



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 : **OUAZIR FATIHA**

Thème

**Etude comparative des propriétés
structurales, électroniques et optiques du
composé GaAs par la méthode FP-LAPW**

Soutenu le 01 Juin 2023

Devant le Jury :

HAID SLIMANE	Président	M.C.A	Univ-Tissemsilt
BESAHRAOUI FATIHA	Encadreur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
CHEBBAH KHEIRA	Examinatrice	M.C.B.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2022-2023

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier **ALLAH**, le tout puissant, qui m'a permis de faire ce travail du début jusqu'à la fin.

Je remercie **mes parents** pour leur soutien durant mon parcours de formation.

Je tiens à remercier la directrice de ce mémoire, le **Dr Besahraoui Fatima**, qui m'a guidé par ses orientations, ses conseils et ses critiques tout au long de ce travail de recherche, qui m'a laissé la liberté dont j'avais besoin. Je ne peux que lui être reconnaissante, surtout pour ses qualités intellectuelles et humaines.

Je tiens également à remercier le membre du jury : **Dr Haïd Slimane** et **Dr Chebbah Kheira** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce travail et de participer à la soutenance.

Enfin, je tiens également à remercier tous les professeurs du Département des Sciences de la Matière pour leur contribution à ma formation tout au long de mon parcours académique. Ainsi qu'à mes collègues et mes amis pour leur aide précieuse.

Dédicaces

Je dédie du fond de mon cœur ce mémoire :

A Ma très chère mère

« Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit .Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles »

A Mon très cher père

« Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection. Je n'oublie pas tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal »

A mes très chers frères Ahmed, Abdelkader et Ibrahim

A mes sœurs : Noor Al-Huda, Naçira et Amina et leurs enfants

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I. Généralités Sur Les Semiconducteurs III-V	
Figure. I.1. Classement des composants de semiconducteurs III-V dans le tableau périodique.	17
Figure.I.2. (a). Structure d'une cellule solaire en couche mono-jonction de GaAs. (b). Structure d'un laser à base de GaAs.	19
Figure. I.3. Différentes phases structurales des semiconducteurs III-V.	20
Figure I.4. Première zone de Brillouin correspondante à : (a). Une structure zinc blende. (b). une	21
Figure I.5. Structure cristalline d'arséniure d'aluminium (AlAs).	22
Figure. I.6. Un essai de cisaillement ou allongement relatifs nominaux.	24
Figure I.7. Orientation de différentes déformations d'une éprouvette.	24
Figure. I.8. Structure de bandes d'énergie de semiconducteur : Arséniure de gallium (GaAs) donnée selon la théorie de bandes.	26
Figure. I.9. Schéma simplifié de la structure de bandes d'énergie et la position du niveau de Fermi pour un conducteur, un semiconducteur et un isolant.	27
Figure. I.10. Diagramme de bandes d'énergie d'un semiconducteur à bande interdite directe (a) et indirecte (b).	29
Figure. I.11. Processus de recombinaisons radiative et non-radiative dans les semiconducteurs à gaps direct et indirect.	28
Figure. I.12. Diagramme de la densité d'états (DOS) d'arséniure de gallium (GaAs).	29
Figure. I.13. Densité de charges électroniques d'arséniure de gallium (GaAs).	29
Figure.I.14. Spectre EELS montrant les principales régions de pertes d'énergie d'électrons.	35
CHAPITRE II. Méthodes et Approches Théoriques de Calcul ab initio	
Figure II.1 Diagramme simplifié de l'auto-cohérence de résolution des équations de Kohn-Sham.	49
Figure. II.2. L'organigramme d'un calcul auto-cohérent (SCF).	51
Figure.II.3. Illustration de l'évolution du potentiel de tout-électron (lignes continues) et du pseudo potentiel des électrons de valence (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	52
Figure.II.4. Configuration de la répartition du potentiel suivant l'approche MT.	52
Figure.II.5. Schéma d'un potentiel Muffin-Tin.	53

Figure.II.6. Forme schématique du potentiel complet.	54
Figure.II.7. Organigramme des programmes du code WIEN2k.	57
CHAPITRE III. Résultats et Discussions	
FigureIII.1. Les trois phases structurales cristallines de GaAs générées selon le code WIEN2k et configurées selon le XCRYSDEN.	62
Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de GaAs dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.	63
Figure III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.	64
Figure III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans sa phase zinc blende (B3) calculée en utilisant l'approche GGA.	64
Figure III.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans sa phase rocksalt (B1) calculée en utilisant l'approche GGA	65
Figure III.6. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans ses trois phases structurales B1, B3 et B4 calculée en utilisant l'approche GGA.	66
Figure. III.7. Variation de l'énergie totale de la maille zinc blende de GaAs en fonction de la contrainte élastique (σ) appliquée.	68
Figure. III.8 Optimisation structurale de la maille zinc blende de GaAs en fonction de la pression hydrostatique appliquée.	69
Figure III.9. Première zone de Brillouin (BZ) de la maille zinc blende de GaAs avec les points k de haute symétrie correspondants.	70
Figure III.10. Structure de bandes d'énergie de GaAs calculés par l'approche :(a) GGA, (b)GGA- mBJ.	70
Figure III.11. Densités d'états totale et partielle de GaAs calculées par l'approche GGA.	72
Figure III.12. Densités d'états totales et partielles de GaAs calculées par l'approche GGA-mBJ.	72
Figure III. 13. Densité de charges électroniques de GaAs calculée par l'approche GGA.	73
Figure. III. 14. Parties réelle $\varepsilon_1(E)$ et imaginaire $\varepsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique de GaAs calculées par l'approche GGA.	74
Figure. III. 15. Parties réelle et imaginaire $\varepsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique de GaAs calculées par l'approche GGA-mBJ.	75
Figure. III. 16. Spectres de l'indice de réfraction (n) de GaAs calculés par les approches GGA et GGA-mBJ.	75
Figure. III. 17. Spectres de l'indice d'extinction (k) de GaAs	76

Figure. III. 18. Spectre du coefficient d'absorption optique de GaAs calculé par l'approche GGA-mBJ.	77
Figure. III. 19. Spectre du coefficient d'absorption optique de GaAs calculé par l'approche GGA-mBJ	77
Figure. III.20. Spectres de réflectivité de GaAs calculés par les approches GGA et la GGA-mBJ.	79
Figure. III. 21. Courbes ELF(E) de GaAs calculée par les approches GGA et GGA-mBJ.	80
Figure. III. 22. Courbes ELF(E) de GaAs calculée par l'approche GGA-mBJ.	80
Figure. III. 23. Spectres expérimentaux EELS de GaAs obtenu pour différentes valeurs d'énergie	81
Figure. III. 24. Spectre expérimental EELS de GaAs obtenu pour une énergie primaire $E_p = 400\text{eV}$ Figure.	82
Figure. III. 25. Spectre XAS de GaAs calculé par l'approche GGA-mBJ.	83

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : Généralités Sur Les Semiconducteurs III-V

Tableau I.1. Quelques propriétés physiques des semiconducteurs binaires III-V, obtenus à 300 K, en comparaison avec celles de silicium (Si) et de germanium (Ge). m^* : la masse effective de l'électron , μ : La mobilité électronique.	12
---	----

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Tableau III.1. Paramètres cristallographiques de GaAs dans ses trois phases structurales.	56
---	----

Tableau III.2. Quelques propriétés électroniques et cristallines des éléments composants de GaAs.	56
---	----

Tableau III.3. Rayons muffin-tin (RMT) des éléments composants de GaAs.	56
---	----

Tableau. III.4. Les valeurs des paramètres structuraux, calculées par l'approche GGA, de GaAs suivant ses différentes phases structurales comparées avec celles expérimentales et théoriques trouvées dans la littérature	62
---	----

Tableau. III.5. Constantes élastiques de GaAs calculées suivant l'approche GGA en comparaison avec celles expérimentales et numériques.	65
---	----

Tableau III.6. Valeurs de l'énergie du gap de GaAs calculées par GGA et GGA-mBJ en comparaison avec d'autres valeurs trouvées expérimentalement et numériquement.	67
---	----

Tableau III.7. Transitions optiques interbandes déduites de différents calculs numériques.	71
--	----

Tableau III.8. Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et indice de réfraction statique $n(0)$ calculée par les approximations GGA et GGA-mBJ en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.	73
--	----

