



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



# MEMOIRE DE MASTER

*Présenté par :*

➤ CHOUCANE MEBARKA

*Filière : PHYSIQUES*

*Spécialité : Nano-Physique*

**Intitulé**

Effet de l'incorporation du phosphore sur les propriétés structurales et électronique de l'arsenic d'indium étudié ab- initio

*Devant le jury composé de :*

<b>Président</b>	M. BOUMIA LAKHDAR	MC(B). Centre Universitaire de Tissemsilt
<b>Directeur de thèse</b>	M. DJOUDI LAKHDAR	MC(A) Centre Universitaire de Tissemsilt
<b>Examineur</b>	M. HADJ ZOUBIR MILOUD	MA(A) Centre Universitaire de Tissemsilt

**Année universitaire : 2016/2017**

## *Remerciement*

La réalisation de ce travail d'initiation à la recherche est une expérience passionnante, qui n'aurait pas été possible sans le soutien de personnes à qui nous souhaitons exprimer ici nos sincères remerciements.

Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à mon encadreur, Monsieur DJOUDI LAKHDAR, pour sa confiance, sa disponibilité et le grand intérêt qu'il m'a toujours manifesté durant la préparation de ce mémoire.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur. BOUMIA LAKHDAR, de m'avoir l'honneur d'accepter la présidence de mon jury. Et Monsieur HADJ ZOUBIR MILOUD, qui ont bien accepté d'examiner ce mémoire. qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes parents*

*« Oui ont éclairé mon chemin et qui m'a encouragé  
et soutenue tout au long de mes études » .*

*À mes frères et sœurs .*

*À toutes mes amies.*

*Introduction*  
*générale*

## **Introduction :**

Les matériaux évoluent de nos jours beaucoup plus vite qu'à tout autre moment de leur histoire. Les pays industrialisés considèrent le développement des matériaux nouveaux ou meilleurs comme une technologie stratégique, de fait, elle est susceptible de stimuler l'innovation dans tous les secteurs techniques, en permettant de concevoir de nouvelles structures, des supports, des moteurs, des systèmes électroniques ou optiques, des équipements de stockage de l'énergie, et bien d'autres applications.

Les semi-conducteurs III-V et leurs alliages correspondants, occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique.

Le domaine de l'optoélectronique a connu un essor considérable grâce à l'utilisation des matériaux semi-conducteur III-V (InAs, InP et alliages associés) à gap direct. Ces matériaux permettent notamment de réaliser tous les « émetteurs » performants (diodes laser, LEDs,.....) que nous connaissons aujourd'hui.

Notre travail entre dans le cadre des Semi-conducteurs III-V en utilisant comme semi-conducteurs l'arsenic d'indium (InAs) qui est un semi-conducteur à bande interdite directe dans sa structure cubique à face centrée, utilisé surtout dans le domaine de l'optoélectronique.

La présentation de ce travail va s'articuler autour des trois chapitres.

- Dans le premier chapitre une présentation générale sur les semi-conducteurs III-V et leurs propriétés physiques (structurale et électronique).

## Introduction Générale

---

- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des méthodes de calcul utilisées dans notre travail, à savoir la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la Méthode des Ondes Planes Augmentées linéarisée (FP-LAPW) .
- Le troisième et dernier chapitre nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs, avec l'étude des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs InAs et InP dans les structure CsCl , NaCl et Zinc Blend et leur alliage ternaire InAsP avec une concentration ( $X=0.25, 0,75$ ).
- Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

**Généralités sur les matériaux semi-conducteurs III-V**

## I-1 INTRODUCTION

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie Silicium dans le domaine de la microélectronique, et depuis que les semi-conducteurs à bande interdite directe sont exploités pour réaliser des composants optoélectroniques, notamment des émetteurs (diodes électroluminescentes, lasers...) ou des photos détectrices, la recherche des composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, et de composants couvrant des gammes de longueurs d'onde de plus en plus diverses conduisent la plupart des grands laboratoires de recherche à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V. C'est alors qu'une nouvelle classe de matériaux fait son apparition, basés sur la création d'un potentiel dans un cristal par :

- ✓ La modulation de dopage.
- ✓ La variation de composition d'un alliage.
- ✓ La combinaison des deux méthodes précédentes.

## I-2 DEFINITIONS DES SEMI-CONDUCTEURS III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3<sup>e</sup> colonne et d'un élément de la 5<sup>e</sup> colonne de la classification périodique. Ils servent de base pour les dispositifs optoélectroniques.

## I-3 LES COMPOSES BINAIRES, TERNAIRES ET QUATERNAIRES DES SEMI-CONDUCTEURS III-V

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants.

Les composés incluant le bore, l'aluminium, ou l'azote, entrent dans cette catégorie ; Ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [1], qui demande des semi-conducteurs, à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [2].



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

✓ Alliage binaire de la forme  $A^3 B^5$ .

✓ Alliage ternaire :

Alliage ternaire anionique :  $A^3 B_x^5 C_{1-x}^5$ .

Alliage ternaire cationique :  $A_x^3 B_{1-x}^3 C^5$ .

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique  $x$ .

✓ Alliage quaternaire :

Solutions quadratiques :  $A_{1-x}^3 B_x^3 C_y^5 D_{1-y}^5$

Solutions triangulaires :

Solutions purement anioniques  $A^3 B_x^5 C_y^5 D_{1-x-y}^5$ .

Solutions purement cationiques  $A_x^3 B_y^3 C_{1-x-y}^3 D^5$ .

Ces alliages sont caractérisés par la présence de deux coefficients stœchiométriques  $x$  et  $y$ .

## I-4 Propriétés électroniques des alliages semi-conducteurs III-V

### I-4-1 Constante du réseau

En cristallographie, la constante de réseau (souvent notée  $a$ ) définit la distance entre atomes dans les réseaux cristallins. C'est un indicateur de compatibilité structurale entre différents matériaux cet indicateur est peut-être déterminées par diffraction de rayons X.

Les expériences révèlent que la constante du réseau de l'alliage (ternaire, quaternaire) est donnée par les concentrations moyennes de leurs composés binaires. Cette constante suit la loi de Vegard [3].

✓ Alliage ternaire anionique  $A^3 B^5 C_{1-x}^5$ .

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

Alliage ternaire cationique  $A_x^3 B_{1-x}^3 C^5$ .

$$a(x) = x \cdot a_{AC} + (1-x) \cdot a_{BC} \quad (\text{I-2})$$

✓ Alliage quaternaire quadratique  $A_{1-x}^3 B_x^3 C_y^5 D_{1-y}^5$ .

$$a(x,y) = x \cdot (1-y) \cdot a_{BD} + (1-x) \cdot y \cdot a_{AC} + x \cdot y \cdot a_{BC} + (1-x) \cdot (1-y) \cdot a_{AD} \quad (\text{I-3})$$

✓ Alliage quaternaire triangulaire purement anionique  $A^3 B_x^5 C_y^5 D_{1-x-y}^5$ .

$$a(x,y) = x \cdot a_{AB} + y \cdot a_{AC} + (1-x-y) \cdot a_{AD} \quad (\text{I-4})$$

✓ Alliage quaternaire purement cationique  $A_x^3 B_y^3 C_{1-x-y}^3 D^5$ .

$$a(x,y) = x \cdot a_{AD} + y \cdot a_{BD} + (1-x-y) \cdot a_{CD} \quad (\text{I-5})$$

$a(x)$  : est la constante de réseau de l'alliage ternaire.

$A(x,y)$  : est la constante de réseau de l'alliage quaternaire.

$a_{AC}$  : est la constante de réseau du composé AC.

$a_{AB}$  : est la constante de réseau du composé AB.

$a_{AD}$  : est la constante de réseau du composé AD.

$a_{CD}$  : est la constante de réseau du composé CD.

$a_{BC}$  : est la constante de réseau du composé BC.

$a_{BD}$  : est la constante de réseau du composé BD.

### I-4-2 Gap énergétique

Les semi-conducteurs sont caractérisés par un écart en énergie entre la bande de conduction et la bande de valence appelée bande interdite ou gap. Plus cet écart est important, plus le matériau est isolant. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction (figure I-1).

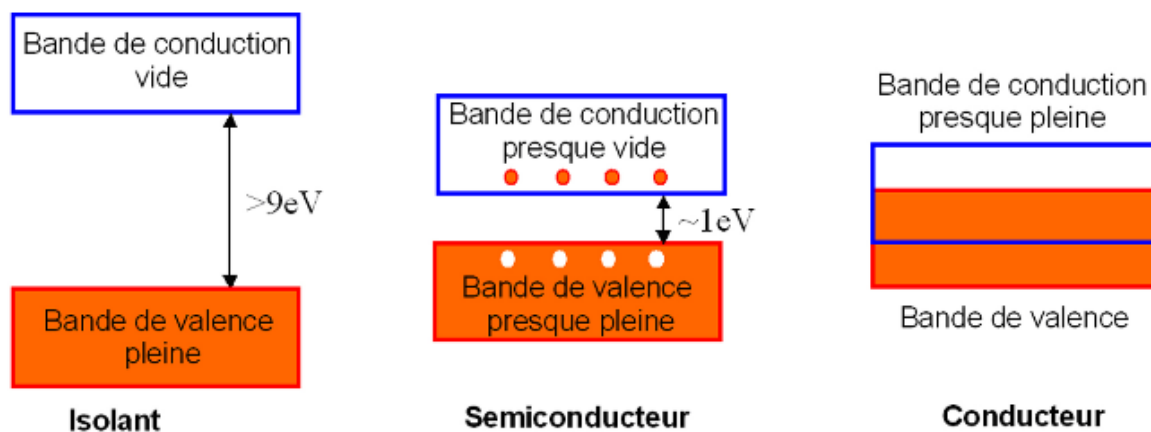


Figure I-1 : Représentation des bandes d'énergie

L'apport énergétique nécessaire à la transition est le plus souvent fourni par un photon ou par une excitation électrique. Inversement, ce gap équivaut à l'énergie du photon émis par le système lors de la recombinaison d'un électron et d'un trou. C'est sur ces transitions que sont basés les systèmes d'émission ou de détection de photons (diodes, laser ou photo détecteurs).

