



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme

de Master académique en

Filière : **Physique**

Spécialité : **Nanophysique**

Présentée par : **CHEIKH Imad Eddine**

BAYA Abderrahmane

Thème

Simulation des propriétés physiques des alliages binaires semiconducteurs introduits dans les applications technologiques

Soutenu le 13 Juin 2022

Devant le Jury :

DAHMANE FETHALLAH	Président	Prof.	Univ-Tissemsilt
BESAHRAOUI FATIHA	Encadreur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
CHEBBAH KHEIRA	Examinatrice	M.C.B.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents,

A mes chères sœurs, Hibeterrahmane , Dhoha,

A mes chers frères, Abdellhamide et Mossab ,

A mon cher ami Ali Foudi

A mes chers élevés de 3AS ,3MT

A tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Abderrahmane

DEDICACE

Je dédie ce travail :

A mon père et ma mère

A mes frères et mes sœurs

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

A toute ma famille

Imad Eddine

Remerciements

Nous remercions en premier lieu, Allah le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

*Nous exprimons notre gratitude remerciement à notre encadrant, Madame **Besahraoui Fatiha**, maître de conférences, de l'université de Tissemsilt, de nous avoir encadré et pour ses conseils qui nous ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.*

*Nous remercions sincèrement le professeur **Dahmane Fethallah** de l'université de Tissemsilt d'avoir accepté de présider le jury.*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements à Madame **Chebbah Kheira**, maître de conférences, de l'université de Tissemsilt d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

LISTE DES FIGURES**CHAPITRE I**

Figure I.1	Représentation des composants de semiconducteurs III-V dans le tableau périodique	17
Figure I.2	Schéma des boîtes quantiques d'InAs/InP incorporées dans un dispositif laser	19
Figure I.3	Différentes phases structurales des semiconducteurs III-V	20
Figure I.4	Première zone de brillouin d'un réseau (1) zincblende (2) wurzite	21
Figure I.5	Maille élémentaire de GaAs	22
Figure I.6	Schéma simplifié de la structure de bande d'énergie pour : (a),(b) les métaux .(c) les semiconducteurs et (d) les isolant	23
Figure I.7	Diagramme de bandes d'énergie d'un semiconducteur à bande interdite direct (a) et indirecte (b)	24
Figure I.8	Processus de recombinaisons radiative et non radiatives dans les semiconducteur à gap direct et indirect	24
Figure I.9	Diagramme de la densité d'états (DOS) d'arséniure de galuim (GaAs)	25
Figure I.10	Densité de charges électroniques d'arséniure de galium (GaAs)	26
Figure I.11	Spectre EELS et ses différents régions et schéma d'un spectromètre EELS muni d'un détecteur parallèle	31

CHAPITRE II

Figure II.1	Organigramme d'un calcul auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité.	39
Figure II.2	Configuration de la répartition du potentiel suivant MT.	40
Figure II.3	Schéma d'un potentiel Muffin-Tin	41
Figure II.4	Forme schématique du potentiel complet	41
Figure II.5	Organigramme des programmes du code Wien2k	46

CHAPITRE III

Figure III.1	Les trois phases de la structure cristalline de l'InP : (a) Phase wurtzite, (b) Phase zinc blende, (c) Phase rocksalt	50
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InP dans sa phase rocksalt (B1) calculée en utilisant l'approche GGA.	51
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InP dans sa phase blende (B3) calculée en utilisant l'approche GGA.	51
Figure III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de l'InP dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.	52
Figure III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InP dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.	52
Figure III.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InP dans ses trois phases structurales B1,B3 et B4 calculée en utilisant l'approche GGA.	53
Figure III.7	Première zone de Brillouin de la maille zinc-blende de l'InP avec les points k de haute symétrie correspondants.	55
Figure III.8	Structure de bandes d'énergie de l'InP dans sa phase zinc-blende calculée par : (a) GGA, (b) GGA-mBJ.	56
Figure III.9	Densités d'états totale et partielle de l'InP calculées par l'approche GGA.	57
Figure III.10	Densités d'états totale et partielle de l'InP calculées par l'approche GGA-mBJ.	58
Figure III.11	Densités de charges électroniques de l'InP calculée par GGA	59
Figure III.12	Parties réelle $\epsilon_1(E)$ et imaginaire $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique de l'InP calculées en phase zinc blende par l'approche GGA.	60

Figure III.13	Parties réelle $\epsilon_1(E)$ et imaginaire $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique de l'InP calculées en phase zinc blende par l'approche GGA- mBJ.	60
Figure III.14	Spectres de l'indice de réfraction (n) calculés par les approches GGA et GGA-mBJ.	62
Figure III.15	Spectres de l'indice d'extinction (k) calculés par les approches GGA et GGA-mBJ.	62
Figure III.16	Spectre du coefficient d'absorption optique calculé par l'approche GGA.	63
Figure III.17	Spectre du coefficient d'absorption optique calculé par l'approche GGA-mBJ.	64
Figure III.18	Spectre de la réflectivité (R) de l'InP calculé par les approches GGA et GGA-mBJ.	65
Figure III.19	Spectre ELF aux faibles pertes entre 0 et 20 eV calculé par les approches GGA et GGA-mBJ.	65
Figure III.20	Spectre EELS de l'InP obtenu pour différentes valeurs d'énergie primaire E_p .	66
Figure III.21	Spectre XAS de l'InP calculé par l'approche GGA-mBJ.	67

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1	Quelque propriété physique des semiconducteurs binaires III-V, obtenus à 300 K, les plus exploités en optoélectronique.	18
--------------------	---	----

CHAPITRE III

Tableau III.1	Quelques paramètres physiques de l'InP dans ses trois phases structurales	48
Tableau III.2	Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments composants de l'InP.	48
Tableau III.3	Rayons muffin-tin (RMT) des éléments composants de l'InP.	48
Tableau III.4	Paramètres de structure optimisés de l'InP dans ses phases : wurtzite (B4), zinc-blende (B3) et rocksalt (B1).	54
Tableau III.5	Valeurs de l'énergie du gap de l'InP calculées par GGA et GGA-mBJ en comparaison avec d'autres valeurs trouvées expérimentalement et numériquement.	56
Tableau III.6	Transitions optiques interbandes déduites de différents calculs numériques.	61
Tableau III.7	Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ calculée par différentes approximations numériques en comparaison avec sa valeur expérimentale.	61
Tableau III.8	Valeurs statiques de l'indice de réfraction (n) et l'indice d'extinction (k) calculées par différentes approximations numériques en comparaison avec leurs valeurs expérimentales.	63

Résumé

Le présent travail présente une simulation numérique des propriétés physiques du phosphore d'indium (InP). Cette simulation a été menée en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul Wien2k. Les propriétés structurales, électroniques et optiques ont été calculées en utilisant les approches GGA et GGA-mBJ. Le calcul des propriétés structurales de l'InP ont démontré que la phase structurale zincblende est plus stable par rapport aux phases rocksalt et wurtzite. Un bon accord a été obtenu entre nos résultats et les résultats expérimentaux. Ainsi, le calcul de la structure de bandes d'énergie a démontré que l'InP possède un gap direct de 1.34 eV. Le calcul de la densité de charges électronique a démontré que la liaison chimique In-P est de type covalente polaire. Le calcul de la densité d'états électroniques (DOS), par les approches GGA et GGA-mBJ, a démontré la présence de deux bandes de valence formées, respectivement, des états (5s-In + 3p-P) et les états (4d-In + 3s-P) et une bande de conduction déduite d'une hybridation entre les états s-In et p-P. Ces résultats sont cohérents avec ceux numériques et expérimentaux. Le calcul des parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique $\epsilon(E)$ a été déterminé par les approches GGA et GGA-mBJ. Les pics de transition optique observés sur le spectre $\epsilon_2(E)$ sont dus aux transitions interbandes directes sur le même point de haute symétrie. Ceci augmente le rendement optique de ce matériau et le rend très apprécié dans les applications photovoltaïques et optoélectroniques. Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ calculées par GGA et GGA-mBJ conviennent énormément aux valeurs expérimentales. En plus, les valeurs des indices de réfraction (n) et d'extinction (k) trouvées par l'approximation GGA-mBJ sont ajustées avec celles expérimentales. Ceci prouve la fiabilité de l'approche GGA-mBJ dans la reproductibilité des résultats expérimentaux. Le spectre de la réflectivité $R(E)$ calculé par GGA-mBJ montre que ce matériau est moins réfléchissant aux basses énergies et plus réfléchissant dans la région de l'ultraviolet. Le spectre de perte d'énergie $ELF(E)$ de l'InP, calculé par GGA et GGA-mBJ, est cohérent avec celui de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) dont la région de grande perte d'énergie, due aux plasmons électroniques, est dans la gamme énergétique de 10 eV-15 eV. Le pic de seuil d'absorption enregistré sur le spectre d'absorption des rayons-X (XAS) est attribué à l'état hybride 5s-In + 3p-P. Ce résultat est en bon accord avec celui expérimental.

Mots clés : Semiconducteurs III-V, approches GGA et mBJ, méthode FP-LAPW, code Wien2k, perte d'énergie d'électron.

Abstract

This work presents a numerical simulation of the physical properties of indium phosphide (InP). This simulation is carried out by using the FP-LAPW method implemented in the Wien2k calculation code. Structural, electronic and optical properties of InP are calculated using GGA and GGA-mBJ theoretical approximations. According to the structural properties calculation of the InP, we have deduced that the zincblende phase is most stable comparing to rocksalt and wurtzite phases. A good agreement was obtained between our results and the experimental one. Thus, the band structure calculation demonstrated that InP exhibits a direct band gap of 1.34 eV. The calculation of the charges density demonstrated that the In-P chemical bond has a polar covalent character. The density of states (DOS), calculated by the GGA and GGA-mBJ approaches, demonstrates the presence of two valence bands formed, respectively, from (5s-In + 3p-P) and (4d-In + 3s-P) hybrid states and a conduction band deduced from an hybridization between the s-In and p-P states. These results are in agreement with the numerical and experimental ones. The calculation of the real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric function $\epsilon(E)$ is determined by the GGA and GGA-mBJ approximations. The optical transition peaks observed on the $\epsilon_2(E)$ spectrum are due to the direct interband transitions on the same point of high symmetry. This increases the optical efficiency of this material as an element in photovoltaic and optoelectronic devices. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ values calculated by GGA and GGA-mBJ methods are agree with the experimental ones. Thus, the refractive (n) and extinction (k) index values found by the GGA-mBJ approximations are adapted with the experimental ones. This proves the reliability of the GGA-mBJ approach in the reproducibility of the experimental results. The $R(E)$ reflectivity spectrum calculated by GGA-mBJ shows that this material is less reflective at low energies range and more reflective in the ultraviolet region. The $ELF(E)$ energy loss spectrum of InP, calculated by GGA and GGA-mBJ, is consistent with that of electron energy loss spectroscopy (EELS) in where a great electron energy loss, due to electron plasmons, is found in 10 eV-15 eV energy range. The absorption threshold peak recorded on the X-ray absorption spectrum (XAS) is attributed to the 5s-In + 3p-P hybrid state. This result is in good agreement with the experimental one.

Keywords: III-V semiconductors, GGA and mBJ approaches, FP-LAPW method, Wien2k code, electron energy loss.

ملخص

في هذا العمل تمت محاكاة رقمية للخصائص الفيزيائية لفوسفيد الانديوم (InP) باستخدام الطريقة النظرية FP-LAPW المطبقة في البرنامج الرقمي WIEN2K. الخصائص البنيوية والالكترونية والضوئية تم حسابها باستعمال التقريبات النظرية GGA و GGA-mBJ. من خلال حساب الخصائص البنيوية ل(InP) , وجدنا ان البنية Zinblendة أكثر استقرارا من البنيتين Wurtzite و Rocksalt هناك تقارب كبير بين النتائج المتحصل عليها والنتائج التجريبية. بالنسبة لحساب بنية نطاق الطاقات تبين أن المركب (InP) يملك مجال طاقي محصور مباشر بقيمة 1.34eV مستخرجة بالتقريب النظري GGA-mBJ . وبحساب كثافة شحناته الالكترونية , تبين أن ذراته مترابطة برابطة تكافؤية مستقطبة . من خلال حساب كثافة مستويات الطاقة لفوسفيد الأنديم تبين أن نطاق الطاقات المتكافئة ينقسم الى مجالين متكونين من المدارين 5s-In + 3p-P و المدارين 3s-P + 4d-In. اما نطاقات الطاقات الناقلة فيكون من المدارين p-P + s-In هذه النتائج متوافقة كثيرا مع النتائج التجريبية . تم حساب المركبتين الحقيقيه والخيالية لدالة العزل بالتقريبات النظرية GGA و GGA-mBJ . القمم الطاقوية الملاحظة في المنحى $\epsilon_2(E)$ تعود الى الانتقالات الالكترونية المباشرة بين نطاق الطاقات المتكافئة والناقلة وفق نقاط التناظر العالي . هذا يؤدي الى ارتفاع المردودية الضوئية لهذا المركب مما يجعله مطلوباً بكثرة في التطبيقات الكهروضوئية والخلايا الكهروضوئية. قيم ثابت العزل الساكن $\epsilon_1(0)$ المتحصل عليها تتوافق كثيرا مع القيم التجريبية. أيضا قيم مؤشرات الانكسار (n) والتخامد (k) متقاربة مع القيم المتحصل عليها تجريبيا هذا يدل على نجاعة التقريب النظري GGA-mBJ في اعادة استخراج النتائج التجريبية بتطابق كبير . من خلال حساب طيف الانعكاس $R(E)$ ثم التوصل الى ان هذا المركب اقل انعكاسا عند الطاقات المنخفضة واكثر انعكاسا في مجال الاشعة فوق بنفسجية. منحى فقدان الطاقة الالكترونية $ELF(E)$ المستخرج ب GGA و GGA-mBJ متناسق مع طيف EELS التجريبي اين سجلنا فقدان اعظمي للطاقة الالكترونية في المجال الطاقي 10eV-15eV . ذروة الامتصاص الضوئي المسجلة في طيف الامتصاص للاشعة (XAS) يعود إلى الرابطة أو المستوي الالكتروني المهجن s-In+p-P . هذه النتيجة في توافق تام مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية : اشباه النواقل III-V, التقريبات النظرية GGA و mBJ, الطريقة النظرية FP-LAPW, البرنامج الرقمي WIEN2K, الطاقة الضائعة الالكتروني

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : Etat de l'art sur les semiconducteurs III-V

Introduction17

1. Semiconducteurs III-V..... 17

1.1. Propriétés physiques.....17

1.2. Intérêt technologique.....18

1.3. Propriétés structurales 19

1.4. Structure de bandes d'énergie..... 22

1.5. Densité d'états d'énergie..... 24

1.6. Densité de charges 25

1.7. Propriétés optiques 26

1.7.1 Fonction diélectrique.....26

1.7.2 Indices de réfraction et d'extinction27

1.7.3 Indice de réflexion.....28

1.7.4 Coefficient d'absorption optique28

1.7.5 Fonction de perte d'énergie.....29

2. Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique(EELS)29

2.1 Principe de la méthode EELS.....30

2.2 Analyse d'un spectre EELS.....30

Conclusion..... 31

CHAPITRE II : Méthodes Et Approches Théoriques De Calcul De La Structure

Electronique Des Matériaux Cristallins

Introduction33

1. Hamiltonien moléculaire.....33

1.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....34

1.2. Approximations de Hartree-Fock.....34

1.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....35

1.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....35

1.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....36

1.3.3. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham..... 38

2. Méthodes de résolution des équations de Kohn et Sham.....39

2.1. Méthodes des pseudopotentiels.....39

2.2. Méthodes tous-électrons.....	40
2.3. Approximations théoriques sur le potentiel.....	40
2.3.1. Approximation du potentiel Muffin-Tin.....	40
2.3.2. Approximation du potentiel complet.....	41
3. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques.....	41
3.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées.....	42
3.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées.....	43
3.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à Potentiel Complet.....	44
3.4. Méthode Ondes Planes Augmentées et Linéarisées en Orbitales Locales.....	44
4. Code WIEN2k.....	44
5. Déroulement de calcul.....	45
5.1. Initialisation.....	45
5.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant)	45
Conclusion	47
CHAPITRE III : Résultats et Interpretations	
Introduction.....	48
1. Paramètres physiques de l'InP.....	48
2. Détails de calcul.....	49
3. Résultats et discussions.....	49
3.1. Propriétés structurales.....	49
3.2. Propriétés électroniques.....	55
3.2.1. Structure de bandes d'énergie.....	55
3.2.2. Densités d'états électroniques.....	57
3.2.3. Densité de charge.....	59
3.3 Propriétés optiques	59
3.3.1. Fonction diélectrique.....	59
3.3.2. Indice de réfraction et d'extinction.....	62
3.3.3. Coefficient d'absorption optique.....	63
3.3.4. Réflectivité	64
3.3.5. Fonction de perte d'energie.....	65
3.3.6. Spectre d'absorption des rayons-X	66
Conclusion.....	67
REFERENCES.....	68
CONCLUSION GENERALE.....	75

INTRODUCTION GENERALE

Dans l'ensemble des matériaux semiconducteurs, les semiconducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux. Principalement remarquables par leurs propriétés optoélectroniques, les semiconducteurs III-V interviennent dans presque tous les composants électriques et optiques tels que les diodes laser, les transistors, les puces téléphoniques, les télécommunications par fibres optiques, ...etc. Dans ce présent travail, nous avons apporté une attention particulière au phosphore d'indium (InP) qui appartient à la classe des composés III-V. Ce choix est dû à son grande importance dans les applications électroniques à haute fréquence et à haute puissance vu sa plus grande mobilité électronique comparée à d'autres semiconducteurs III-V comme l'arséniure de gallium (GaAs)[1]. Il est, également, introduit dans les composants optoélectroniques tels que les diodes laser, car il possède un gap étroit et direct. L'InP est inclus comme un substrat dans la croissance des boîtes quantiques semiconductrices InAs/InP, utilisés dans la fabrication des lasers pour les fibres optiques, à cause de son paramètre de maille différent de celui d'arséniure d'indium (InAs)[2]. Cependant la bonne connaissance de ses propriétés physiques et chimiques est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques à base de l'InP et d'autre part pour la découverte de nouvelles propriétés intéressantes. Or, l'élaboration de ce composé n'est pas facile et coûteuse. En vue de ces contraintes, nous proposons, dans ce mémoire, une simulation numérique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'InP. En effet, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux. La simulation numérique proposée est basée sur les méthodes *ab initio* à savoir la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux. Sa particularité est qu'elle ne fait intervenir aucune donnée ajustable expérimentalement dans les calculs et elle ne considère que les paramètres fondamentaux des matériaux étudiés (exemples : les positions atomiques, le numéro atomique, ...)[3,4]. La méthode FP-LAPW est introduite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie a valu le prix de Nobel à Walter Kohn en 1998. Elle fut développée par Hohenberg, Kohn et Sham entre les années 1964 et 1965. Cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble

des matériaux et d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. La structure de bandes d'énergie et la densité d'états électronique de l'InP sont ainsi déterminées numériquement, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA). Ces deux approches théoriques ont porté la solution qui permet aux méthodes quantiques du premier-principe, de se développer et d'arriver à un niveau très développé, en calculant l'énergie totale, la structure de bandes d'énergie et la densité d'états (DOS) et toutes les propriétés physiques possibles avec une précision très satisfaisante. Nous utilisons le code WIEN2K dont lequel la méthode FP-LAPW est implémentée. Ainsi, le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce à aux différentes approximations quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code. Il passe, cependant, de la version 0.1 (l'an 2000) à la version _21 (l'an 2021).

L'objectif de ce travail est la détermination des propriétés structurales, optoélectroniques de l'InP tout en tenant une attention particulière aux propriétés optiques dont on calcule la fonction de perte d'énergie et en compare les résultats obtenus avec nos spectres expérimentaux de la spectroscopie de perte d'énergie (EELS). Ainsi, nous envisageons de tester la reproductibilité des résultats expérimentaux par la méthode FP-LAPW et les approximations théoriques GGA et GGA-mBJ.

Après une introduction générale, le manuscrit est organisé comme suit :

- Un premier chapitre dans lequel nous présentons un état de l'art sur les semiconducteurs III-V et en particulier leur propriétés structurales, électronique et leurs applications technologiques. Ainsi, nous consacrons une partie, dans ce chapitre, pour décrire le principe physique de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et son dispositif expérimental.
- Un second chapitre qui constitue l'outil théorique avec lequel ce travail a été effectué. Nous présenterons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que ceux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Ainsi, nous présentons, le code de calcul Wien2k dans lequel cette simulation numérique a été élaborée.
- Un troisième chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats de la simulation numérique des propriétés structurales, électroniques et optique de l'InP, tout en introduisant une partie expérimentale pour discuter et comparer les résultats numériques obtenus.

Enfin, nous terminons le manuscrit par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Etat de l'Art sur Les
Semiconducteurs III-V

Introduction

De point de vu électrique, les semiconducteurs sont des matériaux qui possèdent une conductivité électrique (σ) de valeur comprise entre 10^{-6} et 10^5 (S/m). Nous citons à titre d'exemple, le silicium (Si), le germanium (Ge),etc. Ce type de matériaux a des propriétés physiques particulières qui changent avec les facteurs extérieurs appliqués tels que la température et l'énergie électromagnétique. Dû à cette caractéristique particulière, ces matériaux sont introduits dans différents domaines technologiques tels que l'optoélectronique, les domaines médical et militaire,etc. Selon leur composition, les semiconducteurs peuvent être classés en plusieurs catégories. Nous citons, par exemple, les semiconducteurs III-V qui constituent le contexte scientifique de notre mémoire.