Résumé

Le présent travail présente une simulation numérique des propriétés physiques d'arséniure de gallium (GaAs). Cette simulation a été menée en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul WIEN2k. Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques ont été calculées en utilisant les approches GGA et GGA-mBJ. Le calcul des propriétés structurales de GaAs a démontré que la phase structurale zinc blende 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 des propriétés élastiques de GaAs ont prouvé que ce matériau, dans sa phase zinc blende, est anisotrope et possède une bonne rigidité envers les déformations élastiques. Le calcul de la structure de bandes d'énergie a démontré que GaAs possède un gap direct de 1.4 eV. La densité de charges électronique calculée par GGA, a démontré que la liaison chimique Ga—As et de type covalente polaire. Le calcul de la densité d'états électroniques (DOS), par l'approche GGA-mBJ, a prouvé la présence de deux bandes de valence formées, respectivement, des états hybrides (4p-As—4p-Ga) et les états (3s-As—3s-Ga) et de deux bandes de conduction déduites, respectivement, d'une hybridation entre les états (4p-As—4s-Ga) et les états (4p-As—4p-Ga). Ces résultats sont cohérents avec ceux numériques et expérimentaux. Le calcul de la fonction diélectrique $\varepsilon(E)$ est déterminé par les approches GGA et GGA-mBJ. Les pics de transition optique observés sur le spectre $\varepsilon_2(E)$ sont dus aux transitions interbandes directes. Les spectres calculés des indices de réfraction (n) et d'extinction (k) sont en bon ajustement avec ceux expérimentaux. Un bon accord a été établi entre nos valeurs numériques de $\varepsilon_1(0)$ et de $n(0)$ et les valeurs expérimentales. Un seuil d'absorption optique d'énergie de 4.7 eV est obtenu à partir du spectre d'absorption optique calculé par l'approche GGA-mBJ. Le spectre de la réflectivité $R(E)$ calculé par GGA-mBJ montre que ce matériau est moins réfléchissant dans la région de l'infrarouge (IR) et plus réfléchissant dans la région de l'ultraviolet (UV). Le spectre de la fonction de pertes d'énergie ELF(E) de GaAs, calculé par GGA-mBJ, est cohérent avec celui expérimental de EELS enregistré pour une énergie primaire de 400 eV. Les pics de perte d'énergie observés concordent, parfaitement, avec ceux trouvés sur la courbe ELF(E) dont la région de grande perte d'énergie, due aux plasmons de surface et de volume, est dans la gamme énergétique [11 eV-14 eV]. Le pic de seuil d'absorption à 4.7 eV, enregistré sur le spectre d'absorption des rayons-X (XAS), obtenu suivant l'approche GGA-mBJ, est attribué aux états hybrides s-Ga—p-As. Les deux autres pics d'énergie de 10.76 eV et de 13.6 eV sont liés aux états s-Ga —s-As. Ce résultat est en bon accord avec celui expérimental.

Mots clés : Semiconducteurs III-V, approximation GGA-mBJ, méthode FP-LAPW, code WIEN2k, spectroscopie EELS.

Abstract

This work presents a numerical simulation of the physical properties of gallium arsenide (GaAs). The numerical simulation is carried out by using the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k calculation code. Structural, elastic, electronic and optical properties of GaAs are calculated using GGA and GGA-mBJ approximations. According to the structural properties calculations, we have deduced that GaAs is most stable in zinc blende structural phase comparing to rocksalt and wurtzite ones. A good agreement was obtained between our results and the experimental one. Thus, the calculated elastic values confirm that GaAs is an anisotropic material with a good rigidity against the elastic deformations. The band structure calculations demonstrated that GaAs exhibits a direct band gap of 1.4 eV. The calculation of charges density proved that the GaAs has a polar covalent bonds. The density of states (DOS), calculated with GGA-mBJ approximation, demonstrates the presence of two valence bands formed, respectively, of (4p-As—4p-Ga) and (3s-As—3s-Ga) hybrid states and two conduction bands deduced, respectively, from an hybridization between the (4p-As—4s-Ga) and (4p-As —4p-Ga) states. This behavior is observed in numerical and experimental studies. 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 static refraction index $n(0)$ and the dielectric constant $\epsilon_1(0)$ values calculated by GGA-mBJ approach are in agreement with the experimental ones. Thus, the refraction $n(E)$ and extinction $k(E)$ indexes spectra calculated by using GGA-mBJ approximation are adapted with the experimental ones. The reflectivity spectrum $R(E)$ calculated by GGA-mBJ shows that this material is less reflective in infrared region (IR) and more reflective in ultraviolet region (UV). The energy loss function spectrum $ELF(E)$ of GaAs, calculated by GGA-mBJ approximation, is consistent with the experimental one of electron energy loss (EELS) recorded at 400 eV of primary energy. Indeed, the observed energy loss peaks are, perfectly, adjustable with those recorded on the numerical $ELF(E)$ curve, in where the region of much loss energy, due to surface and volume plasmons, is found in 11 eV-14 eV energy range. This is in agreement with the experimental EELS spectra. The absorption edge peak at 4.7 eV, recorded on the X-ray absorption spectrum (XAS), obtained using the GGA-mBJ approach, is attributed to the hybrid states of s-Ga—p-As. The other two peaks at 10.76 eV and 13.6 eV are related to the s-Ga—s-As hybrid states. This result is in good agreement with the experimental one.

Keywords: III-V semiconductors, GGA-mBJ approximation, FP-LAPW method, WIEN2k code, EELS spectroscopy.

ملخص

في هذا العمل تمت محاكاة رقمية للخصائص الفيزيائية زرنيخيد غالسيوم (GaAs) باستخدام الطريقة النظرية FPLAPW المطبقة في البرنامج الرقمي WIEN2k. الخصائص البنيوية، المرنة، الالكترونية والضوئية تم حسابها باستعمال التقريبات النظرية GGA و GGA-mBJ. من خلال حساب الخصائص البنيوية لـ GaAs، وجدنا ان البنية Zinc blend أكثر استقرارا من البنيتين Wurtzite و Rocksalt. هناك تقارب كبير بين النتائج المتحصل عليها والنتائج التجريبية. أثبت حساب الخصائص المرنة لـ GaAs أن هذه المادة، متباينة الخواص ولديها مقاومة جيدة تجاه التشوهات المرنة. بالنسبة لحساب بنية نطاق الطاقات تبين أن المركب GaAs يملك مجال طاقي محصور مباشر بقيمة 1.4eV مستخرجة بالتقريب النظري GGA-mBJ وبحساب كثافة شحناته الالكترونية، تبين أن ذراته مترابطة برابطة تكافؤية مستقطبة. من خلال حساب كثافة مستويات الطاقة زرنيخيد غالسيوم تبين أن نطاق الطاقات المتكافئة ينقسم الى مجالين متكونين، على التوالي، من المدارين (4p-As—4p-Ga) و (3s-As—3s-Ga)، اما نطاقات الطاقات الناقلة فيتكون من المدارين (4p-As—4s-Ga) و (4p-As—4p-Ga). هذه النتائج متوافقة كثيرا مع النتائج التجريبية. تم حساب المركبتين الحقيقية والخيالية لدالة العزل $\epsilon(E)$ 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 المرودية الضوئية لهذا المركب مما يجعله مطلوبا بكثرة في التطبيقات الكهروضوئية والخلايا الكهروضوئية. قيم ثابت العزل الساكن $\epsilon_1(0)$ لمتحصل 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 في منطقة الأشعة تحت الحمراء واكثر انعكاسا في مجال الأشعة فوق بنفسجية. منحنى فقدان الطاقة الالكترونية $ELF(E)$ المستخرج بالتقريب GGA و GGA-mBJ متناسق مع طيف EELS التجريبي اين سجلنا فقدان اعظمي للطاقة الالكترونية في المجال الطاقي 11eV-14eV. ذروة الامتصاص الضوئي المسجلة في طيف الامتصاص للأشعة السينية (XAS) يعود إلى الرابطة أو المستوي الالكتروني المهجن s-Ga—p-As. هذه النتيجة في توافق تام مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: اشباه النواقل III-V، التقريب النظري و GGA-mBJ، الطريقة النظرية FP-LAPW، البرنامج الرقمي WIEN2k، مطيافية الطاقة الضائعة الالكترونية.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I Généralités sur les semiconducteurs III-V

Introduction	17
1. Semiconducteurs III-V.....	17
1.1. Intérêt technologique	18
1.2. I Propriétés structurales	19
1.3. Liaisons atomiques	20
1.4. Propriétés élastiques	21
1.5. Propriétés électroniques	23
1.6. Densité de charges	25
1.7. Propriétés optiques	27
1.7.1 Fonction diélectrique.....	27
1.7.2 Indices de réfraction et d'extinction.....	28
1.7.3 Indice de réflexion.....	28
1.7.4 Coefficient d'absorption optique	29
1.7.5 Fonction de perte d'énergie.....	29
2. Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique(EELS).....	30
2.1 Principe de la méthode EELS.....	30
2.2 Analyse d'un spectre EELS.....	33
Conclusion.....	35
Bibliographie du chapitre. I.....	36