- ✓ Le gap énergétique  $E_g(x)$  de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g(x) = \overline{E_g(x)} + b.X.(1-x) \quad (\text{I-6})$$

$$\overline{E_g(x)} = x.E_{AC} + (1-x).E_{BC} \quad (\text{I-7})$$

$\overline{E_g(x)}$  La moyenne des gaps d'énergie.

Avec  $E_{AC}$  est le gap du composé AC.

$E_{BC}$  est le gap du composé BC.

$b$  est le paramètre de courbure optique (souvent positif) [4]

Le gap énergétique  $E_g(x,y)$  de l'alliage quaternaire peut être calculé à partir de la moyenne des gaps d'énergie de ces constituants [5], comme dans le cas des alliages ternaires. Plusieurs gaps d'énergie des alliages quaternaires ont été déterminés par A.Sasaki et ses collaborateurs [6]. Ils ont appliqué la formule de variation du gap d'énergie en fonction de la composition proposée par Thomson et Woolley [7] aux alliages quaternaires.

- ✓ Le gap énergétique  $E_g(x,y)$  de Alliage quaternaire quadratique

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

Avec  $E_{ABD}$  est le gap du composé ABD.

$E_{ABC}$  est le gap du composé ABC.

$\alpha_{ABCD}$  est le paramètre de courbure.

- ✓ Le gap énergétique  $E_g(x,y)$  de Alliage quaternaire triangulaires

$$E(x,y) = \frac{1}{x+y} \left[ E_{ABD}.x + E_{ACD}.y - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{ABD} + E_{ACD})/2}}.x.y \right] \quad (\text{I-9})$$

## I-5 Structures cristallines

La matière condensée peut prendre deux états solides différents suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe dans lequel la disposition des atomes est aléatoire ou un état cristallisé caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés verres et sont considérés comme des liquides de

haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume ou des poly-cristaux s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme.

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure Zinc Blende présentée sur la figure I-2. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(a/4, a/4, a/4)$   $a$  étant le paramètre cristallin (paramètre de réseau) c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

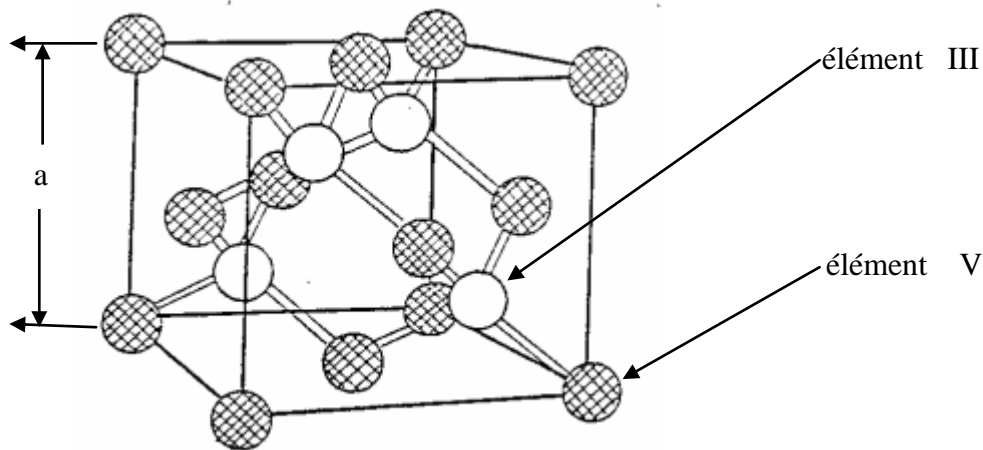


Figure I-2 : Structure cristalline "Zinc Blende"

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons. Cette composante ionique de la liaison est importante ; elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde [8].

## I-6 Réseaux réciproques

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde  $\vec{k}$ .

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (figure I-3).

Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie :

- ✓ Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ).
- ✓ Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Lambda$ ).
- ✓ Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).

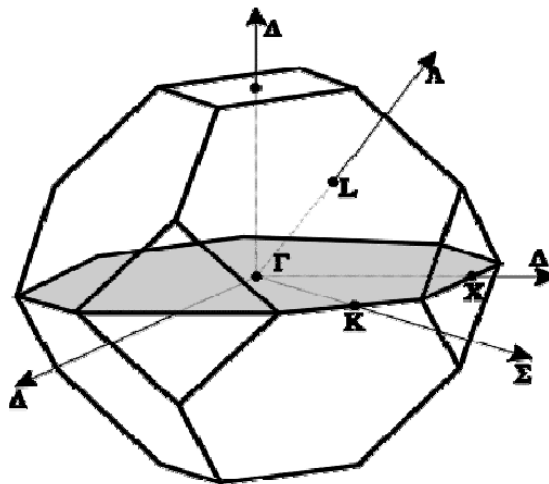


Figure I-3 : Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende.

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- ✓ Points X de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .
- ✓ Points L de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .
- ✓ Points K de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semiconducteurs [9].

### I-7 Propriétés optiques des semi-conducteurs III-V

Une attention toute particulière est donnée à la fonction diélectrique complexe qui est cœur de l'analyse de la réponse optique des semiconducteurs. Comme la connaissance des propriétés optiques est d'une importance majeure dans la conception des dispositifs optoélectroniques.

### I-8 Interaction onde-matière

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

$$\Delta \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{I-10})$$

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} \quad (\text{I-11})$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{I-12})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{I-13})$$

$\vec{E}$  : champ électrique .

$\vec{H}$  : champ magnétique.

$\vec{D}$  : l'induction (déplacement).

$\vec{J}$  : densité du courant.

$\rho$  : densité de charge.

Les équations constitutives du milieu peuvent s'écrire :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I-14})$$

où :

$\varepsilon_r$  : constante diélectrique relative.

$\varepsilon_0$  : constante diélectrique du vide.

$\vec{P}$  : polarisation électrique.

Et :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_r \mu_0 \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (\text{I-15})$$

$\mu_r$  : permittivité magnétique relative.

$\mu_0$  : permittivité magnétique du vide.

$\vec{M}$  : polarisation magnétique.

Pour des valeurs suffisamment faibles du champ, on a :

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1+\eta)\vec{E} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E} \Rightarrow \varepsilon_r = 1+\eta \quad (\text{I-16})$$

$$\vec{B} = \mu_0(1+\chi)\vec{H} = \mu_r\mu_0\vec{H} \Rightarrow \mu_r = 1+\chi \quad (\text{I-17})$$

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

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I-18})$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont les parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon(\omega)$  ne sont pas indépendantes.  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont liées entre elles par les fameuses relations de Kramers-Kronig.

Où :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I-19})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I-20})$$

Pour un milieu conducteur ( $\sigma = 1/\rho \neq 0$ ), la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction complexe sont liés par l'équation :

$$N^2 = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I-21})$$

Telle que

$$N = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I-22})$$

Dans cette équation,  $n(\omega)$  est l'indice de réfraction lié à la vitesse de propagation de l'onde et le terme  $k(\omega)$  est le coefficient d'extinction représente également l'indice d'atténuation, car il décrit l'absorption du milieu.

On obtient ainsi les relations suivantes reliant  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$ ,  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$ .

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{I-23})$$

Et

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{I-24})$$

On trouve également que:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \epsilon_2 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right]^{1/2} \quad (\text{I-25})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -\epsilon_2 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right]^{1/2} \quad (\text{I-26})$$

Ces équations simples indiquent le sens physique (expérimental) de la fonction diélectrique. Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie, le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchie à l'interface de corps est donné par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (\text{I-27})$$

La mesure du coefficient R permet de déterminer k, n,  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ .

L'expression (I-28) donne le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  qui caractérise la part d'énergie absorbée par le solide.

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{I-28})$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

### I-9 Phénomènes d'absorption dans les semi-conducteurs

Le phénomène d'absorption peut se produire soit selon un processus intrabande, soit selon un processus interbande. Dans cette étude, nous ne considérerons que le cas des



transitions interbandes. Cette absorption interbande se produit lors d'une transition électronique d'un état initial ( $E_V, k_V$ ) de la bande de valence vers un état ( $E_C, k_C$ ) de la bande de conduction (figure I-4). On dit que cette transition est directe si les conditions de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde imposent que :  $k_V = k_C$ . Cependant, une transition indirecte ne peut exister que si l'absorption s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un phonon et dans ce cas la relation devient :

$$\vec{\rho} = \vec{k}_c - \vec{k}_v \quad (\text{I-29})$$

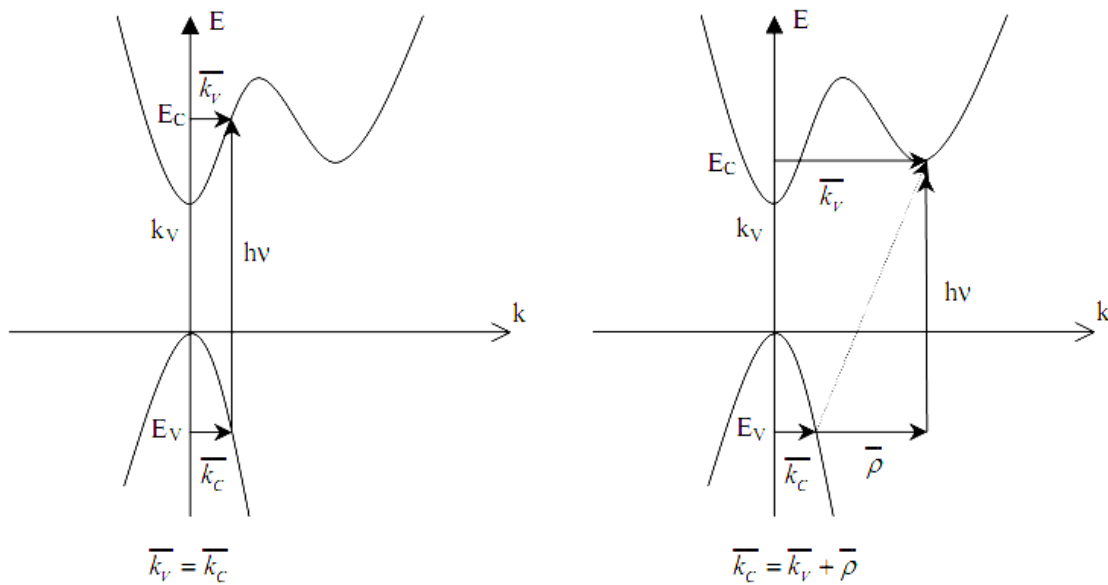


Figure I-4 : Phénomène d'absorption

### I-10 Indice de réfraction des alliages III-V

L'optimisation des paramètres intrinsèques et extrinsèques des composants optoélectroniques nécessite la connaissance précise des propriétés physiques des matériaux mis en œuvre, est une détermination des indices optiques des matériaux.

