGA en fonction de la concentration x pour le GaN_yAs_{1-y}. Nous avons présenté en traits tiret (dashed line) la variation linéaire de B estimé à l'aide de la loi de Vegard. Les valeurs expérimentales, sont ainsi représentés par des points rouge. Dans le tableau 3.10, nous avons présenté nos valeurs calculés du module de compressibilité B et d'autres travaux évalués par différents chercheurs pour des raisons de comparaison. Nous notons que les valeurs de B estimées par la fonctionnelle WC-GGA sont en bon accord avec les valeurs rapportées par d'autres chercheurs. Nous pouvons voir dans ce tableau que le composé binaire GaN a un module de compressibilité beaucoup plus élevé que le GaAs. Cette différence peut

à l'échelle atomique, les propriétés vibrationnelles, ...etc. Il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire. http ://www.castep.org/

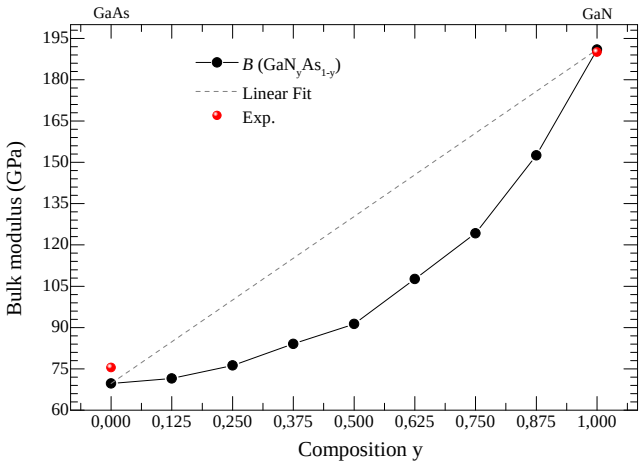


FIGURE 3.22 – Modules de compressibilités calculés à l'aide de l'approximation WC-GGA pour le GaN_yAs_{1-y} [158]

causer une déviation large de la rigidité du ternaire GaN_yAs_{1-y} par rapport à la courbe du paramètre de maille d'équilibre de la figure 3.21 présentée auparavant. Un autre point, la variation relative de la concentration en nitrure 12.5, 25, 37.5, 50, 62.5, 75 and 87.5 pour cent dans le ternaire GaN_yAs_{1-y} entraîne une diminution du paramètre de maille a et augmentation en revanche du module de compressibilité B. Celle-ci indique clairement que le paramètre de maille est inversement proportionnelle à la variation du paramètre de compressibilité, ce qui est noté pour d'autres alliages semiconducteurs à base de matériaux III-V.

La connaissance précise de la structure de bande et plus exactement le gap d'énergie pour un matériau semiconducteur est cruciale afin de déterminer son utilité potentielle et dans quelle famille de semiconducteur le matériau en question doit être l'intégrer. L'alliage des binaires semiconducteurs III-V conventionnel avec une quantité de quelque pour cent de nitrure (N), peut donner un alliage ternaire GaN_yAs_{1-y}, de largeur de bande interdite Eg, avec une signification plus étroite que celle qui serait attendue. Le gap d'énergie dans ce genre d'alliage semiconducteur change d'une manière spectaculaire avec la variation de la composition de nitrure. Plusieurs recherche montre que ce dernier (i.e Eg) diminue d'environ 180 meV pour seulement 1% d'azote ajouté au semiconducteur hôte GaAs [159].

Dans cette section, les structures de bande électroniques pour cet alliage ternaire ont été calculés par l'utilisation de trois type d'approximations, la WC-GGA, la EV-GGA et la fonctionnelle TB-mBJ, pour les compositions sélectionnés $y = 0.125$, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75 et 0.875. La structure de bande interdite (Eg) et les densités d'états partielles (PDOS) ont été faites par l'utilisation du paramètre de maille d'équilibre calculé par la WC-GGA présentés auparavant. Cependant, seulement les résultats obtenus avec la TB-mBJ ont été tracés à cause de la similarité remarqué pour les autres fonctionnelles.

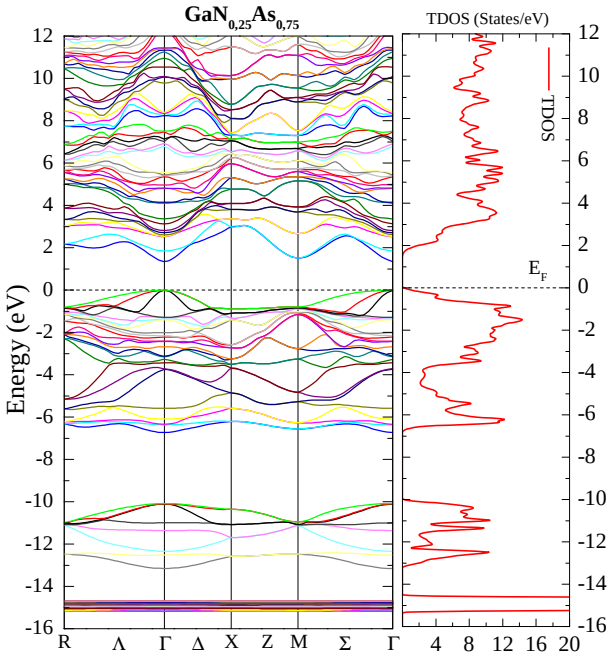


FIGURE 3.23 – Structure de bande et la densité d'état totale pour le $GaN_{0.25}As_{0.75}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ [158].

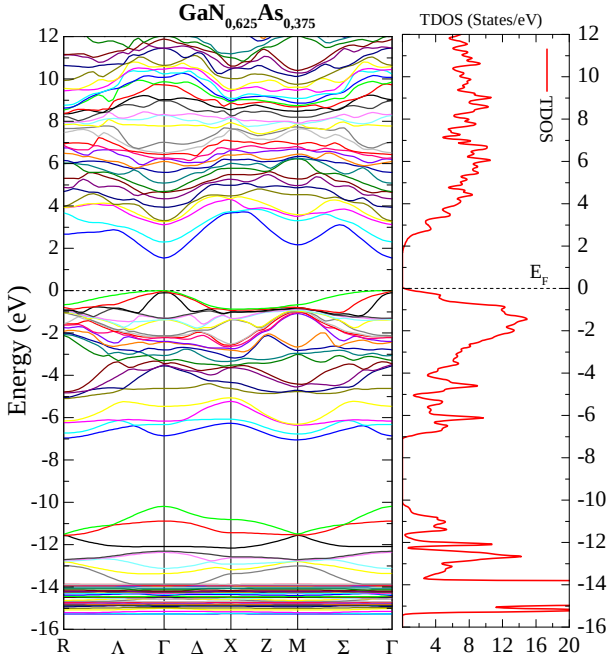


FIGURE 3.24 – Structure de bande et la densité d'état totale pour le $GaN_{0.625}As_{0.375}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ [158].

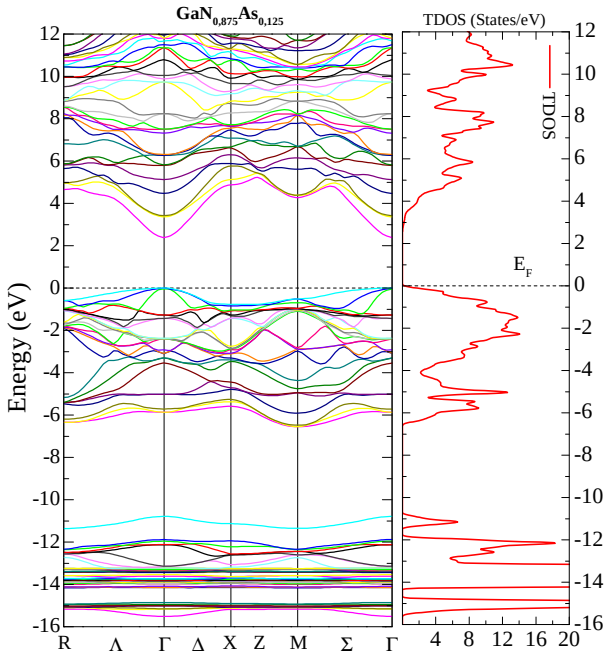


FIGURE 3.25 – Structure de bande et la densité d'état totale pour le $GaN_{0.875}As_{0.125}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ [158].

les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales pour les alliages ternaires $GaN_{0.25}As_{0.75}$, $GaN_{0.625}As_{0.375}$ and $GaN_{0.875}As_{0.125}$ sont montrés dans les figures 3.23-25, respectivement. Tous les matériaux mentionnés sont des matériaux à bande interdite directe.

TABLE 3.11 – Gap d'énergie *Eg* et le paramètre de courbure *b* calculés par WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ pour le GaN_yAs_{1-y} et ses deux composés binaire, comparés avec d'autre résultats publiés.

Matériaux	*Eg(eV)*				
	WC-GGA	EV-GGA	TB-mBJ	Autres calculs	Exp.
GaAs	0.336	0.922	1.562	1.34[160] 1.03[108] 1.64[120]	**1.52**[120]
$GaN_{0.125}As_{0.875}$	0.236	0.825	1.301	–	–
$GaN_{0.25}As_{0.75}$	0.272	0.830	1.350	1.10[160] 0.38[140]	–
$GaN_{0.375}As_{0.625}$	0.369	0.893	1.401	–	–
$GaN_{0.5}As_{0.5}$	0.422	0.927	1.461	1.64[160] 0.655[140] 0.84[115]	–
$GaN_{0.625}As_{0.375}$	0.471	1.033	1.540	–	–
$GaN_{0.75}As_{0.25}$	0.791	1.396	1.991	2.41[160] 1.182[140]	–
$GaN_{0.875}As_{0.125}$	1.131	1.760	2.390	–	–
GaN	1.645	2.293	2.955	3.40[160] 2.047[140] 2.34[161]	3.20[120]

Tableau 3.11, résume nos résultats calculés pour l'énergie de bande interdite déduites par différentes approximations. Une comparaison avec d'autres résultats expérimentales et théoriques révèle que le gap d'énergie pour le GaAs, GaN, InAs et InN calculé avec la WC-GGA n'est plus en accord et des erreurs de presque 50% ont été trouvés. Ce désaccord a été réduite par l'utilisation de la EV-GGA, alors que la TB-mBJ a bien sous-estimé l'erreur. Une amélioration significative de Eg est remarquée avec la TB-mBJ par rapport à la WC-GGA et la EV-GGA.

La structure électronique de l'alliage GaN_yAs_{1-y} a été calculé par l'utilisation des trois types d'approximations, la WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Les résultats des gap d'énergies pour des concentrations différentes sont listés dans le tableau 3.11, et sont comparés avec d'autres résultats théoriques obtenus par des calculs d'ondes planes pseudo-potentiel (PP-PW) [115]. Autres valeurs théoriques calculés par *Gürel et al.* [160] utilisant une approche dite approximation du cristal virtuelle modifiée (MVCA pour modified virtual crystal approximation) [162, 163] sont inclus à titre de comparaison. L'approche MVCA utilisée par *Rebah et al.* [162] est considérée comme une méthode assez précise pour prédire la structure de bande interdite pour les composés et alliages semiconducteurs. Nos valeurs faites par la TB-mBJ sont en bon accord comparées à celles calculées par *Gürel et al.* pour des concentrations $y = 0.25$, 0.5 et 0.75.

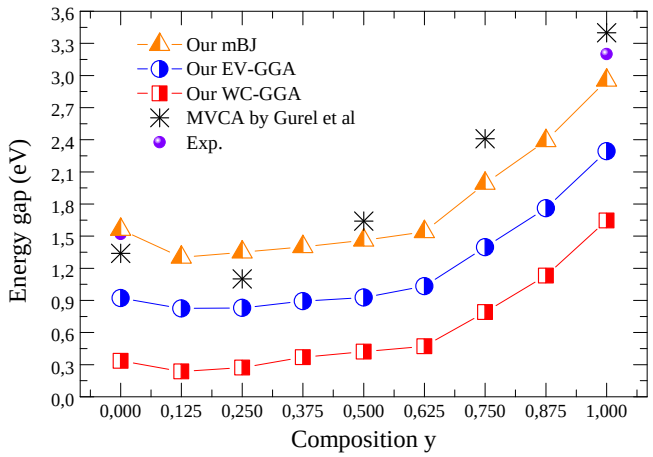


FIGURE 3.26 – Variation du gap d'énergie en fonction de la concentration y GaN_yAs_{1-y} accordé aux approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Les données obtenues par *Gürel et al.* faites par la MVCA, sont ainsi ajoutées à titre de comparaison. Figure tirée de notre publication [158]

Figure 3.26 montre la courbe de l'évolution de gap d'énergie calculé par les trois approximation en fonction de la teneur en nitrure ajoutée à l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y}. Une première remarque est que le gap d'énergie diminue puis augmente avec l'augmentation de nitrure (N). Le changement dans la largeur de bande interdite pour le GaN_yAs_{1-y} induit par le nitrure a été explicitement remarqué dans les

mesures expérimentales [164]. Une diminution du gap d'énergie d'environ 180 meV a été observée pour seulement 1% de nitrure incorporé dans le GaAs [103]. Théoriquement, cela peut s'expliquer par l'interaction entre les niveaux localisés induits par une impureté fortement électronégative (comme le cas de N dans le GaNAs) et les états délocalisés du matériau semiconducteur hôte, qui conduit à une diminution de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi, et par conséquent une diminution dans la largeur de la bande interdite [103].

Les résultats présentés sur la figure 3.26, montre que pour toutes les approximations utilisés dans ce travail, la variation la largeur de la bande interdite en fonction de N dans GaN_yAs_{1-y} change par une déviation négative par rapport la variation linéaire de la loi de Vegard. Cette déviation, comme nous l'avons dit précédemment, est connue sous le nom du paramètre de courbure b, calculé par un ajustement approprié de la variation non linéaire du gap d'énergie. Les résultats de Eg pour le GaN_yAs_{1-y} suivent à peu près les équations du second degré suivantes

$$\begin{cases} Eg^{WC-GGA}_{(GaN_yAs_{1-y})} = 0.3678 - 1.139y + 2.3350y^2 \\ Eg^{EV-GGA}_{(GaN_yAs_{1-y})} = 0.9655 - 1.4292y + 2.6530y^2 \\ Eg^{TB-mBJ}_{(GaN_yAs_{1-y})} = 1.5567 - 1.844y + 3.2105y^2 \end{cases} \tag{3.29}$$

La constatation la plus importante de l'équation 3.29, est que la variation de la largeur de bande interdite est fortement non-linéaire avec l'augmentation de la teneur en nitrure dans l'alliage ternaire.

TABLE 3.12 – Le paramètre de courbure b pour GaN_yAs_{1-y} calculé par WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Les valeurs sont présentés en eV.

Matériaux	Paramètre de courbure b (eV)		
	WC-GGA	EV-GGA	TB-mBJ
GaAs	–	–	–
$GaN_{0.125}As_{0.875}$	2.4102	2.4537	3.9782
$GaN_{0.25}As_{0.75}$	2.0866	2.3186	2.988
$GaN_{0.375}As_{0.625}$	1.9536	2.2173	2.9157
$GaN_{0.5}As_{0.5}$	2.274	2.722	3.190
$GaN_{0.625}As_{0.375}$	2.914	3.1824	3.8085
$GaN_{0.75}As_{0.25}$	2.8093	2.956	3.2839
$GaN_{0.875}As_{0.125}$	3.2034	3.3062	3.5737
GaN	–	–	–

La divergence entre nos valeurs obtenus de paramètre de courbure (2.33 et 2.65 eV par la WC-GGA et EV-GGA, respectivement) et ceux obtenus par *Baaziz et al.* (2.66 eV par GGA et 2.82 par la EV-GGA) [140] est petite pour presque les même approximations utilisés. Ainsi, en comparaison avec la super cellule de 8-atomes de *Baaziz et al.*, notre super-cellule de 16 atomes avec la TB-mBJ, donne

une bonne estimation du gap d'énergie et nos valeurs calculés de paramètres de courbure sont ainsi bien obtenus. La configuration atomique par une super-cellule de 8 atomes n'est pas suffisante pour imiter un alliage aléatoire réel. Il semble qu'une plus grande précision peut être réalisé avec une super-cellule plus grande, mais en augmentant la taille de la super-cellule, le temps de calcul augmente à son tour, de façon exponentielle.

Nous avons ensuite calculé la densité d'états électroniques (DOS) totale et partielles. En raison de la similarité entre les DOS prédites par la WC-GGA, EV-GGA et la TB-mBJ, nous analysons dans cette partie seulement celles calculées par la TB-mBJ. Le maximum de la bande de valence VB_{max} a été réglé sur le niveau de Fermi d'énergie zéro.

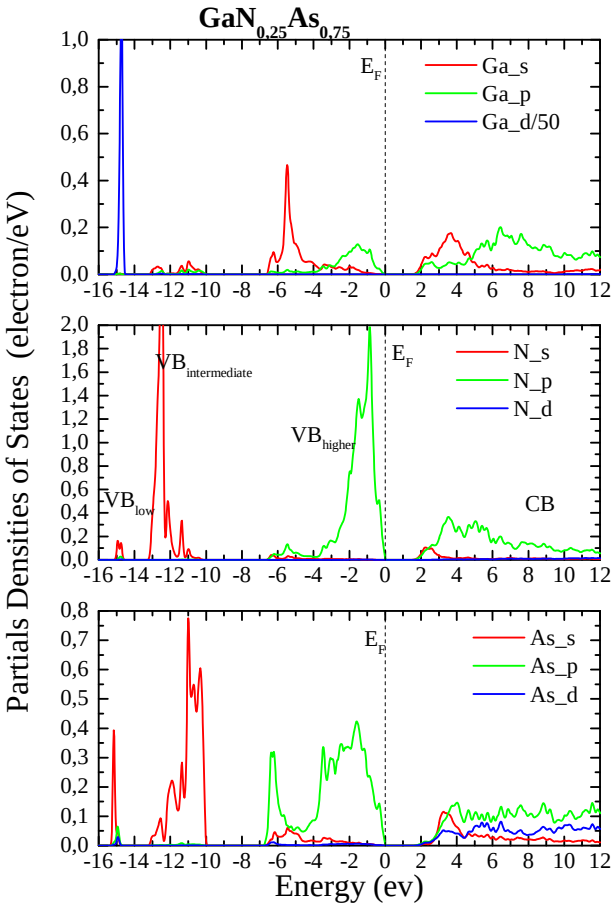


FIGURE 3.27 – Densité d'états partielles et totales pour le $GaN_{0.25}As_{0.75}$ calculées TB-mBJ. [158]

Les densités d'états présentée sur les figures 3.27 – 3.29, montrent que la bande de valence est divisée en trois régions, faible-, intermédiaire- et haute-énergie. afin de mieux situer l'inspection dans son contexte, nous avons analysé la contribution de

chaque atome sur ces sous-bandes en décomposant la DOS totale en contributions orbitale *s*, *p* et *d* (voir figures 3.27-29).

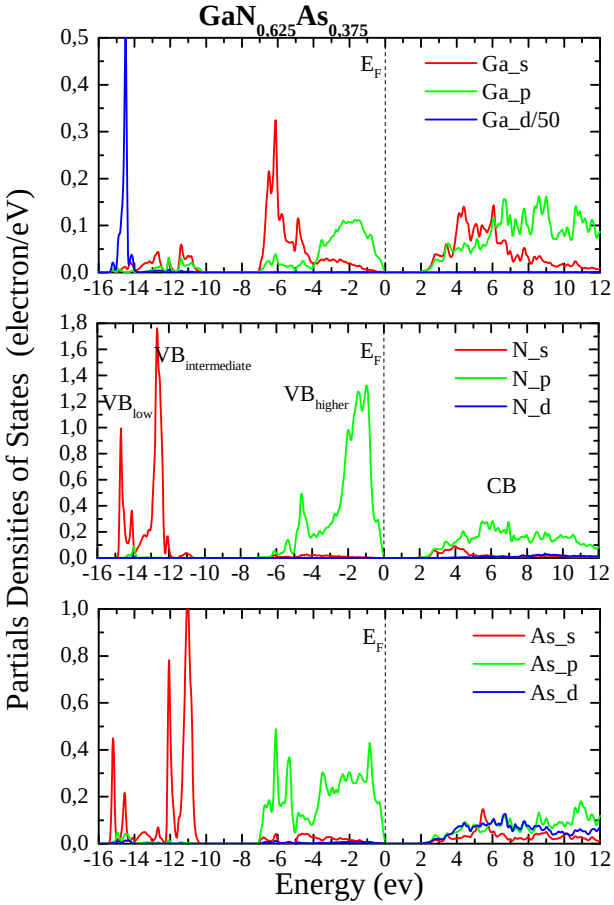


FIGURE 3.28 – Densité d'états partielles et totales pour le $GaN_{0.625}As_{0.375}$ calculées TB-mBJ. [158]

La bande d'énergie qui se trouve entre -16 et -14 eV montre une forte contribution des orbitales *d* d'atome Ga, avec une faible participation provient d'orbitales *s* d'atomes As et N. Cette faible participation augmente avec l'augmentation de la concentration de N dans GaN_yAs_{1-y}, mais reste faible en général devant la domination de Ga_*d*. La bande intermédiaire dans la plage de -14 à -10 eV peut être attribuée aux orbitales *s* d'atomes As et N. Dans cette région, une augmentation de la teneur en nitrure réduit la dominance des orbitales *s* d'atome N et augmente celle d'atome As. Près du gap d'énergie, la bande de valence dans cette région est divisée elle même en deux sous-bandes, la première entre -7 et -4 eV provient des orbitales de type *s* d'atome Ga, et *p* d'atomes As et N. Il est évident que la contribution de N_*p* augmente de $GaN_{0.25}As_{0.75}$ à $GaN_{0.875}As_{0.125}$. La même tendance a été observée pour les états *p* d'atome As. La deuxième sous-bande de -4 eV au niveau de Fermi

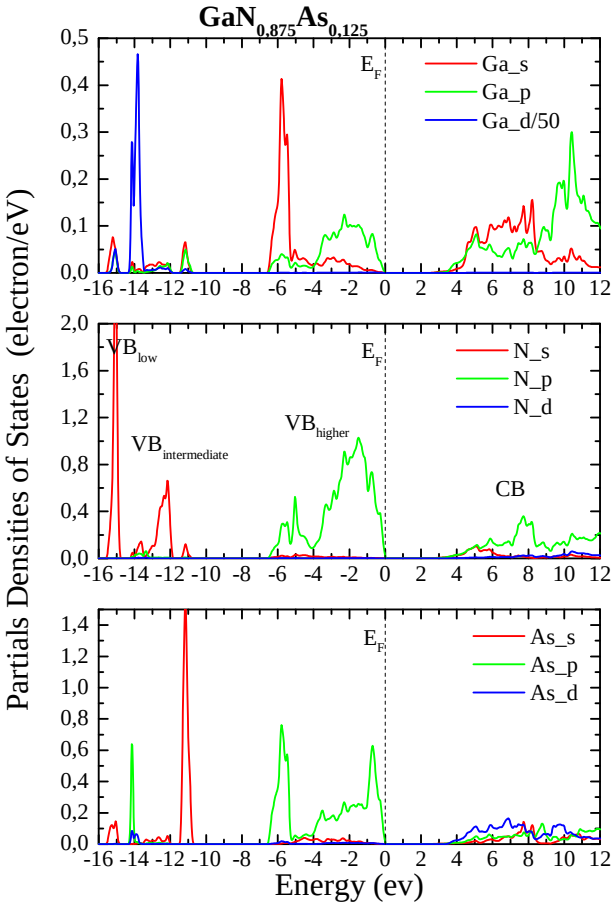


FIGURE 3.29 – Densité d'états partielles et totales pour le $GaN_{0.875}As_{0.125}$ calculées TB-mBJ. [158]

(0 eV) est formée par les états p d'atomes Ga, N et As, avec une petite contribution d'orbitale s d'atome Ga. VB_{max} est essentiellement formée par les orbitales de type s des atomes Ga, N et As. Nous observons aucun changement par le remplacement d'atome As par N, ce qui prouve que la partie haute de la bande de valence n'est pas reliée par l'augmentation d'azote dans l'alliage GaN_yAs_{1-y}. La bande de conduction est faite par une mixture d'orbitale s, p et d des atomes Ga, N et As. Dans ce cas, nous nous intéressons seulement par CB_{min} pour voir l'effet de la concentration en azote sur l'énergie de la bande interdite. Comme nous l'avons déjà vu, la bande interdite a diminue à une valeur de 1.301 eV (par la TB-mBJ) quand nous avons introduit seulement 1 seul atome de N à la place de As (y=0.125). Ce remplacement a conduit l'abaissement des orbitales s d'atome Ga vers le niveau de Fermi. Lorsque nous substituons encore de nitrure (N), la CB_{min} se déplace à l'énergie plus élevée, ce qui conduit à une augmentation de la largeur de bande interdite.