CHAPITRE II Méthodes Et Approches Théoriques De Calcul ab initio

Introduction	38
1. Hamiltonien moléculaire.....	39
1.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	39
1.2. Approximations de Hartree-Fock.....	39
1.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	40
1.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	40
1.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	41
1.3.3. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham.....	41
2. Méthodes de résolution des équations de Kohn et Sham.....	42
2.1. Méthodes des pseudopotentiels.....	43
2.2. Méthodes tous-électrons.....	44

INTRODUCTION GENERALE

Le développement scientifique et technologique de l'étude des semiconducteurs offre de nouvelles propriétés physiques qui les rendent appropriés dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes. Les propriétés physiques d'un semiconducteur sont fortement liées à la stabilité de sa structure cristallographique soumise à des effets de contraintes et de température extérieurs. Ainsi, la compréhension de ces propriétés dépend du milieu où se déplacent les électrons et de la disposition des atomes dans le réseau cristallin. Ces deux facteurs sont responsables, par la suite, de l'ingénierie de la structure de bandes d'énergie responsable de toutes les propriétés électriques et optiques de semiconducteur étudié. Les semiconducteurs III-V et leurs alliages, occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine optoélectronique qui a connu un essor considérable grâce à l'utilisation des matériaux semi-conducteurs III-V binaires tels que GaAs, GaSb, InP et leurs alliages associés à gap direct. Ces matériaux permettent notamment de réaliser tous les émetteurs performants (diodes laser, diodes électroluminescentes, les transistors, les puces téléphoniques, les télécommunications par fibres optiques,...etc) que nous connaissons aujourd'hui.

Dans ce présent travail, nous avons apporté une attention particulière à l'arséniure de gallium (GaAs) qui appartient à la classe des composés III-V binaires. 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. Il est, également, introduit dans les composants optoélectroniques tels que les diodes laser, car il possède un gap étroit et direct.

Pour comprendre les différentes propriétés physiques de ces semiconducteurs III-V, il est nécessaire d'étudier les interactions microscopiques au sein des systèmes électrons-noyaux. La mécanique quantique des solides, a pour objet l'étude des propriétés physiques d'un solide à partir de sa structure microscopique, et les interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions, au sein d'un solide, et les propriétés physiques observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Ainsi, il est important de recourir à une modélisation, c'est-à-dire à l'élaboration des théories et des méthodes numériques qui permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais de les prédire. Ces méthodes numériques sont développées pour permettre un calcul avec un nombre réduit d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions. Parmi les méthodes numériques mises en œuvre, on trouve les méthodes ab-initio qui sont entièrement basées sur la mécanique quantique et les constantes

physiques fondamentales. Elles constituent aussi, un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La simulation numérique proposée dans ce mémoire 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, élastiques, 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 tels que les positions atomiques, le numéro atomique. La méthode FP-LAPW est introduite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui fut développée par Hohenberg, Kohn et Sham entre les années 1964 et 1965 et a valu le prix de Nobel à Walter Kohn en 1998. Elle 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 (DOS) de GaAs 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 du gap, 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).

Ce travail a pour but d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du semiconducteur binaire GaAs. Les résultats trouvés sont, ensuite, comparés et discutés avec des résultats expérimentaux mis en œuvre de ce mémoire. Ainsi :

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.

INTRODUCTION GENERALE

- 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, élastiques, électroniques et optique de GaAs, 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

Généralités Sur Les Semiconducteurs III-V

Introduction

Dans ce chapitre, on va décrire les différentes propriétés physiques et applications technologiques des matériaux semiconducteurs III-V. Une partie importante est réservée, dans ce chapitre, à l'Arséniure de Galium (GaAs) qui constitue le semiconducteur III-V étudié dans ce mémoire. Les propriétés électroniques, élastiques et optiques sont, ainsi, décrites, en détails dans ce chapitre..

1. Semiconducteurs III-V

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 familles 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)[1].

Tableau de Mendelév

Periodes	I a	II a											III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds									
LANTHANIDES			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
ACTINIDES			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

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

Notant que, l'étude des propriétés physiques, et en particulier la structure de bandes d'énergie, ont montré que les composants les plus légers donnent des semiconducteurs III-V de large bande interdite. Ces composés incluant du bore (B), de l'aluminium (Al), de l'azote (N)[2]. Le phosphore de gallium (GaP) entre, également, dans cette catégorie. Cette classe de semiconducteurs III-V n'a pas un grand 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.

Tandis que 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)[3].

Semiconducteur	E_g (eV)	m^*/m_e	a_0 (°Å)	μ ($cm^2/V.s$)	Bande interdite
Si	1.12			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, en comparaison avec celles de silicium (Si) et de germanium (Ge). m^ : la masse effective de l'électron, μ : La mobilité électronique[4].*

1.1. Intérêt technologique

Les semiconducteurs III-V ont prouvé, par leurs propriétés particulières (grande mobilité électronique, propriétés optoélectroniques obtenues sur une large gamme de longueur d'onde, etc...), qu'ils sont appropriés dans diverses applications technologiques. Les matériaux III-V sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques intégrés dans les dispositifs d'informatique, de télécommunications, de télévision, dans l'automobile et les appareils électroménagers,....etc. Aussi Ces composés ont permis l'apparition de nouveaux appareils électroniques tels que les transistors radiofréquence (RFT) de nos téléphones portables, les diodes électroluminescentes (Light-Emitting Diode : LED) pour les afficheurs, les diodes lasers de nos lecteurs de DVD...etc. En particulier les composés III-V à bande interdite étroite tel que l'InSb ou l'InAs, par exemple, sont utilisés pour réaliser des

photodétecteurs dans l'infrarouge ou des émetteurs. Les composés III-V à bande interdite indirecte tel que l'AlSb et le GaP permettent de fabriquer de bons émetteurs en utilisant des transitions par niveau d'impureté. D'autre part le développement des super-réseaux (super cells) s'est avéré important pour l'obtention des matériaux à structure de bande de type direct à fort rendement optique à partir des matériaux constitutifs à bande interdite indirecte au rendement optique plus faible. Cette méthode de croissance est d'une importance considérable parce qu'elle peut conduire à de nouveaux dispositifs optoélectroniques de grande performance[5].

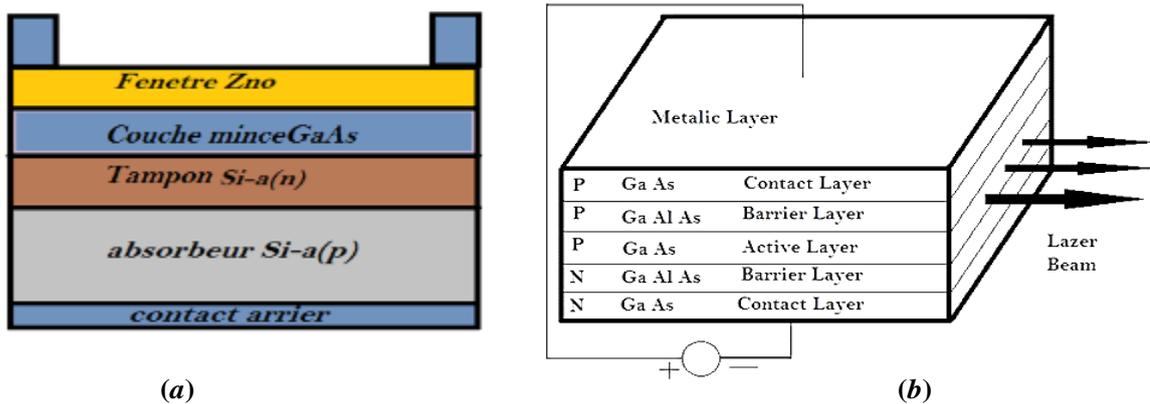


Figure.1.2. (a). Structure d'un cellule solaire en couche mono-jonction de GaAs. (b). Structure d'un laser à base de GaAs.

1.2. Propriétés structurales

1.2.1. Structure cristalline

Les semiconducteurs III-V possèdent une grande variété de structures cristallines.

Structure zinc blende

La structure zinc blende (structure diamant), présentée par la phase B3, 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) : $(a/4, a/4, a/4)$ [6]. Le groupe d'espace de cette structure est F43m. Le volume de la maille zinc blende est similaire au volume d'une maille CFC qui vaut $a^3/4$. Elle contient deux positions atomiques en $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$. Les composés InP, GaAs, ZnS,...etc se cristallisent selon cette phase structurale[7].

Structure wurtzite

La structure wurtzite présentée par la phase B4, 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. 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 $5/8^{\text{ème}}$. Cette structure ne se caractérise pas que par les paramètres de maille a et c mais aussi par un paramètre interne (u). Ce paramètre présente une coordonnée intérieure le long de l'axe Z . Sa valeur, pour une structure wurtzite idéale, est $3/8$ [8]. Cette valeur est introduite pour donner une indication de l'écart d'une structure wurtzite réelle par rapport à une structure idéale. En effet, une forte corrélation existe entre le paramètre u et le rapport c/a selon la relation suivante :

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

Le groupe d'espace de la phase B4 est P63mc. A titre d'exemple, les composés GaN, AlN possèdent cette structure cristalline. La cellule unité a un volume de $a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$ et elle est représentée par quatre atomes avec les vecteurs suivants \vec{a} ($1/2, 3/2, 0$), \vec{b} ($1/2, -3/2, 0$), \vec{c} ($0, 0, c/a$). Les positions des atomes sont $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ pour l'élément V et $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, u+1/2)$ pour les atomes de l'élément III[9].