1. Semiconducteurs III-V

1. 1. Propriétés physiques

Les semiconducteurs III-V sont des matériaux composés d'un élément de la 3^{ème} colonne et d'un élément de la 5^{ème} colonne du tableau périodique (Figure.I.1). Selon le nombre des composants, il existe différentes classes de semiconducteurs III-V telles que les semiconducteurs binaires (composés de deux éléments des colonnes III et V), ternaires (composés de trois éléments des colonnes III et V), quaternaires (composés de quatre éléments des colonnes III et V).

Tableau de Mendelév

Périodes	I a		II a												III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	H 1,008																		He 4	
2	Li 6,94	Be 9,01											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16	F 19	Ne 20,18		
3	Na 22,99	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,06	Cl 35,45	Ar 39,95		
4	K 39,1	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,87	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,38	Ga 69,72	Ge 72,64	As 74,92	Se 78,96	Br 79,9	Kr 83,8		
5	Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,91	Mo 95,94	Tc 98,91	Ru 101,07	Rh 102,91	Pd 106,4	Ag 107,87	Cd 112,4	In 114,82	Sn 118,7	Sb 121,75	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3		
6	Cs 132,91	Ba 137,34	La 138,91	Hf 137,49	Ta 180,95	W 183,85	Re 186,21	Os 190,2	Ir 192,22	Pt 195,1	Au 196,97	Hg 200,6	Tl 204,37	Pb 207,2	Bi 208,98	Po [209]	At [210]	Rn [222]		
7	Fr [223]	Ra [226]	Ac [227]	Rf [261]	Db [262]	Sg [263]	Bh [264]	Hs [265]	Mt [266]	Ds [281]										
LANTHANIDES			La 138,91	Ce 140,12	Pr 140,91	Nd 144,24	Pm 146,92	Sm 150,4	Eu 151,96	Gd 157,25	Tb 158,93	Dy 162,5	Ho 164,93	Er 167,26	Tm 168,93	Yb 173,04	Lu 174,97			
ACTINIDES			Ac [227]	Th 232,04	Pa 231,04	U 238,03	Np 237,05	Pu 239,05	Am 241,06	Cm 247,07	Bk 249,08	Cf 251,08	Es 254,09	Fm 257,1	Md 258,1	No 255	Lr 262,1			

Figure. I. 1. Représentation des composants de semiconducteurs III-V dans le tableau périodique.

Notant que, parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel.

L'étude de leurs propriétés physiques, et en particulier de leur structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des semiconducteurs de large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et une structure de bandes d'énergie indirecte[5]. Les composés semiconducteurs incluant du bore (B), de l'aluminium (Al), de l'azote (N). Le phosphure de gallium (GaP) entre, également, dans cette catégorie. Cette classe de semiconducteurs III-V a, en général, peu d'intérêt pour l'électronique rapide, qui demande des semiconducteurs à forte mobilité de porteurs de charge, ou pour l'optoélectronique dont une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions radiatives soient efficaces. D'un autre côté, les éléments lourds comme le thallium (Tl) ou le bismuth (Bi) donnent des composés semiconducteurs III-V de forte mobilité électrique comparable avec celle des métaux. Ainsi que les composés III-V à base d'indium tels InP, InAs et InSb ou de gallium (GaAs, GaSb) possèdent des propriétés optoélectroniques plus intéressantes. Le tableau I.1 résume quelques caractéristiques physiques des composés semiconducteurs III-V, les plus pertinents dans l'industrie optoélectronique.

Composé III-V	E_g	m^*/m_e	a_0 (Å)	μ (cm^2 / VS)	Bande interdite
Si	1.12	1.08	5.43	1400	indirecte
Ge	0.67	0.55	5.66	3900	indirecte
AlP	2.45		5.463	60	indirecte
AlAs	2.16		5.661	400	indirecte
AlSb	1.58	0.21	6.138	200	indirecte
GaP	2.26	0.82	5.449	110	indirecte
GaAs	1.42	0.063	5.653	8500	directe
GaSb	0.72	0.042	6.095	5000	directe
InP	1.35	0.08	5.868	5200	directe
InAs	0.36	0.023	6.058	33000	directe
InSb	0.17	0.014	6.479	80000	directe

Tableau I. 1. Quelques propriétés physiques des semiconducteurs binaires III-V, obtenus à 300 K, les plus exploités en optoélectronique (m^ : la masse effective de l'électron)[6].*

1. 2. Intérêt technologique

Dans l'ensemble des matériaux semiconducteurs, les semiconducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières, qui les rendent une source d'intérêt au plan de la recherche scientifique et à celui des applications technologiques. Ces

deux domaines indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré leur nombre limité. Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semiconducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques tels que les diodes laser[7], les diodes électroluminescentes[7,8], les photodétecteurs[9], les puces électroniques, les télécommunications par fibres optiques[10],.....etc. par exemple, en électronique rapide et en optoélectronique, les composés III-V sont préférables que le silicium à cause de sa mobilité électronique relativement petite et ses transitions optiques indirectes au seuil d'absorption optique.

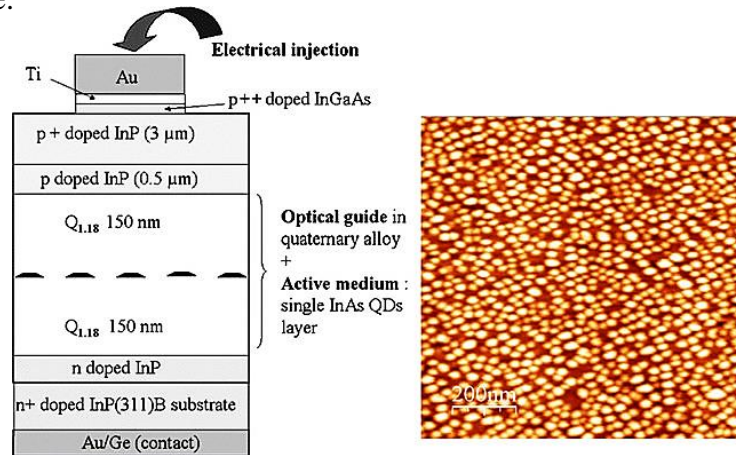


Figure. I. 2. Schéma des boîtes quantiques d'InAs/InP incorporées dans un dispositif laser[11].

1. 3. Propriétés structurales

L'intérêt technologique porté par les semiconducteurs III-V est dû principalement à leurs propriétés structurales responsables de leur comportement optoélectronique particulier.

1. 3. 1. Structure cristalline

Les matériaux semiconducteurs III-V, se cristallisent selon plusieurs phases structurales telles que la structure wurtzite (hexagonale), la structure zincblende (cubique), structure rocksalt (NaCl).....etc. Par exemple, les composés à base de Al, Ga, ou In d'une part et P, As, ou Sb d'une autre part possèdent une structure de type zincblende. Notant qu'on peut trouver un composé III-V qui se cristallise sous plusieurs formes cristallines sous l'effet de la température et de la pression. Ce qui influe sur sa stabilité physicochimique.

a). Structure zincblende

La structure zinc blende présentée sur la figure.I.3, appelée aussi la structure diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), 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 du diagonale du cube par un quart de son arête (a) : $(a/4, a/4, a/4)$. Les composés InP, GaAs,...etc se cristallisent selon cette phase structurale.

b). Structure wurtzite

La structure wurtzite illustrée sur la figure.I.3, nommée d'après le minéral wurtzite, présente une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille (c) correspondant à la hauteur du prisme et un paramètre de maille (a) correspondant au côté de l'hexagone de base. Cette structure ne se caractérise pas que par les paramètres de maille a et c mais aussi par le paramètre ($u = \frac{l}{c}$) dont l est la longueur de liaison III-V suivant c . Ce paramètre présente une coordonnée intérieure le long de l'axe Z . La coordonnée u (paramètre sans dimension) est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{a^2}{3c^2} \quad (I.1)$$

Donc, Le réseau wurtzite peut être représenté par deux réseaux hexagonaux : l'un contenant les atomes d'éléments du groupe III et l'autre contenant ceux d'éléments du groupe V, interpénétrés et décalés suivant l'axe c de $5/8^{\text{ème}}$. A titre d'exemple, les composés GaN, AlN possèdent cette structure cristalline.

c). Structure rocksalt

La structure rocksalt ou structure (NaCl), appelée halite possède une symétrie cubique. Les atomes de l'élément III constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de l'élément V occupent les milieux des arêtes (Figure.I.3).

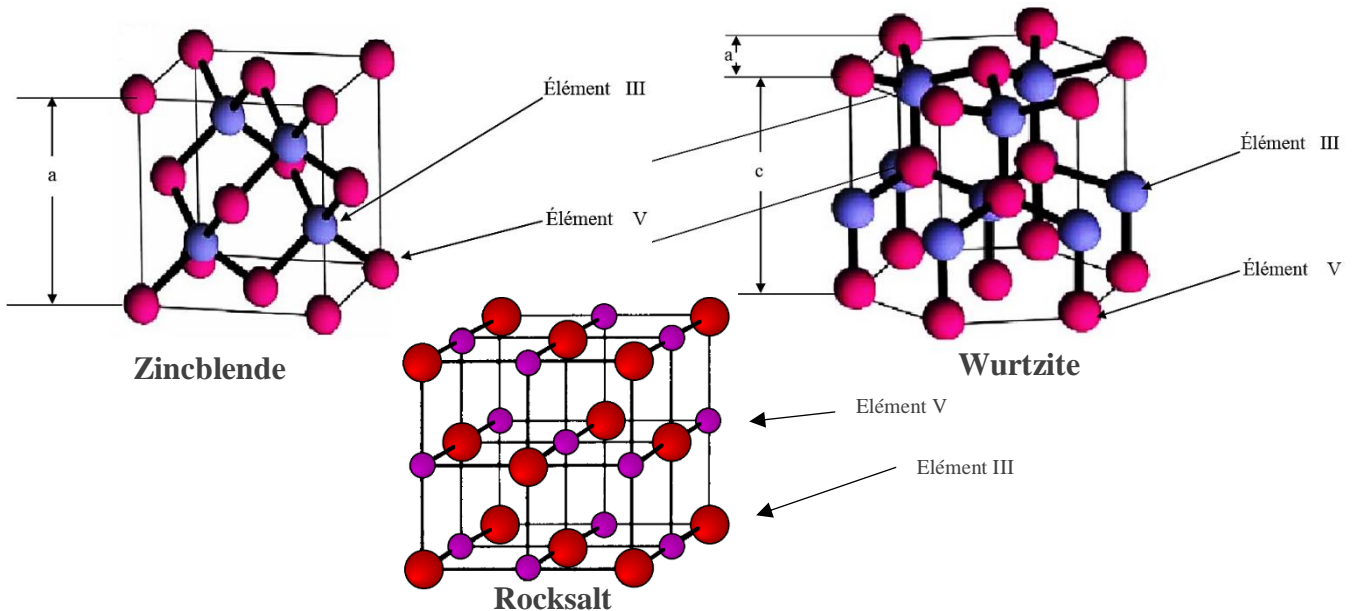


Figure. I. 3. Différentes phases structurales des semiconducteurs III-V.

1. 3. 2. Réseau réciproque

Le réseau réciproque ou le réseau indirect est défini à partir du réseau cristallin direct du matériau. Il est caractérisé par un système de coordonnées : Energie -Vecteur d'onde (E, \vec{k}) ,

dans lequel la variation des fréquences de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques est présentée en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Le vecteur d'onde \vec{k} caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique). Le réseau réciproque associé au réseau zincblende est un cubique centré (CC). Sa maille élémentaire a une forme d'un octaèdre tronqué par les six faces de cube. Elle correspond à la première zone de Brillouin (ZB) (Figure I. 4).

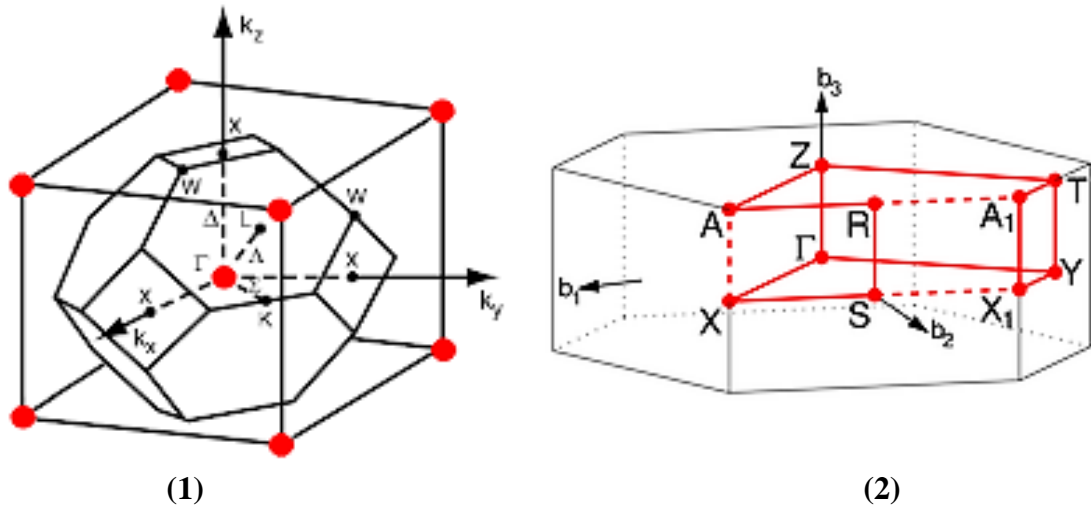


Figure. I. 4. Première zone de Brillouin d'un réseau (1) zincblende (2) wurtzite.

La zone de Brillouin est caractérisé par un centre ou une origine, présenté par le centre de symétrie (Γ) dont $\vec{k} = \vec{0}$, et des axes de symétrie donnés par :

Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4 (Δ).

Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6 (Λ).

Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2 (Σ).

Les points d'intersection 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 $\langle 011 \rangle$.

Notant que la forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, ne prenant en considération ni la composition chimique ni le nombre d'atomes dans la maille élémentaire.

1. 3. 3 Liaisons atomiques

Dans les semiconducteurs III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium et le germanium, elles reposent sur le transfert des électrons des atomes du groupe

V vers ceux du groupe III. A titre d'exemple, dans le cas de l'arséniure de gallium (GaAs), le gallium possède trois électrons (Groupe III) périphériques et l'arsenic cinq (Groupe V). Dans le semiconducteur GaAs, chaque atome d'arsenic est entouré de quatre atomes de gallium dont chacun est entouré de quatre atomes d'arsenic (Figure.I.5). Un échange d'électrons se produit alors et le matériau se construit avec les ions As^+ et Ga^- , qui ont tous les deux quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique ou polaire des liaisons covalentes (semiconducteurs polaires)[12]. Cette caractéristique de polarisation est importante et elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde[12,13].

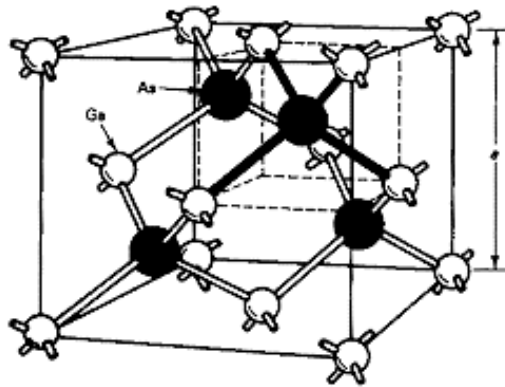


Figure. I. 5. Maille élémentaire de GaAs.

1. 4. Structures de bande d'énergie

Les modèles atomiques proposés par Bohr et développés par Sommerfeld et Schrödinger, ont constaté que les électrons, dans un atome isolé, sont localisés sur des orbites d'énergie bien déterminée ou quantifiée. Ils n'ont pas la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles en constituant des bandes appelées bande de valence et bande de conduction, lesquels sont séparées par des bandes d'énergie interdites (ou bandes interdites) appelées gaps. Les électrons ne peuvent franchir ces bandes interdites que lors d'une excitation extérieure. Cette modélisation des bandes d'énergie est appelée la théorie des bandes d'énergie qui conduit à parler de la structure de bandes. Donc, les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles des électrons en fonction de leurs vecteurs d'ondes. Selon la façon de la distribution de ces bandes dans la première zone de Brillouin, il est possible d'expliquer, au moins schématiquement, la différence de comportement électrique entre un isolant, un semiconducteur et un conducteur (Figure.I.6).

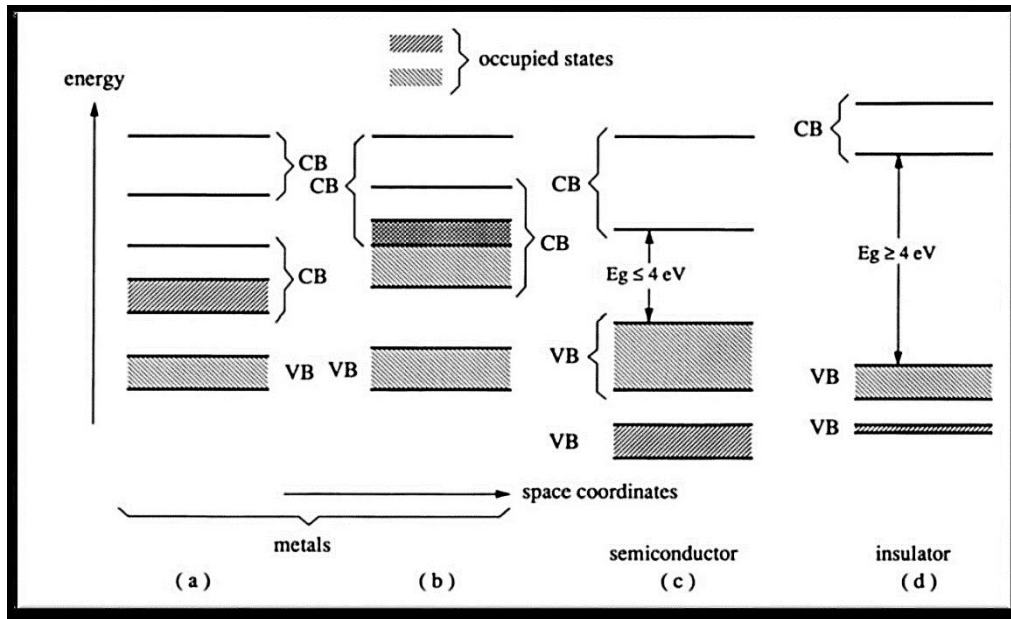


Figure. I. 6. Schéma simplifié de la structure de bandes d'énergie pour : (a), (b) les métaux. (c) les semiconducteurs et (d) les isolants.

L'étude de la structure de bandes d'énergie d'un matériau cristallin est déterminée par la théorie de bandes en utilisant l'équation de dispersion $E_n(k)$ qui possède la périodicité du réseau réciproque. L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande. Cette équation permet de nous renseigner sur plusieurs propriétés physiques importantes à savoir : l'énergie du gap, la masse effective de l'électron, les transitions électroniques, la largeur de la bande de valence,...etc. Notant que les minima de la bande de conduction et le maxima de la bande de conduction se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (Figure.I.7). L'énergie du gap (E_g) est donnée par l'intervalle énergétique qui sépare le plus minimum des vallées qui désigne l'énergie de la bande de conduction (E_C) avec le plus maximum des vallées qui désigne l'énergie de la bande de conduction (E_V) : $E_g = E_C - E_V$.

1. 4. 1. Gap direct et gap indirect

Pour un semiconducteur, si le maxima de la BV et le minima de la BC correspondent au même point de symétrie (même quasi moment cinétique \vec{p}), on dit que ce semiconducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maxima et ce minima correspondent à des valeurs de différentes de \vec{k} on dit que le semiconducteur est à gap indirect (Figure.I.7). C'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semiconducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois les électrons et les photons. En effet, dans les semiconducteurs à gap direct, lors d'un processus de désexcitation, un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande

de valence en émettant un photon car $\vec{\Delta p} = \hbar \vec{\Delta k} \approx \vec{0}$. Tandis que dans un semiconducteur à gap indirect, l'électron doit interagir à la fois avec un photon et avec un phonon (Figure.I.8) afin de modifier son vecteur d'onde car $\vec{\Delta p} \neq \vec{0}$. Ce qui rend la transition bien moins probable et la recombinaison sera non radiative en donnant un phonon. Ainsi, la recombinaison non radiative dans l'optoélectronique est un processus indésirable, car elle réduit l'efficacité de génération de lumière et augmentant les pertes de chaleur.

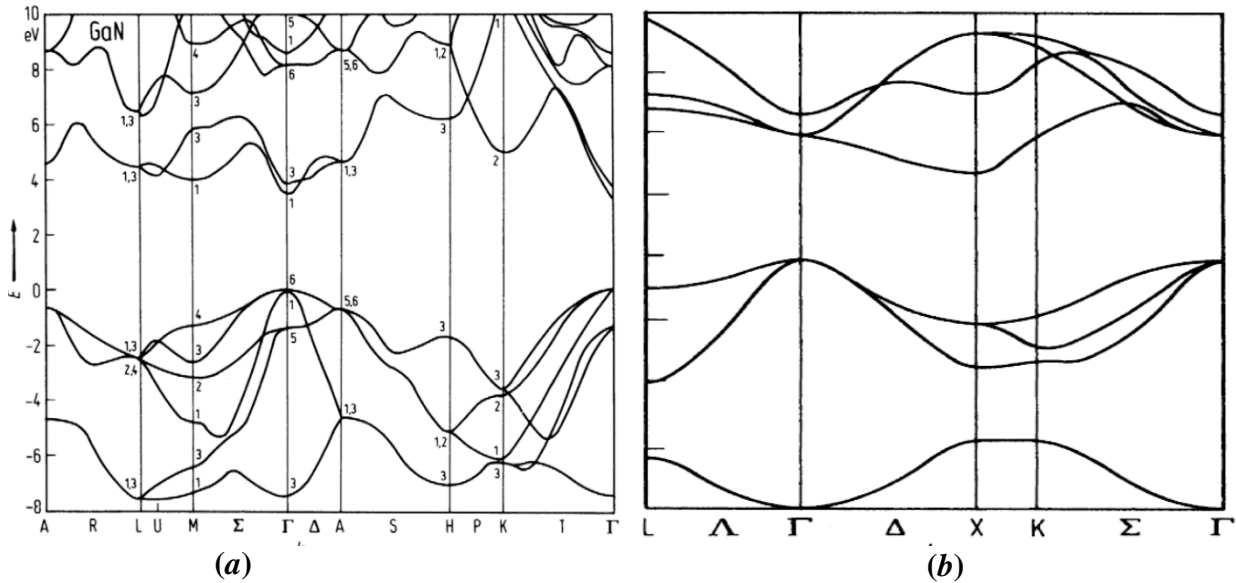


Figure. I. 7. Diagramme de bandes d'énergie d'un semiconducteur à bande interdite directe (a) et indirecte (b).