Une des façon la plus évidente pour analyser la nature de la liaison chimique dans un composé SC consiste simplement à inspecter la densité de charge électronique. Nos calculs avec l'approximation TB-mBJ sont effectués sur le plan (110) et les résultats sont représentés sur les figures 3.30 – 3.32. Nous avons présentés sur ces figures, la distribution en 2D et 3D des alliages ternaires $GaN_{0.25}As_{0.75}$, $GaN_{0.625}As_{0.375}$ et $GaN_{0.875}As_{0.125}$.

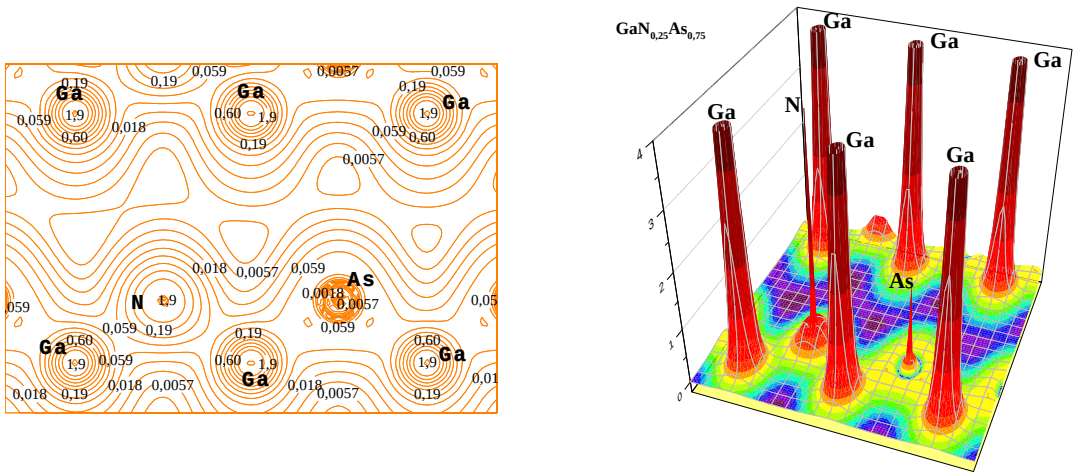


FIGURE 3.30 – À gauche ; le contour en deux dimensions de la densité de charge dans le plan cristallographique (110). À droite ; la distribution en trois dimensions de la densité de charge pour le $GaN_{0.25}As_{0.75}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ. [158]

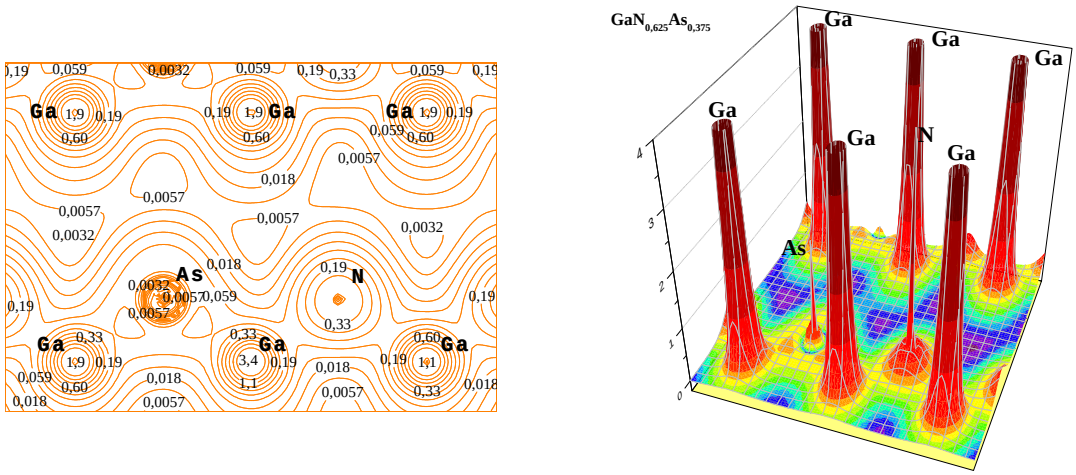


FIGURE 3.31 – Contour et distribution de la densité de charge pour le plan cristallographique (110), pour le $GaN_{0.625}As_{0.375}$ obtenus par TB-mBJ. [158]

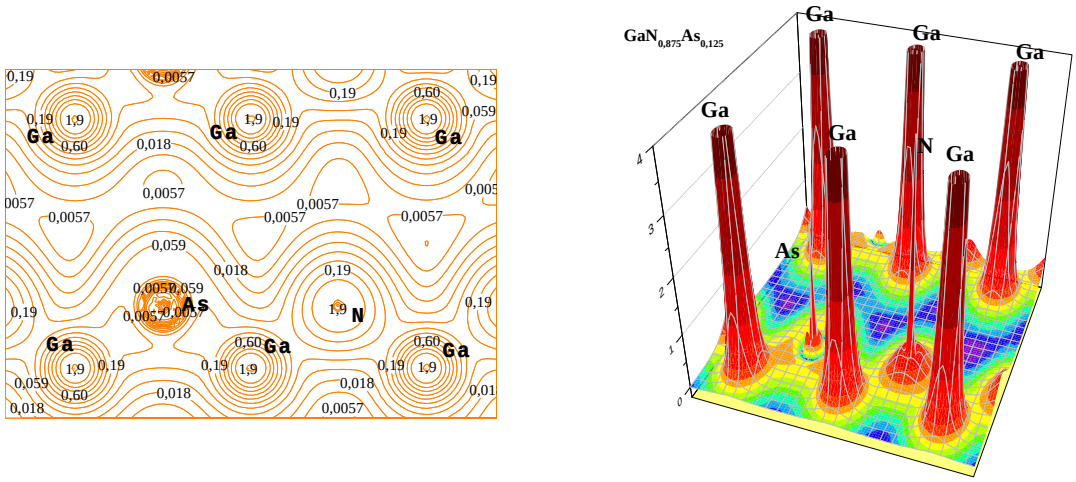


FIGURE 3.32 – Contour et distribution en trois dimensions de la densité de charge pour le plan cristallographique (110), pour le $GaN_{0.875}As_{0.125}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ. [158]

Les résultats de la densité de charge électronique ont été utilisés pour analyser les propriétés de liaison chimique des alliages ternaires GaN_yAs_{1-y} pour des concentrations y varie de 0 à 1. *Baaziz* et coauteurs dans son article [140], prédit une liaison purement covalente pour le GaAs entre l'atome Ga et As.

Une analyse précise de la densité électronique par l'inspection topologique via un formalisme atome dans la molécule [158-165] a été faite pour fournir une compréhension quantitative de liaison chimique des matériaux. Les charges intégrées sur chaque type d'atomes ont été calculées et sont ensuite utilisées pour prévoir la charge de transfert et le facteur d'ionicité. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.13. Comme pour le profil de changement de la largeur de la bande interdite (Eg) en fonction des concentrations y, le facteur d'ionicité (f) est très faible pour y=0 (GaAs), ce qui prouve que ce composé binaire a un degré d'ionicité plus faible que les autres composés semiconducteurs. La figure 3.33 montre que l'ionicité augmente, et donc le facteur covalent diminue avec l'augmentation de y dans GaN_yAs_{1-y}. Ainsi, plus la composition y augmente, le caractère ionique devient plus significatif, avec une liaison covalente polaire pour tous les atomes. En raison de la grande différence d'électronégativité entre le As et les atomes de N (figure 3.30 – 3.32 (2D)). L'incorporation systématique des anions de nitrure dans l'alliage GaN_yAs_{1-y} conduit à une augmentation de la charge de transfert des cations de Gallium (Ga).

Le transfert de charge varie de 23% à 31%. Toutefois, le comportement globale tend vers ionique plutôt que covalent, ce là donne un caractère typique d'un alliage à grand gap. La plus faible concentration de nitrure qui permet à notre super-cellule d'atteindre une concentration de $y = 0.125$ donne un caractère covalent de 77%. Cela est probablement dû à une forte hybridation de type *sp* entre les atomes de Ga et

TABLE 3.13 – Le facteur d'ionicité et charge de transfert pour GaN_yAs_{1-y} à différente concentration y.

Matériaux	Propriétés électronique	
	Charge transfert (%)	Ionicité (%)
GaAs	20.44(Ga),20.62(Ga),20.63(Ga),20.68(Ga),20.68(Ga), 20.68(Ga),20.68(Ga),21.26(As),21.22(As),21.26(As), 21.22(As),21.26(As),21.22(As),21.22(As)	20.92
$GaN_{0.125}As_{0.875}$	21.39(Ga),25.71(Ga),21.50(Ga),21.64(Ga),25.71(Ga), 21.65(Ga),25.70(Ga),23.67(N),21.38(As),21.91(As), 21.50(As),21.68(As), 21.69(As),21.68(As)	22.75
$GaN_{0.25}As_{0.75}$	24.67(Ga),30.60(Ga),21.85(Ga),26.46(Ga),26.46(Ga), 26.46(Ga),26.46(Ga),24.56(N),24.56(N),21.57(As), 22.04(As),21.47(As), 21.47(As),22.04(As)	24.36
$GaN_{0.375}As_{0.625}$	28.18(Ga),32.52(Ga),28.38(Ga),28.05(Ga),34.26(Ga), 28.38(Ga),32.56(Ga),25.55(N),25.54(N),25.52(N), 23.44(As),24.06(As),22.61(As),22.56(As)	27.29
$GaN_{0.5}As_{0.5}$	33.89(Ga),34.45(Ga),34.40(Ga),24.73(Ga),42.48(Ga), 24.74(Ga),42.48(Ga),26.34(N),26.34(N),26.33(N), 24.69(As),24.69(As),24.68(As)	29.66
$GaN_{0.625}As_{0.375}$	40.16(Ga),35.74(Ga),40.70(Ga),30.03(Ga),45.08(Ga), 30.05(Ga),45.11(Ga),27.89(N),27.54(N),27.75(N), 15.17(N),27.68(N),24.54(As),24.98(As)	31.53
$GaN_{0.75}As_{0.25}$	42.15(Ga),42.33(Ga),42.31(Ga),47.65(Ga),35.82(Ga), 47.69(Ga),35.85(Ga),29.18(N),29.19(N),29.21(N), 29.07(N),29.17(N),23.35(As),23.31(As)	34.78
$GaN_{0.875}As_{0.125}$	50.00(Ga),43.47(Ga),50.25(Ga),50.33(Ga),43.44(Ga), 50.34(Ga),43.46(Ga),29.90(N),30.11(N),29.98(N), 29.96(N),29.95(N),29.96(N),22.11(As)	37.91
GaN	51.45(Ga),51.75(Ga),51.62(Ga),51.83(Ga),51.83(Ga), 51.83(Ga),51.83(Ga),30.91(N),30.89(N),30.91(N), 30.89(N),30.91(N),30.89(N),30.91(N)	41.32

N. En fait, *Shan et al.* introduit la diminution de l'énergie de la bande interdite à la formation des alliages de GaNAs et AlGaNAs causés par l'implantation à forte dose et poste-implantation recuit.

Un petit récapitulatif est proposé à présent afin de synthétiser les résultats obtenus. Dans ce chapitre, nous avons utilisé un calcul du premier-principe afin d'étudier plus en détails les propriétés structurales, électroniques et optiques des quatre composés binaires GaAs, GaN, InAs et InN, appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec différentes méthodes approximatives. Nous avons à partir d'optimisations géométriques effectuées sur ces binaires, pu extraire, les paramètres de mailles, les modules de compressibilité et ses dérivées premières avec deux types d'approximations, l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient

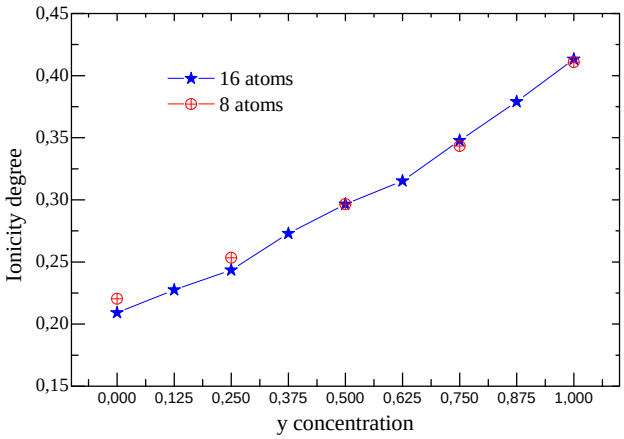


FIGURE 3.33 – Facteur d'ionicité en fonction de la composition y pour le ternaire GaN_yAs_{1-y}. [158]

généralisé (GGA) développée par *Wu* et *Cohen* (GGA-WC). Ces deux méthodes ont été utilisés pour but de déterminer l'exactitude globale du calcul. La précision est atteinte et les résultats trouvés par ces approximations sont en bon accord avec les résultats des études théoriques et les données d'expérimentales pour nos composés binaires. Un calcul des propriétés structurales précède tout calcul des propriétés électronique et optiques, puisque les structures cristallines doivent être déterminés avant d'en connaître les niveaux électroniques et les transitions optiques. Dans ce cas après avoir détaillés les propriétés structurales, nous avons poursuivi notre étude en nous penchant sur les propriétés électroniques. Dans cette partie d'étude, nous avons fait appel à deux autres types d'approximations pour les prédictions de la largeur de la bande interdite (Eg), il s'agit de l'approximation du gradient généralisé améliorée par *Engel* et *Vosko* (GGA-EV) et l'approximation du potentiel *Becke-Johnson* modifié construite par *Tran* et *Blaha* connue sous le nom de TB-mBJ. L'expérience a montré que ces deux dernières approximations permettent d'obtenir dans de nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que les deux approximations conventionnelle, LDA et GGA, qui ont une très mauvaise estimation du gap, ce qui n'est pas très surprenant. La GGA-EV donne une estimation améliorée de la structure de bande, et les résultats se comparent bien avec les autres études DFT, mais ne coïncide pas avec les valeurs expérimentales. La TB-mBJ a prouvée sa valeur comme étant une méthode assez précise et conduit à une meilleur description de la largeur de bande interdite de semiconducteurs par rapport à la méthode GGA-EV. Les densité d'état totales et partielles ont été obtenus et analysées en détails, ainsi que les densités de charge électroniques.

Dans les propriétés optiques, nous avons présenté et discuté les résultats des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique. Cependant, comme nous l'avons vu, le remplacement de l'atome de Ga par In, réduit la hauteur du pic. Cette ré-

duction dans la hauteur du pic, est généralement attribuée au changement de gap d'énergie de ces matériaux semiconducteurs. À partir, des calcul de la fonction diélectrique, les spectres de la réflectivité et du coefficient d'absorption ont été obtenus et discutés en détails.

Après avoir tirer les informations nécessaires des quatre composés binaires, GaAs, GaN, InAs et InN, nous avons passé par la suite à l'étude des quatre alliages ternaires formés par les quatre composés binaire ; GaN_yAs_{1-y}, $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$. Les propriétés fondamentales ont été obtenus en fonction des concentrations x et y. Nous avons étudié, le comportement du volume d'équilibre et le gap énergie en fonction de x et y. Les résultats calculés sont fitter à des équations de second ordre pour chaque type d'approximations. Les compositions dépendances des paramètres de maille sont généralement plus linéaire et montrent un bon accord avec la variation par la loi de Vegard. Les propriétés électronique pour les alliages ternaires faites preuve d'un comportement non-linéaire, et les valeurs estimés des gap énergies par le biais de la fonctionnelle TB-mBJ sont en très bon accord avec celles déduites précédemment par d'autres chercheurs théoriques et d'autres résultats expérimentales disponibles pour certaines compositions. Cependant, nos calculs montrent que tous les alliages ternaires considérés dans cette études sont des semiconducteurs à gap direct. Le gap d'énergie diminue avec l'augmentation de la composition x pour les alliages ternaire $In_xGa_{1-x}As$ et $In_xGa_{1-x}N$, tandis que pour les deux autre ternaire, InN_yAs_{1-y} et GaN_yAs_{1-y}, le gap augmente avec l'augmentation de la teneur en nitrure. Nous avons ensuite prêté une attention particulière à ce dernier alliage ternaire, le GaN_yAs_{1-y}, et aborder plus en détails l'influence de la concentration de nitrure (allant de 0 à 1, avec un pas de 0.125) sur ses propriétés fondamentales. Les résultats ont été obtenus et discutés. Le matériau GaN_yAs_{1-y} fournit un exemple bien connu avec un paramètre de courbure significatif résultant d'une grande disparité dans l'électronégativité entre les deux éléments anionique. Dans les limites de la TB-mBJ, le gap d'énergie pour le GaN_yAs_{1-y} s'étend et passe de 1.52 eV à 3.2 eV avec l'augmentation de y de 0 à 1. La largeur de bande interdite pour ce type de matériau a une grande importance pour l'engineering des dispositifs optoélectronique, car il couvre tout le spectre de longueur d'onde complète du visible à l'ultra-violet (826 à 354 nm). Toutefois, les études expérimentales montrent que la largeur de bande d'énergie chute brusquement d'environ 180 meV par l'incorporation d'une petite quantité de 0.01% de nitrure dans le GaAs.

Pour avoir plus de détails sur la structure électronique de l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y}, les densités d'états totales et partielles ainsi que les densités de charges électroniques ont été déterminées et discutées. Le facteur d'ionicité et le transfert de charge pour chaque atome ont été obtenus afin d'évaluer l'ajout de nitrure dans le GaN_yAs_{1-y}.

Malheureusement, il existe peu de données expérimentales disponibles sur la structure électronique des alliages pertinents pour les dispositifs qui sont actuellement au centre d'une attention particulière. Il serait, par conséquent, être particulièrement utile pour obtenir des résultats par des calculs théoriques présentant

des paramètres de la structure électronique de ces matériaux semiconducteurs, qui peuvent former la base pour le calcul des propriétés optique destinée à la modélisation des appareils optoélectronique. Cependant, les limites des ces méthodes de calcul théoriques, doivent être comprises et soigneusement contrôlées afin d'obtenir des résultats significatifs. De plus, l'interprétation des résultats de calcul, et l'appariement avec les résultats expérimentaux, n'est pas toujours simple. Ces considérations sont alors une partie inséparable de la discussion et interprétation des résultats trouvés.

Chapitre 4

Études des propriétés structurales, électroniques et optiques du quaternaire $\mathbf{In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}}$

4.1 Pourquoi l'$\mathbf{In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}}$?

Les semiconducteurs sont au c œur de notre vie moderne. Presque dans tout ce que nous faisons, que ce soit dans nos travaux, nos voyages, nos communications, ou plus sophistiqué dans nos entraînements, et cella tous dépendent de certaines caractéristiques technologiques de ces semconducteurs. Bien que cette domination a ses racines dans l'évolution datant de plusieurs années, les progrès n'ont pas été diminuées par la réalisation, et les exigences pour l'amélioration des performances qui continue à repousser les limites de fabrications, et a ouvert la voie à de nouveaux concepts de dispositifs à base de matériaux semiconducteurs. L'arséniure de gallium (GaAs) est l'un des matériaux semiconducteurs les plus importants parmi les composés III-V, largement étudié en raison de leur signification dans l'application technologique de l'industrie des semiconducteurs. Une autre famille de matériau qui a suscité un intérêt considérable récemment est les semiconducteurs à base de nitrure. Cette famille a ouvert une nouvelle opportunité d'étendre largement les capacités d'ingénierie de bande interdite de matériaux SC III-V. Il a été démontré que l'introduction d'une petite quantité d'azote dans un SC hôte de type III-V tels que GaAs réduit dramatiquement la largeur de la bande interdite. Outre que dans le GaNAs, la diminution du gap a été remarqué également dans d'autres alliages ternaire et quaternaire [166 – 171]. Comme l'a expliqué *Elyukhin* dans son article [172], cette réduction est due principalement à la transformation des liaisons après re-distribution des atomes dans les sites du réseau. Cependant, la réduction du gap d'énergie induite par l'atome de nitrure est alors compensée par l'introduction d'un autre atome de rayon atomique élevé tel que l'élément d'indium [159]. Un matériau attractive, qui devrait avoir ces avantages significatifs par rapport aux autres matériaux III-V-N

classiques, est l'alliage quaternaire InGaNAs. Cet alliage a reçu une grande attention en raison de sa bonne adaptation du paramètre du réseau avec le GaAs et InP. Les alliages quaternaire InGaNAs sont des matériaux essentiel pour la fabrication de diverses composants électroniques et optoélectroniques, en particulier dans les émetteurs de lumière à cavité verticale au-dessus de 1.28 μm (vertical cavity emitting source) [173], les diodes laser à haute performances (high performance laser diodes) émettant à 1.3 μm et par fenêtres de fibre optique (optical fiber windows) [174 – 175], les diodes émettrices de lumière visible (visible light emitting diodes) [46], les photodétecteurs fonctionnant à 1.3 μm [48], les photodiodes à avalanche à 1.064 μm [49], les transistors bipolaires à hétérojonctions (HBTs pour heterojunctions bipolar transistors) [176] et des cellules solaires à haute efficacité (high efficiency solar cells) [51]. Des recherches approfondies sur la structure InGaNAs/GaAs ont été rapportés par diverses méthodes expérimentales [177 – 179].

L'une des tâches les plus importantes dans les études à l'état solide est de comprendre la structure atomique d'un composé cristallin, dont laquelle la constante du réseau est le paramètre clé. Par conséquent, une connaissance précise de l'effet de concentration du nitrure sur la largeur de la bande interdite dans les alliages InGaNAs est très importante. Parmi les travaux récemment publiés sur le semiconducteurs InGaNAs, nous pouvons trouver cette études théorique intitulé " Structural and electronic properties of $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}N_y$ quaternary semiconductor alloy on GaAs substrate". Dans ce travail, *M. Aslan* et ses collègues ont calculé les propriétés structurales et électroniques de l'alliage quaternaire InGaNAs par l'utilisation du code de calcul PWSCF basé sur la méthode des ondes planes pseudopotentiel (plane wave pseudopotential) avec l'approximation de la densité locale (LDA) [115]. Ils ont examiné la constante du réseau et la largeur de bande interdite pour des teneurs de nitrure et d'indium assez élevées.