Structure rocksalt

Structure rocksalt présentée par la phase B1 correspondante à la structure (NaCl) est figurée selon deux réseaux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre de moitié de l'arête du cube ($a/2$)(Figure.I.3). Son groupe d'espace est Fm3m de numéro 225. Le volume d'équilibre V_0 est pris égal à $a^3/4$. Les positions des atomes dans la cellule unité seront donc $(0,0,0)$ pour l'élément V et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour les atomes de l'élément III[10].

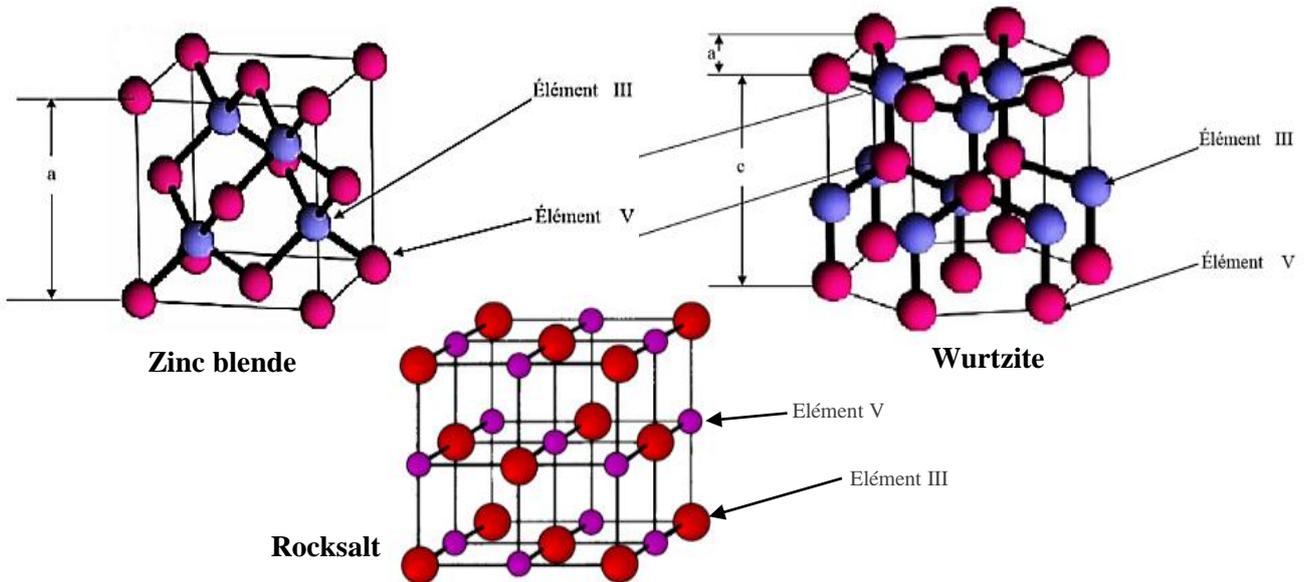


Figure. I.3. Différentes phases structurales des semiconducteurs III-V.

1.2.2. Réseaux réciproques

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont dépendantes de vecteur d'onde de l'électron. Ainsi, la structure de bandes d'énergie du semiconducteur doit

être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde \vec{k} . Le réseau réciproque, associé à la structure de type zinc blende et wurtzite, est représenté sur les figures.I.4. La maille élémentaire de la structure zinc blende correspondant à la première zone de Brillouin, a une forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté Γ) et d'autres axes de symétrie :

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

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

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, ne prenant en considération ni la composition chimique ni le nombre d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semiconducteurs[3].

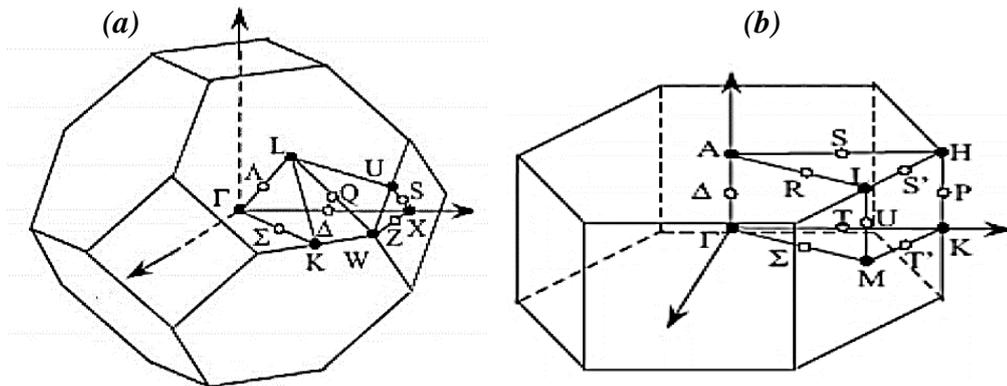


Figure I.4. Première zone de Brillouin correspondante à : (a). Une structure zinc blende. (b). une structure wurtzite.

1.3. Liaisons atomiques

Les semiconducteurs III-V ont des liaisons, essentiellement, covalentes avec la mise en commun d'électrons entre l'atome d'élément III et l'atome d'élément V dans des orbitales hybridées. Cependant, dans quelques semiconducteurs III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes mais aussi, partiellement ionique. En effet, ce type de liaisons covalentes repose sur le transfert des électrons des atomes du groupe V vers ceux du groupe

III. A titre d'exemple, dans le cas du l'arséniure d'aluminium (AlAs), l'arsenic (As) possède cinq électrons (groupe V) périphériques et l'aluminium (Al) trois (groupe III). Chaque atome As est entouré de quatre atomes Al dont chacun est entouré de quatre atomes As (Figure.I.4). Un échange d'électrons se produit alors, et le semiconducteur se construit avec les ions As^+ et Al^- , qui ont tous les deux quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère de liaison covalente partiellement ionique. Ce type de liaisons induit des moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde[10].

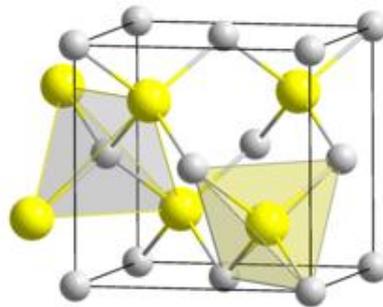


Figure I.5. Structure cristalline d'arséniure d'aluminium (AlAs).

1.4. Propriétés élastiques

L'élasticité est la propriété d'un matériau solide à retrouver sa forme d'origine après avoir été déformé sous l'effet d'une contrainte (force) extérieure appliquée. En effet, lorsqu'un matériau est soumis sous une contrainte, une déformation linéaire est produite. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard. Dans ce cas, la déformation élastique est une déformation réversible. Notant que la déformation élastique intervient pour les faibles sollicitations. Si l'on augmente les sollicitations, on change le mode de déformation en rupture (endommagement) pour les matériaux dits « fragiles » ou en déformation plastique (irréversible et non linéaire) puis rupture pour les matériaux dits « ductiles » [11].

1.4.1. Constantes élastiques

Les constantes élastiques traduisent la propension d'un matériau à se déformer en réponse à une contrainte donnée (σ). En général, un matériau subit une déformation élastique si on lui applique une contrainte (dans les limites d'élasticité). Cette déformation notée (ε) est proportionnelle à la contrainte (σ) selon la loi de HOOKE [11] :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (I.2)$$

où E est le module d'élasticité ou le module de Young caractéristique du matériau.