Le développement d'une grande diversité de matériaux innovant nécessite continuellement la connaissance des indices de nouveaux alliages, mais les valeurs théoriques de l'indice de réfraction ne permettent pas d'assurer une bonne précision.

Pour le calcul de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , plusieurs modèles ont été établis (Modèle de MOSS, Modèle de RAVINDRA, Modèle de VANDAMME)

**I-10-1 Modèle de MOSS [10]**

$$n = \left( \frac{k}{E_0} \right)^{0.25} \quad (\text{I-30})$$

K représente une valeur énergétique égale à 95 eV.

$E_0$  : gap du matériau.

**I-10-2 Modèle de RAVINDRA [11]**

$$n = \alpha - \beta.E_0 \quad (\text{I-31})$$

$\alpha$  : constante égale à 4.084

$\beta$  : constante égale à 0.62/eV

$E_0$  : gap du matériau.

**I-10-3 Modèle de VANDAMME [12]**

$$n = \sqrt{1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (\text{I-32})$$

A: constante égale à 13.6 eV.

B : constante égale à 3.4 eV.

**I-11 Comportement des alliages sous l'effet de la température et de la pression**

Lorsqu'un matériau tel que les alliages binaires, ternaires et quaternaires est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier le comportement de ce dernier sous l'effet de perturbation extérieure comme la pression, la température, le champ électrique et le champ magnétique.

**I-11-1 Effet de la température sur le gap d'énergie (Modèle de VARSHNI) [13]**

Dans le modèle de VARSHNI, la dépendance du gap d'énergie avec la température est donnée par la relation :

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (\text{I-33})$$

$E_g(T)$  : gap d'énergie à la température T.

$E_g(0)$  : gap d'énergie à la température 0 K.

$\alpha$  : constante exprimée en eV/k.

$\beta$  : constante mesurée en K.

Matériaux	$E_g(0)$ (ev)	$\alpha$ ( $\cdot 10^{-4}$ ev)	$\beta$ (k)
AlN	4.25	-1.799	1462
AlAs	2.249	-6.00	404
GaN	3.52	-0.909	830
GaAs	1.519	-5.405	204
InN	0.78	-0.245	624
Si	1.17	-4.34	636
Ge	0.74	-4.77	235

Tableau (I -1) : Représentation des paramètres  $E_g(0)$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  pour quelques matériaux semi-conducteurs [3]

### I-11-2 Effet de la pression sur le gap d'énergie [3]

Généralement sous l'effet d'une pression, il y a des variations remarquables dans les écarts d'énergie entre les bandes de valence et de conduction.

Le gap d'énergie en fonction de la pression est donnée par relation suivante, qui présentent une variation quadratique.

$$E_g(P) = E_g(0) + \frac{dE_g}{dP} p + \frac{d^2E_g}{dP^2} p^2 \quad (\text{I-34})$$

$E_g(P)$  et  $E_g(0)$  représentent les gaps d'énergie à une pression P et sous pression normale.

$dE_g/dP$  : coefficient de pression linéaire.

$d^2E_g/dP^2$  : coefficient de pression quadratique.

Matériaux	$E_g(0)$ (ev)	$dE_g/dP$ (ev/Gpa)	$d^2E_g/dP^2$ (ev/(Gpa) <sup>2</sup> )
BN	8.89	$3.10^{-3}$	-
AlN	4.25	$3.6.10^{-3}$	$-1.7.10^{-6}$
GaN	3.25	$4.2.10^{-3}$	$-1.8.10^{-5}$

Tableau (I -2) : Représentation des paramètres  $E_g(0)$ ,  $dE_g/dP$ ,  $d^2E_g/dP^2$  pour quelques matériaux semi-conducteurs [33]

### I-12 Structure de bande d'énergie des semiconducteurs III-V

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

Les composés III-V possèdent en général un gap direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point  $k$  de la zone de Brillouin (figure I-5). Un gap direct favorise les phénomènes de recombinaisons des porteurs par émission de photons et donc est à la base de l'intérêt de ces matériaux pour l'optoélectronique.

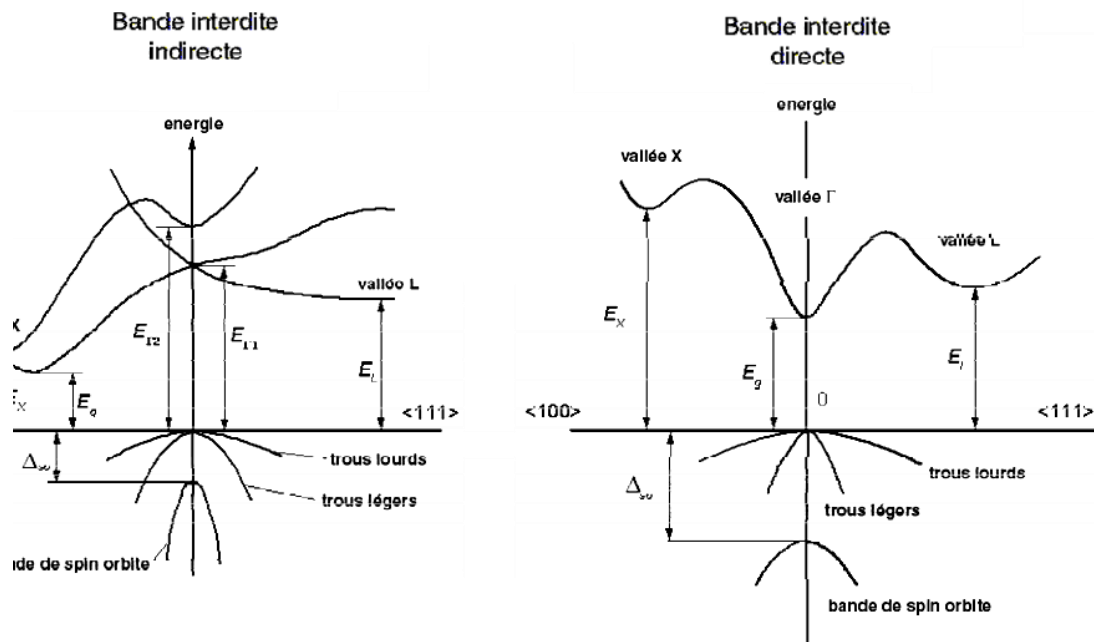


Figure I-5 : Diagramme de bande d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte (type Si) et directe (InAs).

### I-13 Approximations et méthodes de calcul de la structure de bandes

Au vu des récents succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la simulation numérique, et plus particulièrement le calcul de structure électronique, est devenu possible avec l'arrivée d'ordinateurs de plus en plus puissants.

Supposons que l'on connaisse les différents types d'atomes composant un matériau, pour lequel on peut réaliser une étude cristallographique du matériau, l'approche numérique répond principalement à deux questions générales :

- ✓ Quelle est la structure atomique du matériau ?
- ✓ Quelles sont ses propriétés électroniques ?

Un certain nombre de méthodes ont vu le jour afin de répondre à ces questions. Ces méthodes peuvent être divisées en deux classes : celles qui utilisent des données expérimentales dites méthodes empiriques ou semi empiriques, et celles qui n'en utilisent pas. Ces dernières, dites « ab-initio » ou de « première principe », sont particulièrement intéressantes pour la prédiction des propriétés de nouveaux matériaux.

### I-13-1 Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I-30})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{I-31})$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I.1) avec  $H_{total}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps.

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

### I-13-2 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) [14]

Elle consiste à négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{I-32})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_n$  et  $V_{nn}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

### I-13-3 Approximations des électrons libres (Hartree) [15]

L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{I-33})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [16] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

### I-13-4 Méthodes de calcul

On distingue plusieurs méthodes qui permettent la résolution d'équation de Schrödinger (la méthode de liaisons fortes, la méthode cellulaire, la méthode des ondes planes augmentée, la méthode des ondes planes orthogonalisées et la méthode de pseudo potentiel).

#### I-13-4-a Méthode de liaisons fortes

La méthode de liaisons fortes procède de l'idée que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement des états atomiques plus au moins perturbés par la nature périodique du cristal, dont les niveaux d'énergie électroniques et les fonctions d'onde, ainsi que le potentiel du solide est de nature atomique avec des corrections exigées par le cristal.

Cette méthode consiste à développer les fonctions d'onde du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques en tenant compte du théorème de Bloch auquel doivent satisfaire les fonctions d'onde du cristal.