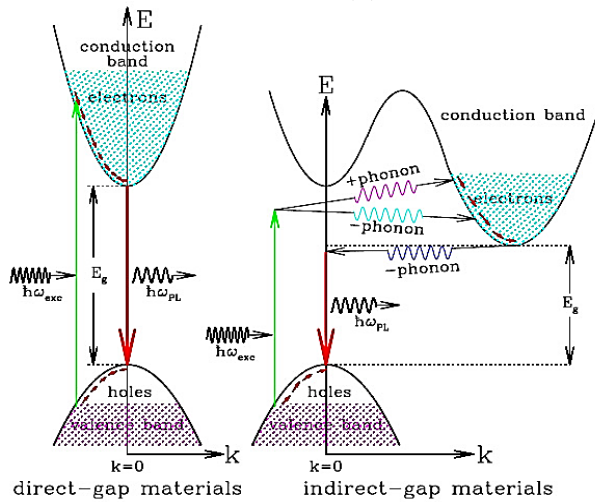


Figure. I.8. Processus de recombinaisons radiative et non-radiative dans les semiconducteurs à gaps direct et indirect.

1. 5. Densités d'états d'énergie

En physique du solide et en physique de la matière condensée, la densité d'états (Density Of States : DOS) indique le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés, et possédant

une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle peut identifier la nature des orbitales atomiques qui contribuent dans la configuration électronique des bandes d'énergie et par conséquent, les phénomènes de transfert de charges entre les orbitales et les atomes composants d'un solide. Elle est directement mesurable, en physique expérimentale, contrairement à la fonction d'onde et elle peut se calculer à partir de l'équation de dispersion des électrons dans un solide $E(k)$. En effet, dans un système électronique à structure périodique, les niveaux d'énergie des électrons liés sont quantifiés et décrits en termes de la fonction de dispersion $E_n(k)$ qui induit par la suite à la structure de bandes d'énergie du système. La densité d'états totale $n(E)$ d'un solide est directement liée à sa structure de bande. En effet, elle est dépendante de l'énergie $E_n(k)$ à travers l'équation suivante[14] :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (I.2)$$

A titre d'exemple, nous présentons sur la figure suivante la densité d'états d'arséniure de gallium (GaAs).

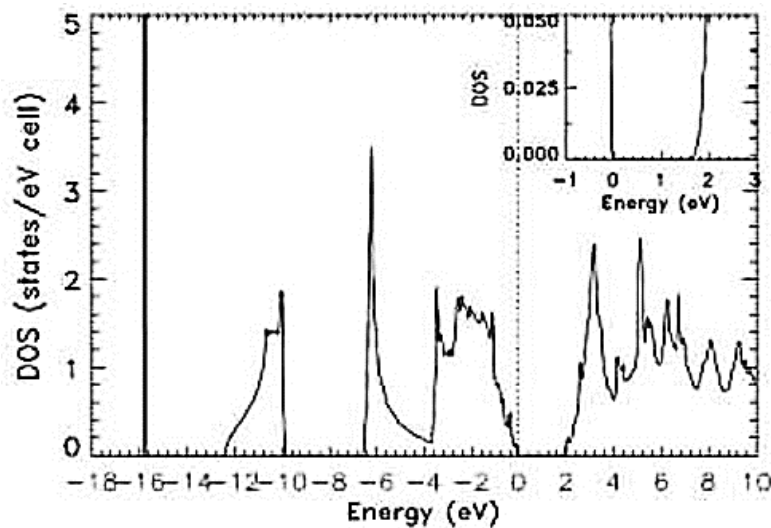


Figure. I.9. Diagramme de la densité d'états (DOS) d'arséniure de gallium (GaAs)[15].

1. 6. Densité de charges

La densité de charges désigne la quantité de charges électriques peuplées dans un espace donné à 1, 2 ou 3 dimensions. La connaissance de cette grandeur physique revêt un intérêt fondamental dans la caractérisation optoélectronique des milieux matériels. Elle nous renseigne sur des différentes propriétés physicochimiques des solides. En effet, à partir de la distribution des charges dans une région donnée d'un matériau, on peut identifier la nature de la liaison chimique établie entre ses composants[16]. Cette liaison est à l'origine des propriétés structurales optiques et électroniques et des matériaux. À la différence de la structure de bandes identifiée dans le réseau réciproque, la densité de charges est déterminée dans le réseau direct

du matériau cristallin. Ainsi, elle peut nous donner une description réelle de la distribution de charges électroniques dans ce matériau. Pour un semiconducteur, on obtient la densité de charges totale en sommant la densité de charge des bandes de valences[16] :

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) = \sum_k e \psi_{n,k}(r^2) \quad (I.3)$$

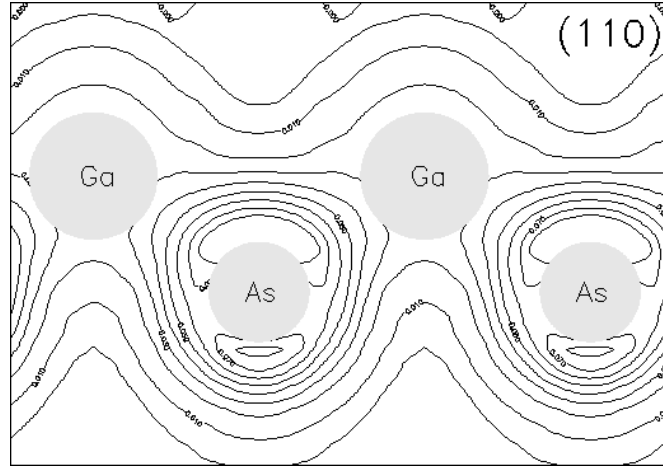


Figure. 1.10. Densité de charges électroniques d'arséniure de galium (GaAs)[17].

1. 7. Propriétés optiques

Les propriétés optiques décrivent l'interaction des ondes électromagnétiques avec un matériau. Leur étude est cruciale pour comprendre la réponse optique d'un matériau soumis à une excitation électromagnétique. En effet, sous l'influence des photons excitants, la répartition des états d'énergie des électrons sera, transitoirement, modifiée. Donc, la compréhension de ces effets est important de point de vue technologique que fondamental, pour améliorer les dispositifs optoélectroniques.

1. 7. 1. Fonction diélectrique

La réponse des électrons d'un solide lors d'une excitation par un champ électromagnétique peut être décrite, macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe (ϵ) qui relie le vecteur champ électrique externe \vec{E} à l'induction électrique (vecteur déplacement dans le solide) \vec{D} :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (I.4)$$

La fonction diélectrique (ϵ) peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de la pulsation (ω). Le spectre de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ permet de nous renseigner sur les transitions électroniques entre les bandes de conduction et de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de la pulsation (ω). Dans le cas d'un champ dynamique, le constant diélectrique (ϵ) est une fonction complexe et elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire qui est donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (I.5)$$

Ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes. C'est le cas de l'InP étudiés dans ce mémoire car il cristallise dans un système cubique.

La partie imaginaire (ε_2) à la fréquence (ω) est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$. Donc, elle traduit l'absorption du matériau. Tandis que la partie réelle (ε_1) est liée à la polarisation du matériau et elle renseigne sur le pouvoir isolant d'un matériau en présence d'un champ oscillant.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par la relation suivante[18]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{Vm^2\omega^2} \sum_{knkn'} \langle kn|P_i|kn' \rangle \langle kn'|P_j|kn \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (I.6)$$

Où e est la charge de l'électron, m sa masse, ω la fréquence de la radiation électromagnétique incidente, V le volume de la cellule unité, i et j respectivement les états initiaux et finaux, P_i l'opérateur du moment $|kn\rangle$, la fonction d'onde du cristal, correspondant à la valeur propre E_{kn} avec le moment du cristal k . Finalement, f_{kn} est la fonction de distribution de Fermi assurant seulement les transitions des états occupés et inoccupés qui sont calculés. $\delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega)$ est la condition pour la conservation de l'énergie totale. Les éléments de la matrice de l'équation (I.6) (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

La partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue par la transformation de Kramers-Kronig [19] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (I.7)$$

Où P représente la valeur principale de l'intégrale.

La détermination des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques importantes, tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, La fonction de perte d'énergie $ELF(\omega)$...etc.

I. 7. 2. Indices de réfraction et d'extinction

Si une onde électromagnétique plane se propage dans un milieu matériel de constante diélectrique différente de celle de son milieu, une partie de cette onde sera réfractée et on définit, alors, un indice de réfraction complexe N , donné par la relation suivante:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (I.8)$$

Il comporte une partie réelle $n(\omega)$ qui est l'indice de réfraction classique et une partie imaginaire $k(\omega)$ appelée le coefficient d'extinction ou atténuation ou bien la susceptibilité linéaire. L'indice de réfraction, pour une longueur d'onde donnée, est aussi le rapport entre la

vitesse de phase de la lumière dans le milieu et la vitesse de phase de la lumière dans le vide. Sa dérivée par rapport à ω indique le pouvoir dispersif d'un matériau dans une gamme de longueurs d'onde. Les deux grandeurs, ε et N sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$

Ainsi, il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (I.9)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (I.10)$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont définies par les relations suivantes :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega) + \varepsilon_1(\omega)}{2}} = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (I.11)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{2}} = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2}$$

1. 7. 3. Indice de réflexion

Pour une incidence normale du rayonnement électromagnétique sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion (R) ou la réflectivité s'écrit :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (I.12)$$

R est exprimé aussi en fonction de n par :

$$R(\omega) = \left[\frac{|1-n(\omega)|}{|1+n(\omega)|} \right]^2 \quad (I.13)$$

La mesure de cette grandeur optique permet de concevoir des matériaux moins réfléchissant très convoités pour les enjeux de furtivité, ainsi que des matériaux plus réfléchissants afin de rassembler ou diriger les ondes (paraboles des radiotélescopes, panneaux solaires, miroirs pour des utilisations spécifiques,etc.

1. 7. 4. Coefficient d'absorption optique

L'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation. Dans ce cas, deux quantités optiques sont souvent utilisées pour la description de l'absorption optique. Ce sont le coefficient d'absorption linéaire (α) et le coefficient d'extinction linéaire (k) défini précédemment. Ces quantités sont définies à l'aide de la loi de Beer-Lambert [20,21] :

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha x] = 10^{-kx} \quad (I.14)$$

I_0 est l'intensité initiale incidente de l'onde électromagnétique ;

I est l'intensité transmise après traversée d'une distance x dans le milieu matériel.

Le rapport $\frac{I}{I_0}$ exprime la transmittance T du milieu : $T = \frac{I}{I_0}$

L'équation I-14 peut se réécrire :

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \text{Log} \left(\frac{1}{T} \right) = A = kx \quad (\text{I.15})$$

A exprime l'absorbance du milieu matériel, parfois appelée la densité optique ou l'opacité. Elle nous renseigne sur la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse.

La valeur du coefficient d'absorption (α) peut être lié au coefficient d'extinction (k) par :

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I.16})$$

ω est la pulsation angulaire du rayonnement électromagnétique.

k est le coefficient d'extinction linéique

c est la célérité du rayonnement électromagnétique dans le vide.

En combinant les relations (I.10) et (I.16), nous pouvons écrire :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi \varepsilon_2(\omega)}{2n(\omega)\lambda} = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{cn(\omega)} \quad (\text{I.17})$$

Cette relation exprime la dépendance de l'absorption d'énergie de la partie imaginaire (ε_2) de la fonction diélectrique complexe ε .

1. 7. 5. Fonction de perte d'énergie

Lors de l'interaction d'un faisceau électronique monocinétique avec les électrons d'un matériau, les électrons incidents perdent une partie de leur énergie. Cette perte d'énergie permet de nous donner différentes informations sur le comportement optoélectronique du matériau cible. Elle nous renseigne sur les plasmons, les excitons dans les isolants et les transitions intra et interbandes dans les semiconducteurs [22,23]. La perte d'énergie déduite est décrite par une fonction de perte d'énergie (ELF : Energy Loss Function) définie par [24,25] :

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

Pour mieux comprendre l'utilité de cette fonction, nous avons consacré le paragraphe suivant pour décrire le principe physique de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Cette méthode expérimentale permet de mesurer cette perte d'énergie. Ainsi, nous donnons une interprétation simple des pics de perte d'énergie observés sur un spectre EELS.

2. Spectroscopie de Perte d'Énergie Electronique (EELS)

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons est une méthode de caractérisation qui permet l'identification de la structure physique et la composition chimique du matériau. Elle est basée sur la mesure des pertes d'énergie caractéristiques d'électrons obtenues après leur interaction inélastique par la surface du matériau. Le processus d'interaction est basé sur l'échange d'énergie entre les électrons incidents et la cible.

2. 1. Principe de la méthode EELS

Quand un faisceau d'électrons incident de moyenne ou basse énergie entre en contact avec un matériau, il peut interagir avec celui-ci de deux façons, en cédant de l'énergie au réseau des ions (phonons) ou aux électrons de valence (plasmons). Certains de ces électrons incidents seront soumis à des interactions inélastiques avec le matériau cible. Ce qui signifie qu'ils perdront de l'énergie et que leurs trajectoires subiront une déflexion faible et aléatoire. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons consiste à mesurer cette perte d'énergie (ΔE) en utilisant un analyseur en énergie. Suite à certains phénomènes physiques liés au matériau cible, la valeur mesurée de ΔE sera interprétée. Ce qui permettra finalement de donner des informations sur la composition et l'environnement chimique de matériau. Nous notons que les informations données par la EELS sont essentiellement qualitatives mais en étalonnant aux autres spectroscopies électroniques telle que la spectroscopie de photoélectron (XPS).

2. 2. Analyse d'un spectre EELS

Un spectre EELS est composé de trois régions distinctes (Figure. I.13) :

a). Région du pic sans perte (0 eV) : Cette région contient un pic intense centré à 0 eV. Il est la convolution du pic sans perte instrumental (c'est-à-dire le pic obtenu sans échantillon), sa largeur et sa forme étant alors seulement fonction de la source d'électron et du signal. Ce signal correspond donc aux électrons qui subissent, ou non, une déviation angulaire sans perdre d'énergie, ou avec une perte trop faible pour être mesurable (quelques meV). La largeur à mi-hauteur du pic sans perte instrumental définit la résolution instrumentale.

b). Région des pertes faibles (1-2 à 50 eV) : Elle correspond à la gamme d'énergie qui précède la chute rapide de l'intensité du signal. Les pics observés dans cette région sont simples ou multiples et résultent des interactions inélastiques individuelles (transitions interbandes) et collectives (plasmons de surface et de volume) des électrons incidents avec les électrons de valence de la cible. Du fait d'une section efficace de diffusion beaucoup plus grande que celle des transitions interbandes, le signal des plasmons est beaucoup plus intense.

c). Région des pertes de cœur (50 eV à plusieurs keV) :

La région des pertes de cœur correspond à l'excitation des électrons des niveaux de cœur. Le spectre peut être décomposé en deux parties, les structures fines (ELNES, Energy Loss Near Edge Structure, équivalent au XANES, X-rays Absorption Near Edge Structure) et les oscillations (EXELFS, Extended Energy Loss Fine Structure, équivalent à l'EXAFS, Extended X-rays Absorption Fine Structure).

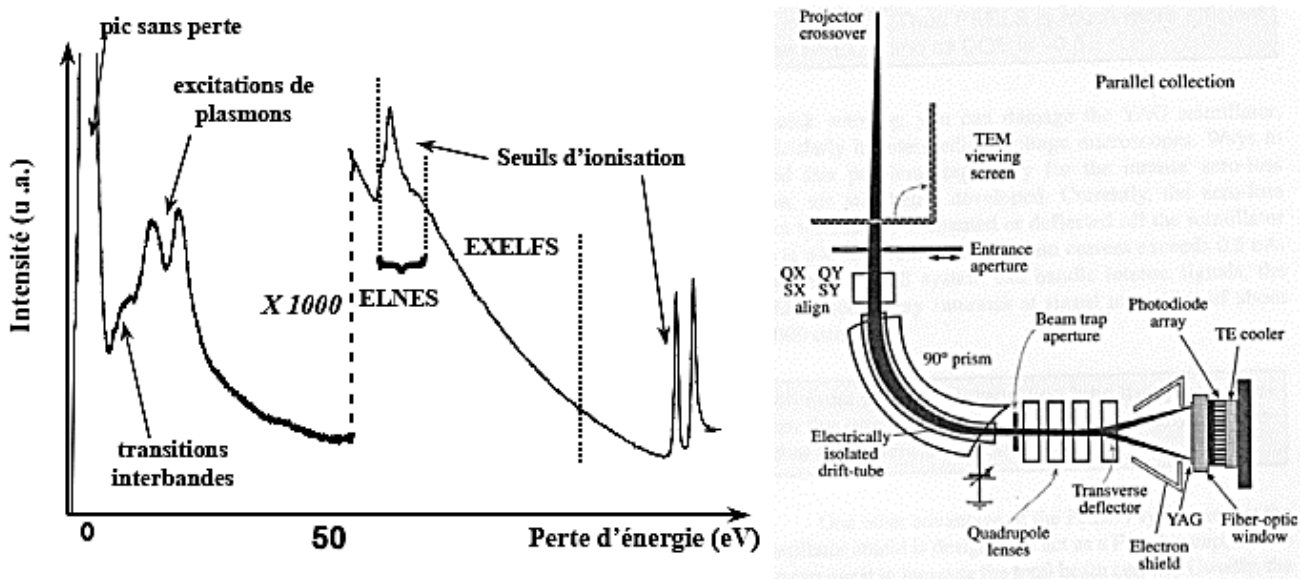


Figure.I.11. Spectre EELS et ses différentes régions et schéma d'un spectromètre EELS muni d'un détecteur parallèle [26].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un état de l'art sur les semiconducteurs III-V binaires, vu leur propriétés physiques intéressantes et leur usage technologique important. Ainsi, nous avons introduit différents paramètres et grandeurs physiques, qui sont considérés cruciales, pour caractériser cette classe de semiconducteurs. A savoir, les bandes d'énergie, la densité d'états électronique, la densité de charges électroniques,....etc. En plus, nous avons consacré une partie importante, pour définir les différentes grandeurs optiques qui servent pour décrire le comportement optoélectronique des matériaux cristallins soumis à une excitation électromagnétique monochromatique. Ainsi, la fonction de pertes d'énergie (ELF) est ainsi, introduite pour analyser les pertes d'énergie des électrons incidents qui bombardent la surface d'un matériau cristallin. L'utilité de cette fonction est concrétisée en introduisant la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dont le principe physique et l'analyse d'un spectre EELS sont bien détaillés dans la dernière partie de chapitre.

CHAPITRE II

Méthodes et Approches Théoriques de
Calcul de la Structure Électronique des
Matériaux Cristallins

Introduction

Les propriétés optique et électrique des matériaux dépendent fortement de leur structure de bandes d'énergie et leur densité d'état (Densité Of State : DOS). En effet la structure de band d'énergie permet de nous renseigner sur le comportement électrique d'un matériau. La densité d'état permet d'identifier la nature des différentes transitions électroniques mis en évidence dans un tel système. Afin de modéliser et calculer ces deux paramètres de caractérisation, plusieurs modèle et méthodes théoriques en été proposé. Dans ce qui suit, on va détailler les principes physiques de ces méthodes ainsi que les différentes approches théoriques introduites dans ce contexte. Notons que ces approches théoriques sont la base de notre calcul de la structure de bande d'énergie et la densité d'état de l'InP étudié dans ce travail mémoire.

1. Hamiltonien moléculaire

La mise en évidence d'une nouvelle discipline appelée physique quantique, au début du XXI siècle, a permis d'étudier le comportement physique des particules suivant des lois et des théories basées sur le concept de la fonction d'onde associée. Les propriétés physique et chimiques des systèmes atomique et moléculaire sont déterminées à partir de la résolution d'une équation stationnaire appelé l'équation de Schrödinger[27]:

$$\hat{H} \cdot \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.1})$$

Avec:

\hat{H} : Opérateur Hamiltonien du système de particules.

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$: La fonction d'onde propre au système.

E : L'énergie du système.

\vec{r}, \vec{R} : Sont respectivement les coordonnées des électrons et des noyaux.

Dans un système de M électrons et N noyaux l'opérateur Hamiltonien (\hat{H}) résulte de la présence d'opérateurs d'énergies cinétiques totale (\hat{T}_T) et des énergies potentielles totale (\hat{V}_T) de M électrons et de N noyaux du système.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{II.2})$$

La présence des électrons et des noyaux induisent des forces d'interaction électroniques (répulsion ou attraction). Par conséquent, l'Hamiltonien sera exprimé par :

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

Avec :

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \vec{r}_i$ est l'énergie cinétique totale des M électrons.