Si l'on s'intéresse à un petit élément de matériau subissant de petites déformations, alors sa loi de déformation est linéaire et réversible quelle que soit la sollicitation. Dans ce cas, la loi de

Hooke peut être généralisée, en l'exprimant sous forme tensorielle ou matricielle. Les contraintes et les déformations sont définies localement par deux tenseurs d'ordre 2 et de dimension 3. Le tenseur des contraintes $[\sigma]$ et le tenseur des déformations $[\varepsilon]$ de composantes σ_{ij} ε_{ij} respectivement, avec i et $j = 1, 2$ ou 3 , . Selon la méthode développée par Nielson et Martin[12], le comportement élastique du matériau est modélisé par un tenseur $[C]$ d'ordre 4 et de dimension 3 de coefficients C_{ijkl} de telle sorte que la relation entre contraintes et déformations s'écrit :

$$[\sigma] = [C].[\varepsilon] \rightarrow \sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (I.3)$$

Le tenseur $[C]$ comporte $3^4 = 81$ coefficients, mais les tenseurs $[\sigma]$ et $[\varepsilon]$ étant symétriques ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$). Le tenseur $[C]$ vérifie les relations $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$. De plus, en supposant que le tenseur des contraintes $[\sigma]$ peut être dérivé d'une énergie potentielle, ce qui montre que le tenseur des constantes élastiques est invariant par permutation des paires d'indices : $C_{ijkl} = C_{klij}$. Ces relations ont permis de réduire le nombre de coefficients indépendants à 21 coefficients. Dans le cas de la structure cubique, le nombre des constantes élastiques se réduit à trois constantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} [12]. Ainsi, les tenseurs contrainte $[\sigma]$, déformation $[\varepsilon]$ et constant élastique $[C]$ sont donnés par :

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{33} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}, [\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{33} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, [C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (I.4)$$

On distingue deux constantes de rigidité C_{11} et C_{12} et une constante C_{44} . Les constants élastiques C_{12} et C_{44} agissent essentiellement sur la forme.

1.4.2. Facteur d'anisotropie

L'anisotropie est la propriété d'un matériau cristallin de posséder une grandeur physique dépendante de la direction cristallographique. Elle est exprimée par un facteur dit facteur d'anisotropie noté (A), défini par Zener [13].

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (I.5)$$

Pour les matériaux isotropes, $A = 1$. Par contre si $A \neq 1$, les matériaux sont anisotropes [13].

1.4.3. Module de compressibilité

La variation relative d'un volume d'un matériau sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée est exprimée par un module de compressibilité noté B (en anglais : Bulk modulus). donné en fonctions des constantes élastiques[14] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (I.6)$$

1.4.4. Paramètre de Kleimman

Le paramètre de Kleimman indique la position relative du cation et de l'anion quand le réseau cristallin est soumis à une contrainte à volume constant[14].

$$\zeta = \frac{c_{11}+8c_{12}}{7c_{11}+2c_{12}} \quad (I.7)$$

1.4.5. Module de cisaillement

Le module de cisaillement ou de rigidité, noté G est une propriété physique intrinsèque de chaque matériau, qui intervient dans la caractérisation des déformations, sous un certain angle causées par des efforts de cisaillement[15].



Figure. I.6. Un essai de cisaillement ou allongement relatifs nominaux.

Le module de cisaillement (G) de Hill est exprimé par la relation suivante :

$$G = \frac{\sigma}{\theta} = \frac{g_V + g_R}{2} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \quad (I.8)$$

Où g_V et g_R sont, respectivement, les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss pour les structures cubiques exprimés par[14,15] :

$$g_V = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5}, \quad g_R = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \quad (I.9)$$

1.4.6. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson, noté (ν) représente la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué ou à son allongement[15]. Son expression est donnée par :

$$\nu = \frac{(I_0 - I)/I_0}{(L - L_0)/L_0} = - \frac{\Delta I/I_0}{\Delta L/L_0} \quad (I.10)$$

La figure I.6 montre les déformations longitudinale et transversale que subit une éprouvette sous contrainte appliquée :

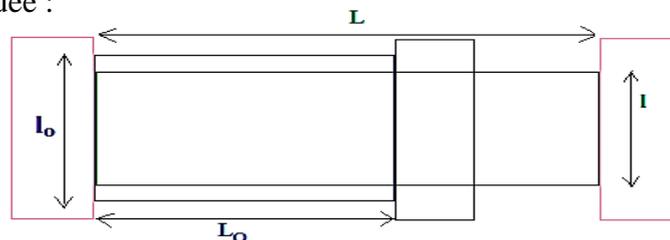


Figure I.7. Orientation de différentes déformations d'une éprouvette.

1.4.7. Module de Young

Le module de Young, dit aussi module d'élasticité (longitudinale) ou module de traction, est une constante reliant la contrainte de traction (σ) à la déformation (ϵ) d'un matériau tant qu'il est élastique et isotrope. On peut l'exprimer en fonction des constantes élastiques ou en

fonction des modules de compressibilité (B) et de cisaillement (G) de Hill, par les formules suivantes[15] :

$$E = \frac{C_{12}(3C_{12}-2C_{44})}{(C_{12}+C_{44})} = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{I.11})$$

Le Module d'Young a la dimension d'une contrainte et se mesure généralement en GPa.

1.4.8. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson noté (ν) représente la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de la contrainte appliqué ou à son allongement. Il est exprimé en fonction des constantes élastiques ou en fonction du module de compressibilité (B) et celui de cisaillement de Hill (G)[15]:

$$\nu = \frac{I_0}{2(C_{12}+C_{44})} = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)} = \frac{2B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{I.12})$$

C'est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1/2.

1.5. Propriétés électroniques

1.5.1. Structures de bande d'énergie

Dans un atome, les électrons sur leurs états ou orbites électroniques ne peuvent prendre que des valeurs d'énergie quantifiée. Afin d'étudier les propriétés de conduction électrique ainsi que les propriétés optoélectroniques d'un matériau, la distribution des états d'énergie d'électrons a été modélisée selon une théorie, appelée « Théorie des bandes » basée sur la relation de dispersion $E_n(k)$ qui possède la périodicité du réseau direct (l'entier n est un indice discret, appelé indice de bande et k est une variable continue dans l'espace des k ou l'espace réciproque limité par la première Zone de Brillouin (ZB). Elle est donnée pour un matériau cristallin de température $T=0$ K (température absolue). Cette théorie a permis de distribuer les états d'énergie des électrons selon des vallées données dans deux bandes particulières. Une bande complètement remplie appelée bande de valence (BV) contient des états d'énergie (vallées) localisés et une bande d'énergie permise appelée bande de conduction (BC) contient des états (vallées) délocalisés ou accessibles aux électrons et elle peut être vide ou partiellement remplie. Notant que les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du solide (entre atomes voisins) et par conséquent ne peuvent pas participer aux phénomènes de la conduction électrique. À l'inverse, les électrons dans les états délocalisés de la bande de conduction peuvent participer à la conduction électrique. La bande vide qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée « bande interdite » ou « gap »[16]. 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) : $E_g = E_C - E_V$.

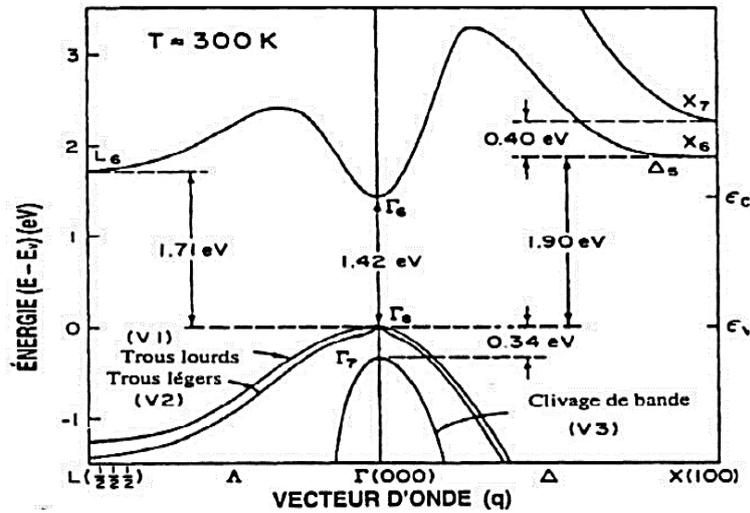


Figure. I.8. Structure de bandes d'énergie de semiconducteur : Arséniure de gallium (GaAs) donnée selon la théorie de bandes[16].

La structure de bandes est, également, caractérisée par une autre grandeur considérée comme une propriété du matériau, appelée le niveau de Fermi. Le niveau de Fermi est le niveau d'énergie le plus élevé occupé par un électron (si on fait l'hypothèse que le solide est $T=0$ K). La position du niveau de Fermi par rapport aux bandes d'énergie détermine les propriétés électriques d'un matériau. En effet, lorsque la température d'un matériau cristallin tend à 0 K, on distingue trois types de matériaux : métal ou conducteur, semiconducteur et isolant.

Isolant : la bande de conduction est vide et séparée par un gap important ($E_g \geq 6$ eV) de la bande de valence remplie. Les électrons restent piégés dans la bande de valence.

Semiconducteur : la bande de conduction est vide mais le gap est relativement faible ($E_g < 6$ eV). Le solide est donc isolant à $T=0$ K, mais le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction est possible si en excitant le matériau par une source d'énergie extérieure.

Métal (conducteur): la bande de conduction est partiellement occupée. Ce qui conduit à un chevauchement de la bande de valence et la bande de conduction. Une source d'énergie de faible intensité peut faire passer un électron depuis la BV à un état d'énergie délocalisé dans la BC qui lui permet de devenir un électron libre et contribue, par conséquent dans la conduction électrique de matériau[17].