La fonction d'onde est écrite sous formes d'une somme de Bloch d'orbitales atomiques. Cette méthode donne de bons résultats lorsqu'il s'agit d'orbitales atomiques très localisées autour des noyaux. Donc cette approche est mieux adaptée pour le calcul des états de cœur.

#### ***I-13-4-b Méthode cellulaire***

La méthode cellulaire est la première tentative de calcul de la structure de bandes introduites par Wigner et Seitz. Elle consiste à diviser la maille élémentaire en cellules contenant un seul atome. Le potentiel dans chaque cellule a alors une symétrie sphérique, ce qui permet de calculer simplement les fonctions de base en séparant la partie radiale des harmoniques sphériques.

La difficulté de la méthode réside essentiellement dans la maîtrise des conditions aux limites.

#### ***I-13-4-c Méthode des ondes planes augmentée (A.P.W)***

Cette méthode a été imaginée pour pallier au problème des conditions aux limites inhérentes à la méthode cellulaire. Le potentiel cristallin est supposé sphérique à l'intérieur de sphère de rayon  $r_s$  entourant les atomes, et constant à l'intérieur de ces sphères.

Les fonctions d'onde sont développées en ondes sphériques dans les régions où le potentiel est de type atomique et en ondes planes dans les régions où le potentiel est constant. Les fonctions d'onde sont appelées ondes planes augmentées, elles sont continues en  $r=r_s$  et ne présentent de ce fait aucun problème de conditions aux limites.

#### ***I-13-4-d Méthode des ondes planes orthogonalisés (O.P.W)***

La méthode O.P.W a été proposée par Hering qui note que le fait d'approximer les fonctions d'ondes par des fonctions d'ondes planes n'est pas une bonne solution puisqu'elle ne tient pas compte des oscillations rapides du cœur, d'où le nom d'ondes planes orthogonalisés.

La (O.P.W) a beaucoup utilisé pour calculer les bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs de type IV-IV et III-V. La principale difficulté dans cette méthode



réside dans le fait qu'elle nécessite la séparation entre les états du cœur d'une part, et les états de valence et de conduction de l'autre. Ceci propose que les fonctions d'ondes du cœur sont très localisées à l'intérieur de la cellule élémentaire et que leurs niveaux d'énergie sont très séparés de ceux de la bande de valence.

#### ***I-13-4-e Méthode de pseudo potentiel***

La méthode de pseudo potentiel, comme la méthode O.P.W, utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et conduction avec les états du cœur. Mais dans le formalisme du pseudo potentiel, l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudo potentiel. L'effet d'opérationnalisation aux états de cœur revient à extraire du potentiel cristallin la contribution rapidement variable de la région du cœur.

#### **I-14 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelque notion de base relatives aux alliages semi-conducteurs, telles que le paramètre de réseau, le gap d'énergie, l'influence de la température et de la pression sur ce dernier. On a montré que la nature du gap d'énergie sert d'indicateur quand à l'utilisant de l'alliage comme dispositif optoélectronique (LED, LASER..) ou électronique (transistor...).

Plusieurs modèles ou méthodes permettant le calcul de l'indice de réfraction ou de la structure de bande ont été présentés.

# Chapire III

Résultats et discussions

## II.1.Introduction

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interactions et cela en se basant sur la mécanique quantique mais le principal problème qu'on retrouve dans le calcul de ces propriétés est l'absence d'une expression analytique du potentiel cristallin, ce qui rend difficile la recherche d'une solution à l'équation de Schrödinger qui décrit l'état stationnaire de toutes les particules en interaction. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par DIRAC en 1929 dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans cette optique le développement de la densité fonctionnelle a mis en évidence pour résoudre les systèmes à plusieurs atomes par cellule unité.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui requiert – notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme.

## II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### II.2.1. Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où :  $E$  est l'énergie totale du système

$\Psi$  : sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  : son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (II - 2)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad \text{L'énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad \text{L'énergie cinétique des électrons}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Cependant la résolution de l'équation (II-1) ne peut pas être résolu qu'en faisant certain nombre d'approximations. qui sont réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de *Born-Oppenheimer*.
- 2- L'approximation de *Hartree-Fock* ou le formalisme de la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

### II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer dite adiabatique est la première des approximations utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant plus d'un ou deux électrons.

Selon *Born et Oppenheimer* [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (II - 3)$$

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \quad (II - 4)$$

où :  $\Psi_n$  est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e$  est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de *Hartree* [2] et *Hartree-Fock* [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

### II.2.3. L'approximation à un électron de Hartee-Fock :

Cette approximation proposée par Hartee-Fock consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par tous les autres électrons et noyaux. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron.

$$H = \sum_i H_i \quad (II - 5)$$

Avec

$$H_i = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (II - 6)$$

Où  $V(r)$  possède la périodicité du réseau. L'équation générale du solide s'écrit alors

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E(K) \Psi(r) \quad (II - 7)$$

$\Psi(r)$ : représente la fonction d'onde propre du système.

$E(K)$ : Energie propre du système.

Cette méthode est plus utilisée en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elle est moins précise. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

### II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde. L'idée est de remplacer la fonction d'onde  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , qui est un objet compliqué dépendant de  $3N$  coordonnées spatiales et de  $N$  coordonnées de spin, par la densité  $\rho(x)$ , qui est un objet plus simple, ne dépendant que des trois coordonnées  $(x, y, z)$  et puis le spin  $\sigma$ .

A priori le remplacement de  $\Psi$  par  $\rho$  semble impliquer une perte d'informations qui devrait empêcher le calcul des propriétés. L'importance des théorèmes de Hohenberg et de Kohn dans la DFT est que l'énergie de l'état fondamental est déterminée en principe en minimisant une fonctionnelle de la densité, objet plus simple que la fonction d'onde.

Malheureusement il n'y a pas de réalisation pratique de cette fonctionnelle et donc des approximations sont nécessaires. En général ces approximations sont des fonctions de la densité et de ces gradients et sont manipulées grâce au calcul des variations qui seront aussi présentée ici.

#### II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* est basé sur les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [4]. Premièrement, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(r)$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (II - 8)$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système, et à travers ce dernier, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II - 9)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (II - 10)$$

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

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (II - 11)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(r)]$ .

### II.3.2. Les équations de Kohn et Sham :

*Kohn et Sham* [5] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de *Hohenberg et Kohn* s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(r)]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (II - 12)$$

où :  $T_0[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,  $E_H[\rho(r)]$  désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de *Coulomb* classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),  $E_{xc}[\rho(r)]$  est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée *énergie d'échange-corrélation* et  $V_{\text{ext}}[\rho(r)]$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ .

L'équation de *Schrödinger* à résoudre dans le cadre de l'approche de *Kohn* et *Sham* est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle = 1, \dots, N \quad (II - 13)$$

où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (II - 14)$$

le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II - 15)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (II - 16)$$



Les équations (II.15) correspondent aux équations de *Kohn* et *Sham* et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{\text{eff}}$  est obtenu pour lequel l'équation (II.14) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

### II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self-interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

**a - L'approximation de la densité locale (LDA) :**

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [17], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II - 17)$$

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

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon vibrationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (II - 18)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II - 19)$$

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA.

**b - L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (II - 20)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de *Perdew et al (1991)* [7] et *Perdew et al (1996)* [6] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [8] et *Perdew* [9].

### II.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de *Kohn et Sham* (II.14) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (II - 21)$$

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

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$ . Pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la *Figure II.1*. On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

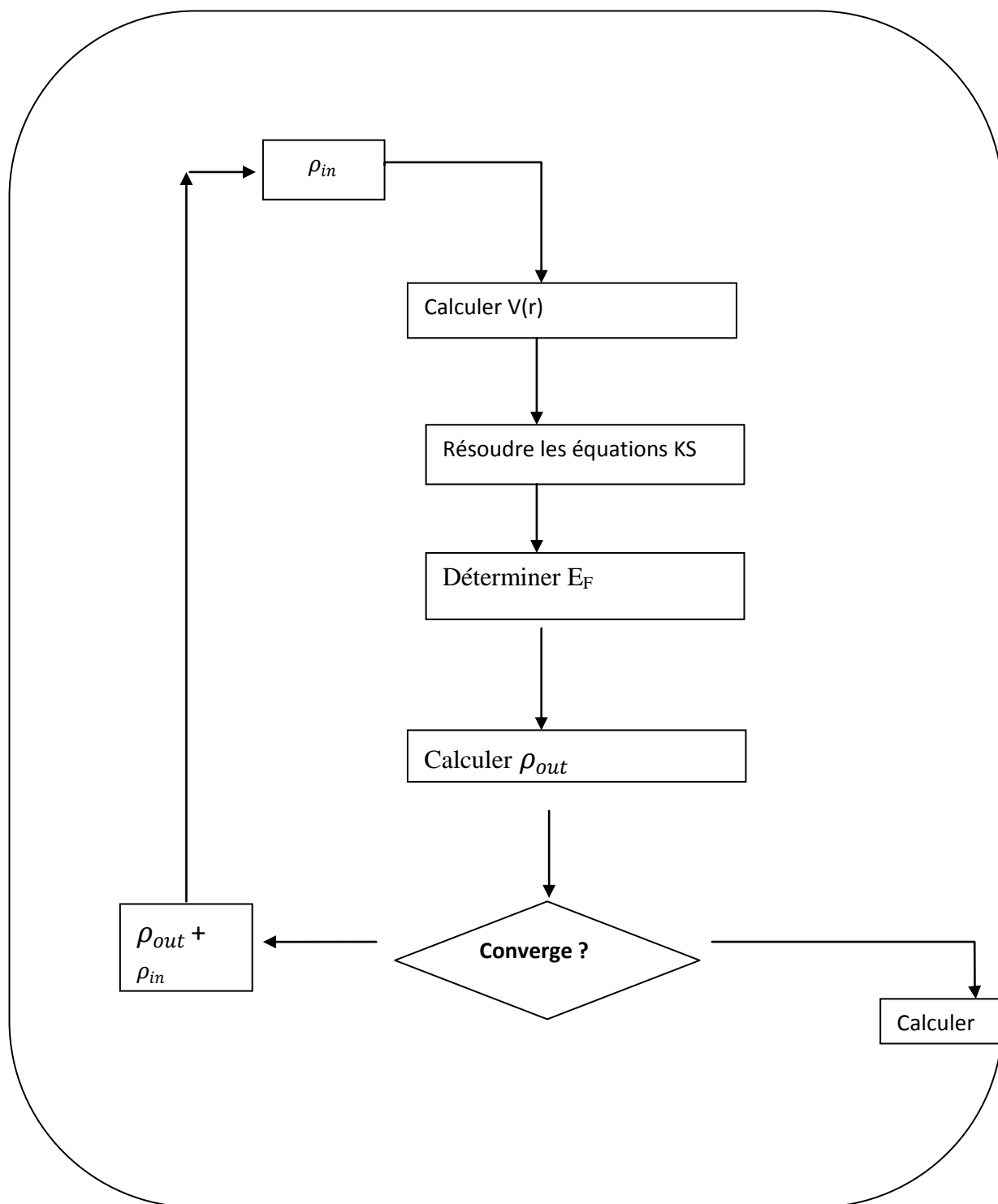
$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (II - 22)$$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.18).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II - 23)$$

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



**Fig II.1** : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### II.3.5. Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques [18].