Dans ce chapitre, nous efforçons de présenter une prédiction théoriques des propriétés structurales, électroniques et optiques de cet alliage $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ en phase cubique de type zinc blende (ZB) pour des teneurs en nitrure y = 3.125%, 6.25% et 9.375% en effectuant un calcul du premier principe. Nous prêtons attention à l'alliage $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ qui peut être parfaitement adapté en maille sur GaAs sous toute sa gamme de composition. Dans notre étude, ce résultat est obtenu quand une condition $y \sim 2.7x$ est maintenue. Les calculs de structure de bande ont été réalisées avec et sans relaxation par l'approximation du gradient généralisé de *Wu* et *Cohen* (WC-GGA), ainsi qu'avec l'approximation EV-GGA et la tendance TB-mBJ. Comme un avantage supplémentaire, nous comparons également la largeur de la bande interdite par les trois approximations avec le résultat à l'aide du modèle de bande anti-croisement (BAC pour Band Anti-Crossing model). Ces résultats permettent de considérer que le calcul à base de DFT est un outil prometteur pour la validation des structures complexes, chaque fois que les expériences souffrent de limitations dues à la non-disponibilité de ces outils d'expérimentaux et au matériau lui même, dont le prix d'achat de ce dernier est des fois élevé.

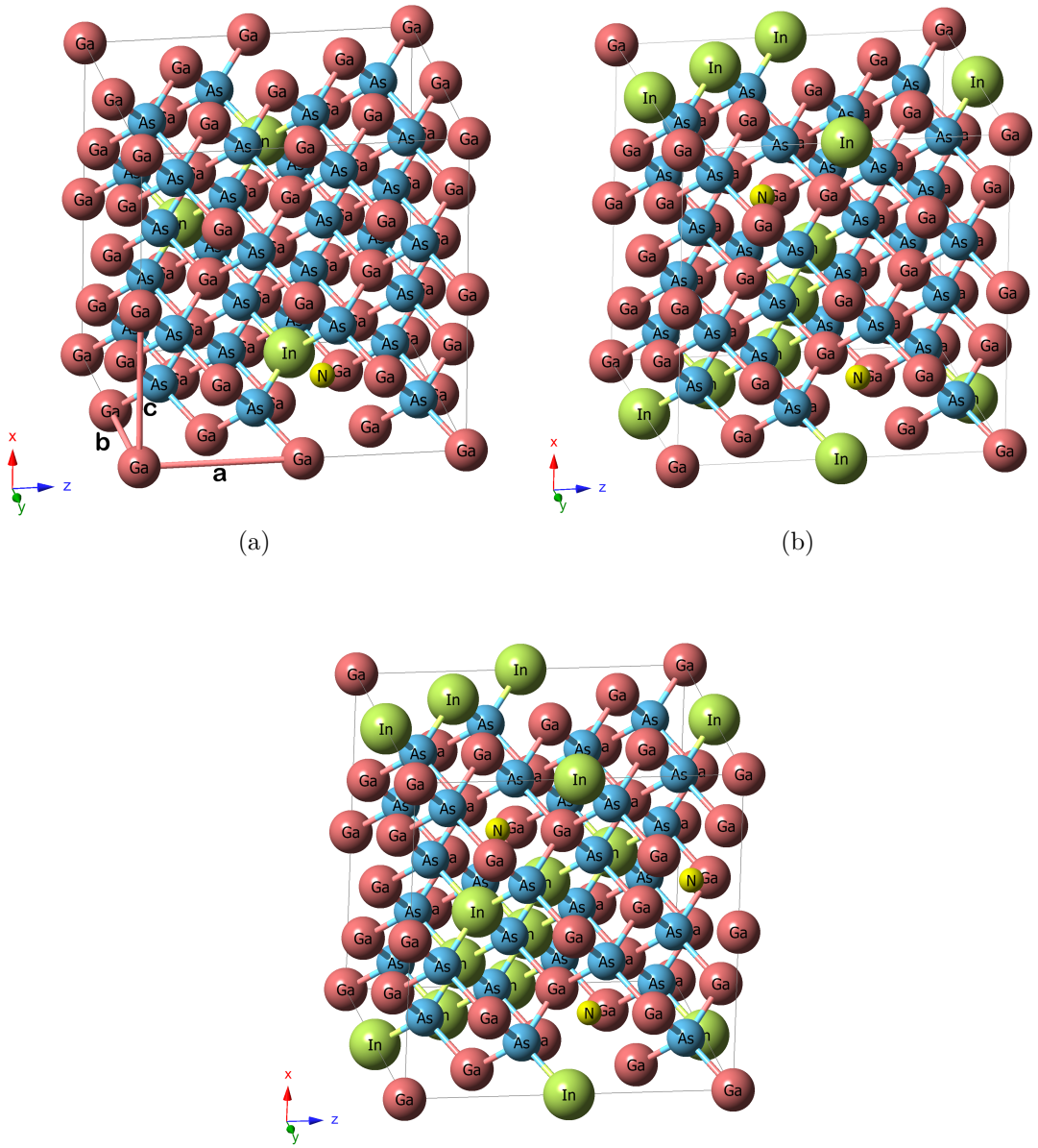
4.2 Mise au point du protocole de calcul

Les calculs présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul wien2k. Pour les propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation est traité au sein de l'approximation du gradient généralisé de *Wu* et *Cohen* (WC-GGA). Pour les propriétés électroniques, en plus de WC-GGA, nous avons fait appelle aux deux autres approximations, la EV-GGA et la TB-mBJ. Il convient de rappeler ainsi que ces deux dernières approximations ne sont pas valables pour les calculs des paramètres structurales d'équilibres. Un autre modèle assez puissant pour déterminer l'énergie du gap à savoir le BAC sera ainsi utilisé pour but de renforcer nos comparaisons. Pour les propriétés optiques, nous expliquons nos résultats obtenus par l'approximation TB-mBJ. Le choix est justifié par le fait que cette approximation a donné de bonne estimation du gap, qui est un élément essentiel lié directement aux transitions électroniques et par conséquent aux propriétés optiques.

Afin de simuler nos alliages quaternaires, nous avons utilisé une super cellule de 64 atomes construite par une duplication (2 x 2 x 2) de la maille élémentaire fcc de 2 atomes suivant chaque vecteur de translation (a, b et c). Les structures cristallines de nos trois alliages $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ sans compte les effets de relaxations sont présentées sur la figure 4.1.

Plus particulièrement, les travaux sur des nitrures de type zinc blende ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs avantages potentiels qu'ils offrent pour les applications optoélectroniques par rapport aux nitrures hexagonaux couramment employées [180]. Cette structure possède encore des avantages distincts par rapport à la structure wurtzite. Par exemple, la structure cubique est muni d'un gain optique plus large, une stabilité thermique [181] et une faible densité de courant de seuil, en raison de sa plus faible masse effective [182]. La structure zinc blende est considérée comme un système modèle pour tous les matériaux concernés utilisés ici.

La super cellule de 64 atomes présentée sur la figure 4.1 est construite de 32 atomes de valence trois (In/Ga) et trente-deux atomes pentavalents (As/N) utilisée pour simuler nos alliages quaternaire. Les rayons muffin-tin R_{MT} ont été choisi aux valeurs 2.20, 2.10, 1.76 et 2.15 a.u, respectivement pour les atomes In, Ga, N et As. Le paramètre $R_{MT}K_{max}$ a été pris pour une valeur de 7.0. Pour assurer l'exactitude de nos calculs, nous avons pris des valeurs suivantes pour l_{max} et G_{max}, 10 pour l_{max} et 14 pour G_{max}. On outre, les calculs auto-cohérent sont considérés comme convergé lorsque l'énergie totale du système est stable au alentour de 0.1 mRy.



(a) (b)

(c)

FIGURE 4.1 – Structure cristalline de type zinc blende en 3D pour (a) $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, (b) $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et (c) $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$

4.3 Résultats et discussions

4.3.1 Optimisation du volume

Pour procéder aux calculs des propriétés physiques des alliages ternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ et $GaN_{0.031}As_{0.968}$ et quaternaires $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ nous devons commencer par l'optimisation du volume des composés binaires constitutifs à partir des valeurs expérimentaux de paramètre de maille. Les énergies totales optimisées du système pour les quatre composés binaires à l'aide de l'approximation WC-GGA en fonction des volumes ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan (EOS). Nous résumons dans le tableau 4.1 nos résultats trouvés comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentaux disponibles faites par d'autres chercheurs.

Comme nous pouvons voir sur le tableau 4.1, la méthode approximative WC-GGA a prouvé sa valeur en tant qu'une méthode extrêmement puissante pour la prédiction de la constante du réseau. Les paramètres de maille calculés pour les composés binaires sont en excellent accord avec les valeurs expérimentaux et les autres obtenus théoriquement.

TABLE 4.1 – Le paramètre de maille a, le module de compressibilité B et sa première dérivée B' pour GaAs, GaN, InAs, InN, $In_xGa_{1-x}As$, GaN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ comparés à d'autre résultats publiés

Matériaux	$a(Å)$		$B(GPa)$		B'	$\Delta a/a$
	Nos calculs	Autres résultats	Nos calculs	Autres résultats		
GaAs	5.664	5.609[136] **5.64**[183]	68.977	75[136] **77**[183]	4.62	0.00
GaN	4.5090	4.461[136] **4.50**[111]	191.57	199[136] **190**[106]	4.46	–
InAs	6.1065	5.956[115] **6.058**[184]	56.21	65.70[115] **58**[108]	4.87	–
InN	4.9951	4.945[136] **4.98**[108]	136.60	145[136] **137**[106]	4.75	–
$In_{0.093}Ga_{0.906}As$	5.7123	–	71.179	–	3.20	–
$GaN_{0.031}As_{0.968}$	5.5913	–	85.148	–	4.25	–
$In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$						
Non relaxée	5.6365	–	83.939	–	3.80	0.48
Relaxée	5.6155	–	84.481	–	3.60	0.85
$In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$						
Non relaxée	5.6426	–	83.777	–	4.25	0.37
Relaxée	5.6040	–	86.029	–	3.92	1.05
$In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$						
Non relaxée	5.6675	–	82.240	–	4.34	0.06
Relaxée	5.6076	–	86.696	–	4.02	0.99

Passons maintenant à la prédiction des propriétés structurales des deux alliages ternaires formés par les composés binaire présentés au auparavant. En effectuant des calculs auto-cohérents, les propriétés structurales, c'est à dire, le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa première dérivée pour les deux alliages ternaires $In_xGa_{1-x}As$ et GaN_yAs_{1-y} on été obtenus pour x=0.093 et y=0.031. Dans le tableau

4.1, nous résumons nos paramètres obtenus par l'approximation WC-GGA à partir de l'optimisation complète de l'énergie totale du système en utilisant les constantes des réseaux calculés par la loi de Vegard (Eq. 3.13) comme paramètres d'entrés. De ce tableau, nous pouvons observer clairement que la constante de réseau d'alliage ternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ augmente lorsque quelques pour cent d'atomes d'indium sont ajoutés au semiconducteur hôte GaAs. Dans notre cas cela traduit par une substitution de 3 atomes de gallium par 1 indium (x=3/32). Tandis que pour l'autre alliage ternaire à savoir le GaN_yAs_{1-y}, une substitution d'un seul atome d'arséniure par un atome de nitrure résultant à la réduction de la constante du réseau cristallin par rapport à celui de GaAs. La constante du réseau a pour le GaAs et $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ se retrouve à environ 5.664 et 5.712Å, tandis que pour le $GaN_{0.031}As_{0.968}$ le paramètre de maille prend une valeur de 5.591Å. Il est à noter que l'on peut établir une relation physique entre la taille de l'atome substitué défini par son rayon atomique et les dimensions du réseau cristallin, autrement dit, le paramètre de maille a.

Un alliage quaternaire de composition $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ peut être considéré comme un alliage formé par quatre composés binaires : InN, InAs, GaN and GaAs, avec des rapports de compositions donnés respectivement par xy, x(1-y), (1-x)y and (1-x)(1-y) :

$$a_{(In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y})} = xya_{InN}+(1-x)ya_{GaN}+x(1-y)a_{InAs}+(1-x)(1-y)a_{GaAs} \quad (4.1)$$

Les constantes des réseaux (a), les modules de rigidités (B) et ses premières dérivées ($B^{'}$)pour les alliages quaternaires $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ avec des valeurs bien sélectionnées de x = 9.375%, 15.62%, 25% et y = 3.125%, 6.25% et 9.375%, sont calculés à l'aide de l'approximation WC-GGA. Les résultats des paramètres structurales sont rassemblés dans le tableau 4.1. Nous avons porté une attention particulière au choix des configurations des réseaux pour imiter le plus fidèlement possible l'environnement dans lequel l'atome est placé : cela joue un rôle important pour assurer une bonne description du solide et, en particulier, l'accord de maille entre l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ et le composé binaire GaAs.

Afin de bien situer ce travail dans son contexte, nous avons introduit l'effet de la relaxation structurale. Tous les atomes dans l'alliage quaternaire sont autorisés à se détendre de leurs positions de réseau initial (voir figure 4.2).

L'objectif principal pour faire une relaxation structurale des atomes constitutifs, est d'obtenir à une géométrie détendue de l'état fondamentale du système sous l'étude. Cela peut inclure des changements dans les constantes d'équilibres des réseaux. Pour une configuration structurale donnée, un calcul à l'aide de la commande *min_lapw* sous wien2k, peut être effectué par l'application des forces agissantes sur les atomes constitutifs. Cette procédure est répétée par un calcul auto-cohérent jusqu'à ce qu'une structure en équilibre avec de minimum force est obtenue.

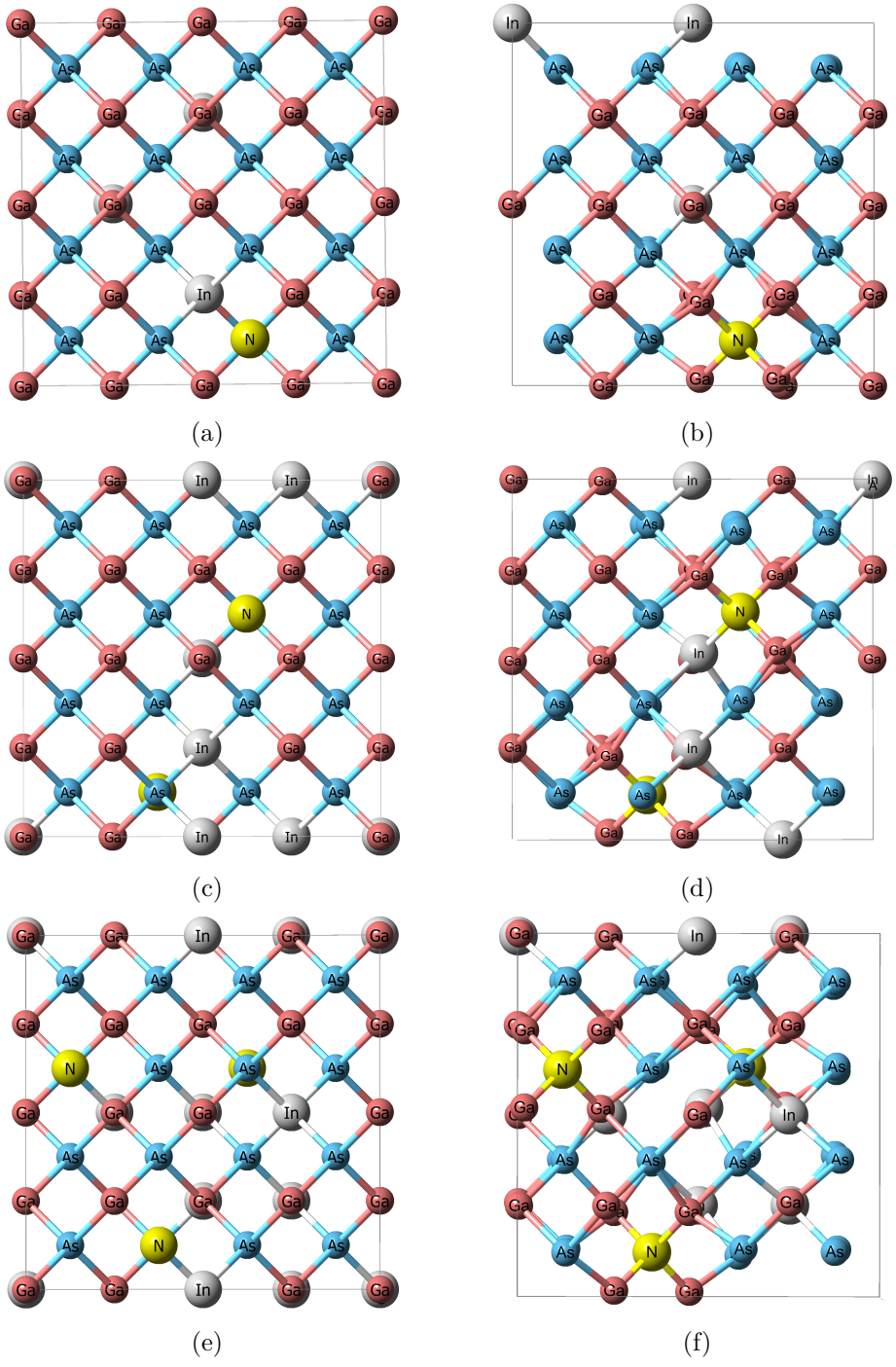


FIGURE 4.2 – Représentation en deux dimensions de l'effet de la relaxation sur la super cellule pour (a), (c), (e) les configurations non-relaxées et (b), (d), (f) les configurations relaxées.

TABLE 4.2 – Positions atomiques des éléments In et N dans les structures relaxés et non-relaxés des trois quaternaire semiconducteurs QA1 ($In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$), QA2 ($In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$) et QA3 ($In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$).

Matériau	Position de In(x,y,z)		Position de N (x,y,z)	
	Non-relaxée	Relaxée	Non-relaxée	Relaxée
QA1	In_1(0.00, 0.50, 0.00) In_2(0.00, 0.00, 0.50) In_3(0.50, 0.50, 0.50)	In_1(-0.001, 0.499, 0.00) In_2(-0.001, 0.00, 0.499) In_3(0.500, 0.499, 0.499)	N_1(0.125, 0.625, 0.625)	N_1(0.1249, 0.6249, 0.6249)
QA2	In_1(0.00, 0.50, 0.00) In_2(0.00, 0.00, 0.50) In_3(0.50, 0.50, 0.50) In_4(0.25, 0.25, 0.50) In_5(0.00, 0.25, 0.25)	In_1(-0.003, 0.501, 0.00) In_2(-0.005, -0.002, 0.50) In_3(0.516, 0.484, 0.482) In_4(0.252, 0.249, 0.501) In_5(0.001, 0.252, 0.250)	N_1(0.125, 0.625, 0.625) N_2(0.625, 0.375, 0.375)	N_1(0.1249, 0.6263, 0.6260) N_2(0.625, 0.375, 0.375)
QA3	In_1(0.00, 0.50, 0.00) In_2(0.00, 0.00, 0.50) In_3(0.50, 0.50, 0.50) In_4(0.25, 0.25, 0.50) In_5(0.25, 0.50, 0.25) In_6(0.00, 0.25, 0.25) In_7(0.50, 0.75, 0.25) In_8(0.50, 0.25, 0.75)	In_1(-0.008, 0.504, -0.003) In_2(-0.008, -0.003, 0.504) In_3(0.519, 0.485, 0.485) In_4(0.251, 0.248, 0.499) In_5(0.251, 0.499, 0.248) In_6(-0.002, 0.249, 0.249) In_7(0.499, 0.751, 0.250) In_8(0.499, 0.250, 0.751)	N_1(0.125, 0.625, 0.625) N_2(0.625, 0.375, 0.375) N_3(0.625, 0.875, 0.875)	N_1(0.1229, 0.6287, 0.6287) N_2(0.6322, 0.3677, 0.3677) N_2(0.6247, 0.8753, 0.8753)

Pour chaque composition, les éléments alliés sont distribués au hasard sur les anions de sites du réseau cubique simple. dans le tableau 4.2, nous présentons les arrangements géométriques atomiques de deux types de structure ; le systèmes avec des paramètres structuraux fixes et détendues. Le calcul des propriétés structurales des trois alliages quaternaires pour les deux type de configurations est effectué. Nos valeurs obtenues de constantes de réseau, de modules de compressibilité et de ses dérivées sont présentées dans le tableau 4.1. Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou des prédictions théoriques sur les propriétés structurales de l'alliage $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ effectués pour ces compositions x et y. Nos constantes de réseau calculés pour $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ par l'approximation WC-GGA sont 5.636, 5.642 et 5.667 Å , pour les configurations non-relaxées. Tandis que, pour les structures relaxées, nous notons des valeurs de 5.6155, 5.6040 et 5.6076Å pour x et y égales à (0.093,0.031), (0.156,0.062) et (0.25,0.093), respectivement. Un faible désaccord de maille (moins de 0.48 %) entre les deux semiconducteurs InGaNAs et GaAs est noté pour une configuration relaxée. Le désaccord de maille présenté sur le tableau 4.1 est donné par la relation suivante [185]

$$\frac{\Delta a}{a_{GaAs}} = \frac{a_{InGaNAs} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} 100\% \tag{4.2}$$

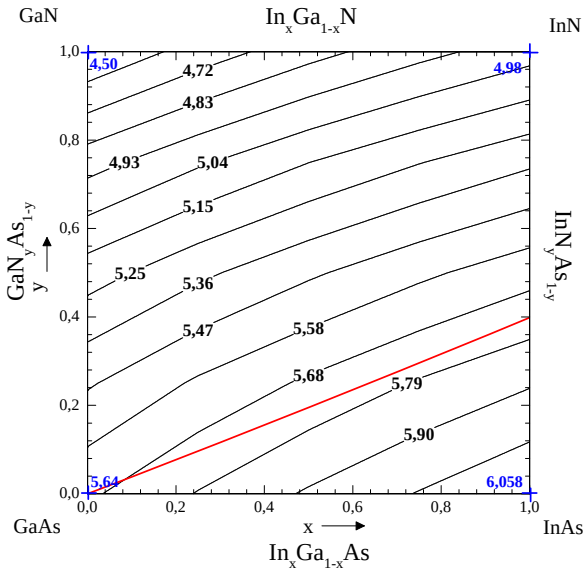
Si on prend l'alliage quaternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$ comme exemple, le matériau hôte est le GaAs avec un paramètre de maille égale à 5.66 Å. L'incorporation

de 9.375 % d'indium dans le GaAs pour arriver à l'alliage ternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}As$, augmente le paramètre de maille à une valeur de 5.71 Å. l'augmentation du paramètre de maille est justifiée par le fait que la taille atomique de l'indium est plus grande que celle des atomes de Ga et As. Par la suite, une réduction du paramètre de maille de l'ordre de 5.635 Å résulte de la substitution d'un atome d'arséniure par un atome de nitrure isoélectronique fortement électronégatif à l'alliage $In_{0.093}Ga_{0.906}As$. Le paramètre de maille ici est influencé par l'augmentation ou la diminution de la quantité d'atome de nitrure ajoutée. Pour jeter plus de lumière sur ce comportement, nous avons calculé et présenté sur la figure 4.3, la dépendance de la constante de réseau et le module de compressibilité en fonction des compositions de nitrure (N) et d'indium (In). Cela nous permet de voir l'effet de ces concentrations sur les paramètres structuraux. La figure 4.3 montre les lignes de contour calculées pour l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ faites par l'approximation WC-GGA. Il est clairement visible que le paramètre de maille croît avec l'augmentation de la composition d'indium et diminue avec l'augmentation de la quantité de nitrure.