$\hat{T}_n = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_n} \nabla^2 \vec{R}_i$ est l'énergie cinétique totale des N noyaux.

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

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

$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

La résolution de l'équation (II.3) pour un système polyélectronique, est extrêmement difficile. Donc, il est nécessaire de mettre en œuvre des différentes approximations théoriques adoptées afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée. Les trois principales approximations théoriques généralement utilisées sont :

- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- L'approximation de Hartree-Fock (HF).
- Le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et donc, plus lents [28]. Par conséquent, le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons est négligeable et leur énergie cinétique devient nulle. Suivant cette configuration on considère que les électrons évoluent dans un potentiel constant créé par ces noyaux fixes. En tenant compte de cette simplification, l'Hamiltonien devient un Hamiltonien électronique donné par :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad (\text{II.4})$$

La présence des termes de répulsion coulombienne (électron-électron) dans l'Hamiltonien moléculaire induit un couplage de mouvements des électrons entre eux. Ce qui rend l'approximation de Born-Oppenheimer limitée. En plus, l'approximation de Born-Oppenheimer atteint ses limites lorsqu'on traite des problèmes de croisement des surfaces de potentiel et de collisions, dont les noyaux varient de position.

1.2. Approximations de Hartree-Fock

Cette approximation, en réalité, était réalisée suivant deux étapes :

En première étape, Hartree a supposé que dans un système polyélectronique, les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, dont chaque électron est décrit par sa propre fonction d'onde[29] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi(\vec{r}_N) \quad (\text{II.5})$$

Chaque électron se déplace au sein d'un potentiel créé par les autres électrons et les noyaux \hat{V}_{e-n} , ainsi que le potentiel créé entre les noyaux \hat{V}_{n-n} . L'Hamiltonien de chaque électron s'écrit :

$$\hat{H}_i = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H \quad (\text{II.6})$$

Avec : $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n}$.

\hat{V}_H est le potentiel de Hartree qui remplace \hat{V}_{e-e} .

L'hypothèse de Hartree de l'électron libre ne prend pas en considération les répulsions entre les électrons. Qui se voit comme un effet moyen. En plus le principe de Pauli[30] qui impose que la fonction d'onde change de signe au cours de la permutation de deux électrons n'est pas pris en compte. Dans ce contexte, Fock[31] de son rôle a résolu dans une deuxième étape ce problème en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater[32].

1.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En 1927, Llewellyn Thomas et Enrico Fermi ont créé les piliers de cette théorie, en démontrant que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons en interaction dépend de la densité électronique[33,34]. En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn[35] fut généralisés cette approche à tout système électronique, dont le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Fonctionnal Theory : DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. L'idée principale de la DFT est d'écrire l'énergie totale d'un système des électrons en interaction comme une fonctionnelle de la densité électronique.

1.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn[36] montrent que, en présence d'un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donné dans un système électronique, l'énergie totale de ce système est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.7})$$

D'après ce théorème, la variable de base des problèmes n'est plus la fonction d'onde (Ψ) mais c'est la densité électronique $\rho(r)$.

Théorème 2 :

En se basant sur le principe variationnel donné par l'équation (II.7), Hohenberg et Kohn ont montré que, la densité électronique de l'état fondamentale (ρ_0) correspond au minimum de l'énergie totale du système. Cette densité, peut nous renseigner sur les propriétés physiques d'un système dans son état d'équilibre thermodynamique.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.8})$$

Notant que la fonctionnelle de l'énergie totale est donné par :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (II.9)$$

Avec :

$\hat{V}_{ext}(r)$: Le potentiel extérieur agissant sur les particules du système.

$F_{HK}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn donnée par :

$$F_{HK}[\rho(r)] = \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle \quad (II.10)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale du système ainsi que la densité électronique de l'état fondamental. Mais malheureusement, ce théorème ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}[\rho(r)]$, ce qui nécessite de passer à d'autres approximations.

1.3.2. Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Walter Kohn et Lu Sham consiste à développer le théorème du Hohenberg et Kohn. En 1965, Kohn et Sham[37] ont eu l'idée de remplacer un système réel d'électrons interactif soumis à un potentiel réel par un système fictif d'électrons non-interactif ayant une densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ connue. Ces électrons libres sont soumis en un potentiel effectif (V_{eff}), exprimé par :

$$V_{eff}[\rho] = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II.11)$$

Avec :

V_H est le potentiel de Hartree.

V_{ext} est le potentiel extérieur.

V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation est exprimé par :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.12)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie totale donnée par :

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II.13)$$

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un Hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham mono-électroniques qui peuvent être résolues analytiquement :

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), i = 1, \dots, N \quad (II.14)$$

La densité d'états électroniques est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.15)$$

Les équations (II.11) et (II.14) donnent les équations de Kohn et Sham. Leur résolution doit être faite d'une manière auto-cohérente. C'est-à-dire, en démarrant d'une densité électronique

initiale pour laquelle un potentiel effectif est calculé à partir de l'équation (II.13) et par conséquent une nouvelle densité électronique est obtenue. A partir de cette dernière, un nouveau potentiel effectif sera calculé.

Nous notant que cette approche est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, le potentiel d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité (II.12), nécessite l'introduction de certaines approximations.

1.3.2.1. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation $V_{xc}[\rho]$ exprime tous les effets qui résultent des interactions entre les électrons. Ces effets peuvent être classés en trois catégories :

- **L'effet d'échange** : Il résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électronique. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même niveau. Cet effet est directement relié au principe d'exclusion de Pauli[38] qui ne fait, absolument pas, intervenir la charge de l'électron.
- **La corrélation dynamique de coulomb** : Elle désigne la corrélation entre les mouvements des électrons résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne. Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation dynamique est indépendante du spin.
- **L'effet de corrélation non dynamique** : Cet effet provient du fait que les fonctions électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de « self-interaction » qui doit conduire à un captage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge que l'énergie cinétique déterminée d'un système fictif non interactif est différente de l'énergie réelle d'un système réel interactif. Ainsi, le calcul de potentiel d'échange et de corrélation (V_{xc}) repose sur diverses approximations théoriques telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA).

a). Approximation de la Densité Locale

L'approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation : LDA) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire, cette approximation traite un système non homogène comme étant localement homogène. La fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène.

Notant que Kohn et Sham ont aussi élaboré, pour les systèmes magnétiques, l'Approximation de la Densité Locale de Spin (Local of Spin Density Approximation : LSDA) dont l'énergie d'échange et de corrélation (ε_{xc}) devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas[37] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

La LDA suppose que $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est purement locale et décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.18})$$

Elle permet de déterminer seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais elle ne concerne pas les états excités. Notant que, les largeurs de bandes d'énergies interdites des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation.

b). Approximation du Gradient Généralisé

L'approximation LDA qui repose sur l'uniformité de la densité électronique a donné des résultats fiables dans plusieurs cas. Mais dans d'autres cas, elle était moins judicieuse en comparant avec les résultats expérimentaux. Car les systèmes atomiques où moléculaires sont plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène. D'une manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes. C'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. L'Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation : GGA) a été développée en prenant compte cette variation spatiale de la densité électronique. Les énergies d'échange et de corrélation en fonction sont exprimées de la densité mais également de son gradient. Par conséquent la fonctionnelle d'échange et de corrélation correspondante est donné par[38]:

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

$f[\rho(\vec{r}), \nabla(\vec{r})]$ représente la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et son gradient $\nabla(\vec{r})$.

Donc la GGA a été développée afin d'améliorer la fiabilité de la LDA. Elle était élaborée suivant différentes versions, dont celle de la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP)[39] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88)[40] ainsi que la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91)[41,42] et sa version modifiée (MPW). Nous citons également la fonctionnelle PBE (Perdew-Burkc-Ernzerhof)[43].

c). Fonctionnelle de Tran et Blaha

Pour améliorer la fiabilité de l'approche théorique GGA, une approche améliorée est introduite appelée La fonctionnelle de Tran et Blaha[44] notée mBJ (modified Becke Johnson). C'est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson[45]. Cette approche semi-locale est introduite pour pouvoir simuler aussi la structure de bandes du matériau, y-compris son gap.

1.3.3. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham est basé sur deux étapes :

Etape 1 : Consiste à choisir une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) qui peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Avec :

$\phi_j(\vec{r})$ Représente les fonctions de base.

C_{ij} Sont les coefficients de développement.

Notant que les coefficients C_{ij} sont déterminés en résolvant les équations (KS) d'une manière auto-cohérente pour les orbitales occupé qui minimisent l'énergie totale en maintenant les orbitales orthogonales entre eux .Dans les matériaux la résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifie les calculs.

Etape 2 : Consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham d'une manière itérative en utilisant un cycle appelé Champ Auto-Cohérent (Self Consistent Field : SCF) illustré dans l'organigramme présenté sur la figure. II.1.

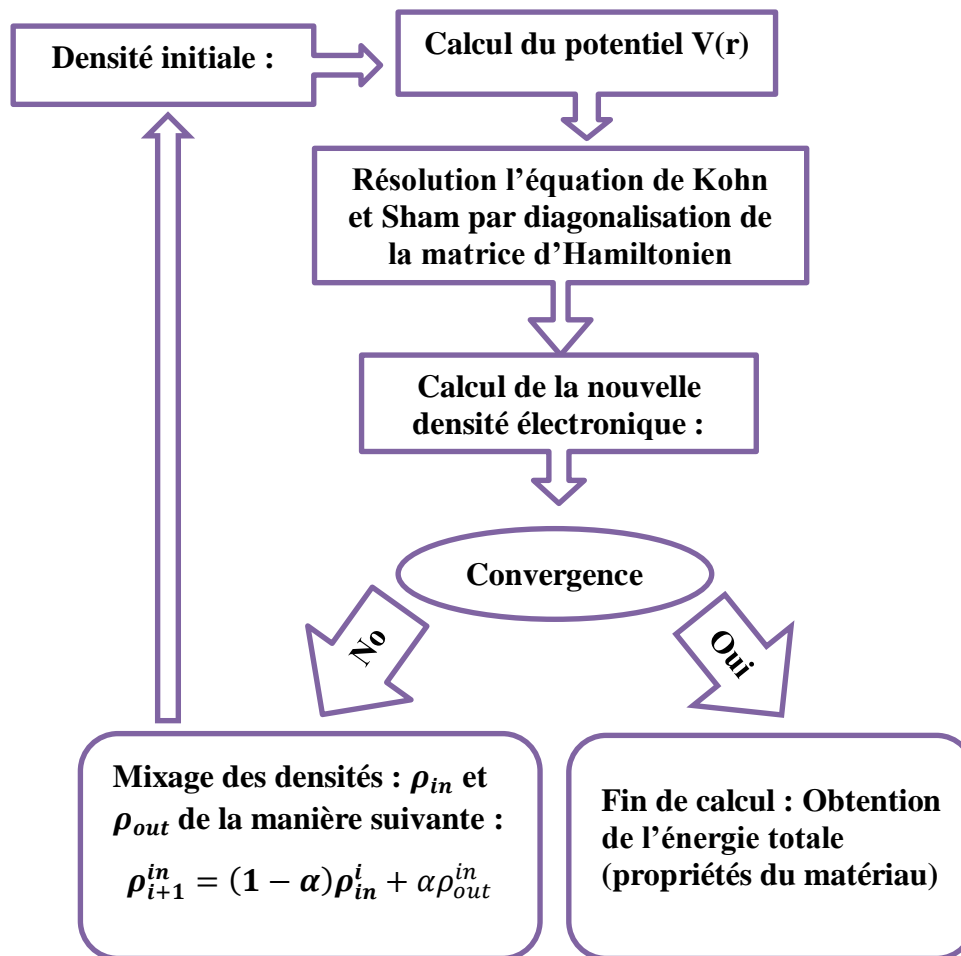


Figure. II.1. Organigramme d'un calcul auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité.

2. Méthodes de résolution des équations de Kohn et Sham

Afin de résoudre les équations de Kohn et Sham, plusieurs méthodes ont été proposées et sont classées en deux catégories :

2.1. Méthodes des pseudopotentiels

L'approximation du pseudo potentiel consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence. Ce type d'approximations est introduit en raison que les électrons de cœur sont fortement liée au noyau et par conséquent ils ne contribuent que explicitement aux propriétés physiques et l'environnement chimique des matériaux. En effet, la majorité des propriétés chimiques et physiques d'un matériau ou d'une molécule ne

dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Parmi ces méthodes, nous distinguons :

- La Méthode des Orbitales Muffin-Tin Linéarisées (Linearized Muffin-Tin Orbitals: LMTO).
- La Méthode des Ondes Planes Orthogonalisées (Orthogonalized Plane Waves : OPW).

2.2. Méthodes tous-électrons

Le principe de ce type de méthodes ou approximations est de tenir en compte, dans le calcul, tous les électrons dans l'atome (les électrons de valence et électrons de cœur). Dans ce contexte, nous citons :

- La Méthode de la Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals : LCAO)
- Les Méthodes des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Waves : APW)

Nous notons que la méthode des pseudopotentiels et de tous-électrons sont basées sur les trois concepts suivants :

- ① Considération de la base des fonctions sphériques prise du noyau où se trouve des fortes oscillations dont la base des fonctions d'ondes planes n'est plus efficace.
- ② Utilisation d'une combinaison linéaire des fonctions de base pour obtenir les fonctions d'onde utilisées dans l'équation de Schrödinger.

2.3. Approximations théoriques sur le potentiel

Plusieurs approches théoriques ont été effectuées pour configurer le potentiel dans les calculs. Nous citons :

2.3.1. Approximation du potentiel Muffin-Tin

Cette approximation considère qu'au voisinage du noyau atomique, le potentiel est de la forme de "Muffin-Tin" (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieure de la sphère MT de rayon R_α (la sphère atomique) et entre les atomes (la zone interstitielle), le potentiel est choisit constant.

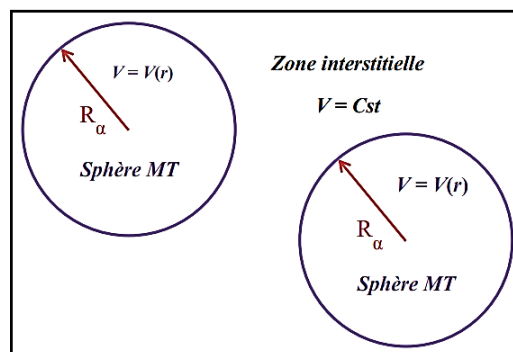


Figure.II.2. Configuration de la répartition du potentiel suivant l'approche MT.

Par conséquent, les fonctions d'onde du réseau cristallin sont développées dans des bases de calcul différentes selon la région considérée (solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et solution sous forme des ondes planes dans la région interstitielle).



Figure.II.3. Schéma d'un potentiel Muffin-Tin[46].

Cependant, un potentiel Muffin-Tin comprend des discontinuités aux bords des sphères atomiques ce qui peut représenter un sérieux inconvénient, au moins du point de vue mathématique.

2.3.2. Approximation du potentiel complet

L'approximation du potentiel complet (Full Potential : FP) ne prend aucune approximation sur la forme du potentiel et la densité de charges dont ils sont développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de fourrier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom "Full-Potentiel".



Figure.II.4. Forme schématique du potentiel complet[46].

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui est développé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

3. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques

Dans ce paragraphe, nous décrivons les principales méthodes de calcul introduites dans le logiciel de calcul « Wien2k » sur lequel ce travail de mémoire est réalisé.

3.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées

La méthode des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Waves : APW) est une méthode tous-électrons établie par Slater[47] en 1937. Slater a introduit des ondes planes augmentées comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Il a adopté une configuration approximative du champ de potentiel dans un environnement atomique qui correspond à l'approximation de Muffin-Tin (MT). Par conséquent, dans la région des sphères atomiques de rayon R_α (sphères MT), dont le potentiel $V(r)$ est à symétrie sphérique, les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. Dans la zone interstitielle, dont le potentiel est supposé constant, les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

Par suite, la fonction d'onde $\psi(r)$ est de la forme suivante :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule.

G_G et A_{lm} : Les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

K : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.24})$$

E_l est l'énergie de linéarisation.

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à tout état électronique propre. Notons que l'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère MT[48]. Slater justifie le choix particulier des ondes planes par ce qu'il est possible de les prendre comme des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est considéré constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans les cas de potentiel sphérique de type MT et lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation très bonne pour les matériaux à structure cubique à face centrée, et des moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Afin d'éviter la discontinuité de la fonction $\psi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients G_G des ondes planes correspondant aux régions interstitielles.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(r)$ prise à la surface MT ($r = R_\alpha$). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT. Ce qui entraîne une discontinuité du potentiel et par conséquent une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Koelling[49] et Andersen[50] ont proposé plusieurs modifications afin de régler le problème de la discontinuité de la méthode APW telles que la méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées.

3.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

Anderson[50] a introduit la méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves : LAPW) afin de régler le problème de non-linéarité ou la discontinuité de la méthode APW. Cette méthode consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales U_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$. Les dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ des fonctions radiales doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.25})$$

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

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieure des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, U_l peut être développés en fonction de ses dérivées \dot{U}_l et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.27})$$

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

La méthode LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette approche, les calculs perdent leur précision en entraînant des erreurs sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et de l'ordre de $(E - E_l)^4$ en comparant avec la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement. Malgré ces erreurs de calculs, les

fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande gamme énergétique. Lorsque cela devient impossible, on peut généralement diviser la gamme énergétique en deux parties. Ce qui est d'une grande simplification par rapport à la méthode APW.

3.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à Potentiel Complet

La méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à Potentiel Complet (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) a le même principe que la méthode LAPW et introduit l'approche du potentiel complet (Full potential : FP). Donc, cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT exprimé par les équations (II.21) et (II.22).

3.4. Méthode Ondes Planes Augmentées et Linéarisées en Orbitales Locales

Afin d'améliorer la méthode LAPW ainsi que la linéarisation (C.-à-d. augmenter la flexibilité de la base) et rendre le traitement le plus cohérent possible, une base composée par des orbitales locales (LO) est ajoutée. Ces orbitales locales sont des combinaisons linéaires de deux fonctions radiales à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\psi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

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

Le principe de LAPW-LO est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie au lieu d'utiliser plusieurs fenêtres. Une orbitale locale est définie pour un l et m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont pris en considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

4. Code de simulation WIEN2k

Les méthodes FP-LAPW et LAPW-LO sont implantées dans un code de calcul appelé code "WIEN2k". WIEN2k est un ensemble de programmes informatiques écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. À l'origine, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'université Technique de Vienne (Autriche) puis il a été publié en 1990[51,52]. Au cours des

années suivantes, le code WIEN a été amélioré et il a subi plusieurs mises à jour, dont on cite WIEN93, WIEN95, WIEN97, WIEN2k... Cette appellation fut donnée selon l'année de son apparition. La version utilisée dans nos calculs est WIEN2k2014. Le code de calcul WIEN2k nécessite le système d'exploitation UNIX afin d'assurer le lien entre les programmes Fortran à partir des scripts C-shell[53]. Ces programmes peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle.

Ce code permet de calculer et traiter les différentes propriétés physiques des systèmes supraconducteurs à hautes températures[54], des minéraux[55], des surfaces des métaux de transition[56], des oxydes non ferromagnétiques[57], des molécules ainsi que du gradient du champ électrique[58].

5. Déroulement de calcul

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux, un calcul des grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres est nécessaire. Ce calcul se déroule en deux étapes :

5.1. Initialisation

Cette étape consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce aux programmes auxiliaires suivants :

NN: un sous-programme permettant de vérifier les distance entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

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

DSART: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

5.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant)

Cette étape sert à calculer les énergies et la densité électronique de l'état fondamental selon un critère de convergence, dont les sous programmes utilisés sont :

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

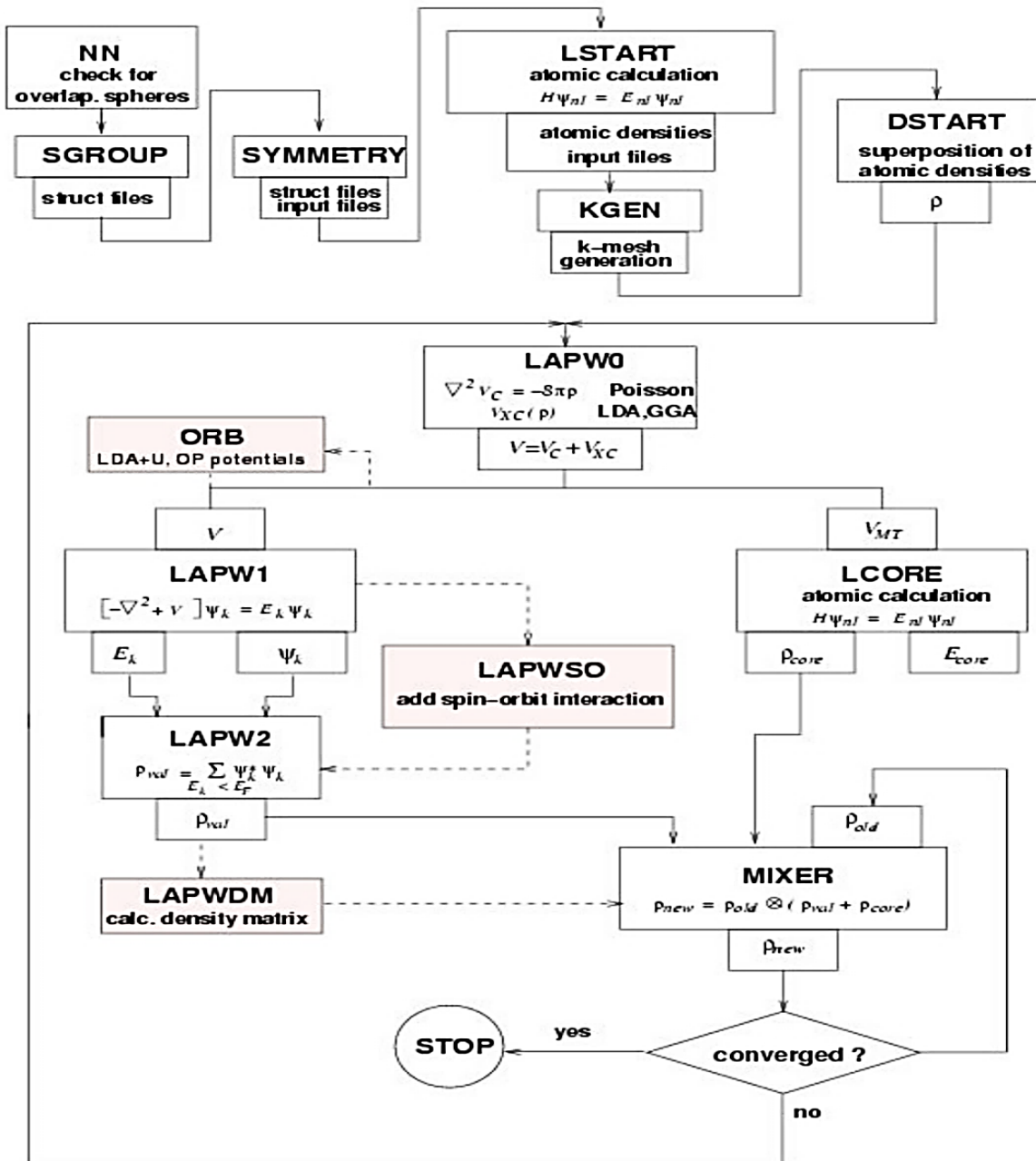


Figure.II.5. Organigramme des programmes du code Wien2k[59].