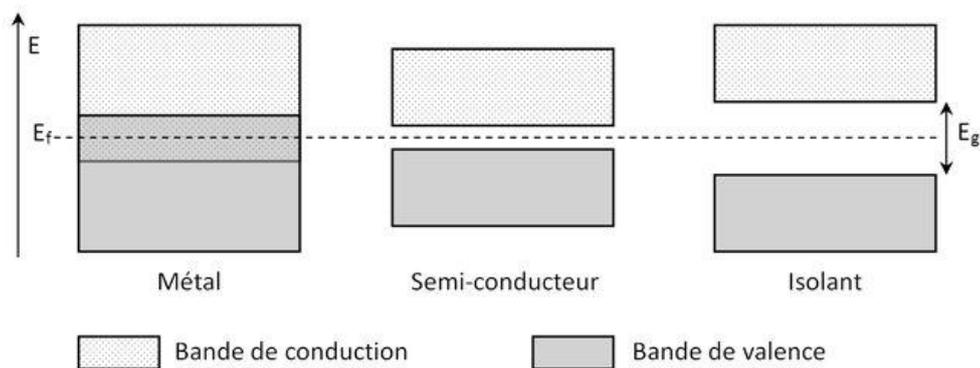


Figure. I.9. Schéma simplifié de la structure de bandes d'énergie et la position du niveau de Fermi pour un conducteur, un semiconducteur et un isolant[17].

1.5.2. Gap direct et gap indirect

Les semiconducteurs sont caractérisés par leur bande interdite ou gap, qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les premiers états libres de la bande de conduction. Les électrons dans la bande de conduction ont une énergie (quantité de mouvement: \vec{p}) qui dépend de leur vecteur d'onde (\vec{k}). 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 (Figure.I.10.a). 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.10.b). 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.11) afin de modifier son vecteur d'onde car $\vec{\Delta p} \neq \vec{0}$ [18]. 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 car elle réduit l'efficacité de génération de lumière et augmentant les pertes de chaleur.

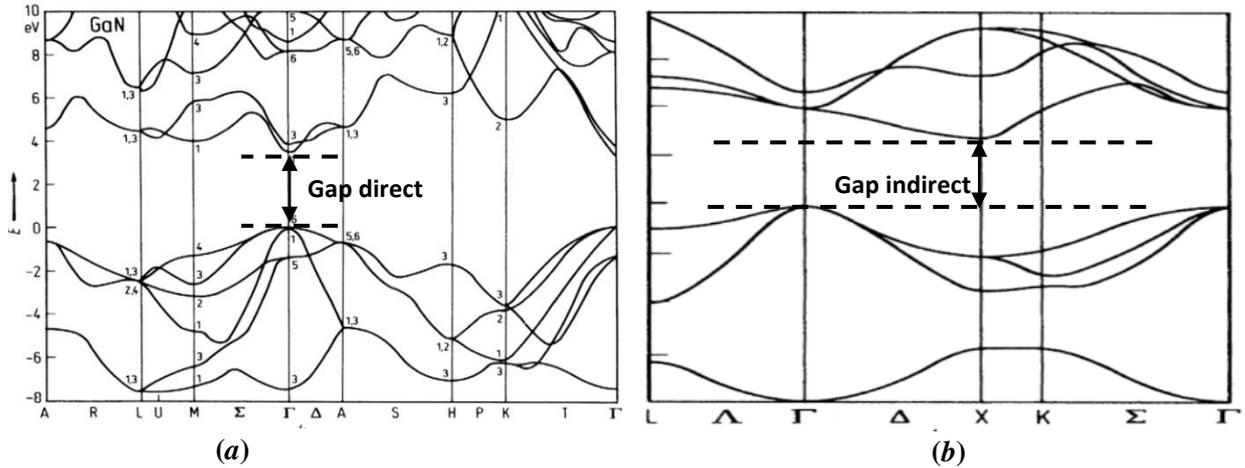


Figure. I.10. Diagramme de bandes d'énergie d'un semiconducteur à bande interdite directe (a) et indirecte (b).

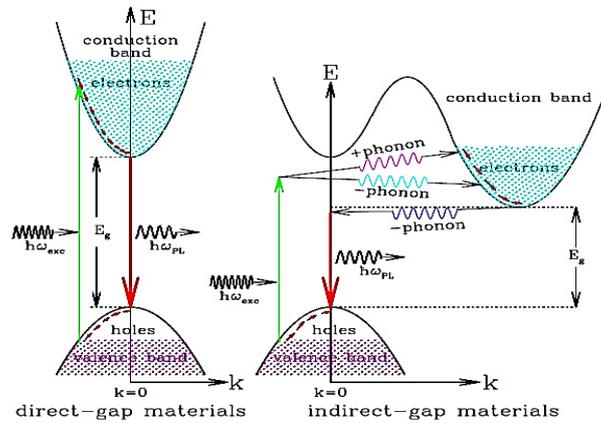


Figure. I.11. Processus de recombinaisons radiative et non-radiative dans les semiconducteurs à gaps direct et indirect.

1.5.3. Densités d'états électroniques

La densité d'états (Density Of States : DOS) d'un solide définit le nombre d'états électroniques, susceptibles d'être occupés et ceux possédant une énergie donnée dans le matériau considéré, par unité d'énergie. Elle donne la distribution des états électroniques d'un système électronique en fonction de son énergie. Donc, elle est directement liée à la structure de bande du solide et est directement mesurable, en physique expérimentale, contrairement à la fonction d'onde. La densité d'états notée $n(E)$ peut se calculer à partir de la relation de dispersion des électrons dans un solide $E_n(k)$, selon la formule suivante [19]:

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (I.13)$$

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

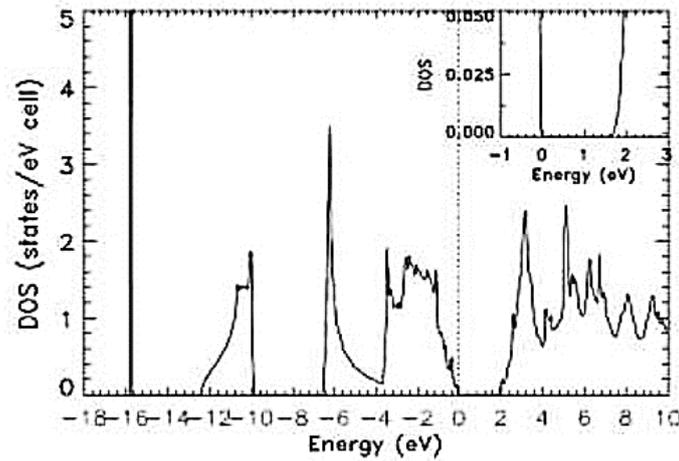


Figure. I.12. Diagramme de la densité d'états (DOS) d'arséniure de galium (GaAs)[19].

1. 6. Densité de charges électroniques

La densité de charges désigne la quantité de charges électroniques distribuées 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 cristallin, on peut identifier la nature de la liaison chimique établie entre ses composants[20]. 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[20]:

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) = \sum_k e \psi_{n,k}(r^2) \quad (I.14)$$

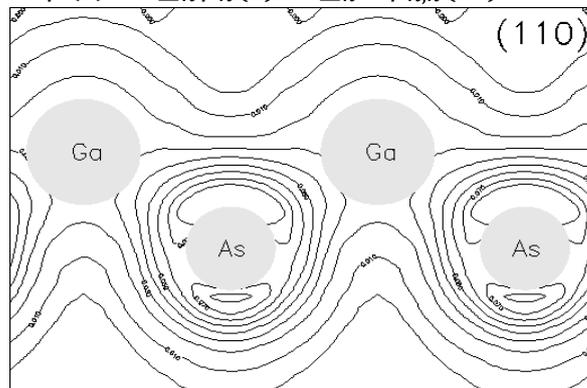


Figure. I.13. Densité de charges électroniques d'arséniure de galium (GaAs)[21].

1.7. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau sont déduites lors de l'interaction des ondes électromagnétiques avec ses composants. Leur étude est cruciale pour comprendre la réponse

optique d'un matériau soumis à une excitation électromagnétique. En effet, sous l'influence d'un rayonnement énergétique excitant, 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} :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{I.15})$$

La fonction diélectrique (ε) peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de la pulsation (ω). Le spectre de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ 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). En effet, dans le cas d'un champ dynamique, le constant diélectrique (ε) est une grandeur tensorielle qui devient un scalaire si le solide est de symétrie cubique et isotrope. C'est est une fonction complexe qui met en contribution une partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et une autre imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ reliées selon la formule suivante[22]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.16})$$

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[23] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{Vm^2\omega^2} \sum_{knn'} \langle kn | P_i | kn' \rangle \langle kn' | P_j | kn \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (\text{I.17})$$

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.17) (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 [24] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.18})$$

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.