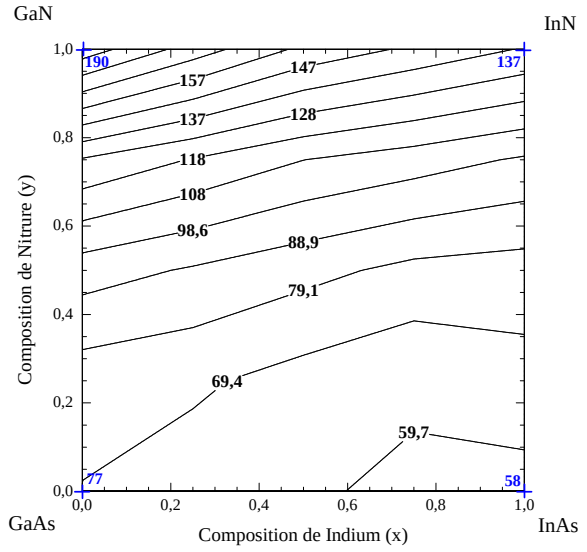
Tableau 4.1 montre que la constante de réseau pour la configuration sans relaxation structurale augmente et, par conséquent, le désaccord de maille diminue avec l'augmentation de la composition x et y dans l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$. Notre attention est portée à imiter le plus fidèlement possible la structure InGaNAs/GaAs. Celle-ci joue un rôle important dans la réalisation d'une bonne hétérostrocture avec un bon accord de maille entre ces deux matériaux constitutifs. La relation calculée par WC-GGA entre les concentrations d'indium (In) et de nitrure (N) conduisant à un accord de maille parfait pour la configuration non relaxée du quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ avec le GaAs est

$$y = \frac{0.442x}{1.15 - 0.043x} \tag{4.3}$$

Les résultats répertoriés dans le tableau 4.1 montrent que la structure non relaxée présente un faible désaccord de maille avec le GaAs comparée la structure relaxée. Cependant, la cohérence entre les deux structures est bonne. La déformation en volume lors de l'application de forces sur chacun des atomes n'est pas négligée et la fonctionnelle WC-GGA tend à la sous-estimer par rapport à la configuration non relaxée. Nous avons vérifié que la cellule de 64 atomes conduit à des paramètres de maille en accord satisfaisant avec celui du matériau hôte, dans notre cas, le GaAs.



(a)



(b)

FIGURE 4.3 – Présentation des lignes de contour pour (a) le paramètre de maille et (b) le module de compressibilité (b) de l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ obtenues par l'approximation WC-GGA. Les valeurs expérimentales de paramètre de maille et le module de compressibilité pour les binaires GaAs, InAs, GaN et InN sont indiquées par le symbole (+). Le paramètre de maille et le module de compressibilité sont indexés en Å et GPa, respectivement. La condition de l'accord de maille avec le GaAs est tracée par une ligne rouge. Fig (a) tirée de Ref. **194**.

4.3.2 Structures de bandes et densités de charges électroniques

Les applications des alliages quaternaires InGaNAs dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques sont directement dépendantes de ses propriétés électroniques, tels que la structure de bande et la densités d'états. La structure électronique d'un semiconducteur pur est différente de celle d'un alliage ayant un nombre d'électrons supérieur. Cependant, par substitution avec d'autres éléments (ou le départ de la composition stœchiométrique exacte dans le cas d'un composé), il est possible d'introduire un petit nombre d'électrons dans la partie inférieur de bande de conduction ou un petit nombre de trous (électrons manquante) au sommet de la bande de valence. Un alliage offre la possibilité d'adapter la largeur de bande interdite, autrement dit, les positions du maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction d'un semiconducteur par le biais de la manipulation de la composition atomique, ce qui permet l'utilisation de ces matériaux dans une large variété d'applications électronique et optoélectronique.

Les structures de bande de nos matériaux ternaires et quaternaires sous l'étude ont été calculés en utilisant trois types d'approximations, WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ, plus le modèle de bande anticroisement (BAC pour Band Antirossing). Comme discuté auparavant, et pour une autre fois, le problème principal réside dans la recherche d'une bonne approximation qui utilise une bonne description du terme d'échange et de corrélation. Les approches conventionnelles les plus simples telles que la LDA et la GGA sont prises avec le problème de grandes erreurs du gap d'énergie. Ainsi, pour remédier à cette situation, la nouvelle forme de GGA proposée par *Engel* et *Vosko* (EV-GGA) et celle développée par *Tran* et *Blaha* (TB-mBJ) ont été utilisées dans cette étude. Les structures de bandes suivant les directions de haute symétrie, calculées en utilisant les paramètres de maille équilibre pour les structures non-relaxées des alliages quaternaires faites à l'aide de l'approximation TB-mBJ sont présentées dans les figures 4.4 et 4.5. Le niveau de Fermi dans ces figures, est mis à zéro et il est indiqué par une ligne pleine horizontale en rouge. De notre première analyse, on déduit que tous nos alliages quaternaires sont des matériaux semiconducteurs à gap d'énergie direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situés au point Γ.

Les résultats des gaps d'énergies pour les composés binaires, ternaires et quaternaires à l'aide des trois approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ et le modèle de BAC ont été obtenus. Le tableau 4.3 fait le résumé de tous nos calculs. En plus de nos propres résultats, le tableau 4.3 comprend également d'autres résultats expérimentaux et théoriques publiés par d'autres chercheurs. Des écarts importants entre nos résultats à l'aide de l'approximation WC-GGA et les valeurs expérimentales pour les composés binaires ont été trouvés. Le gap d'énergie est sous-estimé d'environ 77% et 49%, respectivement pour le GaAs et le GaN, alors que pour les composés InX (X = As, N), l'approximation WC-GGA donne pratiquement une bande interdite

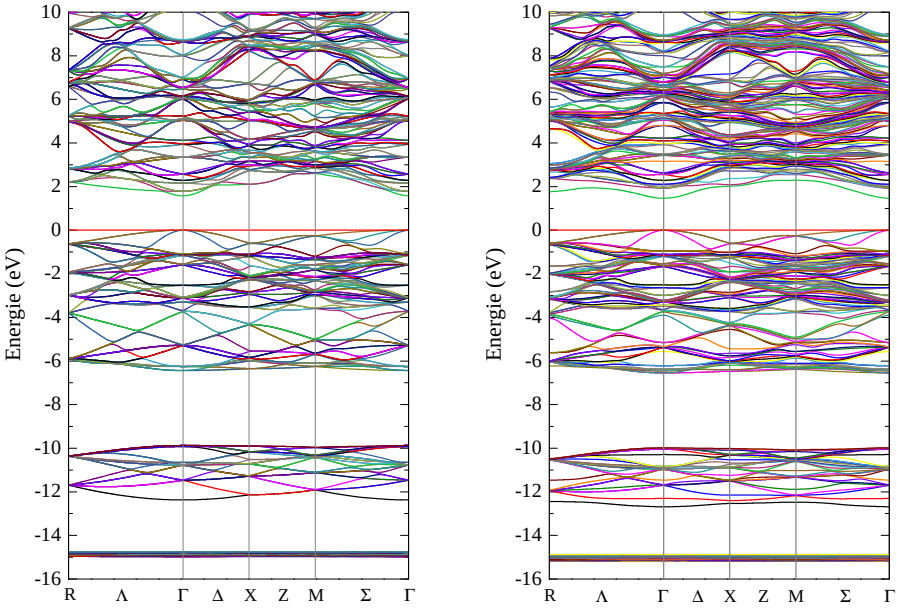


FIGURE 4.4 – Structures de bandes des configurations non-relaxés de 64 atomes calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ pour (a) GaAs, (b) $GaN_{0.031}As_{0.968}$

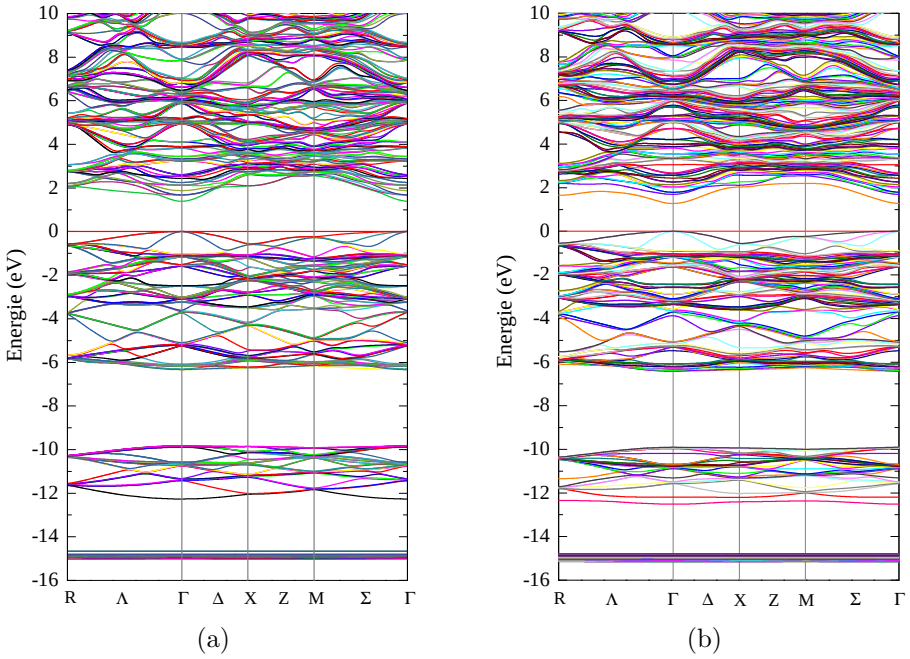


FIGURE 4.5 – Structures de bandes des configurations non-relaxés de 64 atomes calculées à l'aide de TB-mBJ pour (a) $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ et (b) $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$.

zéro. Comme on s'est attendait, cette approximation conduit toujours à une forte sous-estimation des largeurs de bandes interdites.

TABLE 4.3 – Gap d'énergie *Eg* pour GaAs, GaN, InAs, InN, InGaAs, GaNAs et InGaNAs calculés par WC-GGA, EV-GGA, TB-mBJ et modèle de BAC comparés avec d'autre résultats publiés.

Matériaux	*Eg(eV)*					
	WC-GGA	EV-GGA	TB-mBJ	BAC	Autres calculs	Exp.
GaAs	0.334	0.972	1.565	–	0.336[f, b] 1.03[a] 1.55[h]	**1.52**[e]
GaN	1.645	2.288	2.948	–	1.645[f] 2.34[g] 2.89[h]	**3.2**[e]
InAs	0.00	0.116	0.508	–	0.00[a,d] 0.34[d] 0.57[h]	**0.417**[c]
InN	0.00	0.113	0.660	–	0.00[i] 0.142[g]	**0.7**[g]
$In_{0.093}Ga_{0.906}As$	0.170	0.783	1.382	–	1.426[j]	–
$GaN_{0.031}As_{0.968}$	0.415	1.034	1.445	1.070	–	–
$In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$				0.974	1.101[j]	**1.089**[k]
Non-relaxés	0.174	0.778	1.268			
Relaxés	0.000	0.506	0.902			
$In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$				0.692	–	–
Non-relaxés	0.125	0.720	1.202			
Relaxés	0.000	0.323	0.719			
$In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$				0.427	–	–
Non-relaxés	0.000	0.453	0.913			
Relaxés	0.000	0.000	0.113			

[a] **108**
[b] **109**
[c] **111**
[d] **116**
[e] **120**
[f] **158**
[g] **161**
[h] **186**
[i] **187**
[j] **188**
[k] **189**

Les valeurs de bandes interdite obtenues par l'approximation EV-GGA montrent une erreur intermédiaire de 36.05%, 28.5%, 72.18% et 83.5% par rapport aux résultats expérimentaux obtenus sur les composés GaAs, GaN, InAs et InN, respectivement. Ces divergences ont été ensuite réduites avec l'utilisation d'une autre approximation plus puissante, il s'agit de la fonctionnelle TB-mBJ [120]. Les valeurs des gap d'énergies calculés à l'aide de cette approximation (TB-mBJ) pour les quarte binaires sont considérablement améliorées et sont très proches aux valeurs expérimentales (voir tableau 4.3).

L'étape suivante de l'analyse consiste à effectuer un calcul auto-cohérent de la structure de bande électronique sur les deux ternaires $In_xGa_{1-x}As$ et GaN_yAs_{1-y} pour des concentrations x et y fixes de 0.093 et 0.031, respectivement. Une incorporation d'une quantité de 9.37% d'indium dans le composé GaAs conduit à une

réduction de la largeur de bande interdite de 11% prédite avec l'approximation TB-mBJ par rapport à la valeur 1.565 eV pour le GaAs. Comme nous l'avons vu dans la partie structurale, l'incorporation par ordre croissant de la composition x dans l'alliage $In_xGa_{1-x}As$ augmente le paramètre de maille a et par conséquent, diminue le gap d'énergie Eg. Dans l'autre cas, i.e. pour le ternaire GaN_yAs_{1-y}, l'incorporation d'une petite concentration de y de 3.125% réduit la largeur de bande interdite à une valeur de 1.445 eV. Contrairement au premier alliage ternaire $In_xGa_{1-x}As$, la réduction du gap d'énergie est pour seulement certaine faibles concentrations y, après cela, le gap d'énergie augmente avec l'augmentation de composition y.

Passant maintenant à l'incorporation successive de deux éléments, l'indium et le nitrure dans le GaAs et voir par la suite l'influence de ces concentrations x et y sur la structure de bande électronique de l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$. Le dernier à été étudié pour deux types de configurations structurales, en plus de la situation où les atomes sont fixés à leurs positions d'origines, nous considérons également la situation dans laquelle l'effet de relaxation dans l'alliage quaternaire entre en jeu. Pour comprendre la différence entre les structures quaternaires détendues et non-détendues, nous mettons l'accent sur la structure de bande interdite électronique calculée de ces deux géométries à l'aide des ces quatre méthodes théoriques, WC-GGA, EV-GGA, TB-mBJ et modèle de BAC. Les résultat obtenus sont présentés dans le tableau 4.3. Dans ce tableau nous pouvons voir la différence entre les trois approximations et le modèle BAC, et voir ainsi comment les largeurs de bandes interdites ont été évoluées dans les matériaux relaxés par rapport aux matériaux avec des positions atomiques fixes.

Une inspection rapide du tableau 4.3, nous permet de constater que les calculs obtenus par les trois fonctionnelles donnes des résultats sensiblement différentes. Les valeurs du gap d'énergie pour le quaternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$ calculées avant et après relaxation structurale de 1.268 et 0.819 eV sont sur-estimés d'environ 0.17 et 0.27 eV, respectivement par rapport à la valeur expérimentale de 1.089 eV mesurée par *Geisz et al.* [189] avec la diffraction des rayons-X, pour une composition d'indium de 8%. L'incorporation d'un seul atome de nitrure (N) dans $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ conduit à une réduction de la largeur de bande interdite dans le quaternaire non-détendu $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$ d'environ 120 meV.

Pour la même teneur en azote ajoutée au semiconducteur hôte, une réduction importante de l'énergie de bande interdite dans $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ que dans GaN_yAs_{1-y} a été explicitement observée par *Morkoç* [181]. Les grands changement dans la structure de bande électronique dans les alliage III-V avec du nitrure dilué et d'autre alliages semiconducteur contenant des impuretés isoélectronique de haute électronégativité ou basse énergie d'ionisation peuvent être expliqués par le modèle de bandes anticroisement. Les mécanismes microscopiques derrière la diminution du gap d'énergie dans l'alliage quaternaire InGaNAs ne sont pas entièrement compris et sont toujours en discussions controversées par quelques chercheurs, et il est par contre communément admis que le paramétrage de leurs structures de bandes en se basant

sur le modèle anticroisement de bandes (BAC) induit par *Shan* et ces collaborateurs [164] est adéquat. Dans sa simplicité, le modèle représente déjà un grand nombre d'observations expérimental [190] pour le ternaire GaNAs et le quaternaire InGaNAs résultant en raison de la modification de la structure de la bande de conduction en incorporant N dans le GaAs ou InGaAs.

Le modèle d'anti-croisement de bandes a prouvé sa valeur comme étant un modèle théorique assez puissant et qui explique pleinement les propriétés uniques des alliages à base de nitrure [9]. Il a cependant été bien établi que la partie prés de la largeur de bande interdite caractérisée par les bandes d'énergies de valences et de conduction de ces matériaux peut être tout simplement paramétrée en termes du modèle BAC. Ce modèle décrit la structure électronique des alliages III-V-N et d'autres alliages à base de nitrure dilué en tenant compte de l'interaction entre les états délocalisés du semiconducteur hôte (le minimum de la bande de conduction et la bande la plus élevé d'états d'azote localisées). Pour les alliages ternaires et quaternaires avec des éléments de nitrure, le modèle de BAC explique l'écart de bande interdite en termes d'interactions entre deux niveaux, l'un à l'énergie E_C associé aux états étendues CBE de la matrice InGaAs, et l'autre à l'énergie E_N associé aux états localisés d'atomes de nitrure N. Dans le cas de l'alliage $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ et selon ce modèle, la valeur de la largeur de bande interdite est corresponde à la valeur inférieure propre de l'hamiltonien, E_-, dérivée de l'équation suivante

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\left[E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4(C_{MN})^2 y}\right] \tag{4.4}$$

Ici E_+ correspond à l'énergie de la transition optique entre la bande de valence et la seconde sous-bande de conduction. Le terme E_N est l'énergie du niveau localisé de N induite par les atomes isoélectroniques les plus éléctronégatives et E_M représente les états étendues de la matrice de semiconducteur donné, respectivement, par les équations suivantes [191 – 193]

$$E_N = 1.65(1-x) + 1.44x - 0.38x(1-x) \tag{4.5}$$

$$E_M = E_0 - 1.55y \tag{4.6}$$

où x et y sont les fractions molaires des atomes d'indium (In) et de nitrure (N), et E_0 est l'énergie de bande interdite du semiconducteur hôte en l'absence de nitrure. L'équation de l'énergie par rapport à la composition qui donne la variation du gap d'énergie E_0 est [192]

$$E_{In_xGa_{1-x}As} = 1.512 - 1.337x + 0.27x^2 \tag{4.7}$$

L'élément de matrice couplant les états localisés et étendus C_{MN} dans Eq. (4.4) est pris à 2.7 eV [193].

Dans cette partie, on tente de mettre plus de lumière sur la structure de bande électronique des alliages ternaires et quaternaires à l'aide des trois types d'approximations DFT et d'un modèle théorique BAC. À des compositions x et y de (3/32 et 1/32), (5/32 et 2/32), et (8/32 et 3/32), les calculs obtenus par le biais du modèle BAC sont 0.974, 0.692 and 0.427 eV, respectivement. Le modèle développé par *Shan et al.* [164] est considéré comme une méthode assez précise pour prédire dans la majorité des cas une bonne valeur de l'écart de bande fondamentale des systèmes d'alliages $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ pour des petites faibles concentrations de nitrure.

La comparaison avec les résultats expérimentaux et théoriques précédentes révèles que notre calcul du gap d'énergie par ce modèle de 0.974 eV pour le quaternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$ est en bon accord avec le résultat calculé par *Turcotte et al.* (1.10 eV) [188] et la valeur expérimentale de 1.08 eV de **Ref. 189**. Il convient également de noter ici que, pour le même alliage quaternaire, le calcul EV-GGA, avec et sans relaxation est sous-estimé d'environ 15% et 20%, respectivement, comparé à la valeur du BAC trouvée. Par contre, le calcul par la TB-mBJ est sur-estimé d'environ 30% pour le système non relaxé. Une diminution de la valeur du gap d'énergie pour le quaternaire est ainsi remarquée lorsque les concentrations x et y augmentent. La diminution du gap d'énergie lorsqu'on accroît les deux compositions est un comportement typique, car plus on augmente les compositions, plus la structure cristalline du matériau en question devient plus grande par la taille de ces deux atomes.

La largeur de bande interdite de semiconducteurs est fortement influencée par la longueur des liaisons et le paramètre de maille de la structure cristalline, en d'autre terme par la taille des atomes constitutifs du cristal. Comme mentionnée dans le paragraphe précèdent, la variation du paramètre de maille est liée au rayon de la particule ajoutée au semiconducteur hôte. Démontré par divers travaux théoriques et expérimentales, l'écart de bande interdite diminue avec l'augmentation de la taille atomique de l'élément d'anions, soit en relation inverse avec la constante de réseau. Pour clarifier ce point, nous avons présenté dans la figure 4.6, les valeurs des gap d'énergies pour $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ calculés à l'aide de l'approximation TB-mBJ en fonction des concentrations x et y. Le résultat est tracée sous forme de lignes de contour.

Comme nous voyons sur cette figure, la largeur de bande interdite pour cet alliage quaternaire semble diminuer avec l'augmentation de la teneur en indium. D'autre part, lorsque le substituant de nitrure augmente, la valeur de bande interdite augmente. La situation est la même avec l'incorporation du nitrure dans le semiconducteur $In_xGa_{1-x}As$ que dans GaAs. Accordé à *Shan et al.* [164], cela peut s'expliquer par la forte interaction des états étendus de la bande de conduction du semiconducteur hôte (le GaAs et InGaAs par exemple) et les états localisés du nitrure.

La relaxation structurale consiste à laisser la structure cristalline à se détendre sous certaines forces agissantes. Ce faisant, on peut obtenir une configuration avec des atomes placés dans des sites atomiques avec un degré de liberté. La relaxation est importante pour déterminer l'instabilité de l'atome substitué.

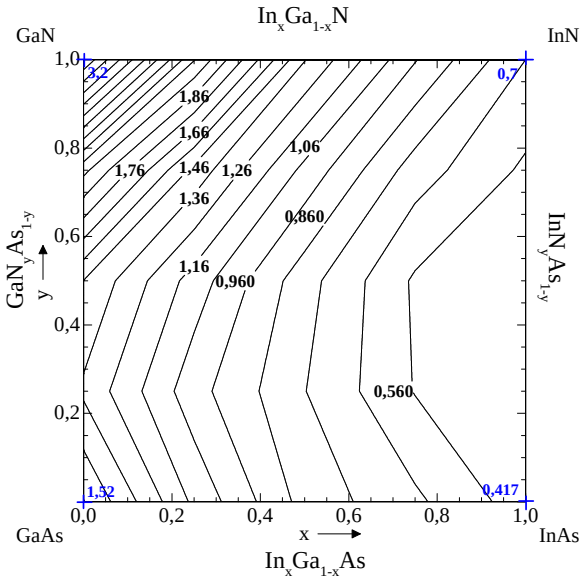


FIGURE 4.6 – Présentation des lignes de contour pour la largeur de la bande interdite (gap) de l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ obtenus par l'approximation TB-mBJ. Les valeurs expérimentales du gap d'énergie pour les binaires GaAs, InAs, GaN et InN sont indiqués par le symbole (+). Les valeurs sont en eV (electron Volt)

Ainsi afin d'éviter l'ambiguïté liée à l'effet de substitution d'atome de nitrure, les structures cristallines de nos alliages quaternaires construites par la super-cellule ont été relaxées. Profitant de cette relaxation, nous avons présenté les trois configurations atomiques des alliages quaternaires dans la figure 4.2. À première vue, des mouvements non négligeables apparaissent suivis par un couplage significatif entre l'atome de nitrure N et son hôte.

Les configurations présentés à la figure 4.7 montre l'effet de changement de la position atomique du nitrure dans la structure cristalline du quaternaire $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$. De ces figures, nous remarquons que la relaxation est très localisée sur le site d'atome de nitrure (N) substitué et principalement une implication de ce dernier sur les mouvements des deux atomes adjacents au site du réseau substitué.