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...), nous citons ici à titre d'exemple la revue de *H. Chermette* pour plus de détails [20].

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer un fonctionnelle donné, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits [19].

## II.4. Les méthodes de calculs :

### II.4.1 Introduction:

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

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

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de *premier principe*, parmi lesquelles on peut citer

trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* :

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [10, 11], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées (OPW)* [11, 12] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées (APW)* [13] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)* [14, 15] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [16] : *Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)* et *orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO)*, permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

#### II.4.2. Les méthodes de pseudo-potentielle :

La méthode du pseudo potentiel, comme la méthode OPW, utilise les propriétés d'orthogonalités des états du valence et de conduction avec les états du cœur. Mais dans le formalisme du pseudo potentiel l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudo potentiel. L'effet d'orthogonalisation aux états du cœur revient à extraire du potentiel cristallin la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudo potentiel  $V_p$  est alors lentement variable et se prête bien à une approche du problème en termes de perturbation [27].

#### II.4.3. La méthode des ondes planes orthogonalités (O.P.W) :

Une méthode alternative de combiner les oscillations rapides de la région du cœur ionique avec les ondes planes de la région de valence : la méthode des ondes planes orthogonalités de Hering. Hering note que le fait d'approximer les fonctions d'ondes de valence échoue de produire les oscillations rapides de la région du cœur, pour corriger, il considère plutôt des ondes planes orthogonales aux niveaux du cœur, ainsi il définit l'O.P.W (l'onde plane orthogonalité) par :

$$\Psi_K(r) = \exp(ikr) + \sum_C b_C \Phi_K^C(r) \quad (II - 24)$$

C : Définie le cœur, donc la sommation est sur tous les niveaux du cœur. La constante  $b_C$  est calculée par l'orthogonalité de  $\psi_K$  avec chaque niveau du cœur.

$$\int dr \Phi_K^C(r) \Psi_K(r) = 0 \quad (II - 25)$$

$$b_c = - \int dr \Phi_k^c(r) \exp(ik \cdot r) \quad (II - 26)$$

$\Psi(k)$  Satisfait la condition de Bloch, les états propres de l'équation de Schrödinger sont donc des ondes planes orthogonalités de la forme :

$$\Psi(r) = \sum C_k \Psi_k(r) \quad (II - 27)$$

Les coefficients  $C_k$  et l'énergie  $E_k$  sont calculés en insérant l'expression de  $\Psi(r)$  dans l'expression variationnelle. Cette méthode a été utilisée avec succès dans l'étude des semi-conducteurs, les isolants et les métaux [28,29].

#### **II.4.4. La méthode LCAO :**

La méthode LCAO (Linear Combinations of atomic orbitals), appelée aussi méthode de liaisons fortes ou de Bloch qui l'a proposé pour la première fois [30], consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents atomes du cristal. La fonction est écrite sous la forme d'une somme de Bloch d'orbitales atomiques. La méthode LCAO est une méthode typique de base fixe, et ses avantages sont la description locale atomique et l'utilisation du problème algébrique pour déterminer les valeurs propres.

#### **II.4.5. Les méthodes linéaires des orbitales muffin-tin (LMTO) :**

A la différence de la méthode des orbitales atomiques (LCAO), de celles des ondes planes (PW) et du Pseudo potentiel (PP), La méthode LMTO<sup>AND75</sup>, développé par Anderson et al. (1975) est distinguée, en premier lieu, par une technique commune de construction de leur Fonctions de base à travers le recours au concept d'ondes partielles, un concept adopté aussi par les méthodes rigoureuses APW et KKR. En second lieu, cette méthode linéarisées est caractérisée par une utilisation d'éléments de matrice linéaires en énergie offrant un gain important en temps de calcul.

Dans cette méthode l'espace est divisé en sphère qui se touche, centrées sur les sites atomiques, et la région qui reste est la région interstitielle. Dans l'approximation muffin-tin,



le potentiel possède une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur. A l'intérieur des sphères, le potentiel est défini par une expansion d'harmoniques du réseau.

$$V_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_h V_{\alpha,h}(\mathbf{r}) D_{\alpha,h}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II} - 28)$$

Où les fonctions  $D_{\alpha,h}$  sont les harmoniques du réseau invariant sous les opérations du groupe ponctuel, et  $\alpha$  couvre toutes les sphères non équivalentes dans la cellule unité.

En introduisant le potentiel, les calculs LMTO procèdent premièrement à former le potentiel muffin-tin qui sera utilisé pour déterminer les états de base. Ses états de base sont définis comme étant la somme de Bloch.

Cependant, la méthode LMTO dans ce début, utilisait l'approximation de la sphère atomique (ASA), dans laquelle les sphères sont considérées formant tout l'espace. Cette méthode LMTO-ASA avait donné d'excellent résultats pour les métaux de transition, les métaux alcalino-terreux, et même pour les métaux simples, mais, il y avait des lacunes, comme le calcul des propriétés des matériaux covalents. ceci est dû en partie à l'ASA, et en d'autres parties, au fait que la méthode LMTO utilisait un potentiel à un électron qui avait une symétrie sphérique dans les sphères qui se chevauchaient centrées sur chaque atome, alors tandis que cette approche s'appliquait avec succès sur les structures compactes, elle s'était avérée mauvaise, pour les structures ouvertes associées avec les liaisons covalentes, comme la structure diamant. Ce problème a été surmonté par Keller, GLOZEL et ses collaborateurs. Et Mc Mahan qui ont obtenu d'excellent résultats des propriétés des éléments du groupe IV et cela en introduisant l'approche de la sphère interstitielle, dans cette approche, ils ont pris le potentiel ayant une symétrie sphérique, non seulement dans les sphères mais aussi autour de quelques sites interstitiels, c'est-à-dire, qu'ils ont introduit des sphères vides en prenant le rayon de ces sphères égal au rayon muffin-tin, et les nombres atomiques égaux à  $Z=X$  et  $Z(\text{sphère vide})=0$ .

Actuellement, la méthode LMTO est utilisée avec une vraie région interstitielle (sans l'ASA), et incorpore un potentiel total plutôt que le potentiel muffin-tin, conduisant ainsi à la méthode du potentiel total LMTO ou la FP-LMTO.

## II.5. Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais ‘Density Functional Theory’, est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [21-22].

La DFT n'est pas seulement une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, elle est complètement différent [23-24], elle est devenue assez rapidement très compétitive comparée aux méthodes ab initio plus traditionnelles de type Hartree–Fock et post-Hartree-Fock [21].

Ces méthodes HF malgré une précision quantitative meilleure, elles sont connues d’être très coûteuses en temps de calculs CPU et en mémoire. De plus, elles ne sont applicables que sur des systèmes petits. Contrairement aux méthodes HF, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d’atomes). Grâce à son utilisation dans l’étude théorique de gros complexes inorganique et organométallique, elle devenue l’outil principal des quanto-chimistes et des théoriciens en général [20-

# Chapire III

Résultats et discussions

### III.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés III-V à base d'indium (InAs et InP) et leur alliage ternaire  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  pour différentes composition d'alliage ( $x = 0.25$  et  $x = 0.75$ ) en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la DFT et les calculs ont été effectués dans ce travail avec le logiciel Wien2K. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par l'approximation GGA

### III.2 Présentation Les matériaux InP et InAs

L'InP est un semi-conducteur de gap direct d'une grande signification technologique. Il sert de substrat pour la plus part des dispositifs optoélectroniques opérant dans la longueur d'onde de  $1.55\mu\text{m}$ .

Ce fût le premier composé synthétisé parmi la famille des III-V. Le premier rapport qui a décrit la formation de ce composé a été publié en 1910 par Thiel et Koelsch [01]. De nombreuses études des paramètres de structures de bandes de l'InP et ses alliages ont été effectuées par Rochonn et Fortin [02].

L'InAs a connu une grande importance ces dernières années pour son utilisation dans les dispositifs optoélectroniques de longue longueur d'onde.

### III.3 Les structures étudiées

#### III.3.1 Structure NaCl

La structure NaCl correspond à deux sous réseaux cubique à face centrée (F) d'ions, décalés de la maille selon l'une des directions côtés de la maille.

- Les coordonnées des atomes de Na sont  $(0,0,0)$ .
- Les coordonnées des atomes de Cl sont  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

Le réseau est cubique à face centrées avec les ions chlorure aux sommets de la maille et les ions sodium entre chaque paire d'ions chlorure et une géométrie octaédrique local.