1.7.2. 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 :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I.19})$$

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[25]. 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 :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (\text{I.20})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (\text{I.21})$$

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

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega) + \varepsilon_1(\omega)}{2}} = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.22})$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{2}} = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.23})$$

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 :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{I. 24})$$

R est exprimé aussi en fonction de n par :

$$R(\omega) = \left[\frac{|1-n(\omega)|}{|1+n(\omega)|} \right]^2 \quad (\text{I.25})$$

La mesure de cette grandeur optique permet de concevoir des matériaux moins réfléchissants 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 [26,27] :

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha x] = 10^{-kx} \quad (\text{I.26})$$

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-24 peut se réécrire :

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \text{Log} \left(\frac{1}{T} \right) = A = kx \quad (\text{I.27})$$

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 :

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I.28})$$

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.1) et (I.26), nous pouvons écrire :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\varepsilon_2(\omega)}{2n(\omega)\lambda} = \frac{\omega\varepsilon_2(\omega)}{cn(\omega)} \quad (\text{I.29})$$

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[28,29]. La perte d'énergie déduite est décrite par une fonction de perte d'énergie (ELF : Energy Loss Function) définie par [30,31] :

$$ELF(\omega) = -Im \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (I.30)$$

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 typique EELS.

1.8. Spectroscopie de Perte Spectroscopie de Perte d'Énergie d'Electrons (EELS)

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS : Electron (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) est une méthode de caractérisation des matériaux qui permet d'identifier leur composition chimique et la morphologie de leur surface . Elle repose sur les processus d'interaction élastique et inélastique entre les électrons incidents d'énergie primaire E_p et la surface du matériau, en mesurant des pertes d'énergie caractéristiques d'électrons issus[32].

1.8.1. Principe de la méthode

Quand un faisceau d'électrons incidents (de moyenne ou basse énergie) entre en interaction directe avec les atomes d'un matériau cristallin, 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 une partie de leur 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 certaines particularités physiques liées au matériau cible, la valeur mesurée de ΔE sera interprétée. Ce qui permettra finalement de donner des informations sur la composition et l'environnement physico-chimique de ce 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).

1.8.2. Analyse d'un spectre EELS

La forme générale d'un spectre EELS est représentée sur la Figure.I.14.

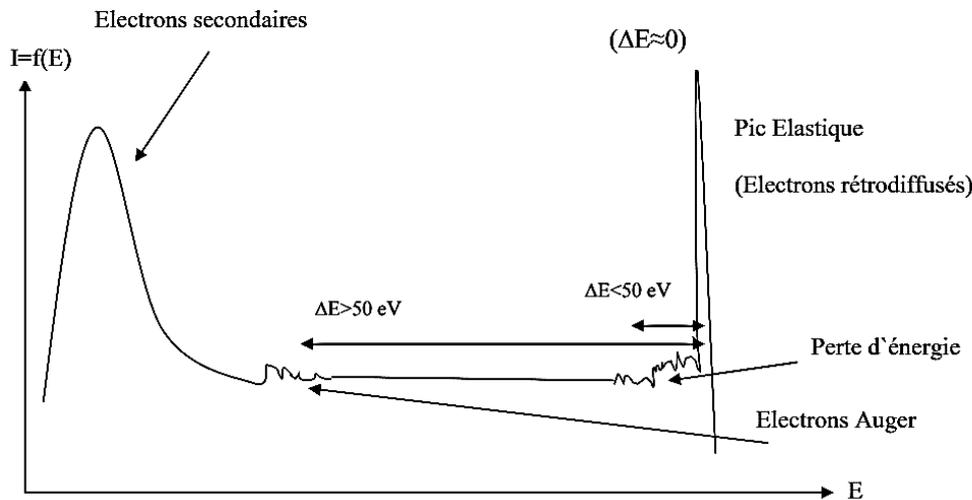


Figure.I.14. Spectre EELS montrant les principales régions de pertes d'énergie d'électrons[32].

Selon cette figure, On distingue trois principales régions de pertes d'énergie d'électrons

a. Région de pertes d'énergie nulles

Cette région contient un pic intense correspond au pic quasi élastique des électrons rétrodiffusés sans perte d'énergie ($\Delta E \approx 0$). Il est la convolution du pic sans perte instrumental (c'est-à-dire le pic obtenu sans échantillon). La largeur à mi-hauteur du pic élastique est de quelques eV, son intensité forte met en évidence le processus de diffusion des électrons. Au voisinage du pic élastique se trouvent des pics. L'écart en énergie (ΔE) entre ces pics et le pic élastique constitue la perte d'énergie. Dans cette région l'énergie des électrons incidents (E_i) doit être inférieure de 200 eV ($E_i < 200 \text{ eV}$) et la perte d'énergie est comprise entre 1 meV et quelques centaines de meV ($1 \text{ meV} < \Delta E < \text{qqes } 100 \text{ meV}$) [32].

b. Région de pertes d'énergie faibles

Cette région correspond à l'intervalle d'énergie qui précède la chute rapide de l'intensité du pic élastique. Les pics observés dans cette région sont simples ou multiples. Ils sont liés aux interactions inélastiques individuelles dues aux transitions inter et intra bandes et aux interactions collectives (plasmons de surface et de volume). Du fait d'une section efficace de diffusion beaucoup plus grande que celle des transitions interbandes, le signal des plasmons est beaucoup plus intense. Dans cette région l'énergie des électrons incidents (E_i) doit être inférieure de 1000 eV ($E_i < 1000 \text{ eV}$) et la perte d'énergie est comprise entre quelques centaines de meV et 50 meV ($\text{qqes } 100 \text{ meV} < \Delta E < 50 \text{ eV}$)[33].

c. Région de pertes d'énergie élevées

Les pertes d'énergie dans cette région correspondent à l'excitation des électrons de cœur (les

niveaux profonds K, L...,etc) donnant naissance, par désexcitation, aux rayonnement caractéristique X (R-X) et aux électrons Auger. Le spectre comporte un fond continu décroissant inclut des arrêtes caractéristiques et une structure fine autour des arrêtes donnée par (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). Notant que l'intensité des pics, dans cette région, est de l'ordre de 50 fois plus faible que celle des pics de plasmons, de la 2^{ème} région, ce qui nécessite, en pratique, une amplification du même ordre de l'échelle du spectre[33].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes propriétés physiques des semiconducteurs III-V binaires, vu leur importance technologique. Ainsi, nous avons identifié des grandeurs physiques, considérés cruciales, pour la caractérisation de cette classe de semiconducteurs. A savoir, les bandes d'énergie, la densité d'états électronique, la densité de charges électroniques,...etc. Une partie importante a été consacrée dans ce chapitre, pour définir les différentes grandeurs élastiques et 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'usage de cette fonction est bien déterminé 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.

Bibliographie du chapitre. I

- [1] M.R. Kramers, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M. Craford, *J. Display Technol.* 3 (2007) 160.
- [2] S. Adachi, *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*, Wiley, 1992.
- [3] O. Wada, *Advances in III-V Semiconductor Photonics: Nanostructures and Integrated Chips*, IPRM2013, Japan (The 25th Int Conf on Indium Phosphide and Rel Mat).
- [4] M. Bosi, C. Pelosi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 15 (2007) 51.
- [5] R. Enderlein, N. J. M. Horing. *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*; World Scientific, 1997.
- [6] H. Morkoç, „Handbook of nitride semiconductors and devices, *Materials Properties, Physics and Growth*, vol. 1. John Wiley & Sons, 2009.
- [7] S. Nakamura et al, *InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes*, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 1B, p. L74, 1996.
- [8] S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson, and R. Wood, Erratum: „Transparent-cathode for top-emission organic light-emitting diodes *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 13, pp. 2719–2719, Sep. 2003.
- [9] A. B. Chen and A. Sher, *Semiconductor Alloys Physics and Materials Engineering*. Plenum Press, 1995.
- [10] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III - V and II- VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [11] J. L. Birman, Simplified lcao method for zinc blende, wurtzite, and mixed crystal structures *Phys. Rev.*, vol. 115, pp. 1493–1505, Sep 1959.
- [12] Z. Sofiani, “Contributions à l’étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, *PhD Thesis*, Université d’Angers, 2007.
- [13] F. Lévy, *Physique et technologie des semiconducteurs*, vol. 18. PPUR presses polytechniques, 1995.
- [14] V. Fock, *Z. phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [15] Slater, J. C. (1930), *Rev.* 35, 210.
- [16] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, *des matériaux*, édition de l’école polytechnique de Montréal.
- [17] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles*. Kluwer Academic Publishers, 2004.