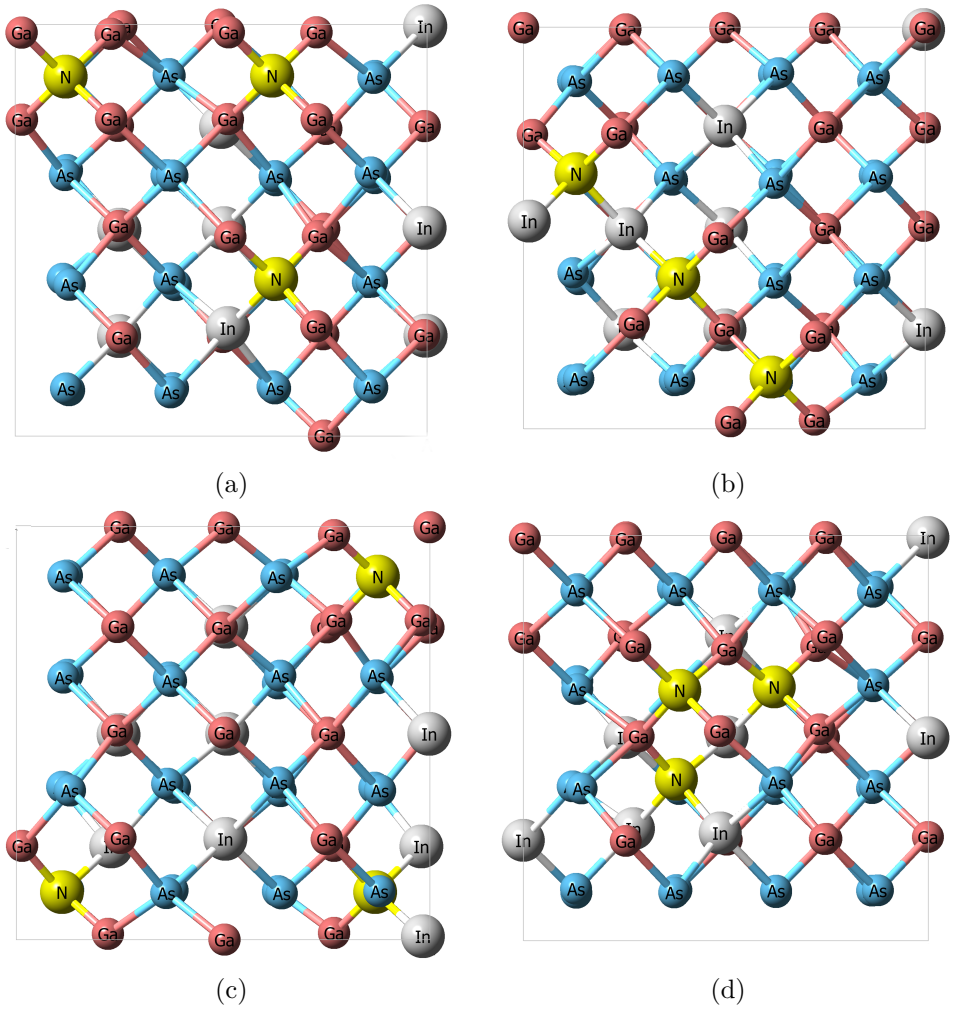


FIGURE 4.7 – L'effet de la configuration atomique provient des sites d'atome de nitrure dans l'alliage quaternaire $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$.

Dans ce qui suit, nous avons mené des calcul DFT sur la densité de charge électronique pour le composé binaire GaAs et les alliages ternaires et quaternaires. La distribution de la densité de charge électronique dans un système atomique exposera divers degrés d'asymétrie selon les capacités relatives des noyaux dans le système d'attirer ou lier la densité de charge. La symétrie ou l'asymétrie de la distribution de charge joue un rôle fondamental dans la détermination des propriétés chimiques du système et par conséquent cette propriété de la distribution de charge est utilisé comme une base pour la classification des liaisons chimiques.

Quand une liaison est formée entre deux atomes identiques, la densité de charge électronique de valence sera dans ce cas nécessairement être délocalisée d'une façon

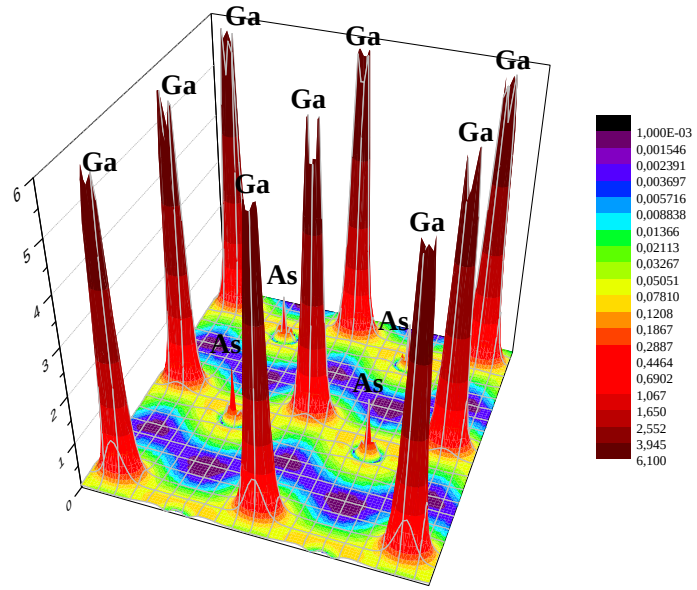
égale sur les régions de chaque noyau correspondant puisque les deux noyaux attirera la densité d'électronique avec une force égale. Un tel partage égal de la densité de charge est un exemple parfait de liaison covalente. Dans l'autre cas, on obtient une liaison avec un caractère ionique, quand une liaison formée entre deux atomes expliquée par un transfert complet de charge de valence entre ces deux atomes. Ce type de liaison génère deux ions de charge opposées, elle nécessite un donneur et un accepteur d'électrons.

Les figures 4.8 et 4.9 montrent la distribution de charge totale de valence en trois dimension (3D) pour le GaAs, $GaN_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ et $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, calculée par l'approximation TB-mBJ dans le plan (110) contenant différents atomes. La couleur indique la valeur de charge de liaison ; le rouge indique la valeur la plus haute de la charge accumulée (c.-à.d, une augmentation de la charge électronique) après la liaison, le bleu intense indique une diminution de densité de charge. L'incorporation d'élément de nitrure (N), dans les semiconducteurs hôtes à base des éléments III-V devrait en principe affecter les distributions des densités de charge. Les figures 4.8, montrent comment le transfert de charge et la distribution de charge électronique sont modifiées à l'inclusion d'une composition de 3.125% de nitrure dans le semiconducteur GaAs. D'après la figure 4.8, la densité de charge est maximale à l'emplacement d'atome de gallium et diminue légèrement d'environ 2% pour les quatre autres atomes de gallium (Ga) situés au alentour d'atome de nitrure substitué.

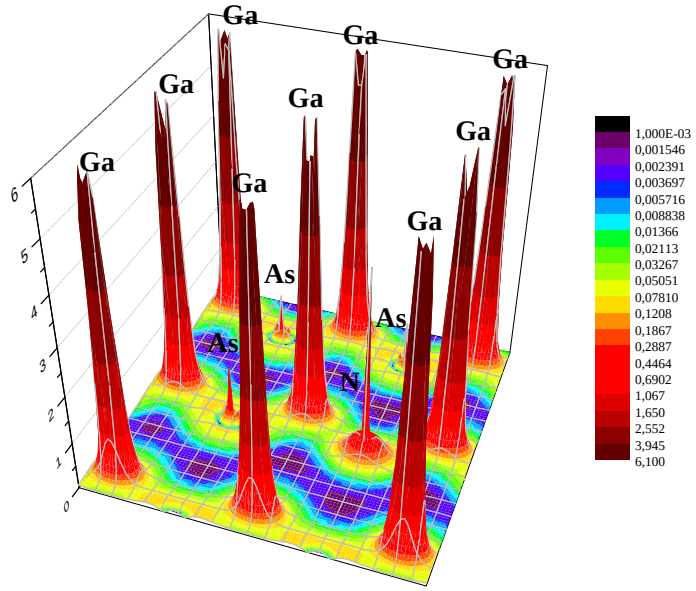
Le chevauchement des densités de charge des atomes de Ga-As et Ga-N indique une liaison covalente entre Ga-As et liaison ionique partielle entre Ga-N. En outre, la liaison directionnelle entre les atomes de Ga et As est plus forte que celle entre N et Ga. La différence d'électronégativité entre l'atome de Ga et les atomes de As et N, apparait dans la différence de la charge de transfert pour ces trois éléments indiquant également que l'alliage ternaire $GaN_{0.031}As_{0.968}$ est un matériau caractérisé par un faible degré d'ionicité d'environ 21.30%.

Dans l'autre cas, les figures 4.9 montrent une liaison avantageuse pour l'alliage $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ que celle de $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$. Pour l'alliage ternaire , les charges accumulées pour les atomes In sont plus élevées avec environ 6.84 $eV/Å^3$ et le chevauchement des densités de charge devient plus faible le long de In $\longrightarrow$ Ga $\longrightarrow$ As. Le comportement légèrement plus covalent de Ga-As par rapport à celui de In-As peut être attribué à la diminution de la différence d'électronégativité entre les deux atomes. Pour l'alliage quaternaire, la distribution de charge de l'atome de N est à peu près sphérique, tandis que les distributions de charge des atomes In, Ga et As sont déformés. Dans la figure 4.9 (b), la distribution de charge qui montre les liaisons chimiques entre les atomes de Ga et N est prévu être covalente et l'interaction entre le Ga et N montre un caractère ionique.

Afin de pousser l'inspection plus loin, nous avons analysé le comportement dans l'espace des densités d'électrons à pour but de trouver des signes précoces de changement électronique et la nature du caractère de liaison provoquée par l'augmentation des paramètres de compositions x et y dans nos matériaux semiconducteurs quater-



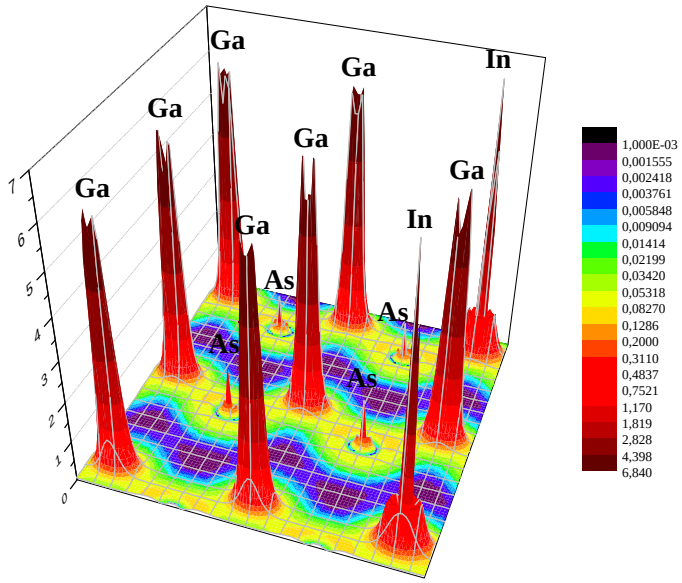
(a)



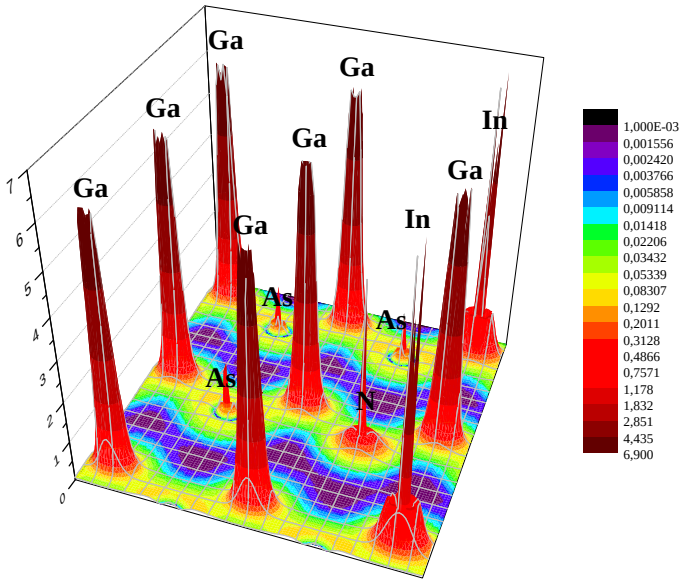
(b)

FIGURE 4.8 – Densité de charge électronique de valence tracée en 3D pour (a) GaAs et (b) $GaN_{0.031}As_{0.968}$, calculée à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

naires $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ pour les deux configurations structurales. Pour cette analyse, un calcul du facteur d'ionicité a été fait pour les deux configurations, relaxées et non-relaxée avec ses positions atomiques fixes. Les résultats du calcul du facteur d'ionicité sont donnés sur le tableau 4.4. De ce tableau nous observons une légère



(a)



(b)

FIGURE 4.9 – Densité de charge électronique de valence tracée en 3D pour (a) $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ et (b) $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, calculée à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

différence d'ionicité entre les alliages quaternaires $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ avec et sans relaxation structurale. Tout au plus, nous pouvons dire qu'elles semblent indifférente.

TABLE 4.4 – Le facteur d'ionicité pour les alliages $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$.

Matériaux	Degré d'ionicité (%)	
	structure Relaxée	structure non relaxée
$In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$	89.47023	89.39684
$In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$	76.82228	76.83159
$In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$	59.49765	50.18033

4.3.3 Densité d'états

Afin de comprendre encore plus les propriétés électroniques de nos alliages quaternaires, nous avons procédé à un calcul de la densité d'état (DOS) qui est définie comme le nombre d'états autorisés par unité d'énergie.

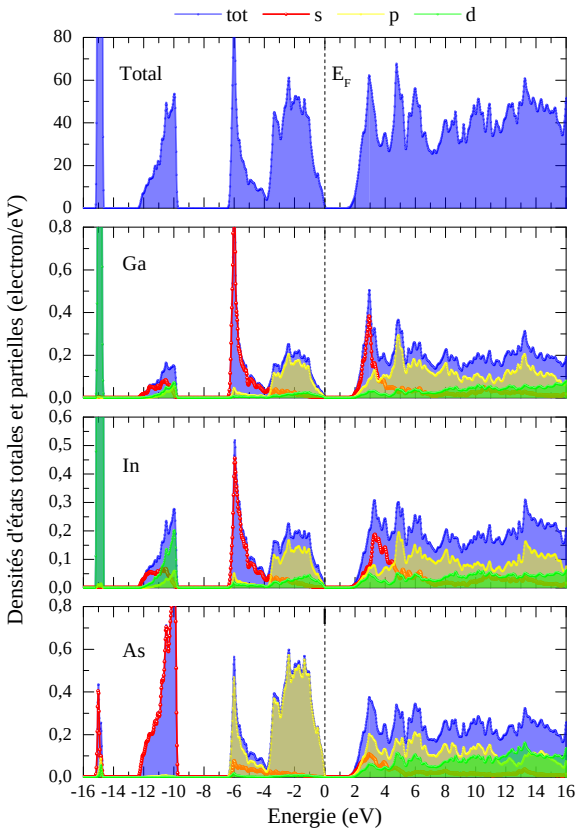


FIGURE 4.10 – La densité totale et partielle de l'alliage ternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ calculées par la TB-mBJ. [194].

Dans cette section, nous présentons les DOS par le biais de la TB-mBJ prédites pour les configurations non-relaxées pour les alliages semiconducteurs $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ et $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$. Le niveau de Fermi aux figure 4.10 et 4.11 est mis à zéro et a été indiqué par une ligne verticale pointillée de couleur noir.

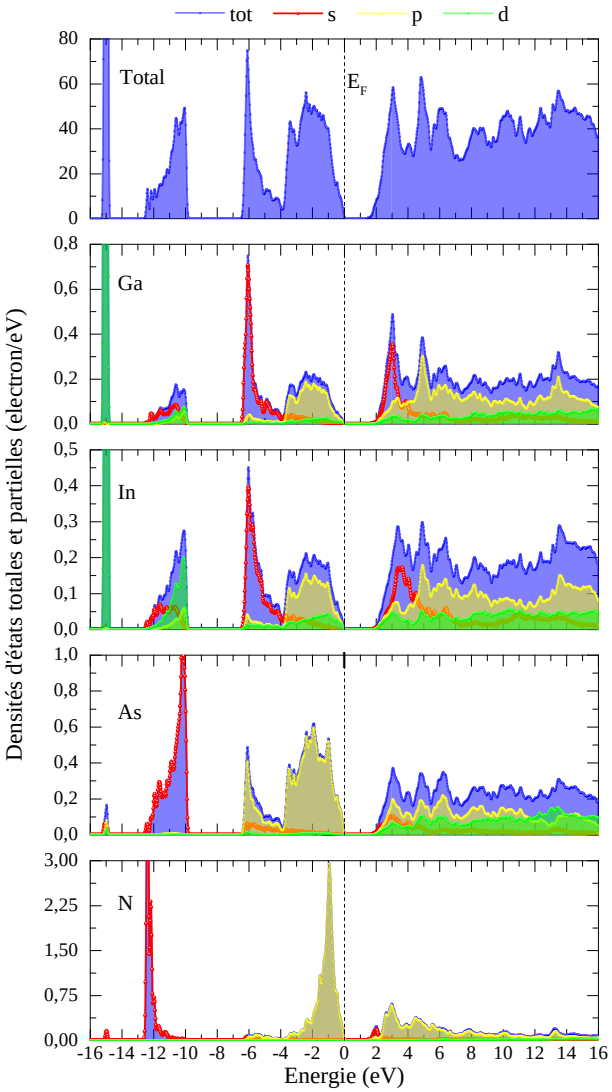


FIGURE 4.11 – La densité totale et partielle de l'alliage ternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$ calculées par la TB-mBJ. [194].

On peut voir sur la figure 4.10 que la bande de valence est divisée en trois sous-bandes, la faible bande d'énergie s'étend de -15.2 eV à -14.7 eV, l'intermédiaire entre -12.5 à -9.7 eV et la sous-bande de haute énergie entre -6.5 eV au niveau de Fermi.

En décomposant la densité électronique totale en états s, p et d, les sous-bandes

à faibles énergie sont remarquablement formés par une forte contribution des états semi-cœur d'atome de gallium et indium. La région de bandes intermédiaires provient du caractère s d'atome N (N_s), avec une faible mixture des états s en provenance d'atomes As et des orbitales In/Ga_s, d. Prés du gap, la bande de valence supérieure est divisée en deux régions

La première, de -6.5 eV à -3.8 eV, peut être attribuée aux orbitales Ga/In_s et des états As_p. La deuxième s'étend de -3.8 eV à l'énergie zéro (E_F) provient principalement des états N_p avec une faible contribution de $Ga/In/As_p$. La partie inférieure de la bande de conduction (CBmin) au-dessus du niveau de Fermi est caractérisée par l'énergie de bande interdite

Nos résultats de calcul révèlent que le gap d'énergie, selon l'approche TB-mBJ pour les alliages $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ et $In_{0.08}Ga_{0.92}N_{0.03}As_{0.97}$ se trouvent à environ 1.382 et 1.26 eV, respectivement. L'incorporation de $\sim 3\%$ de nitrure dans $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ induit une rétrogradation des états Ga_s vers le niveau de Fermi. La densité correspondante aux orbitales de type s d'atome Ga est la plus dominante dans la région inférieure de la bande de conduction prés du niveau de Fermi (0.4 electron/eV). Dans le calcul de la DOS pour l'alliage quaternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, la densité des états correspondante aux atomes de gallium (Ga) se chevauche avec la densité d'états provient de N_s, qui est très localisée, conduisant à un décalage vers le bas dans la bande de conduction minimale et par conséquent à une diminution de l'énergie de bande interdite (Eg).

4.3.4 Fonctions diélectriques complexes

L'énergie du gap (Eg) pour nos composés binaires à semiconducteurs et leurs alliages couvrent une vaste gamme d'énergie de 0.5 à 3.2 eV, en termes optique, du proche infrarouge au violet. Compte tenu de divers effets décrits précédemment, la bande interdite de nos semiconducteurs change selon la variation de l'atome à substitué.

L'interaction de la lumière avec le semiconducteur est d'une grande importance pour les dispositifs photoniques et optoélectroniques ainsi que pour la caractérisation des propriétés semiconductrices. Comme tout matériaux diélectrique, lorsque la lumière frappe un semiconducteur, les phénomènes dans ce cas, comme la réflexion, la transmission et l'absorption sont considérées. La réaction du semiconducteur dépend largement de l'énergie des photons (ou longueur d'onde) de la lumière.

La réponse optique est généralement référée par la fonction diélectrique complexe (ε) ou l'indice de réfraction complexe (n^*). Le développement de dispositifs optoélectroniques de matériaux semiconducteur III-V à base de nitrure exige une connaissance détaillée des constantes optiques sur une plage d'énergie photonique.

Dans cette partie, nous allons présenter les propriétés optiques qui entrent en jeu quand un matériau tel que l'alliage quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ et soumis à un faisceau de lumière. Ces propriétés importantes sont liées à la fonction diélectrique

complexe $\varepsilon(\omega)$, qui peut être utilisée pour décrire la réponse spectrale linéaire du système au rayonnement électromagnétique. Avant d'en arriver aux interprétations et aux calcul, il est nécessaire de rappeler les expressions des quantités optiques utilisées dans cette partie d'étude. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont données respectivement par ces deux fonctions [9].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{4.8}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2\hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ} \mid M_{cv}(k) \mid^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \tag{4.9}$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ sur une large plage de fréquence a été obtenue directement à partir du calcul de la structure de bande électronique, par l'utilisation de la conjointe densité d'états et les éléments de la matrice optiques. L'application de relation Kramers-Kronig [195] permet de déterminer la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ à partir de $\varepsilon_2(\omega)$. Vérification de la validité des relations de Kramers-Kronig est un enjeu important pour les expérimentateurs afin de mesurer indépendamment la partie réelle et imaginaire de la réponse diélectrique, même dans une gamme de fréquences peu limitée.

Comme tous nos matériaux semiconducteurs ont une symétrie cubique, leur réponse optique est isotrope. Dans ce cas, nous avons besoin de calculer une seule composante de la fonction diélectrique pour caractériser complètement les propriétés optiques linéaires de nos alliages. Dans le cas où l'anisotropie est présente deux ou trois fonctions diélectriques indépendants sont nécessaires pour les cristaux uniaxiale et biaxiale. Toutes les définitions ci-dessous peuvent être étendus à toutes les symétries de cristal, et la dispersion spatiale peuvent être ainsi envisagées. Un maillage dense de $k - points$ uniformément distribués est nécessaire afin de déterminer la quantité $\varepsilon_1(\omega)$ avec une bonne représentation de $\varepsilon_2(\omega)$. D'où l'intégration de la zone de Brillouin (BZ) a été réalisée avec 172 $k - points$ dans leur partie réductible. Dans le même contexte, l'utilisation d'un grand nombre de $k - points$ est alors extrêmement lourde et devient contraire à la philosophie de calcul à partir du premier principe, il sera donc nécessaire de choisir un nombre de $k - points$ optimale pour décrire avec précession ces propriétés optiques. L'effet de l'élargissement lorentzien (half-width lorentzian broadening) est ainsi important afin d'éviter les pics parasites dans la fonction diélectrique. On va donc sélectionner un élargissement de 0.1 eV.

Les variations spectrales de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ de nos alliages quaternaires $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ avec leurs configuration non-relaxée, pour un rayonnement allant jusqu'à 16 eV sont représentées sur les figures 4.12 et 4.13.