5.3. Détermination des propriétés de l'état fondamental

Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

En résumé, le code WIEN2k permet le traitement des fonctions d'onde dans tout l'espace et sans aucune approximation sur leur forme (en ce sens, les potentiels calculés sont eux aussi exacts). C'est un code de type "Tous-électrons" et "Potentiel complet". Donc, les calculs effectués sont extrêmement précis. Les calculs numériques élaborés dans ce mémoire sont effectués en utilisant le code WIEN2k2014.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploité les différentes méthodes et approches théoriques utilisées pour le calcul de la structure électronique des matériaux cristallins. Ainsi, nous avons décrit l'architecture informatique du code de calcul Wien2k utilisé pour déterminer la structure de bandes d'énergie ainsi que la densité d'états des matériaux calculées suivant la méthode FP-LAPW. Dans le troisième chapitre, nous présenterons et nous discuterons les différents résultats de calculs effectués sur l'InP en utilisant la méthode FP-LAPW et les approches GGA et GGA-mBJ.

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul numérique effectués sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du phosphore d'indium (InP) en introduisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2K, ainsi que les approximations GGA et GGA-mBJ. Le choix de ce composé semiconducteur III-V est basé, d'un part, sur son énorme importance technologique et d'un autre part, notre disposition des résultats expérimentaux qui seront servies utile pour la comparaison et la discussion de nos résultats de simulation numérique.

1. Paramètres physiques de l'InP

Le tableau ci-dessous présente les principaux paramètres cristallographiques de l'InP portées dans la littérature dans ses différentes phases structurales.

Paramètre	Unité	InP		
Structure	--	NaCl (B1)	Zincblende (B3)	Wurtzite (B4)
Groupe d'espace	--	Fm-3m (225)	F-43m (216)	P63mc (186)
Paramètres de la maille cristalline	Å	$a = 5.55$	$a = 5.86$	$a = 4.15$ $c = 6.77$

Tableau III.1. Quelques paramètres cristallographiques de l'InP dans ses trois phases structurales[60].

Ainsi, nous présentons, sur les tableaux III. 2 et III. 3, la configuration électronique et les valeurs du rayon muffin-tin de l'indium (In) et du phosphore (P).

	Symbole	Configuration électronique	Electronégativité	Numéro atomique	Structure cristalline
Indium	In	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	1.78	49	Tétraгонаle
Phosphore	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	2.19	15	Cubique centré

Tableau III.2. Quelques propriétés électroniques et cristallines des éléments composants de l'InP.

Atome	In	P
RMT	2.5	1.98

Tableau III.3. Rayons muffin-tin (RMT) des éléments composants de l'InP.

2. Détails de calcul

Les calculs effectués dans ce mémoire sont basés sur la méthode FP-LAPW dont les détails sont décrits dans le deuxième chapitre. Selon cette méthode, la maille cristalline est divisée en deux régions :

- La région de sphères muffin-tin centrées sur les noyaux de rayon R_{mt} (R_{mt} : le rayon de la sphère muffin-tin le plus petit).
- La région interstitielle (la région qui reste) située entre ces sphères.

Dans la région muffin-tin, la fonction d'onde est une fonction atomique. Tandis que dans la région interstitielle, la fonction d'onde est une fonction plane. Ce qui veut dire que cette méthode rassemble tous les électrons dans le calcul. C'est pour cette raison que cette méthode est considérée parmi les méthodes les plus précises.

Le code Wien2k permet de minimiser l'énergie totale d'un cristal de structure périodique, en utilisant le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial afin d'aboutir aux structures de bandes d'énergie, la densité d'états (Density Of States: DOS) et la densité de charges électroniques. Son algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). Un calcul Self-Consistent Field (SCF) des solutions des équations Khon Sham est réalisé.

3. Résultats et discussions

Dans ce qui suit, nous présentons les différentes propriétés structurales, électroniques et optiques de phosphore d'indium (InP) calculées par la méthode FP-LAPW ainsi que les approches GGA et GGA-mBJ.

3.1. Propriétés structurales

La première étape à effectuer dans un calcul de premiers principes d'un système matériel de structure cristalline, est de déterminer ses propriétés structurales dans son état d'équilibre ou stable. Ces paramètres structuraux permettront, vers la suite, d'accéder à d'autres propriétés physiques importantes de ce système. La figure suivante présente les mailles élémentaires des trois phases structurales B1, B3 et B4 de l'InP introduites dans nos calculs.

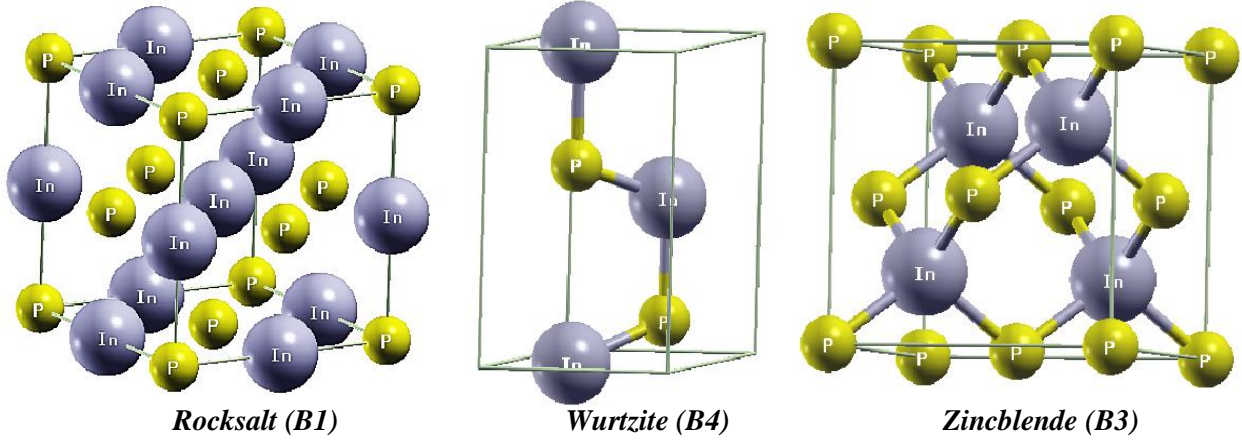


Figure III.1. Les trois phases structurales cristallines de l'InP.

Afin d'obtenir les paramètres physiques d'un système matériel cristallin, des calculs d'énergie totale (E) du système en fonction de son volume (V) ont été effectués. Ces calculs ont été réalisés dans le but de déterminer les paramètres physiques optimisés du réseau cristallin. Ces paramètres sont calculés en ajustant l'énergie totale à l'énergie calculée par l'équation d'état suivante de Murnaghan [61] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0(B'_0-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{V_0}{V} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'état fondamental.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, par l'équation :

$$V(P) = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{III.2})$$

Le module de compressibilité (B) est évalué au point minimum de la courbe $E(V)$:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

B' exprime la dérivée du module de compressibilité (B) par rapport à la pression (P) d'équilibre :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.4})$$

L'optimisation structurale de l'InP a été effectuée en utilisant l'approche théorique GGA dans ses trois phases structurales : la phase NaCl ou rocksalt (B1), la phase zincblende (B3) et la phase wurtzite (B4).

Pour la phase wurtzite, l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u , c/a et V , pour le terme de l'énergie d'échange-corrélation. En premier lieu, nous avons optimisé le paramètre interne u en utilisant une structure wurtzite

idéale, la valeur d'équilibre u_{eq} trouvée est utilisée, ensuite, pour optimiser le rapport c/a . les valeurs d'équilibres u_{eq} et $\left(\frac{c}{a}\right)_{eq}$ ainsi déterminées nous permettent, en dernier lieu, d'optimiser le volume V et accéder par la suite aux paramètres d'équilibres a_{eq} et c_{eq} . Les figures suivantes, présentent l'optimisation structurale de l'InP dans ses trois phases structurales B1, B3 et B4. Notant que la notion de l'optimisation ou la stabilité structurale est traduite par une courbe $E(V)$ possédant un point minimal d'où l'énergie du système atteint une valeur minimale.

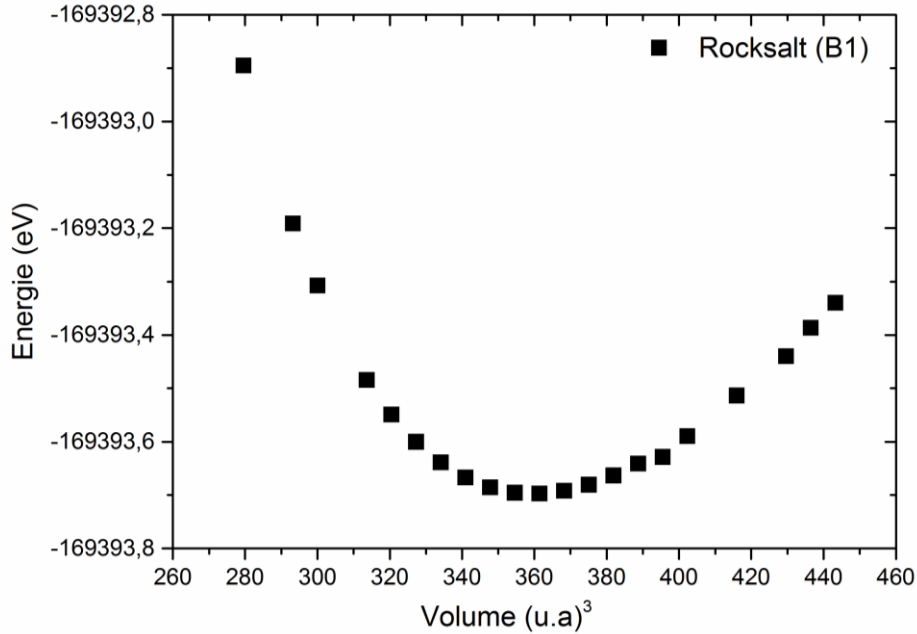


Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InP dans sa phase rocksalt (B1) calculée en utilisant l'approche GGA.

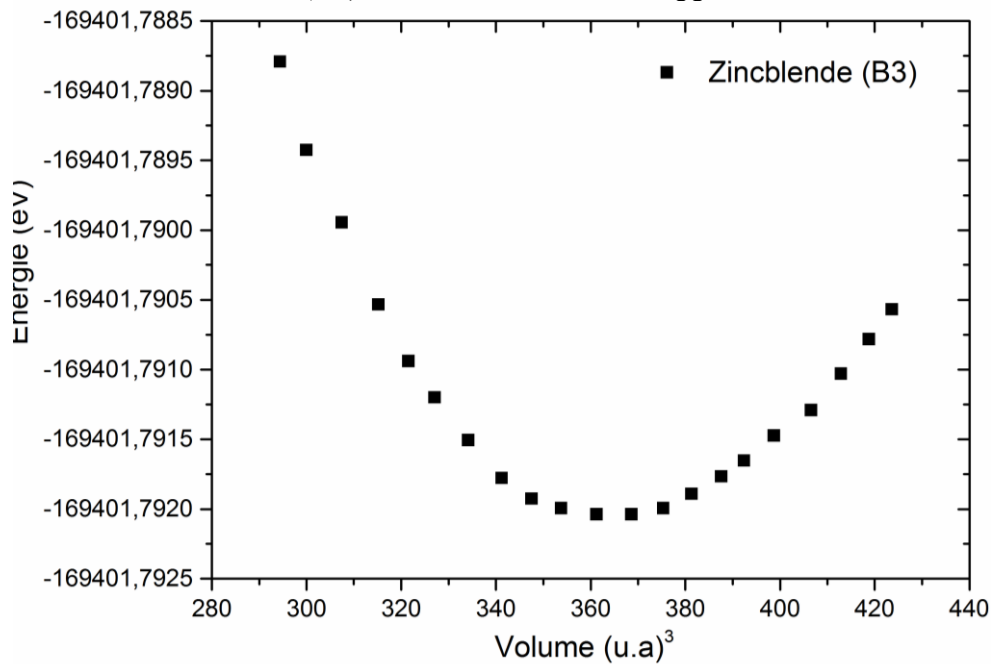


Figure III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InP dans sa phase zincblende (B3) calculée en utilisant l'approche GGA.

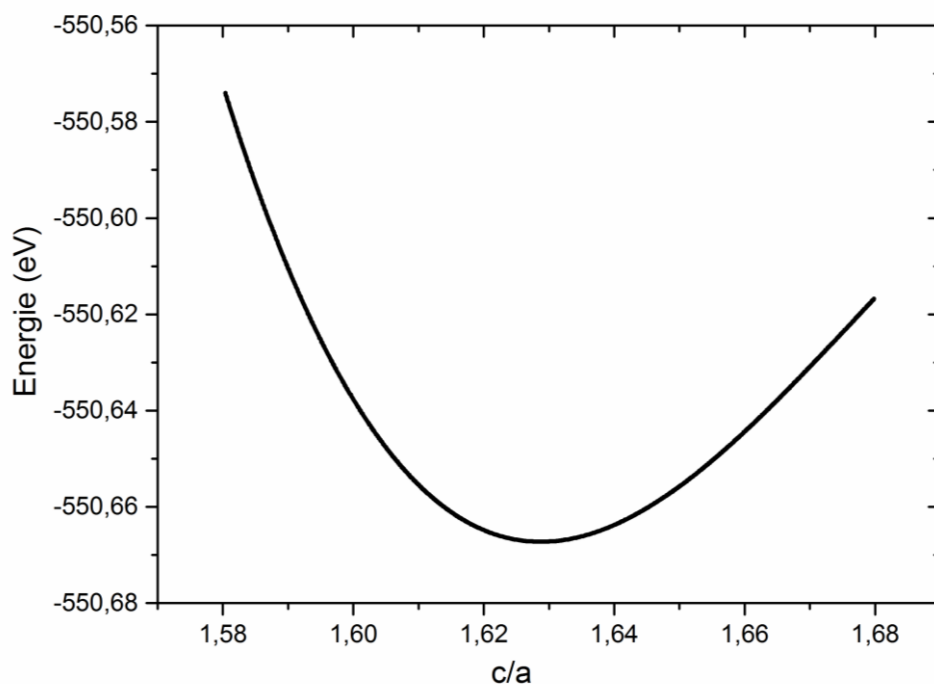


Figure III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de l'InP dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA

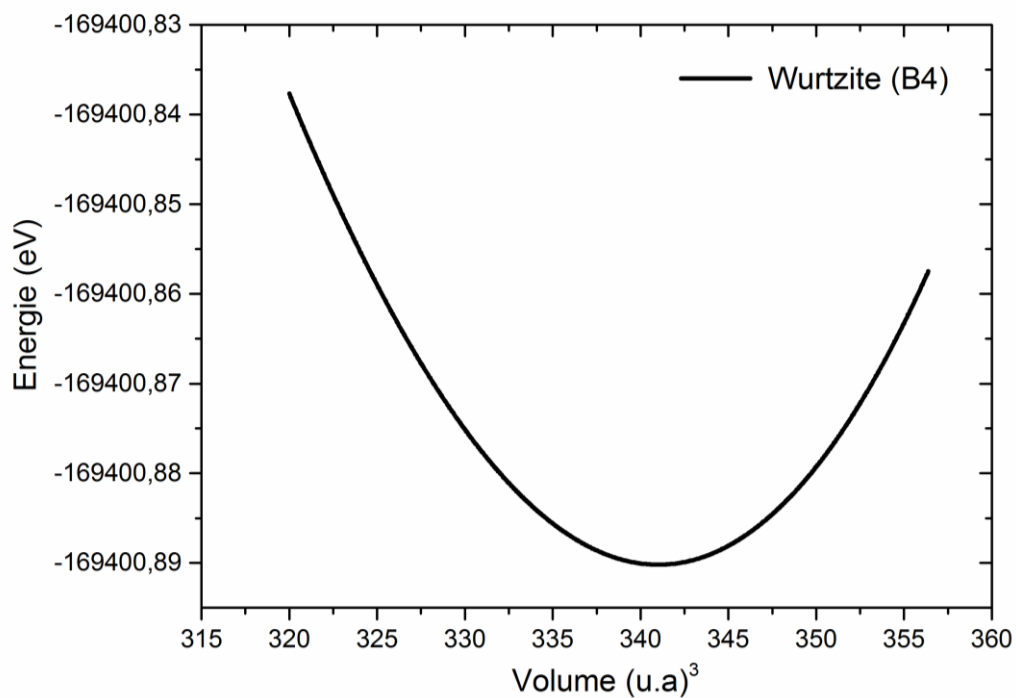


Figure III.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InP dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.

La figure.III.6 regroupe les trois courbes d'optimisation structurale de l'InP dans ses différentes phases structurales.

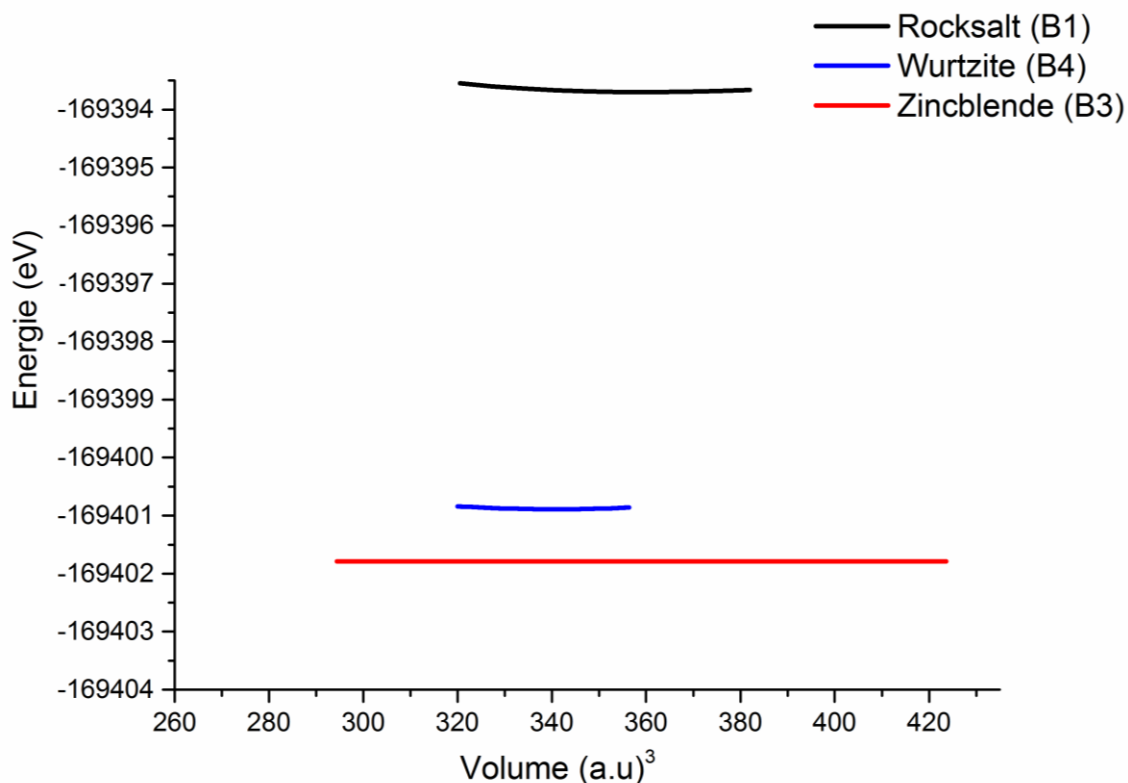


Figure III.6. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InP dans ses trois phases structurales B1, B3 et B4 calculée en utilisant l'approche GGA.

D'après la figure.III.6, nous constatons que la phase zincblende est considérée la phase la plus stable pour l'InP, vu que la courbe d'optimisation correspondante dispose la valeur la plus minimale de l'énergie en comparant avec celle des autres courbes.