Le paramètre de maille, c'est-à-dire la distance entre les deux ions chlorures est noté  $a$ . le groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$ . Maille élémentaire de volume  $V = \frac{a^3}{4}$

### III.3.2 Structure CsCl

Le chlorure de césium cristallise dans un système cubique centré (P) de paramètre de maille  $a = 205$  pm. La coordinence du césium est de 8 et celle de l'ion chlorure est de 8. CsCl est une structure de coordinence cubique 8-8. Le groupe d'espace est  $Pm\bar{3}m$ .

- Les coordonnées des atomes de Cs sont  $(0,0,0)$ .
- Les coordonnées des atomes de Cl sont  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

### III.3.3 La Structure Zinc Blende

La structure Zinc Blende est représentée par deux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique.

- Les coordonnées des atomes de Zn sont  $(0,0,0)$
- Les coordonnées des atomes de S sont  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

Le réseau est cubique à face centrée cfc avec 4 molécules de ZnS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Le groupe d'espace  $F\bar{4}3m(Td^2)$ , le volume de la cellule unitaire  $V = \frac{a^3}{4}$ .

## III.4 Les détails de calcul

Les calculs ont été réalisés dans ce mémoire en utilisant la méthode FP-LAPW, qui est une implémentation dans le cadre de la DFT [4]. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre d'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop [5].

Il est bien connu que la GGA sous-estime les valeurs des gaps énergétiques. [6]

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions figure (II.1)

(i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT (RMT: le rayon de la sphère Muffin-tin le plus petit).

(ii) la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $l_{\max}=10$ , et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$  ou ( $R_{\text{mt}}^{\min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $K_{\max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Les rayons de Muffin-tin ( $R_{\text{mt}}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de  $R_{\text{mt}}^{\min}$  que nous avons utilisées pour les trois matériaux précédents représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le paramètre de coupure  $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$ , est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{\max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

$G_{\max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

Le nombre de points  $k$  considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

### III.5 Test de convergence

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre  $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$  et le nombre de points  $K$  assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de  $\min R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$  et on varie les valeurs du nombre de points  $k$  allant de 100 à 1400, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. Cette étude montre que l'énergie totale converge dans les limites de 900 points dans la première zone de Brillouin correspondant aux 35 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour les deux binaires InAs et InP pour les trois phases B1, B2, B3 en utilisant l'approximation GGA voir tableau (III.1).

Après la détermination du nombre de points  $K$ , on fixe cette dernière à la valeur de 800 et on varie  $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max}$  de 5 à 10 à pas de 2, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. En utilisant l'approximation GGA, cette étude montre que l'énergie totale converge dans les limites de  $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max} = 09$  pour InAs et pour l'InP converge dans les limites de  $R_{\text{mt}}^{\min} * K_{\max} = 08.5$  à les trois phases B1, B2, B3.

Les paramètres utilisés sont donnés dans tableau (III.1).

	InAs		InP	
	In	As	In	P
Rayon Muffin-Tin RMT	2.50	2.25	2.40	2.45
Nbr des points spécieux K	35		35	
$R_{mt}^{min} * K_{max}$	09		08.5	
Configuration électronique	In <sup>49</sup> : 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> .			
	As <sup>33</sup> : 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup> .			
	P <sup>15</sup> : 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> .			

**Tableau III.1:** Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les trois matériaux InAs et InP a les trois phases NaCl (**B1**), CsCl (**B2**) et Zinc-Blind (**B3**).

### III.6 Propriétés structurales du InAs et InP

#### III.6.1 Introduction

La détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique, et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...).

L'étude des propriétés structurales des matériaux (l'Arséniure d'indium (InAs) et Phosphure d'indium (InP) sont essentielles pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques, élastiques et optiques.

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA.

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [07] :

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

Où  $E_0$ ,  $B$  et  $V_0$  sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre.

- Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

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

-  $B'$ : la dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

### III.6.2 Recherche de la stabilité structurale des matériaux InAs et InP

L'Arséniure d'indium (InAs) et Phosphure d'indium (InP) se cristallisent dans les conditions ambiantes (pression et température) dans la structure cubique à face centrée (cfc), avec un groupe d'espace  $F4-3m$  (classé 216).

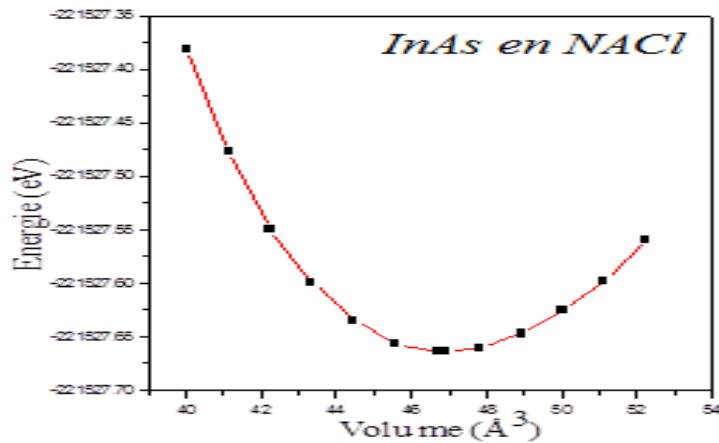
Les propriétés structurales des matériaux précédents ont été étudiées dans les trois structures ou phases sous lesquelles il peut exister, la structure NaCl, la structure CsCl et la structure Zinc-Blind.

La variation de l'énergie totale par rapport au volume concernant les trois structures NaCl, CsCl et Zinc-Blind des matériaux InAs et InP par la méthode (FP-LAPW) avec l'approche GGA, est représentée.

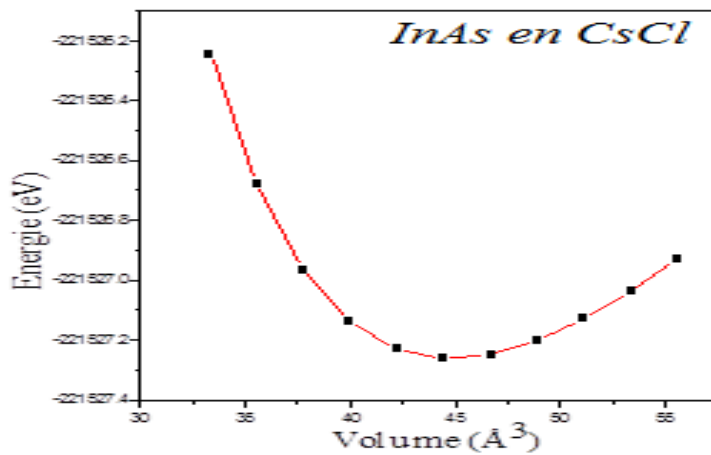
#### III.6.2.1 Résultats pour InAs :



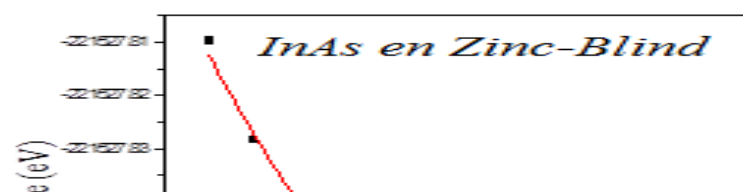
Les figures (III.1, III.2, III.3) montrent la variation de l'énergie totale de l'*InAs* en fonction du volume pour les structures *Rock-Salt*, *CsCl* et *Zinc-Blind* en utilisant l'approximation GGA.



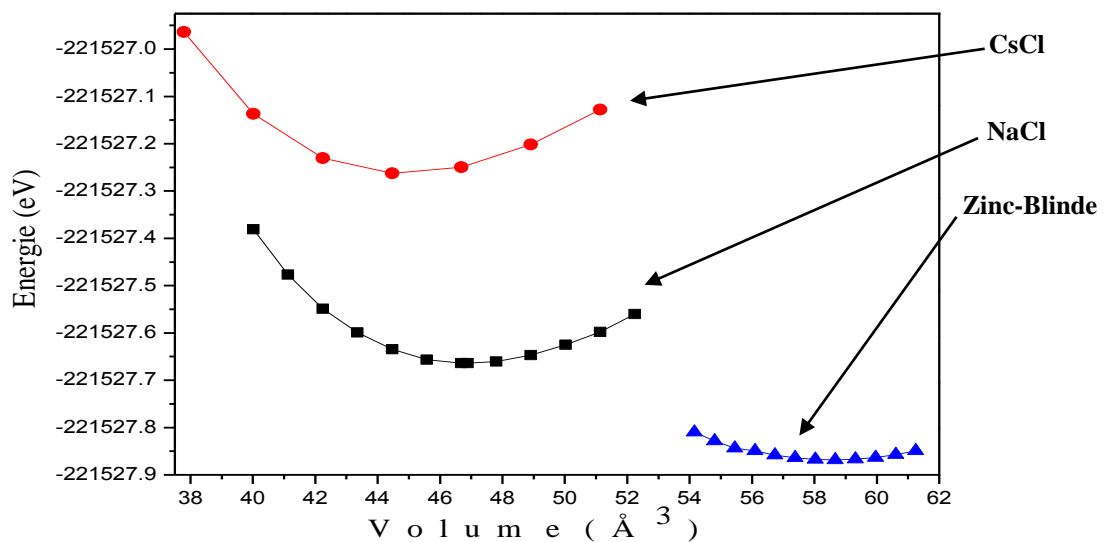
**Figure III.1 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'*InAs* en phase *NaCl* avec l'approximation GGA



**Figure III.2 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'*InAs* en phase *CsCl* avec l'approximation GGA



La variation de l'énergie totale par rapport au volume concernant les trois structures NaCl, CsCl et Zinc-Blende, en utilisant la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) pour l'**InAs** avec l'approche GGA, est représenté dans les figures (III.4).