Comme on peut voir sur la figure 4.13 de la partie imaginaire, les points de seuil (ici marqué E_0) de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ se produisent à 0.91, 1.21 et 1.27 eV , respectivement pour $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et

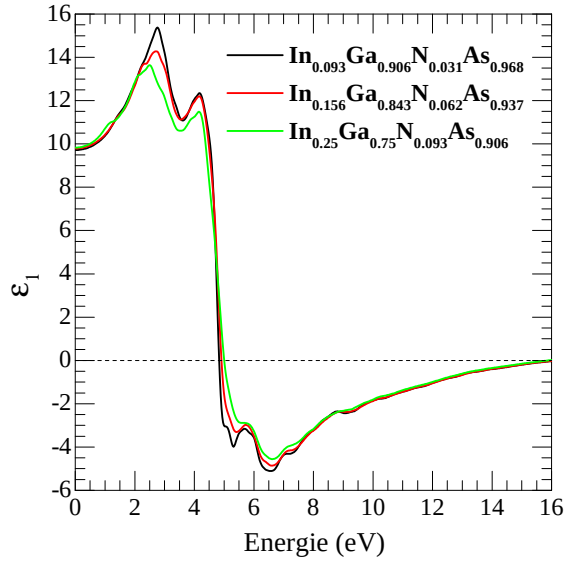


FIGURE 4.12 – Spectres $\varepsilon_1(\omega)$ pour les alliages non-relaxés $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ utilisant l'approche TB-mBJ.

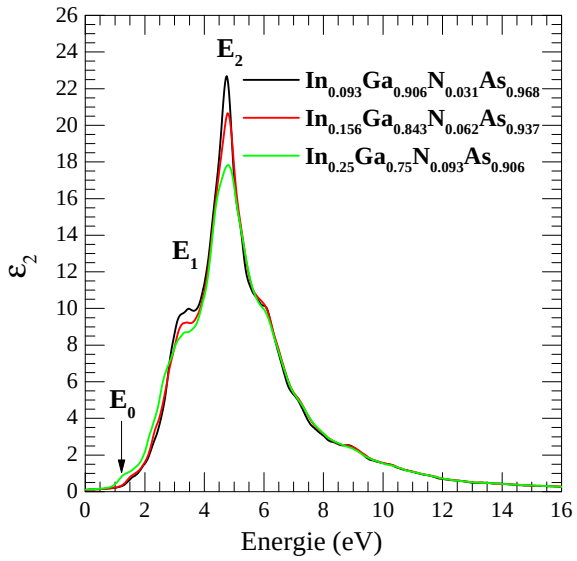


FIGURE 4.13 – Spectres $\varepsilon_2(\omega)$ pour les alliages non-relaxés $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ utilisant l'approche TB-mBJ.

$In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$. Dans la majorité des cas, ces points critiques ($\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}$) sont généralement liés à la bande électronique interdite des matériaux qui correspondent aux transitions optiques (processus inter-bande) entre le maximum de la

bande de valence et le minimum de la bande de conduction, autrement dit, entre les états occupées au dessous du niveau de Fermi et les états inoccupées dans les bandes les plus élevées.

TABLE 4.5 – Les points critiques (en électron Volt) de $\varepsilon_2(\omega)$, constante diélectrique statique, indice de réfraction statique et la réflectivité statique pour $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ calculés avec l'approximation TB-mBJ.

Matériaux	Points critiques			Constante diélectrique statique	Indice de réfraction statique	Réflectivité statique (%)
	E_0	E_1	E_2	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
$In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$	1.27	3.48	4.74	9.72	3.11	26.44
$In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$	1.21	3.42	4.78	9.78	3.12	26.58
$In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$	0.91	3.34	4.80	9.83	3.13	26.65

Le seuil d'absorption augmente avec la diminution des concentrations x et y, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la bande interdite directe. Les valeurs numériques correspondantes de ces pics pour les trois alliages quaternaires sont résumées dans le tableau 4.5. Au-delà de ces points, l'allure de la courbe croit rapidement. D'une manière générale, toutes les courbes de la figure 4.13 montrent deux pics majeurs ; les premiers pics majeurs (nommés E_1) se déplacent vers les énergies basses et les hauteurs du pic se réduisent avec l'augmentation de la composition en indium (In) et nitrure (N).

Les secondes, marqués par E_2, elles sont évoluées vers les énergies les plus élevées, suivi par une réduction des hauteurs de pics avec l'augmentation des compositions x and y. La contribution la plus importante de ces pics corresponde aux transitions électroniques entre les états occupées Ga(As)_s/p et N_p et celles inoccupées Ga(N)_s/p et As_s/p/d, le long des direction R, Γ et X dans la zone de Brillouin (BZ).

Les résultats effectués avec l'approximation TB-mBJ de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ pour nos trois quaternaires sans prendre en compte les effets de relaxations sont présentés dans la figure 4.12. La valeur limite de la partie réelle obtenue à une fréquence d'éclairement proche de zéro est appelée la constante diélectrique statique est notée $\varepsilon_1(0)$. Nos valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$ trouvées sont de 9.72, 9.78 et 9.83 pour x,y)=(3% et 1%), (5% et 2%), et (8% et 3%), respectivement. La constante statique diélectrique $\varepsilon_1(0)$ calculées, augmente avec l'augmentation de la concentration x et y et par conséquent avec la diminution du gap d'énergie, est en bon accord avec le modèle de *Penn*, qui dénonce que $\varepsilon_1(0)$ est en relation inverse avec la largeur de bande interdite [134].

4.3.5 Indices de réfractions complexes

Une grande partie de la théorie relativement liée à l'optique, lentilles ophtalmiques et optique visuelle est basée sur les lois de la réfraction et de la réflexion. Quand la lumière est incidente à une telle surface, une partie est réfléchie mais la plupart est réfractée à la surface et traversée dans le nouveau milieu. Physiquement, la valeur de la vitesse du rapport de la lumière dans les deux milieux donne l'indice de réfraction absolu. Dans l'étude des propriétés optiques des matériaux il est très fréquent de discuter de la réfraction de rayonnement en terme de grandeur liée à $\varepsilon(\omega)$. Cette quantité appelée indice de réfraction $n(\omega)$ est donnée par la relation suivante

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \tag{4.10}$$

En utilisant encore à la fois, la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, on peut facilement déterminer d'autre paramètre optique linéaire important, tel que le coefficient d'extinction, appelé aussi l'indice d'absorption ou constante d'absorption. Le coefficient d'extinction, est lié à la décroissance exponentielle de l'onde qui passe dans le milieu. L'équation suivante définie la relation mathématique du coefficient d'extinction $k(\omega)$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \tag{4.11}$$

L'indice de réfraction et coefficient d'extinction peuvent être incorporés dans une seule quantité simple appelée indice complexe de réfraction $n^*(\omega)$. En optique, il est souvent commode de définir un indice de réfraction complexe n^*, la racine carré de la constante diélectrique complexe

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \tag{4.12}$$

Les valeurs calculés des parties réelle et imaginaire de l'indice complexe $n^*(\omega)$ des alliages quaternaires avec ses configurations non-relaxées sont, respectivement, données par les figures 4.14 et 4.15 sur une plage d'énergie de photon allant jusqu'à 16 eV.

Les valeurs calculées des indices de réfraction zéro de nos alliages quaternaires $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ pour les trois compositions sont présentées dans le tableau 4.5. Les tracés spectrale de l'indice de réfraction de la figure 4.14 montrent deux pics principaux. Le premier pic le plus élevé survient à 2.82 eV pour le quaternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$. En augmentant les compositions x et y, le premier pic se déplace à 2.76 et 2.54 eV pour les alliages $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$, et sa hauteur diminue de 3.5%, et 6%, respectivement. Les pics seconde ont été trouvées aux énergies de photons de 4.54, 4.34 et 4.25 eV, respectivement pour les compositions x et y) = (3% et 1%), (5% et 2%), et (8% et 3%).

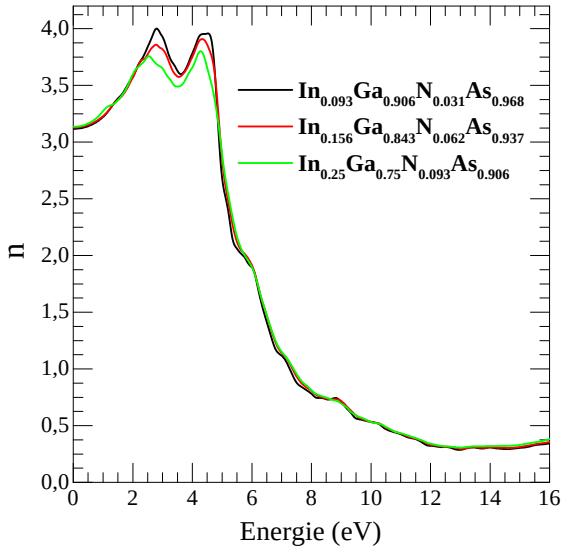


FIGURE 4.14 – Indice de réfraction $n(\omega)$ pour les alliages non-relaxés $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ utilisant l'approximation TB-mBJ.

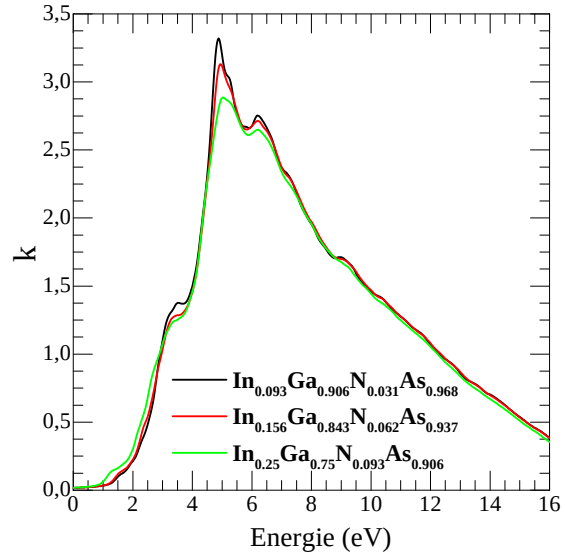


FIGURE 4.15 – Coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour les alliages non-relaxés $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$ utilisant TB-mBJ.

Pour nos trois alliages quaternaires considérés, l'indice de réfraction atteint son maximum dans la région visible.

Les coefficients d'extinction calculés sont représentés sur la figures 4.15. Le nitrure ajouté à l'alliage quaternaire, augmente typiquement l'indice d'absorption dans la région d'infrarouge, et le diminué dans la région visible et infrarouge. Nous trouverons ainsi sur la figure 4.15, trois pics résultantes des passages inter-bandes (de bandes de valences (VB) aux bandes de conductions(CB)). Les valeurs maximales de coefficient d'extinction k(ω) sont 3.32, 3.13 et 2.89 aux énergie 4.87, 4.94 et 5.03 eV pour les trois composés de composition (x=3/32, y=1/32)), (x=5/32, y=2/32) et (x=8/32, y=3/32), respectivement.

4.3.6 Réflectivité et coefficient d'absorption

La propagation de la lumière est généralement présentée selon un formalisme optique dans laquelle les propriétés du milieu sont décrites par deux paramètres essentielles, la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Une connaissance de ces deux dernières quantités est suffisante pour prédire ce qui arrivera à une surface d'un matériau. La réflectivité d'un milieu isotrope est donnée par la relation suivante

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega)-1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega)+1)^2 + k(\omega)^2} \tag{4.13}$$

La réflectivité de la lumière est l'un des paramètres les plus importants dans les calculs optiques. Cette dernière, est sensible à la combinaison complexe de $n(\omega)$ et $k(\omega)$, et est généralement décrite en terme de la quantité réfléchie de l'énergie lumineuse à la surface d'un matériau semiconducteur.

Nous traçons la réflectivité $R(\omega)$ calculée en fonction de l'énergie des photons, sans prendre en compte l'effet de la relaxation structurale sur nos alliages quaternaire avec l'approximation TB-mBJ. Les spéctres sont représentés sur la figure 4.16. Les réflectivités statiques à fréquences zéro sont respectivement 26.4%, 26.5% et 26.6% pour $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$. Il est assez claire, d'après les courbes de la figure 4.16 que avec l'augmentation des compositions d'indium et de nitrure, la réflectivité statique augmente. Les valeurs maximales de la réflectivité optique présentées sont 57.7%, 56.5% et 55.2% localisées aux énergie des photons de 7.42, 7.52 et 7.59 eV. Ainsi, avec l'augmentation des concentrations d'indium (In) et de nitrure (N), les maximum de la réflectivité se déplacent vers les énergies de plus forte excitation photonique. De ce-fait, nous pouvons conclure que la longueur d'onde des maximum de réflectivité se trouve autour de 0.164 μm($\sim$ 164 nm).

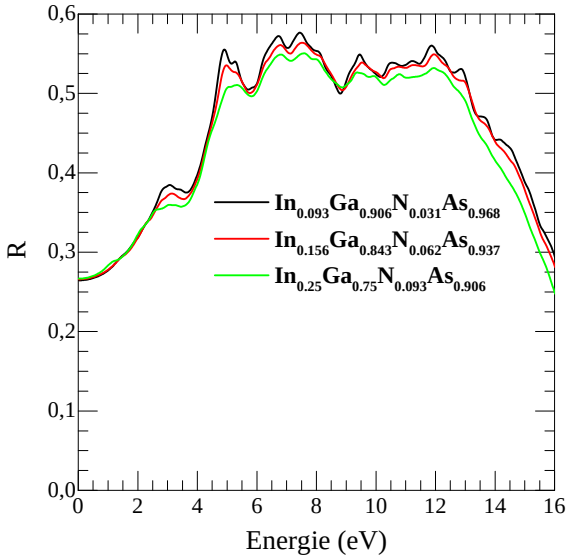


FIGURE 4.16 – Les spectres de reflectivité $R(E)$ en fonction de l'énergie lumineuse calculés pour le quaternaire non-relaxé InGaNAs à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

L'absorption de la lumière est qualifiée par le coefficient d'absorption α. Celui-ci est calculé en fonction de l'énergie des photons, à partir des valeurs moyennes de l'indice d'absorption $k(\omega)$ par la relation suivante

$$\alpha = 4k/\lambda_0 \tag{4.14}$$

où λ_0 se réfère à la longueur d'onde de la lumière sous vide correspondante à une fréquence donnée ω de l'onde électromagnétique.

Expérimentalement, une mesure directe du coefficient d'absorption, aurait besoin dans de nombreux cas, des échantillons minces, dont les quelles, la fonction diélectrique de matière est typiquement déterminée par la mesure de la réaction de la lumière à la surface, en utilisant une technique appelée éllipsométrie spectroscopique [196]. Dans cette technique, un faisceau lumineux collimaté est polarisé linéairement grâce à un polariseur. Le faisceau se réfléchit sur l'échantillon, ce qui modifie son état de polarisation. Il passe ensuite dans un analyseur avant d'arriver dans un miroir reconduisant le faisceau dans une fibre optique relié au spectromètre. Comme mentionné ci-dessus, l'absorption d'énergie d'un échantillon peut être déterminée à partir de la connaissance de k, et les mécanismes d'absorption peuvent être associé à des transitions électronique discutés précédemment.

Les spectres du coefficient d'absorption pour les trois matériaux quaternaires semiconducteurs sans prise en compte la relaxation des atomes ont été reproduite sur la figures 4.17. Un coefficient d'absorption zero est observé pour tous les matériaux

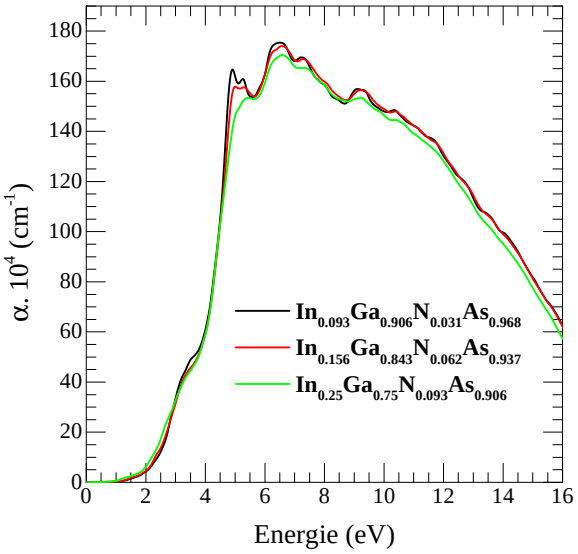


FIGURE 4.17 – Les spectres des coefficient d'absorption $\alpha(E)$ en fonction de l'énergie lumineuse calculés pour le quaternaire non-relaxé InGaNAs à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

pour les photons possédant des énergies inférieures à l'énergie de bande interdite dans la région infrarouge (aux longueurs d'ondes les plus longues $\sim$ 1200 nm). Le coefficient d'absorption est très faible dans la région visible à des longueurs d'ondes optimales de 680 à 390 nm, et atteint sa valeur maximale à de courtes longueurs d'onde dans la régions ultraviolet ($\leq$ 380 nm), après que celui-ci diminue à nouveau dans la plages des énergies fortes. Le début d'absorption est défini par *M. Fox* [**197**] comme le bord d'absorption fondamental (fundamental absorption edge). Dans nos cas, cette quantité se déplace vers des énergies plus élevées lorsque nous ajoutons plus de quantité d'indium et de nitrure aux matériaux quaternaires.

La bande interdite directe de nos alliages quaternaires $In_{0.25}Ga_{0.75}N_{0.093}As_{0.906}$, $In_{0.156}Ga_{0.843}N_{0.062}As_{0.937}$ et $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$ est d'environ 1.268, 1.202 et 0.913 eV. Le gap d'énergie est très important pour les transitions optiques puisque, comme nous avons déjà vu dans les courbes de la figure 4.17, le coefficient d'absorption pour les photons qui ont des énergies au dessus de cette énergie interdite est très fort. Les résultats calculé présentés sur la figure 4.17, indiquent l'utilité de ces alliages quaternaires pour ces trois compositions à des fins d'absorption dans l'ultraviolet du spectre électromagnétique.

4.4 Conclusion

En résumé, nos calculs dans ce dernier chapitre visent à étudier les propriétés structuraux, électroniques et optiques des alliages ternaires $In_xGa_{1-x}As$ et GaN_yAs_{1-y}, et quaternaires $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ pour des compositions x et y bien sélectionnés, par le biais de la méthode de calcul FP-LAPW.

Nous avons tout d'abord étudié les paramètres structuraux des composés binaires GaAs, InAs, GaN et InN. Les résultats des propriétés structuraux obtenus pour ces quatre binaires sont en très bon accord avec les valeurs expérimentaux et avec d'autres données théoriques précédemment publiés. Deuxièmement, les propriétés structuraux d'équilibres issus de l'optimisation des volumes pour les alliages quaternaires $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ ont été obtenus et discutés, ainsi que pour les deux autres ternaires. L'expression mathématique qui présente avec quelles compositions de x et y le bon accord de maille se fait entre le quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ et le binaire GaAs s'est déterminée.

L'incorporation d'un seul atome de nitrure (N) dans le semiconducteur hôte tel que le $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ conduit à une diminution du paramètre de maille. En plus du modèle BAC, l'énergie de bande interdite a été étudiée avec trois autres approximations, WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ pour les deux types de structures, relaxée et non relaxée. En augmentant la concentration x et y, nous avons observé une diminution de la largeur de bande interdite dans les alliages quaternaires. Cela est dû à la forte interaction entre les états étendues de la bande de conduction du semiconducteur hôte et les états localisées de l'atome de nitrure (N).

Afin d'estimer l'erreur engendrée par les trois type d'approximations à base de DFT, nous avons ainsi calculé le gap d'énergie à l'aide d'un modèle d'anti-croissement (BAC). Ce modèle de calcul nous a permet d'obtenir des résultats très précis, avec une bonne estimation des erreurs de calcul avec tes teneurs en azote faible. En revanche, une bonne améliorations a été trouvée avec TB-mBJ par rapports aux deux autre approximations DFT. De ce fait, nous pouvons constater que les matériaux qui ont des largeurs de bandes interdite inférieurs à 1.3 eV sont utilisés pour la conceptions des dispositifs optoélectroniques qui fonctionnes au proche infrarouge.

La relaxation est très localisée sur les sites d'atome substitué de nitrure (N). Comme nous l'avons vu précédemment, cet atome de nitrure implique principalement des mouvements avec deux atomes adjacents au site du réseau de substitution.

Les densité d'états partielles et totales pour $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ aux concentrations x=3/32 et y=1/32, ont été calculées avec l'approximations TB-mBJ. L'analyse des densités d'états partielles (PDOS) montre que l'incorporation de $\sim 3\%$ de nitrure (N) dans le matériau $In_{0.093}Ga_{0.906}As$ induit une rétrogradation des états s de gallium (Ga_ s) vers le niveau de Fermi. Nous avons également présenté les résultats (sans relaxation) pour les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique. A partir de ces deux parties de la fonction diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction, et le coefficient d'absorption ont été obtenues et discutés en détails, dans le but

de recueillir plus d'informations sur ces alliages quaternaires de grandes importance pour les applications aux dispositifs optoélectroniques.

Conclusion et perspectives

Les propriétés physiques des matériaux jouent habituellement un rôle important dans la sélection d'un matériau pour une application bien particulière. L'intérêt essentiel, réside sur la connaissance élémentaire de ces propriétés fondamentales et comment ces dernières peuvent être modifiées par de nombreux facteurs. D'au moins jusqu'à ce jour, il a fait valoir que technologiquement, le matériaux GaAs a été le plus important composé semiconducteur, qui présente un certain nombre de propriétés clés qui lui permettent ainsi que ses alliages de les trouver dans divers applications électroniques et optoélectroniques. Afin de rappeler certaines propriétés intéressantes de ce matériau, et d'autres binaires tels que GaN, InN, et InAs, nous avons effectué dans cette thèse un calcul du premier principe en se basant sur la méthode d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2K. Les calculs faits sur nos composés binaires nous a permis d'analyser dans un premier temps les propriétés structurales obtenus en employant deux types d'approximation (LDA et WC-GGA), et de les comparer avec d'autres résultats publiés ultérieurement. Il nous est apparu au cours de nos calculs que l'optimisation géométrique était correcte et les calculs ab-initio peuvent se continuer sur nos ternaires et quaternaires constitués par ces composés binaires. Après l'optimisation structurales, nous avons décrit les résultats associés aux propriétés électroniques. Dans cette partie d'étude, deux autres approximations ont été employées en plus des deux cités auparavant. Nous avons fait appelle à l'approximation GGA améliorée par *Engel* et *Vosko*, dans la forme EV-GGA, et l'autre développée par *Tran* et *Blaha*, l'approximation TB-mBJ. Le calcul de la structure électronique de nos matériaux semiconducteurs à l'aide de l'approche TB-mBJ peut s'avérer être un moyen prédictif pour une bonne estimation du gap d'énergie. Les meilleurs résultats furent donnés par la TB-mBJ. Le GaN et InN, en tant que représentants de la famille de semiconducteurs III-V-N, ont attirés ainsi une attention particulière après le GaAs et le Si. Nos études sur ces binaires à base de nitrure ont été effectuées et de bon accord avec d'autres travaux a été prouvé. Les propriétés optiques sont indispensables pour déterminer l'utilité et l'applicabilité de cette classe de matériaux dans les dispositifs optoélectroniques. Le calcul de propriétés optiques se traduit par l'étude de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, coefficient d'absorption et la réflectivité. Après nos études effectuées sur les propriétés structurales et électroniques de nos composés binaires, nous avons procédé aux calculs

des propriétés optiques. Comme résultats et à titre d'exemple, nous avons constaté d'après le spectre d'absorption pour le GaN et InN que la région de forte absorption corresponde à la gamme d'énergie extrême ultra violet.