Les valeurs optimisées calculées des constantes de la maille élémentaire, le volume, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont résumées dans le tableau suivant en comparant avec d'autres résultats numériques et expérimentaux obtenus dans la littérature.

Structure	Références		a (°Å)	c (°Å)	c/a	B(GPa)	B'	u	$V(°A^3)$
Wurtzite (B4)	Nos calculs (GGA)		4.246	6,933	1.633	56.4758	4.8061	0.124	33.9488
	Autres calculs	LDA[62,63]	4.1551	6.828	1.6433 1.66	70.5951	3.2683	0.34 -0.37	102.06
		GGA[62]	4.2557	6.9793	1.64	55.4657	4.8181	0.34	109.469
	Expérience	[64]	4.15	6.77	1.63				101.1
			a (°Å)			B(GPa)	B'	$V(°A^3)$	
Zincblende (B3)	Nos calculs (GGA)		5.86		59.9397		4.5768		36.866
	Autres calculs	LDA [63,61]	5.8386		72.06 - 71		4.6833 - 4.78		49.9912
		GGA[62]	5.9725		58.9957		4.9969		53.5122
	Expérience	[65], [66]	5.869 - 5.669		72, 67				
			a (°Å)			B(GPa)	B'	$V(°A^3)$	
NaCl (B1)	Nos calculs (GGA)		5.552		78.578		4.352		36.124
	Autres calculs	LDA[62,67]	5.428 - 5.2		92.067		4.8318		39.9815
		GGA[62,68]	5.54 - 5.55		78.48 - 79.12		4.68 - 4.32		42.6622
	Expérience	[68]	5.55		79.12				

Tableau. III.4. Paramètres de structure optimisés de l'InP dans ses phases : wurtzite (B4), zincblende (B3) et rocksalt (B1).

D'après les chiffres mentionnés dans le tableau précédent et en comparant avec les résultats expérimentaux, nous concluons que l'approche GGA surestime légèrement les paramètres de la maille élémentaire d'environ de 2.31% pour la phase wurtzite et 3.36 % pour la phase blende par rapport à ceux trouvés expérimentalement. En plus, le module de compressibilité calculé par GGA est inférieur de 17.51 % pour la phase blende. Donc, à partir de ce tableau, on peut tirer les résultats suivants :

- ✓ L'approche GGA surestime toujours les paramètres de la maille élémentaire.
- ✓ La valeur du module de compressibilité calculée est inférieure à celle expérimentale. Cette remarque a été déjà aboutie dans la majorité de calculs numériques basés sur GGA[62].
- ✓ Les valeurs des paramètres de la maille calculées par GGA sont en accord avec celles obtenues expérimentalement ou numériquement.

3. 2. Propriétés électroniques

3. 2. 1. Structure de bandes d'énergie

La figure suivante présente la première zone de Brillouin (ZB) établie par le code Wien2K de l'InP dans sa phase structurale zincblende.

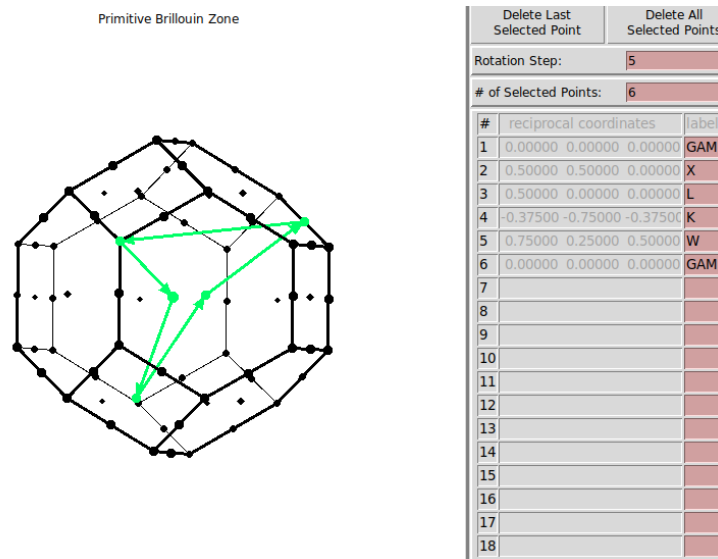


Figure III.7. Première zone de Brillouin de la maille zincblende d'InP avec les points k de haute symétrie correspondants.

La structure de bandes d'énergie de l'InP, calculée par l'approche GGA et déterminée le long des points de haut symétrie dans la 1^{ère} zone de Brillouin, est représentée sur la figure III.8. D'après cette figure, on remarque que la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap. En plus, les extremums de la bande de valence et de la bande de conduction se trouvent au même point de symétrie (Γ) et au même quasi-moment cinétique ($\Delta\vec{P} \approx \vec{0}$). Ce qui implique que le phosphore d'indium est un semiconducteur à gap direct.

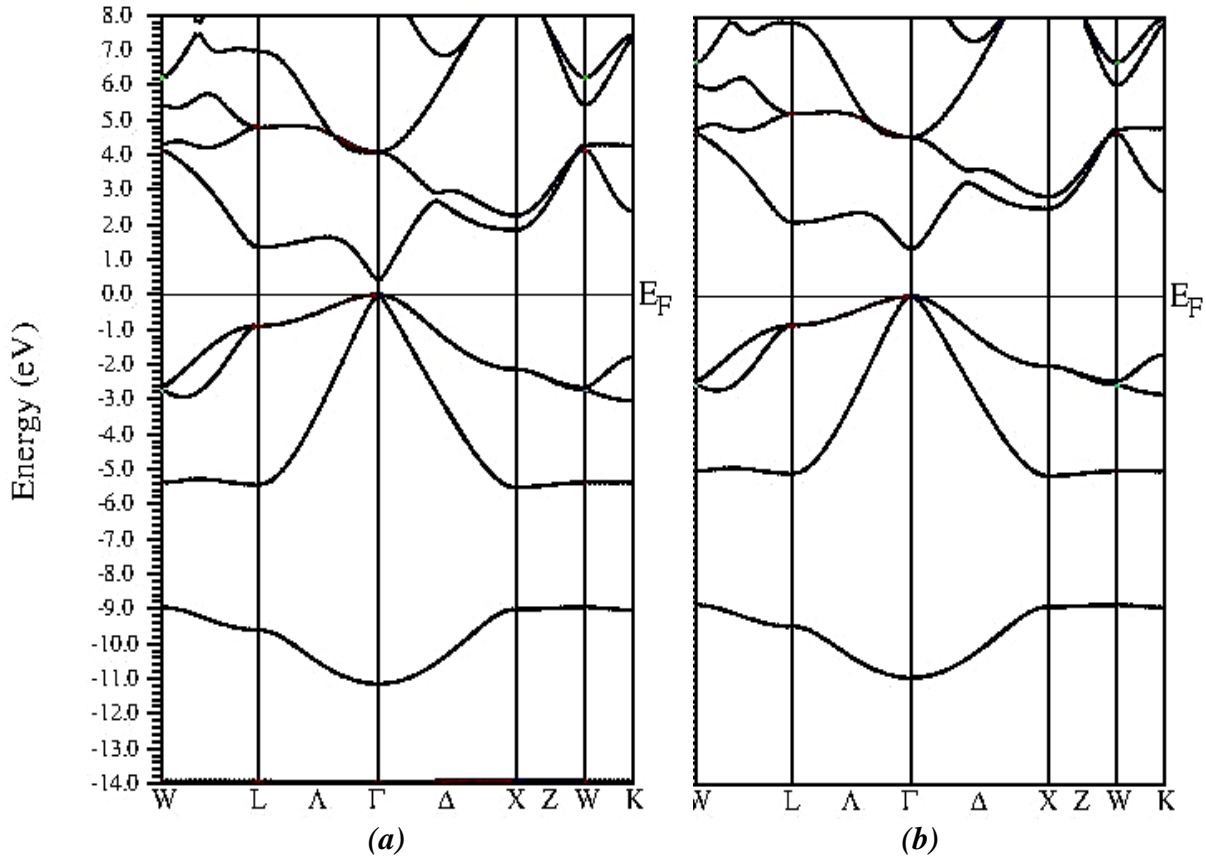


Figure III.8. Structure de bandes d'énergie de l'InP dans sa phase zincblende calculée par : (a) GGA, (b) GGA-mBJ.

Ce résultat donne une première indication sur la bonne qualité optoélectronique de ce composé, qui le rend approprié dans divers applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes et les diodes lasers dans lesquelles, les recombinaisons radiatives bande à bande jouent un rôle primordial dans l'identification de l'émission optique de ces matériaux. Sur le tableau suivant, nous comparons la valeur de l'énergie du gap de l'InP, calculée par les approches GGA et GGA-mBJ avec d'autres valeurs numériques et expérimentales trouvées dans la littérature.

Structure	Référence		Énergie du gap (eV)
InP Zincblende	Nos calculs	GGA	0.84
		GGA-mBJ	1.34
	Autre calculs	LDA-mBJ[69]	1.374
		GGA[71]	0.48
	Expérience	[71]	1.423
		[72]	1.424

Tableau III.5. Valeurs de l'énergie du gap de l'InP calculées par GGA et GGA-mBJ en comparaison avec d'autres valeurs trouvées expérimentalement et numériquement.

Notant que la valeur de E_g calculée par GGA est inférieure de celle expérimentale. Cela peut être expliqué par la déficience de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cas des semiconducteurs et les isolants en sous-estimant l'énergie du gap. Néanmoins, la déficience de cette théorie est bien renforcée en introduisant l'approche GGA-mBJ (Figure III.8). Dans l'ensemble des résultats trouvés, nous constatons un bon accord entre la valeur numérique de l'énergie du gap calculée par mBJ et celle expérimentale.

3.2.2. Densités d'états électroniques

Le calcul de la densité d'états totale du phosphore d'indium est déterminé par les approches GGA et GGA-mBJ. Notant que la densité d'états partielle est ainsi calculée par GGA et GGA-mBJ afin de caractériser le type des orbitales atomiques d'In et de P contribuant dans l'état électronique de l'InP.

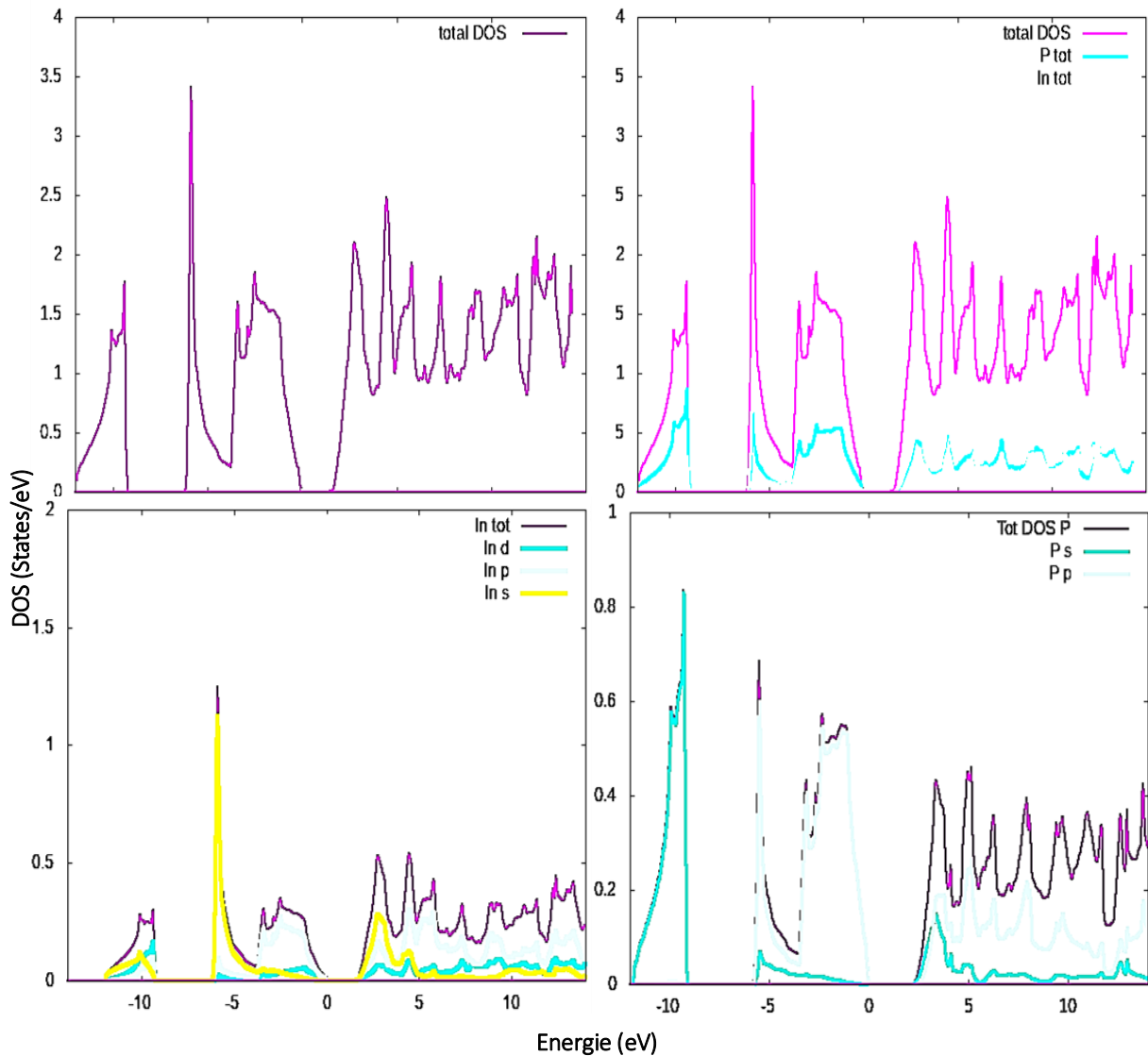


Figure III.9. Densités d'états totale et partielle de l'InP calculées par l'approche GGA.

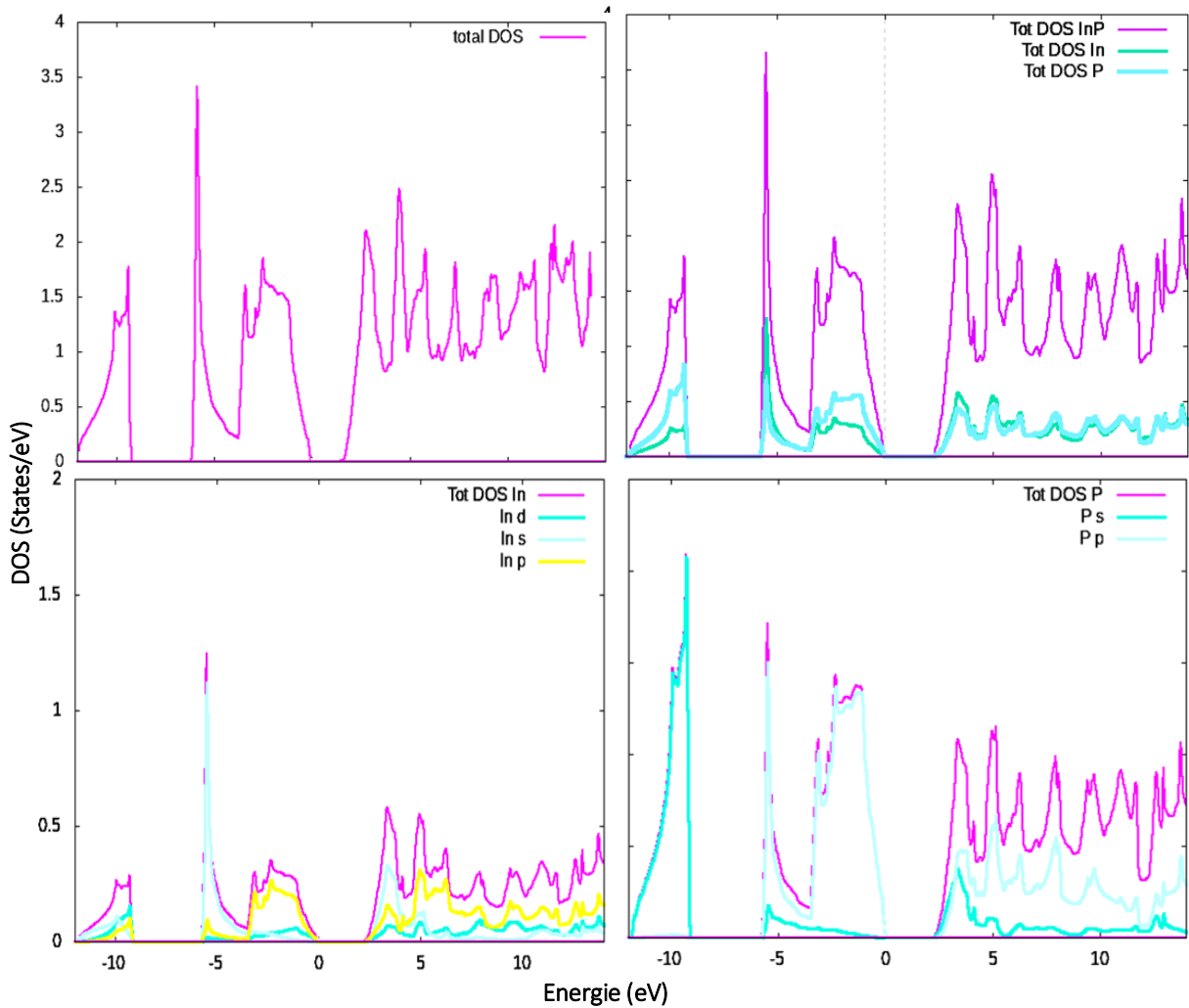


Figure III.10. Densités d'états totale et partielle de l'InP calculées par l'approche GGA-mBJ.

D'après les figures. III.9 et III.10 nous constatons la présence de trois bandes d'énergies, deux bandes de valence et une bande de conduction. Notant que cette forme de distribution des états d'énergie, en deux bandes de valence est déjà établi pour d'autres semiconducteurs binaires tels que GaAs, InAs[62,73]. La bande de valence supérieure (upper valence band) est située près du niveau de Fermi, entre -5.4 eV et 0 eV de largeur de 5.4 eV. Cette valeur est bien cohérente avec celle expérimentale[73]. Elle est constituée de deux régions. La première région est localisée entre -5.4 eV et -3.5 eV, formée d'une forte hybridation entre les états 5s-In et les états 3p-P. La deuxième région est entre -3.5 eV et 0 eV formée des états 3p-P et une faible contribution des états 5p-In. La bande de valence inférieure (lower valence band), de largeur de 2.5 eV, figurée dans la gamme d'énergie allant de -11.50 eV à -9 eV, est constituée des états 3s-P avec une faible contribution des états 4d-In. Notant que le pic d'énergie -9.2 eV qui correspond à l'état 3s-P est en accord avec celui expérimental de 9.7 eV[73]. La bande de

conduction est constituée des états s de l'indium et les états p du phosphore. Ces résultats de la densité d'état est en accord avec d'autres résultats numériques [73,74].

3.2.3. Densité de charges

Afin de déterminer le caractère physicochimique de la liaison entre les constituants du composé InP, nous avons calculé la densité totale de charges le long de la liaison covalente In–P. La figure suivante présente le contour de la densité de charge calculé par l'approche GGA le long de la liaison In–P de InP sur le plan (110).

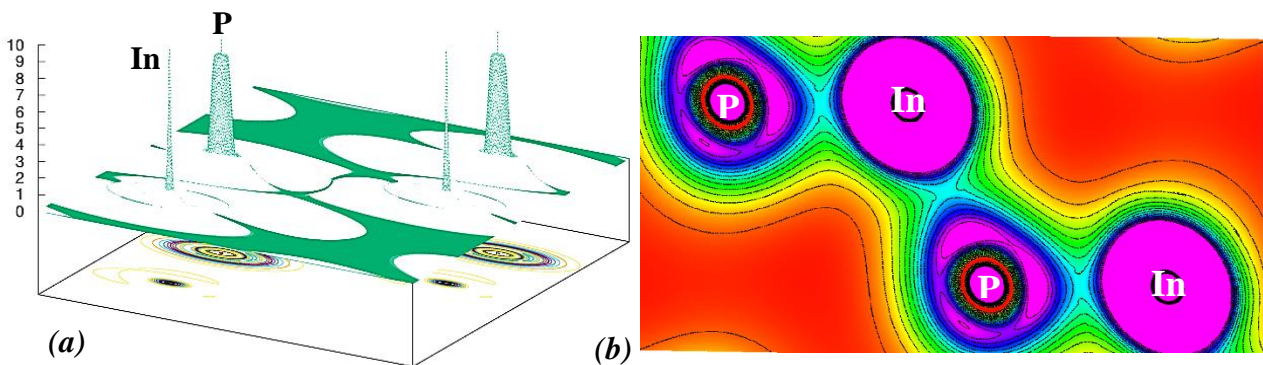


Figure III. 11. Densité de charges électroniques de l'InP calculées par GGA.

La distribution de charges donnée dans cette figure, nous confirme la liaison covalente entre In et P. Ce résultat est justifié par les surfaces équipotentielles covalentes partagées entre les deux atomes (Figure III.11.b) En plus, nous remarquons que, la condensation de ces surfaces équipotentielles autour du phosphore est remarquable par rapport à celle de l'indium. Ce comportement est, clairement, observé sur la figure III.11.a dont un large pic de densité de charges est localisé au P par rapport un pic pointu localisé à In. Ceci est dû à l'électronégativité relativement, élevée du P (2.19) par rapport à l'In (1.78). Ceci entraîne à calculer une différence d'électronégativité de 0.41. Cette différence indique que l'InP possède une liaison covalente légèrement polaire qui peut induire un moment dipolaire assurant la stabilité physicochimique du matériau considéré.

3. 3. Propriétés optiques

Les spectres optiques de l'InP sont calculés en utilisant la méthode (FP-LAPW) dans sa phase zincblende.