**Figure III.4 :** *Energie totale de l'**InAs** en fonction du volume pour les trois structures Rock-Salt , CsCl et Zinc-Blende avec la GGA*

Les paramètres structuraux de maille  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  ainsi que sa dérivée  $B'$  et le volume minimal  $V_0$  est calculé par l'approche (GGA) et comparés avec des résultats expérimentaux et autre calculs sont regroupés dans le tableau (III.2).

La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature et cherchent la structure la plus stable fait par le calcul de l'erreur relative par rapport a les paramètres expérimentaux.

		$V_0(\text{Å}^3)$	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'$
<b>Exp</b>		55.5811	6.058 <sup>a</sup>	58 <sup>a</sup>	4.79 <sup>b</sup>
<b>Zinc-Blind</b>					
<b>(B3)</b>	GGA	58.5101	6.1956	49.5627	4.6145
<b>CsCl</b>					
<b>(B2)</b>	GGA	44.8836	5.56	61.5113	4.83
<b>Rock-Salt</b>					
<b>(B1)</b>	GGA	46.8864	5.74	67.9806	3.97

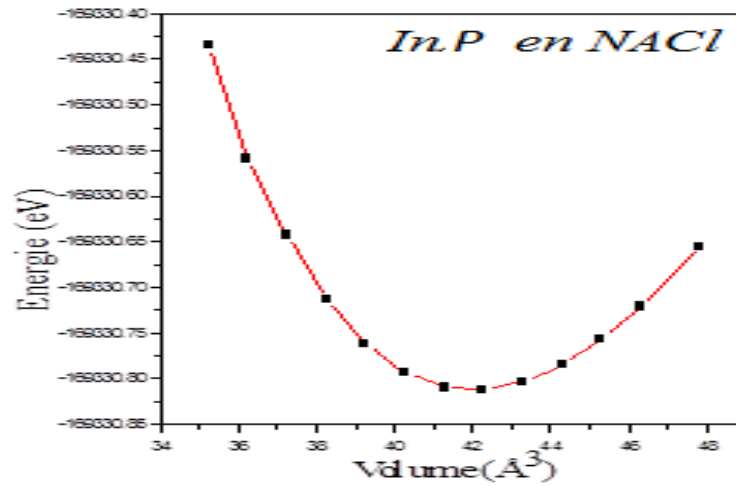
<sup>a</sup> Ref [08] , <sup>b</sup> Ref [09] , <sup>c</sup> Ref [10] , <sup>d</sup> Ref [11] , <sup>e</sup> Ref [12]

Les paramètres structuraux de maille  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  ainsi que sa dérivée  $B'$  et le volume minimal  $V_0$  sont calculés par l'approches GGA et comparés avec des résultats expérimentaux et autre calculs sont regroupés dans le tableau (III.3).

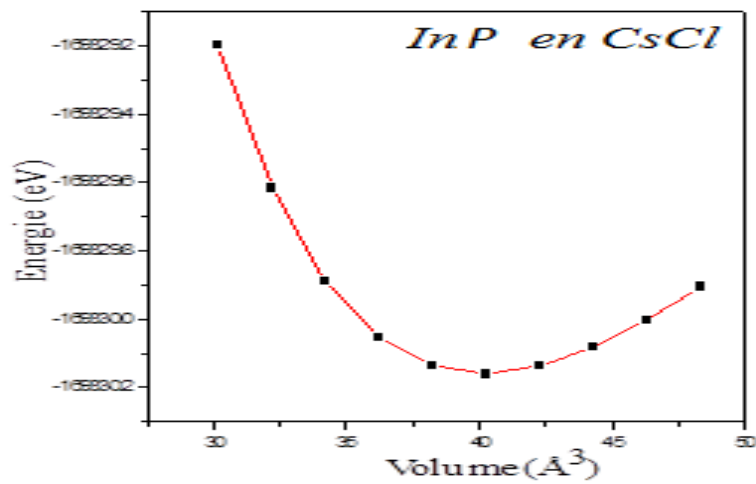
Pour faire la facilite de comparaison et chercher la structure la plus stable on calcule l'erreur relative.

### III.6.2.2 Résultats pour InP :

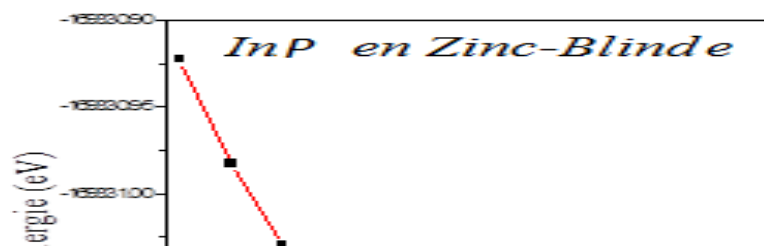
Les figures (III.5, III.6, III.7) montrent la variation de l'énergie totale de *l'InP* en fonction du volume pour les structures *Rock-Salt*, *CsCl* et *Zinc-Blind* en utilisant l'approximation (GGA)



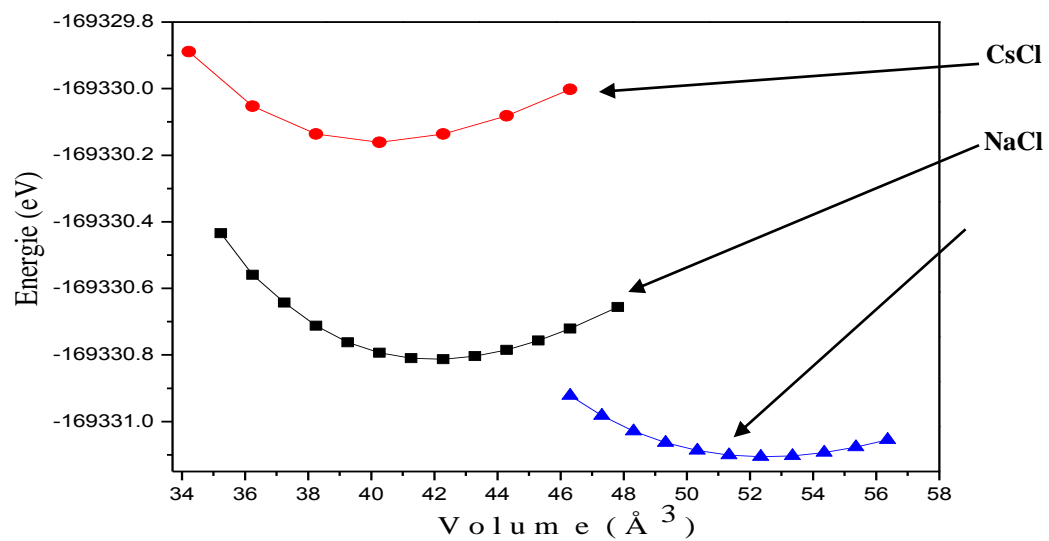
**Figure III.5 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'**InP** en phase **NaCl** avec l'approximation **GGA**



**Figure III.6 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'**InP** en phase **CsCl** avec l'approximation **GGA**



La variation de l'énergie totale par rapport au volume concernant les trois structures NaCl, CsCl et Zinc-Blende, en utilisant la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) pour l'InP avec l'approche (GGA), est représenté dans les figures (III.8).



**Figure III.8 :** *Énergie totale de l'InP en fonction du volume pour les trois structures Rock-Salt, CsCl et Zinc-Blende avec la GGA*

D'après les figures (III.4, III.8) qui représentent les trois matériaux (InAs, , InP) se cristallisé a les trois phases (B1, B2, B3) qu'ils peuvent existe. nous remarquons aussi que les trois matériaux se cristallisé a les conditions normales (température ambiantes et pression nulle) a la phase zinc-blende (la plus stable) qui aura moins d'énergie d'équilibre a l'état fondamentale ( $E_0, V_0$ ).

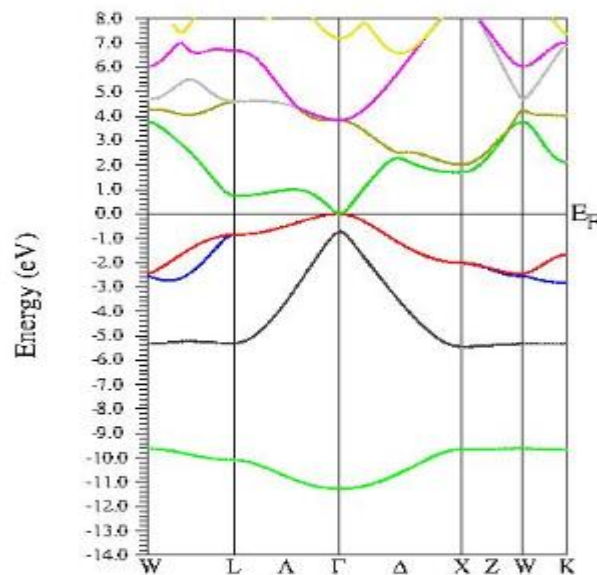
### III.7. Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons déterminé, par la méthode FP-LAPW, les structures de bande électroniques du InAs et InP dans la phase Zinc-Blende en utilisant l'approche GGA.

#### III.7.1 Résultats pour InAs :

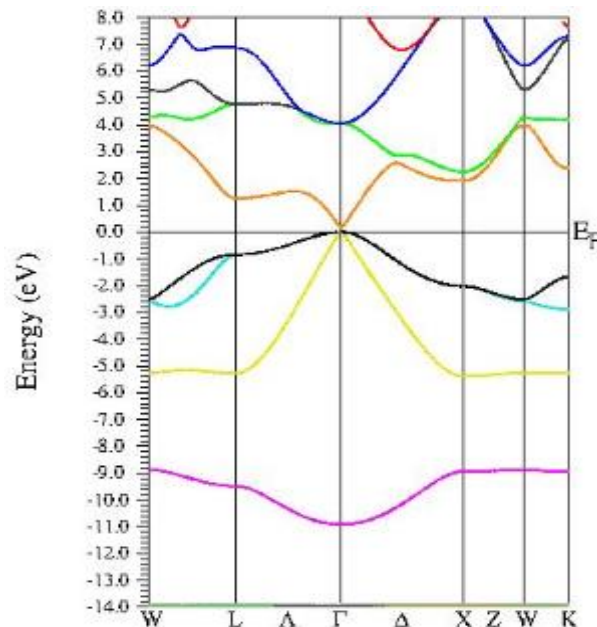
La structure de bande de l'InAs dans la phase Zinc-Blende par l'utilisation de l'approche GGA est illustrée dans la figure (III.9).