Après avoir tirer les informations nécessaires liées aux composés binaire GaAs, InAs, GaN et InN, l'étape suivante était consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires $In_xGa_{1-x}As$, InN_yAs_{1-y} et $In_xGa_{1-x}N$ et GaN_yAs_{1-y}. Nous avons utilisé dans cette partie d'étude, les valeurs des paramètres de mailles de nos composés binaires comme paramètres d'entrées par le biais de la loi de Vegard, afin d'optimiser nos structure ternaires et d'obtenir par l'optimisation structurale à l'aide de l'approximation WC-GGA, les paramètres de réseaux d'équilibres, les modules de compressibilités et ses dérivées premières. L'influence des éléments de substitution sur les variations de constante de réseau et le module de compressibilité a été montré et discuté. Nous avons également poser les bases nécessaires à l'interprétation des structures de bandes électroniques des alliages ternaires obtenues par les trois types d'approximations, WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Il a été claire que l'approximation TB-mBJ donne une bonne estimation du gap d'énergie comparée aux deux autres approches. Nos résultats restent donc tout à fait valables et utiles pour les faire appelles dans d'autre prédictions théoriques. Nous avons vu en effet dans le chapitre trois que le gap d'énergie est fortement dépendants de compositions x et y. Une attention particulière s'est portée sur l'influence de l'élément de nitrure dans les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y}. Les matériaux à base de nitrure font depuis longtemps l'objet d'un intérêt permanent de la part de la communauté scientifique. Cependant les origines de ces influence sont souvent méconnues ou mal-connues et les méthodes semi-empiriques cherchant à les expliquer se sont multipliés. Les résultats des calculs ab-initio sur les propriétés structurales et électroniques menés par nous et par *Baaziz* et ses collaborateurs conduisent aux mêmes conclusions. Pour le paramètre de maille, le dernier diminue avec l'augmentation de la quantité de nitrure ajoutée à l'alliage ternaire. Les résultats obtenus différent en terme de précision, et le bon accord s'est trouvé sous une super cellule assez grande. Pour les propriétés électroniques, nous nous sommes concentrés sur l'action de l'élément de nitrure exercée sur la structure cristallographique en inspectant deux paramètres essentiels : la gap d'énergie par les trois approximations et la densité d'état et de charge électronique vérifiée par le facteur d'ionicité. Comme résultats, nous avons constaté que le gap d'énergie diminue puis augmente avec l'augmentation de la teneur en nitrure (N). Le phénomène a été expliqué par quelques chercheurs, justifié par le rôle primordial des niveaux localisés à la création des sous bandes au dessous de bandes de conductions du matériaux hôte. Pour la densité d'état dans la bande de conduction, l'introduction d'une quantité de nitrure de 12.5% ($y = 0.125$) a conduit à l'abaissement des orbitales s d'atome de gallium vers le niveau de Fermi. En augmentant la quantité de nitrure, le minimum de la bande de conduction s'est déplacé vers les énergies les plus élavées, ce qui vérifié avec l'augmentation du gap d'énergie. Ainsi comme nous l'avons vu, le paramètre

de courbure du gap d'énergie dépend fortement de la teneur en nitrure, cela a été expliqué par le fait que les éléments N et As ont une différence dans la composition chimique et de la taille atomique. Les résultats de la densité de charge électroniques ont été utilisés pour analyser la nature de liaison chimique des alliages GaN_yAs_{1-y}. À travers cette inspection de la densité de charge, nous avons conclus que l'ionicité du ternaire est contrôlée par l'addition de nitrure au matériau. Le matériaux devient plus ionique lorsqu'on ajoutons plus de nitrure à l'alliage ternaire GaN_yAs_{1-y}.

Dans la dernière partie de notre travail de thèse, nous avons décrit les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériaux quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ pour trois compositions différentes, ($x = 0.093$, et $y = 0.031$), ($x = 0.156$, et $y = 0.062$) et ($x = 0.25$, et $y = 0.093$). L'approximation WC-GGA a bien été jugé comme étant une méthode assez précise pour prédire les paramètres structuraux de ces alliages. L'introduction de l'indium (In) dans le ternaire GaN_yAs_{1-y} aboutissant à des composés quaternaires $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ qui peuvent être accorder facilement en maille sur le GaAs. Le matériau quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ est d'un grand intérêt pour les dispositifs optoélectroniques. Avec et sans prise en compte de l'effet de relaxation atomiques dans le quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$, les optimisations structurales ont été faites, et comme une première remarque, le paramètres de maille est un peu sensible au degré de liberté des atomes constitutifs induit par les forces agissantes. Le mode de calcul, à savoir FP-LAPW combiné avec WC-GGA, a prédit de bon résultats souhaitables qui peuvent servir pour faire des études sur les puits quantique à base de la structure de type InGaNAs/GaAs. De nos figures, nous avons constaté que la relaxation atomique est concentrée plus particulièrement sur l'élément de nitrure, et le dernier affecte clairement le premier et le deuxième plus proche voisins dans la structure cristalline ce qui a conduit à la diminution du paramètre du réseau cristallin comparé aux structure non détendues. Nous avons présenté la relation approximative de l'accord de maille permettant de justifier le rapport qui relie la composition d'indium avec celle de nitrure afin d'arriver à un bon accord de maille. Dans la partie électronique, nous avons vu que l'introduction d'une petite quantité au semiconductuer GaAs, résulte à la diminution de l'énergie de la bande interdite. Le phénomène est tout à fait vérifiable pour l'introduction de N dans InGaAs, ce qui a donné une importance particulière de ce type d'alliage pour les applications optoélectroniques. Le comportement a été interprété en terme d'une interaction de répulsion entre le bas de bande situé au point Γ du minimum de la bande de conduction (bande E) et la bande la plus hausse induite par les éléments de nitrure. Un modèle simple a deux niveaux de bande anti-croissement (BAC) a été appliqué avec succès pour paramétrer la dépendance des énergies de ces deux bandes sur les concentrations de nitrure (N). En plus du modèle BAC, nous avons calculé le gap d'énergie avec trois autres approximations. Nous avons vu que l'approximation WC-GGA a donnée des lacunes dans l'estimation de largeur de bande interdite. Ceci est dû au fait que cette dernière est construite avec une forme assez simple du terme d'échange et de corrélation. Ainsi afin de donner une valeur assez importante

de la qualité de notre travail, nous avons introduit l'approximation EV-GGA et la TB-mBJ. Pour nous ternaires à base de nitrure, l'approximation EV-GGA a donnée de bon résultats comparées aux calculs fait par le modele BAC, par rapport à la l'approximation développée par *Tran* et *Blaha* (TB-mBJ). Là aussi l'effet de la relaxation structurale s'est entré en jeu.

Une investigation de la densité de charge de valence obtenue à partir de calculs du premier principe FP-LAPW a été faite pour évaluer l'ioncité et la covalence de la liaison chimique dans les semiconducteurs. Par l'utilisation de l'approximation TB-mBJ, les distributions de charges électroniques totale du composé GaAs et nos trois alliages quaternaires sans prendre en compte la relaxation ont été calculées et discutées. Comme résultats, nous avons remarqué qu'avec l'augmentation de la composition en nitrure (N), le quaternaire $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ devient moins ionique, et la covalence dans le quaternaire devient plus significative. Un autre paramètre essentiel dans l'étude des propriétés électroniques est la densité (DOS) d'états partielle et totale. D'après le calcul porté sur la DOS, la chute du gap d'énergie dans le quaternaire $In_{0.093}Ga_{0.906}N_{0.031}As_{0.968}$ est justifiée par le chevauchement des états correspondantes aux atomes de gallium (Ga) avec les états *s* provient d'atome de nitrure (N). Enfin, la dernière étude concernant les propriétés optiques de nos alliages quaternaires, nous avons en effet pu relever ces propriétés, représentés par la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction complexe, réflectivité et coefficient d'absorption. Pour chaque composition, les quantités optiques ont été étudiées et discutées en détails afin de tirer plus d'informations sur ce type d'alliage, et ses comportements vis-à-vis de l'onde électrolumineuse. En résumé, notre travail a exploré plusieurs matériaux semiconducteurs III-V qui démontrent des propriétés intéressantes à la fois fondamentales et technologiques. De nombreux aspects de leurs comportement dans les structures à puits quantiques restent mi-connus et il serait intéressant d'exploiter ces aspects. Paramètres de maille, gap d'énergie, fonction diélectrique, et coefficient d'absorption, seront ensuite utilisés comme paramètres d'entrés afin de répondre aux quelques questions liés à la structure InGaNAs/GaAs, très prometteuse pour les diodes laser. Cependant, la mise en place du couplage entre les paramètres issus du calcul wien2k et simulation des puits quantiques est vraisemblablement difficile et nécessitera un outil performants qui tient compte des différences de structures des matériaux utilisés par exemple dans le cas des structures à puits quantiques de types InGaNAs/GaAs. Enfin nous espérons que le code wien2k offrira plus de perspectives intéressantes à la compréhension de la structure InGaNAs/GaAs.

Références Bibliographiques

[**1**] Dimitri GALAYKO, *Introduction des composants à semiconducteur*, Unité d'enseignement Élec-info, Cour pour master ACSI, Université Pierre-et-Marie-Curie (UPMC), 2005.

[**2**] Lidia Lukasiak and Andrzej Jakubowski, *History of Semiconductors*, Journal of Telecommunications and Information Technology, 2010.

[**3**] Georg Busch, *Early history chemistry of of the physics and semiconductors-from doubts to fact in a hundred yearst*, Eur. J. Phys. 10, 254-264, 1989.

[**4**] Henry Mathieu et Hervé Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 6^e édition, Dunod, ISBN 978-2-10-054134-8, Paris, 2009.

[**5**] A. Chovet et P. Masson, *Physique des semi-conducteurs*, Département Microélectronique et télécommunications, École polytechnique universitaire de Marseille, France, 2005.

[**6**] Krishnan Rajeshwar, *Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry*, John Wiley and Sons Ltd, ISBN : 9783527610426, 2014.

[**7**] Rolf Enderlein and Norman J. M. Horing, *Fundamentals of semiconductors physics and devices*, World Scientific, ISBN 981-02-2387-0, 1999.

[**8**] Sheng S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*, 2^{nd} edition, Springer, ISBN 10 : 0-387-28893-7, 2006.

[**9**] Sadao ADACHI, *Properties of Semiconductor Alloys : Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, 2^{nd} edition, John Wiley and Sons Ltd, ISBN 978-0-470-74369-0, 2009.

[**10**] C.M.I. Okoye, *Ab initio study of structural, electronic and optical properties of ordered group-IV binary alloy* $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$, Computational Materials Science 29 (2004) 131-137.

[**11**] S. M. SZE, *Semiconductor Devices Physics and Technology*,2^{nd} edition, John Wiley and Sons Ltd, ISBN 0-471-33372-7, 2002.

[**12**] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic Publishers, ISBN : 0-306-47942-7, 2004.

[**13**] Jasprit Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge University Press, ISBN 0 521 82379, 2003.

[**14**] Carole McQuarrie, Donald A. McQuarrie, Peter A. Rock, *Chimie générale*, De Boeck Supérieur, ISBN 2804137031, 2000.

[**15**] Marius Grundmann, *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Devices and Nanophysics*, Springer, ISBN-10 3-540-25370, 2006.

[**16**] Jérôme Faist, *Introduction à la physique des semi-conducteurs*, Institut de physique, Université de Neuchâtel, 2001.

[**17**] Umesh K. Mishra and Jasprit Singh, *Semiconductor Device Physics and Design*, Springer, ISBN 978-1-4020-6480-7, 2008.

[**18**] Yuri M. Galperin, *Introduction to Modern Solid State Physics*, Departement of physics, Blindern, Oslo, Norvège, 2000.

[**19**] G. P. Srivastava, *Theoretical Modelling of Semiconductor Surfaces : Microscopic Studies of Electrons and Phonons*, World Scientific, ISBN : 9789810233068, 1999.

[**20**] Hans Wondratschek and Ulrich Muuller, *International Tables for Crystallography, Volume A1 : Symmetry Relations between Space Groups*, Wiley, ISBN : 1402023553, 2004.

[**21**] M. S. Dresselhaus, *Applications of Group Theory to the Physics of Solids*, Springer, 2002.

[**22**] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Group Theory Application to the Physics of Condensed Matter*, Springer, ISBN : 978-3-540-32897-1, 2008.

[**23**] Michael Glazer and Gerald Burns, *Space Groups for Solid State Scientists* , 3^{th} edition, Elsevier, ISBN : 978-0-12-394400-9, 2013.

[**24**] M. Balkanski and Richard Fisher Wallis, *Semiconductor Physics and Applications*, Oxford University Press, ISBN : 0198517416, 2000.

[**25**] Neil W. Ashcroff and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, ISBN : 0-03-083993-9, 1976.

[**26**] Rolf E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 3^{th} edition, Springer, ISBN : 0-387-95144, 2001.

[**27**] Charles Kittel, *Physique de l'état solide*, $7^{ème}$ édition, Dunod, ISBN : 2-10-003267-4, 1998.

[**28**] R. Mirman, *Point Groups, Space Groups, Crystals, Molecules*, $7^{ème}$ édition, World Scientific, ISBN : 9810237324, 1999.

[**29**] Stéphanie Anceau, *Étude des propriétés physiques des puits quantiques d'alliages quaternaires (Al,Ga,In)N pour la conception d'émetteurs ultraviolets*, Thèse, Université Montpellier II, France, 2004.

[**30**] Manijeh Razeghi and Mohamed Henini, *Optoelectronic Devices : III-nitrides*, Gulf Professional Publishing, ISBN : 0080444261, 2004.

[**31**] Jochen R. Mullhauser, *Properties of Zincblende GaN and (In,Ga,Al)N Heterostructures grown by Molecular Beam Epitaxy*, Humboldt-Universitat zu Berlin, Allemagne, 1998.

[**32**] Masakatsu Suzuki and Takeshi Uenoyama, *Strain effect on electronic and optical properties of GaN/AlGaN quantum-well lasers*, J. Appl. Phys. 80, 6868, 1996.

[**33**] Masaaki Nido, *Effect of Biaxial Strain on Cubic and Hexagonal GaN Analyzed by Tight-Binding Method*, Jpn. J. Appl. Phys. 34 L1513, 1995.

[**34**] Doyeol Ahn and Seoung-Hwan Park, *Optical gain of strained hexagonal and cubic GaN quantum-well lasers*, Appl. Phys. Lett. 69, 3303, 1996.

[**35**] M. Fanciulli, T. Lei, and T. D. Moustakas, *Conduction-electron spin resonance in zinc-blende GaN thin films*, Phys. Rev. B 48, 15144, 1993.

[**36**] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He and S. J. Berkowitz, *Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon*, J. Appl. Phys. 71, 4933, 1992.

[**37**] M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene and H. Morkoç, *p-type zinc-blende GaN on GaAs substrates*, Appl. Phys. Lett. 63, 932, 1993.

[**38**] P. Das and D.K. Ferry, *Hot electron microwave conductivity of wide bandgap semiconductors*, Solid-State Electronics, Volume 19, Issue 10, Pages 851-855, October 1976.

[**39**] Nicolas THIERRY-JEBALI, *Caractérisations et modélisations physiques de contacts entre phases métalliques et Nitrure de Gallium semi-conducteur*, Thèse, Université de Lyon, France, 2006.

[**40**] Vanessa GORGE, *Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V*, Thèse, Université Paris-sud 11, France, 2012.

[**41**] P. Rinke, M. Scheffler, A. Qteish, M. Winkelnkemper, D. Bimberg et al, *Band gap and band parameters of InN and GaN from quasiparticle energy calculations based on exact-exchange density-functional theory*, Appl. Phys. Lett. 89, 161919 , 2006.

[**42**] F. A. Ponce, *Semiconductors, Nitride*, Departement of physics and Astronomy, Arizona State University, USA, Digital Encyclopedia of Applied Physics, 1998.

[**43**] Masahiko Kondow, Kazuhisa Uomi, Atsuko Niwa, Takeshi Kitatani, Seiji Watahiki and Yoshiaki Yazawa, *GaInNAs : A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance*, Jpn. J. Appl. Phys. 35 1273, 1996.

[**44**] M. Herrera, T, D. Gonzalez, R. Garcia, M. Hopkinson, P. Navaretti, M. Gutierrez, H.Y. Liu, *Structural and optical properties of high In and N content GaInNAs quantum wells*, Thin Solid Films 483, 185-190, 2005.

[**45**] R. Kudrawiec, G. Sek, K. Ryczko, J. Misiewicz, P. Sundgren, C. Asplund, M. Hammar, *The nature of optical transitions in* $Ga_{0.64}In_{0.36}As_{1-x}N_x/GaAs$ *single quantum wells with low nitrogen content* $x \leq 0.008$, Solid State Communications 127, 613-618, 2003.

[**46**] Gh. Alahyarizadeh, A.J. Ghazai, R. Rahmani, H. Mahmodi, Z. Hassan, *Simulation and optimization of deep violet InGaN double quantum well laser*, Optics Communications 285, 746-750, 2012.

[**47**] K. Kassali, N. Bouarissa, *Effect of nitrogen concentration on electronic energy bands of $Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}$ alloys*, Microelectronic Engineering 54, 277-286, 2000.

[**48**] J. B. Héroux, X. Yang, and W. I. Wang, *GaInNAs resonant-cavity-enhanced photodetector operating at* $1.3\mu m$, Appl. Phys. Lett. 75, 2716, 1999.

[**49**] G. S. Kinsey, D. W. Gotthold, A. L. Holmes Jr., and J. C. Campbell, *GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 m*, Applied Physics Letters 77, 1543, 2000.

[**50**] N. Y. Li, P. C. Chang, A. G. Baca, X. M. Xie, P. R. Sharps and H. Q. Hou, *DC charecteristics of MOVPE-grown Npn InGaP/InGaAsN DHBTs*, ELECTRONICS LETTERS, Vol. 36, No. 1, 2000.

[**51**] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson, *1-eV solar cells with GaInNAs active layer*, Journal of Crystal Growth 195, 409-415, 1998.

[**52**] R. POTTER, S. MAZZUCATO, N. BALKAN, M. J. ADAMS, P. R. CHALKER, T. B. JOYCE , T. J. BULLOUGH, *The effect of In/N ratio on the optical quality and lasing threshold in $Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}$/GaAs laser structures*, Superlattices and Microstructures, Vol. 29, No. 2, 2001.

[**53**] Stéphane Turcotte, *PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES D'HÉTÉROSTRUCTURES DE Ga(In)AsN*, Thèse, Université de Montréal, Canada, 2008.

[**54**] Marc Haelterman, *Physique des semi-conducteurs II, Applications Spéciales*, Service d'Optique et d'Acoustique, Faculté des Sciences Appliquées, Université Libre de Bruxelles, 1998.

[**55**] R. W. Godby and P. Garcia-González, *Density functional theories and self-energy approaches, A Primer in Density Functional Theory*, Springer, 2003.

[**56**] Klaus Capelle, *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, Departamento de Fisica e Informatica, Universidade de Sao Paulo, Brazil, 2006.

[**57**] Hans P. Paar, *An Introduction to Advanced Quantum Physics*, A John Wiley and Sons, Ltd., Publication, University of California San Diego, USA, ISBN : 978-0-470-68676-8, 2010.

[**58**] Michel Le Bellac, *Physique quantique*, $2^{ème}$ édition, CNRS ÉDITIONS, ISBN : 978-2-86883-998-5, 2007.

[**59**] DAVID S. SHOLL, JANICE A. STECKEL, *DENSITY FUNCTIONAL THEORY, A Practical Introduction*, John Wiley and Sons, Inc, ISBN : 978 0 470 37317 0, 2009.

[**60**] OUAHRANI Tarik, *Calcul des propriètes structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW*, Thèse, Université Abou Bakr Bel-Kaid de Telemcen, Algérie, 2011.

[**61**] Maylis Orio, *Étude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes*

de types Catalase et Fer-Soufre, Thèse, l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, France, 2007.

[**62**] Victor Antonov, Bruce Harmon and Alexander Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids*, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, ISBN : 1-4020-1906-8, 2004.

[**63**] Axel GroB, *Theoretical Surface Science A Microscopic Perspective*, Springer, ISBN : 978-3-540-68966-9, 2009.

[**64**] K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications*, Springer, ISBN : 13 978-3-540-77302-3, 2008.

[**65**] Eric Cancès, Claude Le Bris, Yvon Maday, *Méthodes mathématiques en chimie quantique. Une introduction*, Springer, ISBN : 1154-483X, 2006.

[**66**] Emmanuel BOURGEOIS, *Couplage électron-phono dans les semi-conducteurs dopés et des applications à la supraconductivité*, Thèse, l'Université Claude Bernard - Lyon I, France, 2002.

[**67**] Wikipedia, *Méthode de Hartree-Fock*, dernière modification 2013.

[**68**] Eberhard Engel, Reiner M. Dreizler, *Density Functional Theory An Advanced Course*, Springer, ISSN : 1864-5879, 2011.

[**69**] Helmut Eschrig, *The fundamentals of Density Functional Theory*, Teubner, ISSN : 3-8154-3030-5, 1996.

[**70**] Errol Lewars, *Computational chemistry, Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, ISSN : 0-306-48391-2, 2003.

[**71**] Peter Atkins, Ronald Friedman, *Molecular quantum mechanics*, 4^{th} edition, OXFORD university press, ISSN : 0-19-927498-3, 2005.

[**72**] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods : a step-by-step introduction*, ISSN : 90-807215-1-4, 2004.

[**73**] John M.Wills, Mebarek Alouani, Per Andersson, Anna Delin, Olle Eriksson, Oleksiy Grechnyev, *Full-Potential Electronic Structure Method Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*, Springer, ISSN : 0171-1873, 2010.

[**74**] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, Proc. Cambridge. Phil. Roy. Soc. 23, 542-548, 1927.

[**75**] E. Fermi, *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell-atome*, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, 602-607, 1927.

[**76**] Tamar Schlick, S.S. Antman, L. Sirovich, J.E. Marsden, *Molecular Modeling and Simulation An Interdisciplinary Guide*, 2^{nd} edition, Springer, ISSN : 0939-6047, 2010.

[**77**] Peter Atkins, Julio de Paula, Ronald Friedman, *Quanta, Matter, and Change A molecular approach to physical chemistry*, W. H. Freeman and Company, ISSN : 0-7167-6117-3, 2009.

[**78**] James Patterson, Bernard Bailey, *Solid-State Physics Introduction to the Theory*, 2^{nd} edition, Springer, ISSN : 978-3-642-02588-4, 2010.

[**79**] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1990.

[**80**] Robert G. Mortimer, *Physical Chemistry*, 3^{th} edition, Elsevier Academic Press, ISBN-13 : 978-0-12-370617-1, 2008.

[**81**] Eduardo V. Ludena, *Is the Hohenberg-Kohn-Sham version of DFT a semi-empirical theory ?*, Journal of Molecular Structure (Theochem) 709, 25-29, 2004.

[**82**] DAVID J. SINGH, LARS NORDSTROM, *PLANEWAVES, PSEUDOPOTENTIALS AND THE LAPW METHOD*, Springer, 2^{nd} edition, ISBN 10 : 0-387-28780-9, 2006.

[**83**] Robert van Leeuwen, *Density functional approach to the many-body problem : key concepts and exact functionals*, Theoretical Chemistry, Materials Science Centre, The Netherlands.

[**84**] Marco Goffinet, *ETUDE AB-INITIO D'OXYDES MULTIFERROIQUES : APPLICATION AU* $BiFeO_3$, Mémoire, Faculté des sciences, UNIVERSITÉ DE LIÈGE, 2006.

[**85**] HERMAN J . C. BERENDSEN, *SIMULATING THE PHYSICAL WORLD Hierarchical Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamics*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, ISBN-13 978-0-511-29491-4, 2007.

[**86**] Jorge Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules : Theory and computational methods*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, ISBN-13 : 978-0-521-81591-8, 2006.