3. 3. 1. Fonction diélectrique

Les parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique $\epsilon(E)$ sont calculées par les approximations (GGA) et GGA-mBJ et sont représentées sur les figures III-12 et III-13.

L'analyse de la structure de $\epsilon_2(E)$, montre que l'absorption commence à 0.94 eV (GGA approximation) et à 1.34 eV (GGA-mBJ approximation). Ces valeurs correspondent au pic A qui représente le seuil des transitions optiques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Par identification avec la structure de bandes de l'InP, ces énergies correspondent aux énergies du gap calculées par les approches GGA et GGA-mBJ et qui représentent la transition directe : $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$. Ainsi, le pic A est suivi par trois autres pics B, C et D dont l'absorption optique atteint une valeur maximale au pic C.

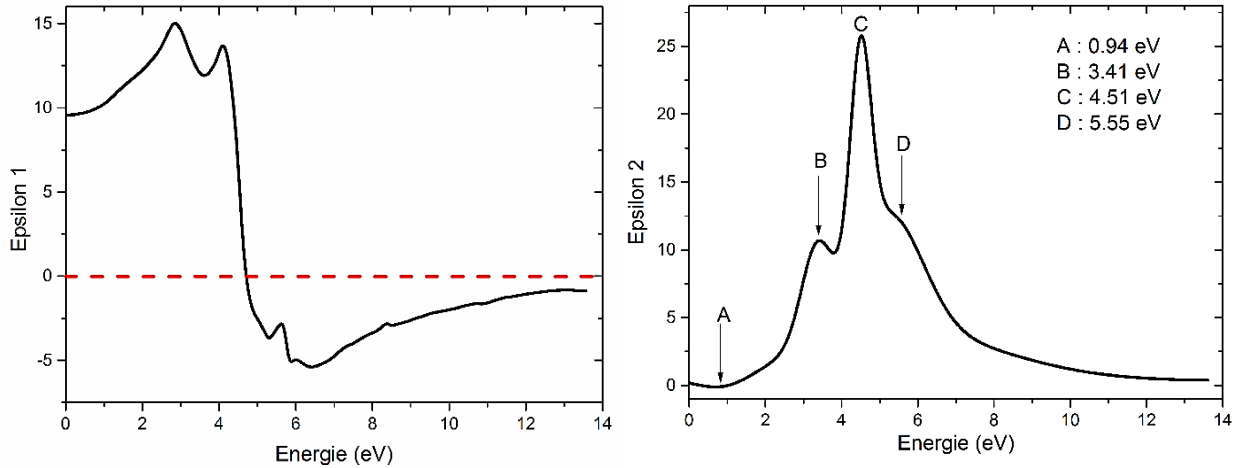


Figure. III. 12. Parties réelle $\epsilon_1(E)$ et imaginaire $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique de l'InP calculées en phase zinc blende par l'approche GGA.

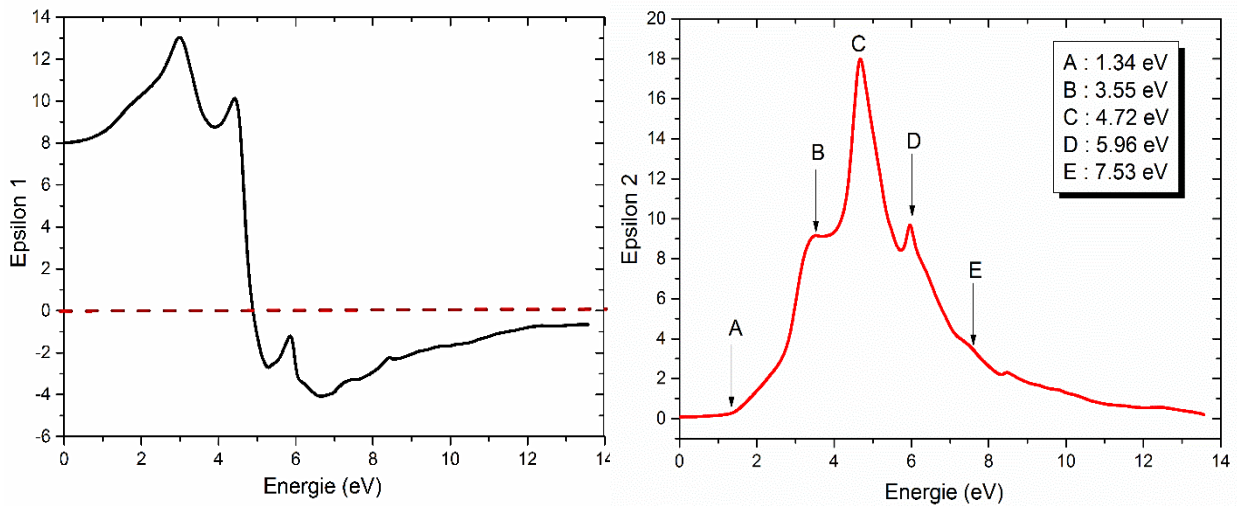


Figure. III. 13. Parties réelle $\epsilon_1(E)$ et imaginaire $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique de l'InP calculées en phase zinc blende par l'approche GGA-mBJ.

Le tableau suivant résume les transitions optiques correspondantes aux pics observés en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. D'après les résultats mentionnés, nous constatons un bon accord entre les valeurs d'énergie de transition optiques calculées par l'approche GGA-mBJ et celles déduites expérimentalement. Ainsi que, les vallées

qui contribuent aux transitions optiques trouvés selon les points de haute symétrie sont, pratiquement, les mêmes avec ceux trouvés par d'autres méthodes théoriques. Ceci confirme la fiabilité de l'approche GGA-mBJ de reproduire les données expérimentales en comparant avec d'autres méthodes théoriques telles que FP-LMTO et LDA.

	Nos calculs		Autres calculs		Expérience
	GGA	GGA-mBJ	LDA[62]	FP-LAPW+lo[73]	
Pic A	0.94 eV:	1.34 eV:	0.41 eV:	1.3 eV	1.4[75]
	$\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$	$\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$	$\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$	$\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$	
Pic B	3.41 eV:	3.55 eV:	3.00 eV	3.06 eV:	3.20[17]
	$L_V \rightarrow L_C$	$L_V \rightarrow L_C$	$L_V \rightarrow L$	$L_V \rightarrow L_C$	
Pic C	4.51 eV:	4.72 eV:	4.30 eV	4.69 eV :	4.70[17]
	$K_V \rightarrow K_C$ $X_V \rightarrow X_C$	$K_V \rightarrow K_C$ $X_V \rightarrow X_C$	$X_V \rightarrow X_C$	$X_V \rightarrow X_C$ $\Delta_V \rightarrow \Delta_C$	
Pic D	5.55 eV:	5.78 eV:	5.60 eV :		
	$\Delta_V \rightarrow \Delta_C$	$\Delta_V \rightarrow \Delta_C$	$W_V \rightarrow W_C$		

Tableau III.6. Transitions optiques interbandes déduites de différents calculs numériques.

La partie réelle (ϵ_1) de la fonction diélectrique s'annule pour des énergies de 4.7 eV (calculée par GGA) et 4.8 eV (calculée par GGA-mBJ). Il faut noter que la grandeur ϵ_1 reflète la dispersion et que son passage à la valeur zéro signifie l'inexistence de la diffusion. Le pic ayant l'intensité la plus élevée représente le gap de la transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Cela est connu sous le nom le seuil d'absorption. Sur le spectre $\epsilon_1(E)$, on note la présence de deux pics (GGA : 2.87 eV, 4.12 eV), (mBJ : 2.95 eV, 4.12 eV). Le premier pic correspond à la transition $L_V \rightarrow L_C$. Le deuxième pic observé à 4.12 eV coïncide avec la transition $X_V \rightarrow X_C$.

	Nos calculs			Autres calculs		Expérience
	GGA	GGA-mBJ	LDA	LDA+mBJ	GGA-mBJ	
$\epsilon_1(0)$	9.7	8.07	11.1[62]	7.72[62]	7.99[69]	10.8[76]

Tableau III.7. Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ calculée par différentes approximations numériques en comparaison avec sa valeur expérimentale.

La courbe $\epsilon_1(E)$ est suivie par une structure oscillante puis le spectre devient négatif. Après avoir atteint un minimum elle croit lentement. Un deuxième minimum est atteint à des énergies

de 6.43 eV (GGA) et de 6.66 eV (GGA-mBJ), puis une lente remontée vers le zéro pour les énergies élevées est observée. Ainsi, la valeur de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est donnée sur le tableau suivant, en comparant avec d'autres valeurs trouvées expérimentalement et numériquement. Nous concluons que nos valeurs de trouvées sont proches de la valeur expérimentale en comparant avec celle déduite suivant d'autres méthodes numériques.

3. 3. 2. Indices de réfraction et d'extinction

Les spectres calculés de l'indice de réfraction $n(E)$ par les approches théoriques GGA et GGA mBJ sont représentés sur les figures suivantes. L'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 2.8 (GGA approximation) et de 3.08 (GGA-mBJ approximation). L'indice d'extinction (k) est, également, calculé par les deux approches GGA et GGA-mBJ et ses spectres numériques sont illustrés sur les figures suivantes.

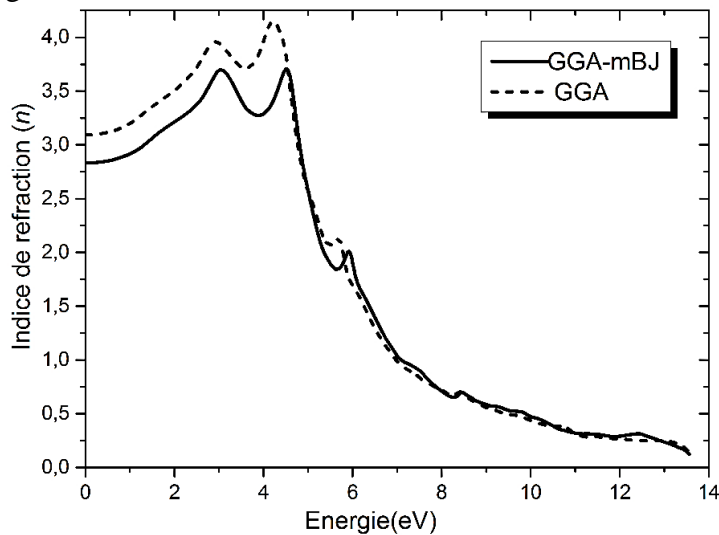


Figure. III. 14. Spectres de l'indice de réfraction (n) calculés par les approches GGA et GGA-mBJ.

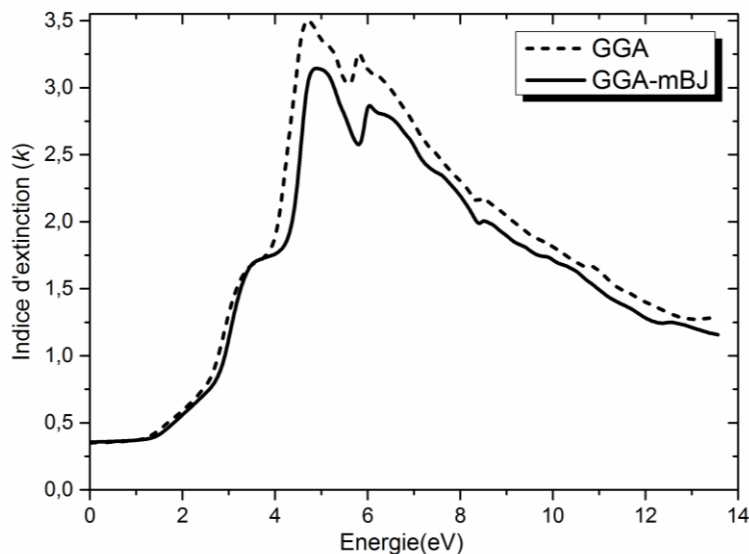


Figure. III. 15. Spectres de l'indice d'extinction (k) calculés par les approches GGA et GGA-mBJ.

Il faut noter que lorsque la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle $\epsilon_1(E) = 0$, le coefficient d'extinction (k) atteint sa valeur maximale proche du maximum d'absorption. Ce comportement est totalement observé pour le cas de l'InP dont $\epsilon_1(E) = 0$ pour une énergie de 4.7 eV (GGA) et 4.8 eV (GGA-mBJ). Ces deux valeurs correspondent bien aux valeurs des pics maximaux du coefficient d'extinction k calculés par (GGA) et (GGA-mBJ) (Figure. III. 15). En plus, ces valeurs conviennent, aussi, aux valeurs du pic C du spectre $\epsilon_2(E)$ calculées par (GGA) et (GGA-mBJ). Le tableau suivant résume les valeurs statiques de n et k déterminées par nos approches théoriques en comparaison avec celles des autres travaux expérimentaux et numériques.

	Nos calculs		Autres calculs	Expérience
	GGA	GGA-mBJ	FP-LAPW+lo	
$n(0)$	2.8	3.08	3.49 [73]	3.5 [76]
$k(0)$	0.33	0.33	0.25 [73]	0.35[76]

Tableau III.8. Valeurs statiques de l'indice de réfraction (n) et l'indice d'extinction (k) calculées par différentes approximations numériques en comparaison avec leurs valeurs expérimentales.

3. 3. 3. Coefficient d'absorption optique

Les figures. III.16 et III. 17 présentent, respectivement, les spectres du coefficient d'absorption optique calculés par les approches GGA et GGA-mBJ.

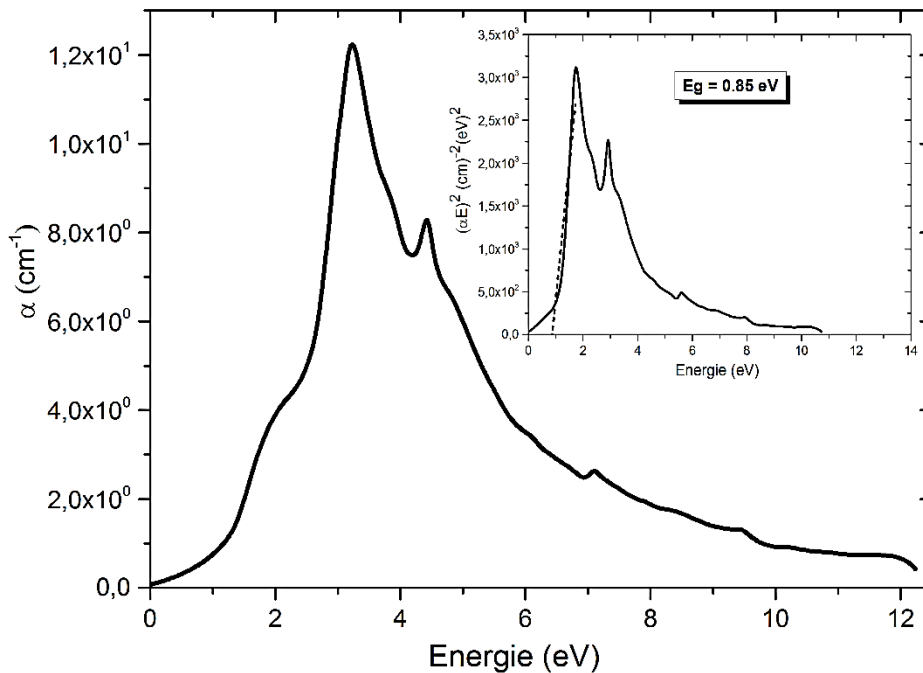


Figure. III. 16. Spectre du coefficient d'absorption optique calculé par l'approche GGA.

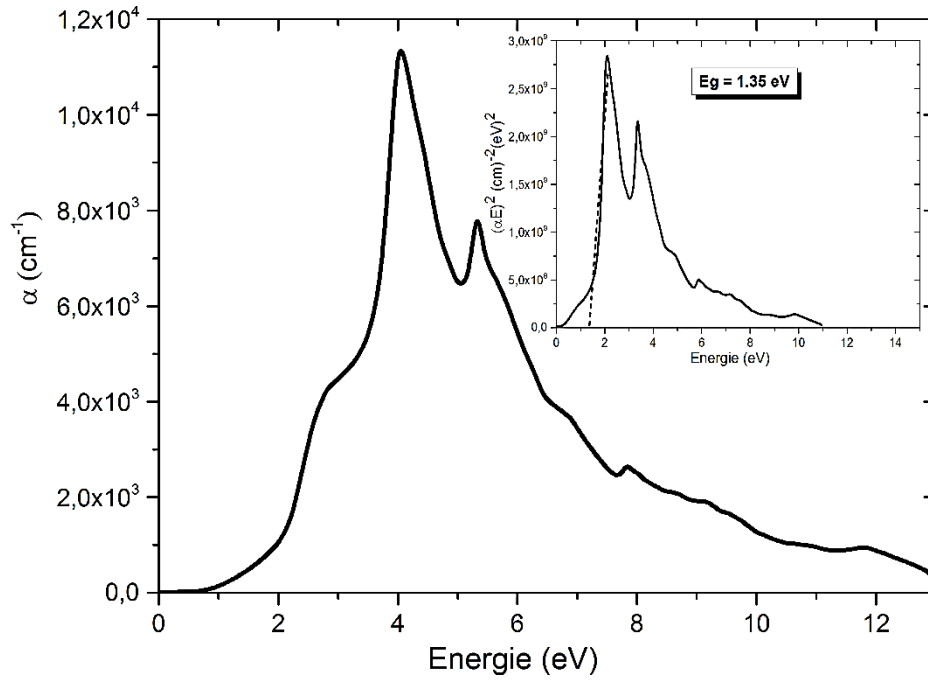


Figure. III. 17. Spectre du coefficient d'absorption optique calculé par l'approche GGA-mBJ.

Nous remarquons que l'allure des deux spectres correspondent avec celle de $\varepsilon_2(E)$. Ce qui confirme la dépendance de l'absorption d'énergie de la partie imaginaire (ε_2) de la fonction diélectrique complexe (ε) (Eq. I.17). En plus, la courbure des spectres calculés du coefficient d'absorption optique concorde avec celle des spectres d'absorption optique obtenus expérimentalement[76].

Le seuil d'absorption optique est autour de 4 eV. Ce qui convient à celui déduit des spectres $\varepsilon_1(E)$. Notant qu'à partir du spectre $\alpha(E)$, on peut tirer la valeur du gap optique à travers l'égalité suivante [77]:

$$\alpha(E) = k \sqrt{(E - E_g)} \quad k \text{ est une constante} \quad (\text{Eq.III.5})$$

En extrapolant la partie linéaire du spectre $[\alpha(E)E]^2 = f(E)$. Suivant cette procédure, nous avons obtenus les spectres incluses dans les figures III.16 et III.17 dont $E_g = 0.85 \text{ eV}$ (GGA) $E_g = 1.35 \text{ eV}$ (GGA-mBJ). Ceci prouve la cohérence des résultats d'énergie du gap avec ceux déduits de la structure de bandes d'énergie.

3. 3. 4. Réflectivité

Le spectre de réflectivité de l'InP, déterminé suivant les deux approximations (GGA) et (GGA-mBJ), est illustré sur la figure. III. 18. D'après cette figure, nous constatons que ce matériau est réfléchissant dans la gamme d'énergie 5-11 eV. Les valeurs maximales de la réflectivité obtenue pour ce composé sont aux environs de 60 %. Ce pourcentage de réflectivité concorde

bien avec celui expérimental [76]. Ce matériau est moins réfléchissant aux basses énergies, par contre il est plus réfléchissant dans la région de l'ultraviolet.

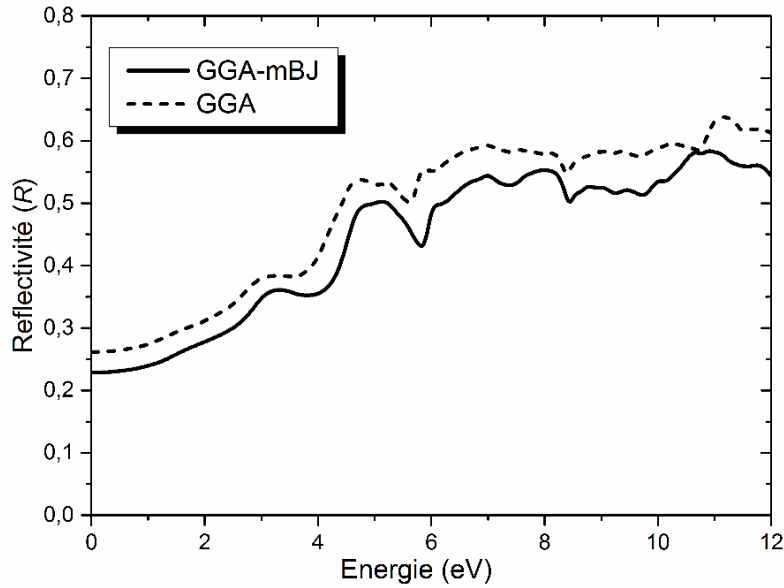


Figure. III. 18. Spectre de la réflectivité (R) de l'InP calculé par les approches GGA et GGA-mBJ.

3. 3. 5. Fonction de perte d'énergie

Le spectre $ELF(E)$ de l'InP, calculé par GGA et GGA-mBJ, est représenté sur la figure. III. 19. On a obtenu un spectre assez bon accord avec le spectre EELS expérimental illustré sur la figure. III. 20. En effet, on retrouve un maximum de perte d'énergie à 12.38 eV (GGA approximation) et à 13.02 eV (GGA-mBJ approximation) pour les oscillations plasma-électroniques.