**Figure III.9 :** Structure de bande de InAs, en phase Zinc-Blende obtenue par l'approximation GGA.

### III.7.2 Résultats pour InP :

La structure de bande de l'InP dans la phase Zinc-Blende par l'utilisation de l'approche GGA est illustrée dans la figure (III.10).



**Figure III.10 :** Structure de bandes et densité d'état total de InP, en phase Zinc-Blende obtenue par l'approximation GGA

## III.8- L'alliage $\text{InAs}_{(1-x)}\text{P}_x$

### III.8.1 Propriétés structurales

Pour étudier les alliages ternaires, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés ( $R_{MT}$   $K_{max}$  énergie de séparation). La contribution d'échange et de corrélation est décrite par la GGA pour le calcul des propriétés structurale et électronique.

Ces alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes. Ces alliages ont été étudiés dans la structure zinc blende.

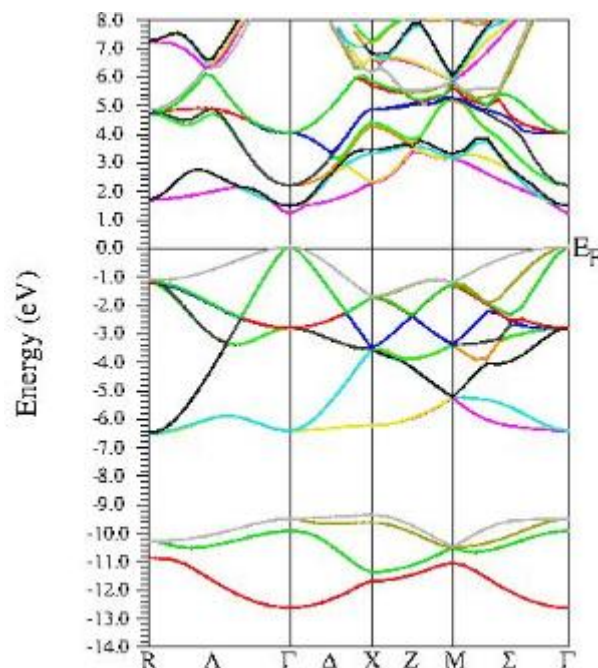
Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau à l'équilibre  $a$  (Å) et le module de compressibilité  $B$  (GPa) ainsi que sa dérivée de composé  $\text{InAs}_{(1-x)}\text{P}_x$  présenté dans le tableaux (III . 3) :

		Notre calcul avec GGA
<b>InAs<sub>0.75</sub>P<sub>0.25</sub></b>	$\alpha$ (Å°)	6.1413
	B(GPa)	52.097
	B'(GPa)	4.64
<b>InAs<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub></b>	$\alpha$ (Å°)	6.010
	B(GPa)	47.1249
	B'(GPa)	4.28

Tableaux (III. 3) : paramètre du réseau  $\alpha$  (Å°) et le module de compressibilité B(GPa) ainsi que sa dérivée B' pour **InAs<sub>0.75</sub>P<sub>0.25</sub>**, **InAs<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>** dans la phase zinc blende.

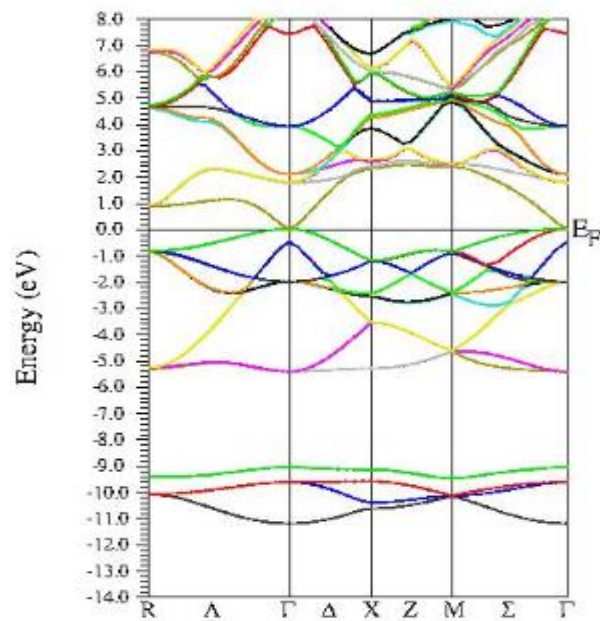
### III .5.2 – Les structures des bandes d'énergie :

Les structures des bandes sont les longs des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin. Ces structures sont calculées par rapport aux paramètres de mailles  $\alpha$  à l'équilibre par l'approximation GGA et les résultats représentées dans la figure (III.11) et la figure (III .12)



**Figure III.11 :** Structure de bandes et densité d'état total de InAs<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>, en phase Zinc-Blende obtenue par l'approximation GGA





**Figure III.12 :** *Structure de bandes et densité d'état total de  $\text{InAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ , en phase Zinc-Blind obtenue par l'approximation GGA*

Le gap d'énergie est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie  $\Gamma$  pour  $\text{InAs}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{InAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ ,  $\text{InAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$ . Donc, ces composés possèdent une transition directe (gap direct).

On remarque que le gap d'énergie diminue lorsque le phosphore est ajouté.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale :

Le travail présenté dans cette thèse est consacré au développement des propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire InAsP et leur matériaux binaires l'arsenic d'indium (InAs) et le Phosphore d'indium (InP) qui ont un intérêt technologique important dans différents domaines tel que les Laser et les diodes électroluminescence(LED).

Les calculs ont été réalisés au moyen de la méthode FP\_LAPW (Ondes planes Augmentées Linéaire) basée sur LA DFT. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par l'approximation (GGA). Les calculs ont été effectués dans ce travail avec le logiciel Wien2K.

Nous avons résumé les résultats de l'étude en quelques points :

- On a étudié la stabilité structurale des matériaux : InAs et , InP se cristallisent à les trois phases (B1, B2, B3) qu'ils peuvent exister. nous remarquons aussi que les deux matériaux se cristallisent à la phase zinc-blende (la plus stable) qui aura moins d'énergie d'équilibre à l'état fondamentale ( $E_0, V_0$ ). .
- Pour les deux binaires Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille  $a_0$  et les modules des compressibilités et ses dérivés ( $B$  et  $B'$ ), sont calculées en utilisant la méthode (FP\_LAPW) avec l'approche GGA pour la phase zinc Blende
- Dans l'étude des propriétés électroniques , les valeurs des gaps d'énergie calculées par l'approche GGA et pour les deux binaires InAs et InP possèdent des gaps d'énergie directe au point de haute symétrie  $\Gamma$  qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction et sont classés comme des semi conducteurs . Donc l'alliage ternaire InAsP a un gap direct .
- Les alliages ternaires  $InAs_{(1-x)}P_x$  ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes .

Cette étude du premier principe fait partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques de l'alliage ternaire InAsP et leur composés binaires InAs et InP , sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales .

# Bibliographie

---

- [01] A.Thiel et H.Koelsch , *Z. Anorg. Chm.*66,288 (1910).
- [02] P.Rochon and E.Fortin, *Phys.Rev.*B12,5803 (1975).
- [03] Monika Waldmüller-Blaum, Annette Bromma (Hrsg.) : *Neue Chancen durch Weiterbildung .Neumann (1948) and ihm selbst (1950).*
- [04] P.Blaha, K.Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2K, an augmented plane-wave +local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN,3-9501031-1-2.*
- [05] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77 (1996) 3865.
- [06] E. Engel, S. H. Vosko, *phys Rev. B.* 47 (1993) 13164.
- [07] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [08]. Hellwege, K. H., and Madelung, O. 1982, *Landolt–Börnstein, New Series Group III, vol 17, pt. A, Berlin: Springer.*
- [09]. Vubcevich, M. 1972, *Phys. Status Solidi b* 54, 219.
- [10]. Wie, S.H., and Zunger, A., 1999, *Phys. Rev. B.*, 60, 5404.
- [11]. Causà, M., Dovesi, R., and Roetti, C. 1991, *Phys. Rev. B.*, 43, 11937.
- [12]. Mujica, A., Needs, R.J. 1997, *Phys. Rev. B.*, 55, 9659.
- [13]. Wyckoff, R.W.G. 1986 *Crystal Structures*, 2nd Edition Krieger, Malabar.
- [14]. Kalvoda, S., Paulus, B., Fulde, P., and Stoll, H. 1997, *Phys. Rev. B.*, 55, 4027.
- [15]. J. S.Q.Wang and H.Q.Ye, *Physical Review B*66, 235111, (2002).
- [16]. S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1981)*
- [17]. H.Abid *Thèse de Doctorat «Contribution à l'étude des propriétés électroniques et optiques des alliages semi-conducteurs quaternaires de type "III-V" (Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbés, 1997).*
- [18]. *Semiconductor: Physics of group IV Elements and IIIV Compounds, edited by K.H.Hellwege and O.Madelung, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol.17, Pt.a (Springer verlg,Berlin,1982).*
- [19]. K. hachelafi .*Research Signpost* 37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023, Kerala, India
- [20]. Huang, M., Ching, W.Y. 1985, *J Phys Chem Solids.*, **46**, 977

## Bibliographie

---