[**87**] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. 45, 566, 1980.

[**88**] J.P. Perdew, *in Electronic Structure of Solids*, Akademie Verlag, 1991.

[**89**] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996

[**90**] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Norskov, *Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals*, Phys. Rev. B 59, 7413, 1999.

[**91**] Zhigang Wu and R. E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*, Phys. Rev. B 73, 235116, 2006

[**92**] Georg K. H. Madsen, *Functional form of the generalized gradient approximation for exchange : The PBE*α *functional*, Phys. Rev. B 73, 235116, 2006

[**93**] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke, *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*, Phys. Rev. Lett. 100, 136406, 2008

[**94**] In-Ho Lee, Richard M. Martin, *Applications of the generalized-gradient approximation to atoms, clusters, and solids*, Phys. Rev. B. 56, 12, 1997.

[**95**] A. Mokhtari, H. Akbarzadeh, *Ab initio calculations of the electronic and structural properties of beryllium-,magnesium- and calcium-nitrides*, Physica B 337 122-129, 2003.

[**96**] Philipp Dufek, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, *Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids*, Phys. Rev. B. 50, 11, 1994.

[**97**] E. Engel and S. H. Vosko, *Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations*, Phys. Rev. B. 47, 20, 1993.

[**98**] Fabien Tran, Peter Blaha and Karlheinz Schwarz, *Band gap calculations with Becke-Johnson exchange potential*, J. Phys. : Condens. Matter 19, 196208, 2007.

[**99**] Karlheinz Schwarz, *DFTcalculations of solids with LAPW and WIEN2k*, Journal of Solid State Chemistry 176, 319-328, 2003.

[**100**] Jörg Behler , *Comparison of Different Methods and Codes : (L)APW, LMTO, PAW, Pseudo Potentials, Gaussians, etc.*, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany, 2005.

[**101**] O. Krogh Andersen , *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B. 12, 8, 1975.

[**102**] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz , *WIEN2k An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, User's Guide, 2011.

[**103**] F. D. MURNAGHAN, *THE COMPRESSIBILITY OF MEDIA UNDER EXTREME PRESSURES*, PHYSICS, Vol 30, 1944.

[**104**] Mohamed Issam ZIANE, Zouaoui BENSAAD, Boutaleb LABDELLI, and Hamza BENNACER, *First-principles Study of Structural, Electronic and Optical Properties of III-arsenide Binary GaAs and InAs, and III-Nitrides Binary GaN and InN : Improved Density-functional-theory Study*, Sensors and Transducers, Vol. 27, Special Issue, 374-384, 2014.

[**105**] Paolo Giannozzi and Stefano de Gironcoli, *Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors*, Phys. Rev. B. 43, 9, 1991.

[**106**] Jorge Serrano and Angel Rubio, *Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures*, Phys. Rev. B. 62, 24, 2000.

[**107**] Otfried Madelung, *Semiconductor : Data Handbook*, Springer, ISBN-13 : 978-3540404880, 2004.

[**108**] Rashid Ahmed, S. Javad Hashemifar, Hadi Akbarzadeh, Maqsood Ahmed, Fazal-e-Aleem, *Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds*, Computational Materials Science 39, 580-586, 2007.

[**109**] F. El Haj Hassana, A.V. Postnikovc, O. Pagès, *Structural, electronic, optical and thermal properties of $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ quaternary alloys : First-principles study*, Journal of Alloys and Compounds 504, 559-565, 2010.

[**110**] M. Othman, E. Kasap, N. Korozlu, *Ab-initio investigation of structural, electronic and optical properties of $In_xGa_{1-x}As$, $GaAs_{1-y}P_y$ ternary and $In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ quaternary semiconductor alloys*, Journal of Alloys and Compounds 496, 226-233, 2010.

[**111**] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*, J. Appl. Phys. 89, 5815, 2001.

[**112**] Noureddine Mehnane, Fouzia Badi, Mohammed Reda Aced, Hamza Abid, Nadir Sekkal, *Evidence of the correlation between a strong 4d-As/2p-N orbitals coupling and the bowing effect in GaAsN*, Physica B403, 4281-4287, 2008.

[**113**] P. Rinke, M. Scheffler, A. Qteish, M. Winkelnkemper, D. Bimberg, and J. Neugebauer, *Band gap and band parameters of InN and GaN from quasiparticle energy calculations based on exact-exchange density-functional theory*, Applied Physics Letters 89, 161919, 2006.

[**114**] Su-Huai Wei and Alex Zunger, *Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors : Chemical trends*, Phys. Rev. B. 60, 8, 1999.

[**115**] Metin Aslan, Battal G. Yalçin, Mehmet Üstündag, *Structural and electronic properties of $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}N_y$ quaternary semiconductor alloy on GaAs substrate*, Journal of Alloys and Compounds 519, 55-59, 2012.

[**116**] Zhenbao Feng, Haiquan Hu, Shouxin Cui, Wenjun Wang, Canyun Lu, *First principles study of electronic and optical properties of InAs*, Cent. Eur. J. Phys. 7(4), 786-790, 2009.

[**117**] R. Gaudoin, W. M. C. Foulkes, G. Rajagopal, *Ab initio calculations of the cohesive energy and the bulk modulus of Aluminium*, J. Phys. : Condens. Matter 14 8787, 2002.

[**118**] Hayatullah, G. Murtaza, R. Khenata, S. Mohammad, S. Naeem, M. N. Khalid, A. Manzar, *Structural, elastic, electronic and optical properties of CsMCl3 (M=Zn, Cd)*, Physica B 420, 15-23, 2013.

[**119**] Virginie TRINITE, *Etude théorique des phases du titane*, Thèse, École Polytechnique, France, 2006.

[**120**] Fabien Tran and Peter Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*, Phys. Rev. Lett 102, 226401, 2009.

[**121**] A.Mokhtari, H.Akbarzadeh, *Electronic and structural properties of* $\beta - Be_3N_2$, Physica B 324, 305-311, 2002.

[**122**] S. BERRAH, H. ABID, A. BOUKORTT, M. SEHIL, *Band Gap of Cubic AlN, GaN and InN Compounds Under Pressure*, Turk J Phys, 30, 513-518, 2006.

[**123**] S. Zh. Karazhanov and L. C. Lew Yan Voon, *Ab initio Studies of the Band Parameters of III-V and II-VI Zinc-Blende Semiconductors*, Semiconductors, Vol. 39, No. 2, 161-173, 2005.

[**124**] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager et al., *Temperature dependence of the fundamental band gap of InN*, J. Appl. Phys. 94, 4457, 2003.

[**125**] Z. Bousahla, B. Abbar, B. Bouhafs, A. Tadjer, *Full potential linearized augmented plane wave calculations of positronic and electronic charge densities of zinc-blende AlN, InN and their alloy* $Al_{0.5}In_{0.5}N$, Journal of Solid State Chemistry 178, 2117-2127 2005.

[**126**] Hongzhi Fu, XiaoFeng Li, WenFang Liu, Yanming Ma, Tao Gao, Xinhua Hong, *Electronic and dynamical properties of NiAl studied from first principles*, Intermetallics 19, 1959-1967, 2011.

[**127**] CARMEN VAREA DE ALVAREZ, J. P. WALTER, R. W. BOYD and M. L. COHEN, *CALCULATED BAND STRUCTURES, OPTICAL CONSTANTS AND ELECTRONIC CHARGE DENSITIES FOR InAs AND InSb*, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 34, 337-345, 1973.

[**128**] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, 4^{th} edition, Springer, ISSN : 1868-4513, 2010.

[**129**] Pradeep Jain, Jagrati Sahariya, H.S. Mund, M. Sharma, B.L. Ahuja, *Ab initio calculations for electronic and optical properties of explosive silver azide*, Computational Materials Science 72, 101-106, 2013.

[**130**] Claus Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 2^{nd} edition, Springer, ISSN : 1439-2674, 2005.

[**131**] Anna Delin, *Relation between broadening and Kramers-Kronig transformation of calculated optical spectra*, Optics Communications 167, 105-109, 1999.

[**132**] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B. 27, 2, 1983.

[**133**] H. R. PHILIPP AND H. EHRENREICH, *Optical Properties of Semiconductors*, Phys. Rev. 129, 4, 1963.

[**134**] DAVID R. PENN, *Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors*, Phys. Rev. 128, 5, 1962.

[**135**] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik, 5, 1, 17-26, 1921.

[**136**] Hongliang Shi, Yifeng Duan, *p-type doping of GaInNAs quaternary alloys*, Physics Letters A 373, 165-168, 2008.

[**137**] G. Kresse, J. Furthmuller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B. 54, 16, 1996.

[**138**] Sudhir KUMAR, Tarun K. MAURYA, and S. AULUCK, *Structural, Electronic, and Optical Properties of $In_xGa_{1-x}As$ Alloys by Full Potential Linear Augmented Plane Wave Method*, Japanese Journal of Applied Physics, 47, 7, 5417-5419, 2008.

[**139**] Bo-Ting LIOU, *Study of Lattice Constant and Bulk Modulus in Zincblende InGaN Using Local Density Approximation and Generalized Gradient Approximation*, Japanese Journal of Applied Physics, 47, 5, 3350-3353, 2008.

[**140**] H. Baaziz, Z. Charifi, Ali Hussain Reshak, B. Hamad · Y. Al-Douri, *Structural and electronic properties of GaN_xAs_{1-x} alloys*, Appl. Phys. A. 106, 687-696, 2012.

[**141**] K.H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, A. V. Solomonov et al., *Optical and crystallographic properties and impurity incorporation of $Ga_xIn_{1-x}As$ ($0.44 < x < 0.49$) grown by liquid phase epitaxy, vapor phase epitaxy, and metal organic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 54, 4543, 1983.

[**142**] Wen-Wei LIN, Yen-Kuang KUO and Bo-Ting LIOU, *Band-Gap Bowing Parameters of the Zincblende Ternary III-Nitrides Derived from Theoretical Simulation*, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 43, No. 1, 113-114, 2004.

[**143**] M D Segall, Philip J D Lindan, M J Probert, C J Pickard, P J Hasnip, S J Clark and M C Payne, *First-principles simulation : ideas, illustrations and the CASTEP code*, J. Phys. : Condens. Matter 14, 2717-2744, 2002.

[**144**] Tao Yand, Sadanjo Nakajima, Shiro Sakai, *Tight-Binding calculations of electronic structures of InNAs ordered alloys*, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L 320-L 322, 1997.

[**145**] M. Ferhat, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Gap bowing and Stokes shift in $In_xGa_{1-x}N$ alloys : First-principles studies*, Appl. Phys. Lett. 80, 1394, 2002.

[**146**] M. Moret, B.Gil, S. Ruffenach, O. Briot, Ch. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, M. Succi, *Optical,structural investigations and band-gap bowing parameter of GaInN alloys*, Journal of Crystal Growth 311, 2795-2797, 2009.

[**147**] A.H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, *The influence of the lattice relaxation on the optical properties of GaN_xAs_{1-x} alloys*, Solar Energy 90, 134-143, 2013.

[**148**] A.H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, *The influence of the lattice relaxation on the optical properties of GaN_xAs_{1-x} alloys*, Solar Energy 90, 134-143, 2013.

[**149**] L. Amidani, G. Ciatto, F. Boscherini, F. Filippone, G. Mattioli, P. Alippi, F. Bondino, A. Polimeni, M. Capizzi, and A. Amore Bonapasta, *Connections between local and macroscopic properties in solids : The case of N in III-V-N alloys*, Phys. Rev. B. 89, 085301, 2014.

[**150**] Angel Rubio and Marvin L. Cohen, *Quasiparticle excitations in $GaAs_{1-x}N_x$ and $AlAs_{1-x}N_x$ ordered alloys*, Phys. Rev. B. 51, 4343, 1995.

[**151**] Ding-Kang Shih, Hao-Hsiung Lin, Li-Wei Sung, Tso-Yu Chu, T.-R. Yang, *Band gap reduction in InAsN alloys*, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 375-383, 2003.

[**152**] James E. Bernard and Alex Zunger, *Optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloys*, Phys. Rev. B. 34, 8, 1986.

[**153**] James E. Bernard and Alex Zunger, *Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys*, Phys. Rev. B. 36, 6, 1987.

[**154**] M. Ferhat and F. Bechstedt, *First-principles calculations of gap bowing in $In_xGa_{1-x}N$ and $In_xAl_{1-x}N$ alloys : Relation to structural and thermodynamic properties*, Phys. Rev. B. 65, 075213, 2002.

[**155**] Sadao Adachi, *Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb : Key properties for a variety of the $2-4\mu m$ optoelectronic device applications*, J. Appl. Phys. 61, 4869, 1987.

[**156**] W. Shu, X. Zhang, Q. Wang, Y. Huang, X. Ren, *First-principles study of structural and electronic properties of GaN_xAs_{1-x} alloys*, Coference Publications on Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO), China, 2010.

[**157**] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski et al., *Lattice parameters of gallium nitride*, Appl. Phys. Lett. 69, 73, 1996.

[**158**] Mohamed Issam Ziane, Zouaoui Bensaad, Tarik Ouahrani, Boutaleb Labdelli, Hamza BenNacer, Hamza Abid, *First-principles prediction of the structural and electronic properties of zinc blende GaN_xAs_{1-x} alloys*, Materials Science in Semiconductor Processing 16, 1138-1147, 2013.

[**159**] Jessica O. Maclean, *Dilute Nitride Semiconductors, The Chemical Beam Epitaxy of Dilute Nitride Alloy Semiconductors (chapter 3)*, Elsevier, ISBN : 978-0-08-044502-1, 2005.

[**160**] H. Hakan Gürel, Özden Akinci, and Hilmi Ünlü, *Density Functional Theory of Structural and Electronic Properties of IIIN Semiconductors*, AIP Conf. Proc. 1292, 177, 2010.

[**161**] Rashid Ahmed, H. Akbarzadeh, Fazal-e-Aleem, *A first principle study of band structure of III-nitride compounds*, Physica B 370, 52-60, 2005.

[**162**] M. Rabah, B. Sahraoui, B. Bouhafs, B. Abbar, and H. Abid, *Theoretical analysis of disorder effects on electronic and optical properties of the quaternary alloy $In_{1-x}Ga_xAs_ySb_{1-y}$ epilayer on GaSb and InAs*, phys. stat. sol. (b) 238, 1, 156-172, 2003.

[**163**] Ozden Akinci a, H. Hakan Gurel, Hilmi Unlu, *Semiempirical tight binding modeling of Cd based II-VI heterostructures for solar cells*, Thin Solid Films 511-512, 684-689, 2006.

[**164**] W. Shan, W. Walukiewicz, and J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Band Anticrossing in GaInNAs Alloys*, Phys. Rev. Lett. 82, 6, 1999.

[**165**] Philip Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Volume 4 de International Union of Crystallography Texts on Crystallography, Oxford University Press, ISBN : 0195356942, 1997.

[**166**] J. N. Baillargeon, K. Y. Cheng, G. E. Hofler, P. J. Pearah, and K. C. Hsieh, *Luminescence quenching and the formation of the $GaP_{1-x}N_x$ alloy in GaP with increasing nitrogen content*, Appl. Phys. Lett. 60, 2540, 1992.

[**167**] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. Wu, J. W. Ager et al., *Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys*, Appl. Phys. Lett. 76, 3251, 2000.

[**168**] W. G. Bi and C. W. Tu, *N incorporation in InP and band gap bowing of InN_xP_{1-x}*, J. Appl. Phys. 80, 1934, 1996.

[**169**] W. Shan, K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller et al., *Reduction of band-gap energy in GaNAs and AlGaNAs synthesized by N+ implantation*, Appl. Phys. Lett. 75, 1410, 1999.

[**170**] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, and J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and Sarah R. Kurtz, C. Nauka, *Effect of nitrogen on the electronic band structure of group III-N-V alloys*, Phys. Rev. B, 62, 7, 2000.

[**171**] J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser, and M. Maier, *Quantitative assessment of Al-to-N bonding in dilute Al0.33Ga0.67As1-yNy*, Appl. Phys. Lett. 83, 2799, 2003.

[**172**] Vyatcheslav A. Elyukhin, Lyudmila P. Sorokina, Sergey A. Nikishin, *Precipitation in $Al_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ Alloys*, CRYSTAL GROWTH and DESIGN, 4, 2, 337-341, 2004.

[**173**] G. Steinle, H. Riechert and A. Yu. Egorov, *Monolithic VCSEL with InGaAsN active region emitting at* $1.28\mu m$ *and CW output power exceeding* $500\mu m$ *at room temperature*, ELECTRONICS LETTERS , 37, 2, 2001.

[**174**] J. M. Ulloa, A. Hierro, J. Miguel-Sánchez, A. Guzmán, E. Tournié, J. L. Sánchez-Rojas, and E. Calleja, *Dominant carrier recombination mechanisms in Ga In N As Ga As quantum well lightemitting diodes*, Applied Physics Letters 85, 40, 2004.

[**175**] Takeshi KITATANI, Kouji NAKAHARA, Masahiko KONDOW, Kazuhisa UOMI1 and Toshiaki TANAKA, *A* $1.3\mu m$ *GaInNAs/GaAs Single-Quantum-Well Laser Diode with a High Characteristic Temperature over 200K*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39, L 86-L 87, 2000.

[**176**] N. Y. Li, P. C. Chang, A. G. Baca, X. M. Xie, P. R. Sharps, H. Q. Hou, , *DC characteristics of MOVPE-grown Npn InGaP/lnGaAsN DHBTs*, ELECTRONICS LETTERS , 36, 1, 2000.

[**177**] L.F. Bian, D.S. Jiang, P.H. Tan, S.L. Lu, B.Q. Sun, L.H. Li, J.C. Harmand, *Photoluminescence characteristics of GaAsSbN/GaAs epilayers lattice-matched to GaAs substrates*, Solid State Communications 132, 707-711, 2004.

[**178**] Y. Sun, A. Erol, M. Yilmaz, M. C. Arikan, B. Ulug, A. Ulug, N. Balkan, M. Sopanen, O. Reentila, M. Mattila, C. Fontaine, A. Arnoult, *Optical and electrical properties of modulation-doped n and p-type* $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/GaAs$ *quantum wells for* $1.3\mu m$ *laser applications*, Opt Quant Electron 40, 467-474, 2008.

[**179**] Steven R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas et al., *InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs*, Appl. Phys. Lett. 74, 729, 1999.

[**180**] J. R. Müllhäuser, B. Jenichen, M. Wassermeier, O. Brandt, and K. H. Ploog, *Characterization of zinc blende InxGa1-xN grown by radio frequency plasma assisted molecular beam epitaxy on GaAs (001)*, Appl. Phys. Lett. 71, 909, 1997.

[**181**] Hadis Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Vol. 1 : Materials Properties, Physics and Growth*, John Wiley and Sons, ISBN : 3527628460, 2009.

[**182**] Bo-Ting Liou, Chieh-Wen Liu, *Electronic and structural properties of zinc-blende* $Al_xIn_{1-x}N$, Optics Communications 274, 361-365, 2007.

[**183**] K. H. Hellwege, O. Madelung, *Landolt-Bornstein, Semiconductors Physics of Group IV Elements and III-V Alloys*, New Series, Group III, 1982.

[**184**] Jiseok Kim and Massimo V. Fischetti, *Electronic band structure calculations for biaxially strained Si, Ge, and III-V semiconductors*, J. Appl. Phys. 108, 013710, 2010.

[**185**] Boualem Merabet, Hamza Abid , Nadir Sekkal, *First principles investigation of optical properties of zinc-blende* $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$ *materials*, Physica B 406, 930-935, 2011.

[**186**] Hong Jiang, *Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach : A systematic investigation*, J. Chem. Phys. 138, 134115, 2013.

[**187**] A. Abdiche, H. Abid, R. Riane and A. Bouaza, *First-Principles Study of Cubic* $B_xIn_{1-x}N$ *Ternary Alloys*, ACTA PHYSICA POLONICA A 117, 6, 2010.

[**188**] S. Turcotte, N. Shtinkov, P. Desjardins, R. A. Masut, and R. Leonelli, *Empirical tight-binding calculations of the electronic structure of dilute III-V-N semiconductor alloys*, Journal of Vacuum Science and Technology A 22, 776, 2004.

[**189**] J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, B.M. Keyes, *Photocurrent of 1 eV GaInNAs lattice-matched to GaAs*, Journal of Crystal Growth 195, 401-408, 1998.

[**190**] Irina A.Buyanova and Weimin M.Chen, *Physics and Applications of Dilute Nitrides*, Taylor and Francis e-Library, ISBN : 0-203-33484-1, 2004.

[**191**] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, J. Appl. Phys. 94, 3675, 2003.

[**192**] Czeslaw Skierbiszewski, *Experimental studies of the conduction-band structure of GaInNAs alloys*, Semicond. Sci. Technol. 17, 803-814, 2002.

[**193**] A. Aissat, S. Nacer, M. Bensebti, J. P. Vilcot, *Low sensitivity to temperature compressive-strained structure quantum well laser* $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}N_y/GaAs$, Microelectronics Journa l40, 10-14, 2009.

[**194**] Mohamed Issam Ziane, Zouaoui Bensaad, Tarik Ouahrani, Hamza Bennacer, *First principles study of structural, electronic and optical properties of indium gallium nitride arsenide lattice matched to gallium arsenide*, Materials Science in Semiconductor Processing 30, 181-196, 2015.

[**195**] T.Ouahrani, Ali H. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-la-Roza, V. Luana, *Ab-initio study of the structural, linear and nonlinear optical properties of* $CdAl_2Se_4$ *defect-chalcopyrite*, Journal of Solid State Chemistry 183, 46-51, 2010.

[**196**] Feliciano Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory Properties and Predictions*, Oxford University Press, ISBN : 978-0-19-966243-2, 2014.

[**197**] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, ISBN : 0198506120, 2001.

L'électronique et plus particulièrement l'optoélectronique est présente dans de multiples domaines et prend une place de plus en plus importante surtout dans les systèmes de télécommunications par fibres optiques et de conversion d'énergie. Le développement rapide de l'optoélectronique n'aurait pas eu lieu sans une excellente connaissance des matériaux utilisés.
L'étude des matériaux semi-conducteurs occupe donc une place particulière depuis quelques années et représente toujours l'étape essentielle dans la conception de n'importe quel dispositif optoélectronique.
Le but du présent travail est de contribuer à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux GaAs, GaN, InAs et InN et de leurs alliages ternaire InGaAs, InGaN, GaNAs et InNAs et quaternaire InGaAsN par le biais de la méthode d'ondes planes augmentée linéarisée (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode FP-LAPW est implémentée dans le code de calcul WIEN2K approprié à la modélisation des solides.

الإلكترونيك و بخاصة الإلكترونيك الضوئية موجودة في العديد من المجالات وتلعب أهمية متزايدة خاصة في أنظمة الألياف البصرية والاتصالات، وتحويل الطاقة. إن التطور السريع في الإلكترونيات الضوئية لم يكن ليحدث دون المعرفة الوافية للمواد المستخدمة.

وبالتالي فإن دراسة المواد أشباه النواقل اكتسبت مكانة خاصة في السنوات الأخيرة و لا تزال تمثل خطوة أساسية في تصميم أي أجهزة الضوئية.

الغرض من هذا العمل هو المساهمة في دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للمواد المركبة GaAs, GaN, InAs و InN و المركبات الثلاثية InGaAs, InGaN, GaNAs, InNAs والمركب الرباعي InGaNAs و ذلك باستناد على الطريقة الموجات المنطبقة المتزايدة الخطية (FP-LAPW) المستندة على النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) . الطريقة (FP-LAPW) موجودة في برنامج الحساب WIEN2K المناسب لحسابات مواد الصلبة.