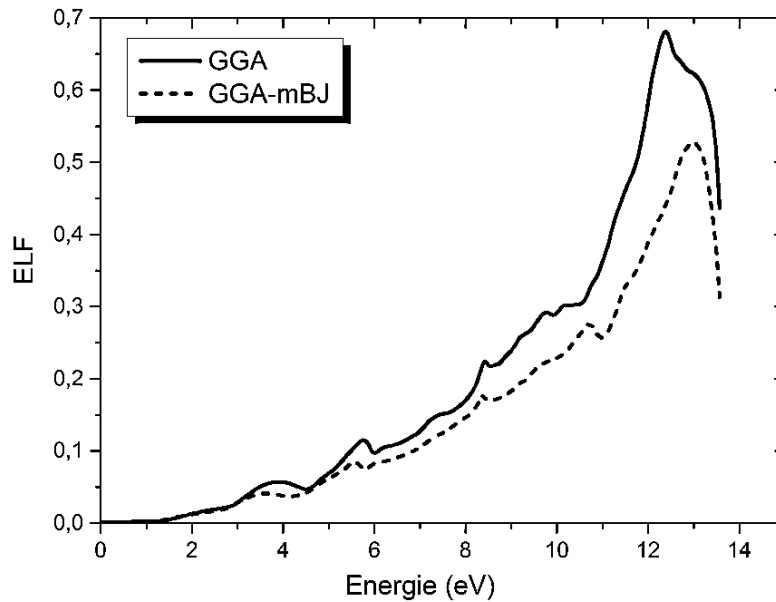


Figure. III. 19. Spectre $ELF(E)$ aux faibles pertes entre 0 et 20 eV calculé par les approches GGA et GGA-mBJ. .

Ces deux valeurs sont proches de celles expérimentales (Figure. III.20.) dont un épaulement a été remarqué dans la gamme d'énergie 12-18 eV (Figure. III. 20).

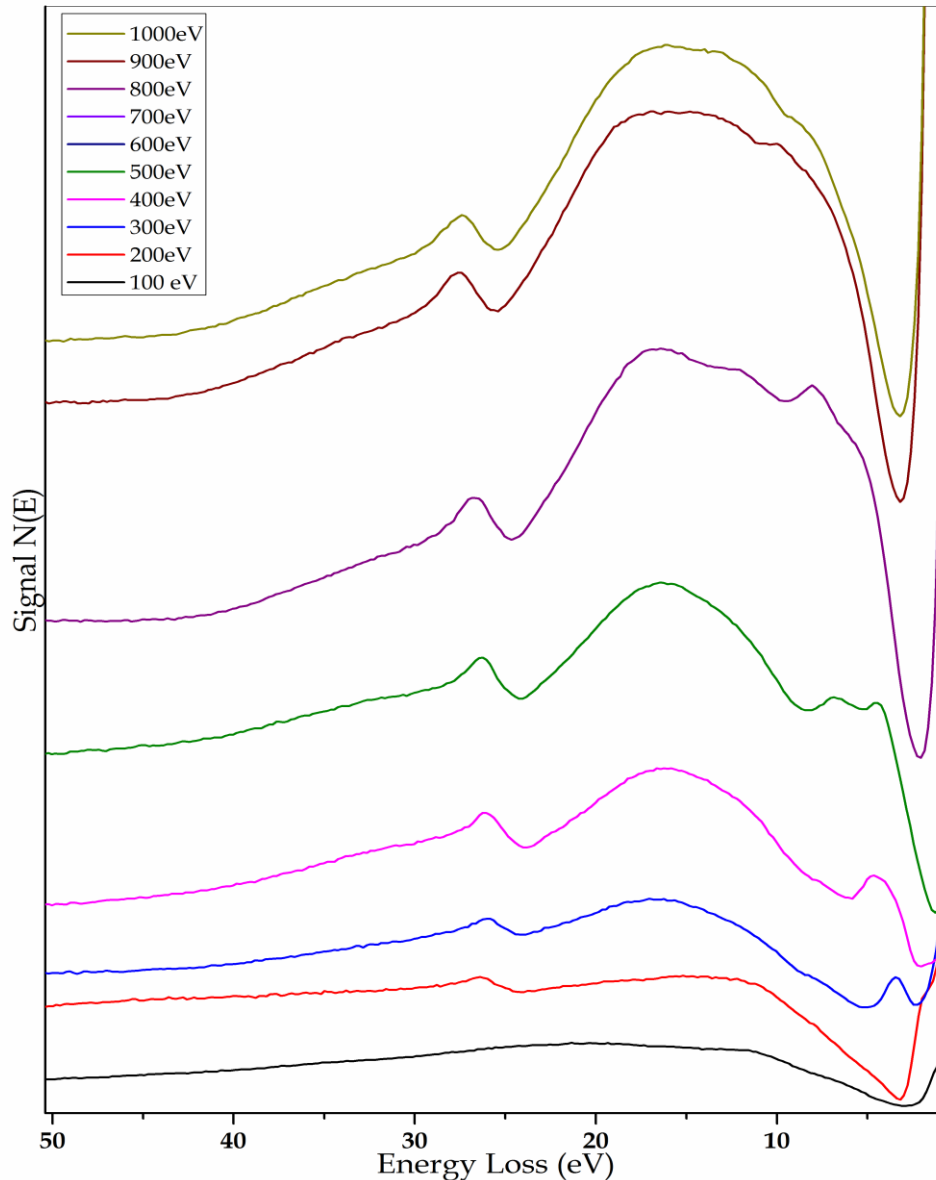


Figure. III. 20. Spectre EELS de l'InP obtenu pour différentes valeurs d'énergie primaire E_p .

Cet épaulement, dû au recouvrement des plasmons de surface et de volume, reste invariant en augmentant l'énergie primaire des électrons incidents. Notant l'apparition de deux pics de transition interbandes à 4.48 eV et à 6.6 eV enregistrés à partir d'une énergie primaire de $E_p = 500$ eV. Selon la structure de bandes et la densité d'états de l'InP, nous constatons que le pic 4.48 eV est attribué aux transitions interbandes $K_V \rightarrow K_C$ et $X_V \rightarrow X_C$ des électrons des états hybrides 5s-In et 3p-P, dans la BV supérieure, vers la BC. Le pic de 6.6 eV est dû à la transition interbande $W_V \rightarrow W_C$. Un troisième pic est enregistré à 26 eV dû probablement, aux transitions interbandes des électrons des états hybrides 3s-P et 4d-In vers la BC.

3. 3. 5. Spectre d'absorption des rayons-X

Selon le code wien2K, le spectre d'absorption des rayons-X est calculé par la tache (XSPEC) signifie un spectre des rayons-X similaire à celui expérimental de la spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS) qui consiste à déterminer les valeurs d'énergies de liaison dans une substance matérielle soumise à une excitation par les rayons-X. Cette méthode est attribuée afin de déterminer l'énergie de liaison des électrons de cœur. La figure suivante présente le spectre XAS calculé par l'approximation GGA-mBJ. Nous constatons la présence de deux pics à 9.2 eV et à 13 eV qui présentent les énergies de liaison des électrons de cœur des états 3s-P et les états 4d-In. Ce pic convient à celui calculé par ELF fonction (figure. III.20) dont il représente les plasmons de volume liés aux électrons de cœur. Le pic calculé à 4.12 eV exprime l'énergie de liaison entre les états 5s-In et les états 3p-P. Cette analyse est donnée suivant la structure de bandes d'énergie et la DOS de l'InP obtenues précédemment. Ce pic donne, également, le seuil d'absorption (absorption edge)[78]. Nous remarquons que ce pic convient à celui enregistré pour $\epsilon_1(E)$ qui correspond au pic de seuil d'absorption. L'attribution de ce pic aux états 5s-In et les états 3p-P est totalement en accord avec les spectres XAS expérimentaux [78].

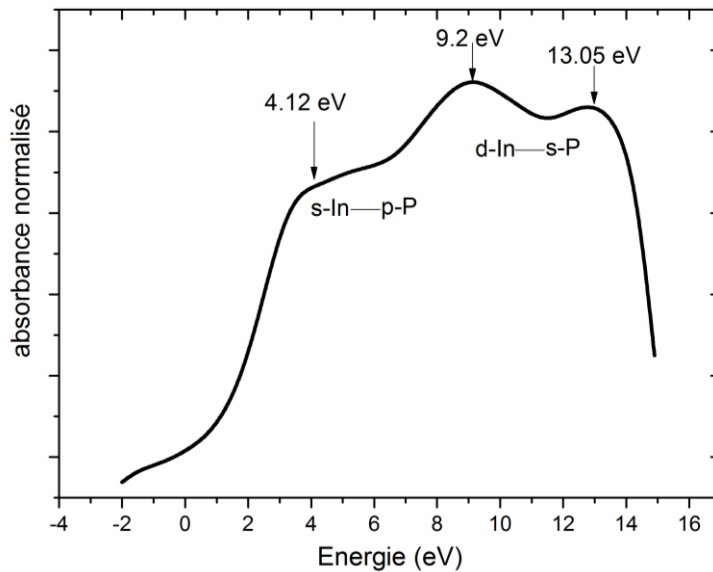


Figure. III. 21. Spectre XAS de l'InP calculé par l'approche GGA-mBJ.

Conclusion

Le calcul numérique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'InP a démontré la fiabilité de la méthode FP-LAPW dans la reproductibilité des données expérimentales. Ainsi que, le calcul du gap et les paramètres optiques de l'InP par l'approche GGA-mBJ a assuré une bonne comparaison et un bon accord avec les résultats expérimentaux. L'enchaînement et la dépendance des résultats numériques prouvent que le code Wien2K est considéré plus efficace pour le calcul des propriétés physiques des matériaux cristallins.

REFERENCES

- [1] Roy, S. K., & Banerjee, Bulletin of Materials Science, vol 13, 113–119, (1990).
- [2] F. Besahraoui, M. Bouslama, F. Saidi, L. Bouzaiene, M. H. Hadj Alouane, H. Maaref, M. Ghaffour. Superlattices and Microstructures, vol 65, 264–270, (2014).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. vol 136 : B, 864, (1964).
- [4] W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. vol 140 : A, 1133, (1964).
- [5] R. Castagné et al., Circuits Intégrés en arséniure de Gallium, Masson et Cinet Enst, (1989).
- [6] S. Laval, Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique, (2002).
- [7] E. Oliva, F. Dimroth, A. W. Bett, vol 16, 289-295, (2008).
- [8] Yeh, H.-J. J., & Smith, J. S, vol 6, 706 -708, (1994).
- [9] Long-Hui Zeng, Sheng-Huang Lin, Zhong-Jun Li, Zhi-Xiang Zhang, Teng-Fei Zhang, Chao Xie, Chun-Hin Mak, Yang Chai, Shu Ping Lau, Lin-Bao Luo, and Yuen Hong Tsang, Advanced Functional Materials, vol 28 (16), 1705970, (2018).
- [10] K. D. Zeuner, K. D. Jöns, L. Schweickert, C. R. Hedlund, C.N. Lobato, T. Lettner, K. W. S. Gyger, E. Schöll, S. Steinhauer, M. Hammar, and V. Zwiller, On-Demand Generation of Entangled Photon Pairs in the Telecom C-Band with InAs Quantum Dots, vol 8, 2337–2344. (2021).
- [11] E. Homeyer, R. Piron, F. Grillot, O. Dehaese, K. Tavernier, E. Macé, A. Le Corre and S. Loualiche , vol 22, (2007).
- [12] S. A. Sokolovsky ,On Theory Nonlinear Relaxation in Polaron Sybssystem of Polar Semiconductors, XXIInd International Seminar/Workshop on Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory (DIPED), (2017).
- [13] S. M'zerd, A. Talbi, M. Bikerouin, M. El Haouari, N. Aghoutane, M. El-Yadri, Z. Zhang, Journal of Materials Research, vol 35 Issue 16, (2020).
- [14] Max Brousseau, Physique du solide. Propriétés électroniques, Ed Elsevier Masson, (2003).
- [15] Y.diakite ,S. D. Traore ,Y. Malozovsky ,B. Khamala ,L. Franklin , D.Bagayoko, vol 13, (2016).
- [16] G. V. Astakhov, D. R. Yakovlev, V. P. Kochereshko, W. Ossau, W. Faschinger, J. Puls, F. Henneberger, S. A. Crooker, Q. McCulloch, D. Wolverson, N. A. Gippius, A. Waag, vol 65 , (2002).
- [17] R Singh, and H Hartnagel ,vol 8, (1975).

- [18] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [19] R. de L. Kronig, *Journal of the Optical Society of America*, vol 12, 547-557, (1926).
- [20] Jean-Henri Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, Ed. Augustae Vindelicorum*, (1760).
- [21] August Beer, *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten* », *Annalen der Physik und Chemie*, 78-88, (1852).
- [22] M. Knupfer and J. Fink, *Synthetic Metals*, vol 141, (2004).
- [23] A. Marini, R. Del Sole, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett*, vol 91, 256402, (2003).
- [24] D. Ayma, M. Rérat, A. Lichanot, vol 10, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 557-575, (1998).
- [25] Utsa Das, *Computational Condensed Matter*, vol 25, e00499 2020, (2020).
- [26] P. N. Rao, Mohammed H. Modi, and G. S. Lodha, vol 49, 5378-5383, (2010).
- [27] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik*, vol. 79, 361-376 (1926).
- [28] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annals Of Physics*, vol. 87, 457 (1927).
- [29] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, 328 (1928).
- [30] W. Pauli, *Physical Review*, vol. 58, 719 (1940).
- [31] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, 126-148 (1930).
- [32] J. C. Slater, *Physical Review*, vol. 81, 385 (1951).
- [33] L. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol 23, 542 (1927).
- [34] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, 73-79 (1928).
- [35] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev*, vol. B864, 136 (1964).
- [36] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review B*, vol. 1133, 140 (1965).
- [37] D. Langreth and J. Perdew, *Physical Review B*, vol. 21, 6459-6593 (1980).
- [38] J. A. White, D. M. Bird, *Physical Review B*, vol. 50, 4954-4957 (1994).
- [39] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B*, vol. 37, 785-789 (1988).
- [40] A. D. Becke, *Physical Review A*, vol. 38, 3098-3100 (1988).
- [41] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, vol. 45, 13244-13249 (1992).
- [42] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B*, vol. 46, 6671-6687 (1992).

- [43] J. Barth, G. H. Fecher, B. Balke, S. Ouardi, T. Graf, C. Felser, A. Shkabko, A. Weidenkaff, P. Klaer, H. J. Elmers, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, *Physical Review B*, vol.81, 064404 (2010).
- [44] F. Tran, Blaha P, *Physical Review Letters*, vol. 102, 226401 (2009).
- [45] A. D. Becke, E. R. Johnson, *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, 221101 (2006).
- [46] A. Reggad, Thèse Magister, Université Ibn Khaldoun Tiaret, (2013).
- [47] J. C. Slater, *Physical Review*, vol. 51, 846 (1937).
- [48] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 1, 35-58 (1964).
- [49] D. D. Koelling, G.O. Arbman, *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, 2041 (1975).
- [50] O. K. Andersen, *Physical Review B*, vol. 12, 3060-3083 (1975).
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Computer Physics Communications*, vol. 59,399 (1990).
- [52] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [53] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, User's Guide, WIEN2k_19.1 Revised Edition, Vienna University of Technology, (2019).
- [54] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Physical Review B*, vol. 42, 2051 (1990).
- [55] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *American Mineralogist*, vol. 81, 545 (1996).
- [56] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Physical Review Letters*, vol. 74, 1387 (1995).
- [57] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Physical Review Letters*, vol. 81, 1038 (1998).
- [58] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Physical Review Letters*, vol. 75, 3545 (1995).
- [59] http://rmngbp.cnrs-orleans.fr/pdf/2007_Cours_Boucher.pdf.
- [60] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, *Semiconductors : Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a - Lattice Properties*, Springer Materials Edition, (2001).
- [61] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol 30, 5390, (1944).
- [62] A. Baida, M. Ghezali , *Computational Condensed Matter* vol 17, e00333, (2018).
- [63] L. C.O. Dacal, A. Cantarero. *Solid State Commun*, vol 151, 781 (2011).
- [64] M. W. Larsson, J. B. Wagner, M. Wallin, P. Håkansson, L. E. Fröberg, L. Samuelson, L. R. Wallenberg, *Nanotechnology*, vol 18 (1), 015504 (2006).
- [65] II. Gorczyca, N. E. Christensen, M. Alouani, *Phys. Rev*, vol B39, 7705, (1989).

- [66] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys*, vol 89, 5815, (2001).
- [67] R. J. Nelmes, M. I. McMahon and S.A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett*, vol 79, 3668 (1997).
- [68] O. Arbouche, B. Belgoum, B. Soudinia, Y. Azzaz, H. Bendaoud, K. Amara, *Comput. Mater. Sci.* vol 47, 685, (2010).
- [69] M. Yousaf, M.A. Saeed, R. Ahmed, *al. Commun. Theor. Phys.* vol 58, 777, (2012).
- [70] I. Gorczyca, N. E. Christensen, M. Alouani, *Phys. Rev*, vol B39, 7705, (1989).
- [71] P. Rochon, E. Fortin, *Phys. Rev*, vol B12, 5803, (1975).
- [72] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second Ed., Krieger, Malabar, (1986)
- [73] Zhenbao Feng, Haiquan Hu , Shouxin Cui, Wenjun Wang , *Physica B: Condensed Matter*, vol 404, 2103-2106, (2009).
- [74]] Oualdine, Allal, « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires quadratiques GaInAsP et GaInAsN par la méthode ab-initio », Algérie, (2020).
- [75] P. Rochon, E. Fortin, *Phy. Rev. B*, vol 12, (1975).
- [76] D. E. Aspnes, A. A. Studna, *Phys. Rev. B* , vol 27, 985 (1983).
- [77] G.Perna, V. Capozzi, V. Augelli, T. Ligonzo, L. Schiavulli, G. Bruno, M. Losurdo, P. Capezzuto, J. L Staehli, M. Pallara. *Semicond. Sci. Technol.* Vol 16, 377–385, (2001)
- [78] O.M. Ozkendir, *Advanced Journal Of Science And Engineering*, Vol 1, 7-11, (2020).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail mémoire, nous avons mis en évidence d'une simulation numérique des propriétés physiques de phosphore d'indium (InP). Cette simulation a été initiée par une étude de premier principe, en utilisant la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'InP a été effectué en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation étant traités en recourant à l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de Becke-Johnson modifiée (GGA-mBJ) qui renforce l'approche GGA en calculant l'énergie du gap d'un semiconducteur. Nous avons opté pour le code WIEN2k à cause de sa base compacte qui peut être considérée plus efficace pour l'étude des propriétés physiques des matériaux cristallins.

Nous avons étudié les propriétés structurales de l'InP dans ses trois phases structurales : rocksalt, zincblende et wurtzite, en déterminant les paramètres de structure a et c ainsi que le paramètre interne u et en calculant le module de compressibilité (B) et l'énergie totale (E) pour chaque phase de structure. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux relevés de la littérature. Ainsi nous avons constaté que la phase zincblende présente une grande stabilité structurale en comparant avec les deux autres phases rocksalt et wurtzite. Ceci est, également, prouvé expérimentalement. Les résultats de calcul de la structure de bandes d'énergie par les approches GGA et GGA-mBJ ont montré que l'InP, dans sa phase zincblende, est un semiconducteur à gap direct au point Γ d'énergie de 1.34 eV. Ce qui est en accord avec l'expérience. Le calcul de la densité d'états électroniques (DOS), par les approches GGA et GGA-mBJ, a démontré la présence de deux bandes de valence supérieure, proche du niveau de Fermi, et inférieure ou profonde. La bande de valence supérieure est formée des états $5s$ -In et les états $3p$ -P. tandis que la bande de valence inférieure est attribuée aux états $3s$ -P et $4d$ -In. La bande de conduction déduite d'une hybridation entre les états s -In et p -P. Ces résultats sont cohérents avec ceux numériques et expérimentaux. Le calcul de la densité de charges électronique a démontré que la liaison chimique In-P est de type covalente polaire. Ce type de liaison assure la stabilité physicochimique du matériau et peut créer des moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde.

Une grande partie a été consacrée à la simulation des propriétés optiques de l'InP, dans laquelle, on a calculé la fonction diélectrique $\epsilon(E)$. Le calcul des parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de

la fonction diélectrique a été déterminé par les approches GGA et GGA-mBJ. Les pics de transition optique enregistrés sur le spectre $\varepsilon_2(E)$ sont dus aux transitions interbandes directes sur le même point de haute symétrie. Ceci améliore le rendement optique de ce matériau et le rend très appréciable dans les applications optoélectroniques. Un bon accord a été établi entre nos valeurs numériques de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et les valeurs expérimentales. En plus, les valeurs des indices de réfraction (n) et d'extinction (k) calculés par l'approximation GGA-mBJ sont en bon ajustement avec celles expérimentales. Ceci prouve la fiabilité de l'approche GGA-mBJ dans la reproductibilité des résultats expérimentaux. Le spectre de la réflectivité $R(E)$ calculé par l'approximation GGA-mBJ montre que la réflectivité de ce matériau a atteint plus de 60% dans la région de l'ultraviolet. Ce pourcentage de réflectivité concorde bien avec celui expérimental. Cependant, il est moins réfléchissant aux basses énergies. Le spectre de perte d'énergie $ELF(E)$ de l'InP, calculé par GGA et GGA-mBJ, est cohérent avec celui de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) dont la région de grande perte d'énergie, due aux plasmons électroniques, est dans la gamme énergétique de 10 eV-15 eV. Le pic de seuil d'absorption enregistré sur le spectre d'absorption des rayons-X (XAS) est attribué à l'état hybridé $5s\text{-In} + 3p\text{-P}$. Ce résultat est en bon accord avec celui expérimental.

A la fin, nous concluons que la méthode théorique (FP-LAPW) et les approximations GGA et GGA-mBJ ont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène physique concret.