- [18] C. Ng-Hélène Ng, physique des semiconducteur, 3 Ed. Dunod, (2007). [21] C. Kittel, physique de l'état solide », Ed. Dunod Université (1983).
- [19] R. de L. Kronig, Journal of the Optical Society of America, vol 12, 547-557, (1926).
- [20] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6ème Edition, (2009) ISBN : 978-2-10-054134-8, Dunod, Paris.
- [21] C. Hermann and C. Weisbuch, Phys. Rev. B15, 823 (1977).
- [22] A. Bechiri, Thèse de doctorat d'état, Université de Montouri-Constantine, (2006).
- [23] C. Ohler, C. Daniels, A. Förster and H. Lüth, Phys. Rev. B58, 7864 (1998).
- [24] P. Siddiqua, S. K. O Leary, Electron Transport within the Wurtzite and Zinc-Blende Phases of Gallium Nitride and Indium Nitride. J Mater Sci: Mater Electron, 29 (5), 3511–3567. 2018.
- [25] L. Djoudi « Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage Semiconducteur BAlGaN : Etude ab-initio ». Thèse doctorat 2013.
- [26] L. Vegard, Z.Phys. 5, 17 (1921).
- [27] T. Bouragba, « Propriétés optiques de puits quantiques GaInAsN/GaAs », université blaise pascal, thèse doctorat mai 2006.
- [28] N. W. Ashcroft, N. David Meriem, physique des solides, édition originale Saundetrs College Publishing (1976).
- [29] J. M. Nye, Physical properties of crystals, Clarendon, Oxford (1972).
- [30] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [31] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [32] M. Fox, Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press (2001).
- [33] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press. (2002).

CHAPITRE II

Méthodes et Approches Théoriques de Calcul ab initio

Introduction

Les propriétés optiques et électriques d'un matériau dépendent fortement de sa structure atomique ainsi que sa morphologie physico-chimique. En effet, l'étude de la composition atomique (interactions responsables de la cohésion atomique) d'un matériau permet d'accéder à la configuration de sa structure de bandes d'énergie qui nous renseigne sur son comportement électrique. Cette étude permet, également, d'accéder à sa densité d'état (Densité Of State : DOS) qui identifie les différentes transitions électroniques mis en évidence dans tel matériau. L'étude de la structure atomique est basée sur le modèle de Schrödinger qui met en évidence une équation qui traite toutes les interactions responsables de la cohésion atomique. La dépendance de ces interactions l'une par rapport à l'autre et la présence d'un tel système poly-atomique rend la résolution analytique de cette équation difficile ou même impossible. Cette situation, a permis de mettre en évidence des méthodes et des approches théoriques qui permettent de calculer la fonction d'onde électronique et par conséquent accéder aux propriétés physiques d'un système matériel. 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 constituent la base de notre calcul numérique des propriétés physiques d'arséniure de gallium (GaAs).

1. Equation de Schrödinger

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires (Eq.II.1). Cette équation est basée sur le modèle atomique de Schrödinger qui met en évidence le concept de la fonction d'onde (Ψ).

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

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

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

E : Energie 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 et \hat{T}_n les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux, \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} les potentiels d'interaction entre électrons et entre noyaux, \hat{V}_{e-n} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les noyaux (ions). Ces quantités peuvent s'écrire :

Avec :

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

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

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

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

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

Toutes les interactions mutuelles électrons – noyaux sont considérées dans l'équation (II.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physicochimiques. Mais, il s'agit de résoudre une équation pour un système de M électrons et N noyaux en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données, même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé, vu la complexité des interactions qui en résultent. Dans ce contexte, de nombreuses méthodes et approches théoriques sont proposées visant à résoudre cette équation. Les trois principales approximations théoriques généralement utilisées sont :

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

Ainsi que des approximations inhérentes à la résolution des équations.

1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première approximation utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant plusieurs électrons. Selon Born et Oppenheimer [2], le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons est négligé. Cette supposition est justifiée par le fait que la masse d'un noyau est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle d'un électron. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux. Par conséquent, le mouvement des noyaux est négligeable par rapport à celui des électrons. Ainsi l'énergie cinétique des noyaux et

l'énergie potentielle noyaux-noyaux deviennent des constantes choisies comme étant la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.3) devient :

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

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

L'approximation d'Hartree ou bien l'approximation spinorbitale considère que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres et les répulsions interélectroniques sont moyennées et non instantanées. Donc, chaque électron est décrit par sa propre fonction d'onde[3] :

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

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[4] 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 de son rôle a résolu, dans une deuxième étape, ce problème en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater d'ordre N [5] constitué de N fonction d'onde (spinorbitale) composée de la position (r) et la variable de spin (σ) de l'électron.

$$\Psi_c(r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1 \sigma_1) & \psi_1(r_2 \sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N \sigma_N) \\ \psi_2(r_1 \sigma_1) & \psi_2(r_2 \sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N \sigma_N) \\ \psi_3(r_1 \sigma_1) & \psi_3(r_2 \sigma_2) & \dots & \psi_3(r_N \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

Notant que l'énergie de corrélation due aux effets d'impulsion électronique, peut être définie pour étant la différence entre l'énergie exacte non relative et l'énergie donnée par l'approximation de Hartree-Fock.

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 [6,7]. En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn[8] 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

La DFT est basée sur les théorèmes de Hohenberg[3]et Kohn[9] dont leur concept est tiré des travaux de Slater [7].

Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn[10] 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 (\widehat{E}) de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E = \widehat{E}[\rho(r)] \quad (\text{II.8})$$

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

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

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

Avec :

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

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

$$\widehat{F}_{HK}[\rho(r)] = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} = \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle \quad (\text{II.10})$$

Théorème 2 :

Ce théorème stipule que la valeur minimale de la fonctionnelle d'énergie ($\min \widehat{E}[\rho(r)]$) est l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système matériel, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental ($\rho_0(r)$). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$\widehat{E}[\rho_0(r)] = \min \widehat{E}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Les travaux d'Hohenberg et Kohn ont permis de reformuler le problème de résolution de l'équation de Schrödinger. Néanmoins, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (\hat{F}_{HK}) [$\rho(r)$] reste impossible à calculer à cause de la complexité du système de N électrons[11].

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[12] 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 à l'état fondamental $\rho_0(r)$ connue.

Equation 1 :

Les électrons libres d'un système fictif sont soumis à un potentiel effectif (V_{eff}) exprimé par :

$$\hat{V}_{eff}[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (\text{II.12})$$

Avec :

\hat{V}_H est la fonctionnelle du potentiel de Hartree.

\hat{V}_{ext} est la fonctionnelle du potentiel extérieur.

\hat{V}_{xc} est la fonctionnelle du potentiel d'échange et de corrélation

La fonctionnelle du potentiel d'échange et de corrélation (\hat{V}_{xc}) est exprimée par :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.13})$$

Equation 2 :

Selon l'équation. 1 de Khon-Sham, la fonctionnelle de l'énergie totale du système est :

$$\hat{E}_s[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \hat{V}_H[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (\text{II.14})$$

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 monoélectroniques qui peuvent être résolues analytiquement [14]:

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), i = 1, \dots, N \quad (\text{II.15})$$

E_i exprime les énergies Kohn-Sham munis aux états électroniques $\psi_i(\vec{r})$.

Equation 3 :

La densité électronique du système fictif est donnée par :

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.16})$$

Notant que tous les calculs qui mettent en évidence la DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Seules l'énergie totale du système (E_s), l'énergie de

Fermi (E_F) et la densité électronique du système (ρ_S), ont un sens physique. Les états $\psi_i(\vec{r})$ et les énergies de Kohn-Sham (E_i) ne sont que des intermédiaires de calcul [14].

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente (Figure II.1). 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.

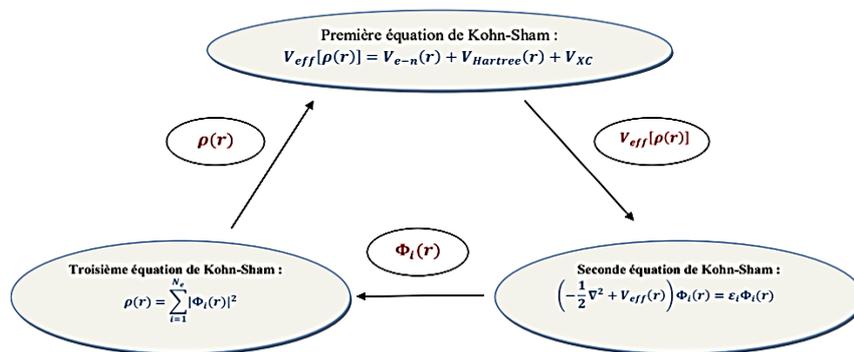


Figure II.1 Diagramme simplifié de l'auto-cohérence de résolution des équations de Kohn-Sham.

1.3.2.1. 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 état d'énergie. Cet effet est directement relié au principe d'exclusion de Pauli[15] 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. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. 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 $\rho(r)$ [16]. 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 :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \hat{\epsilon}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

$\hat{\epsilon}_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$ désigne la fonctionnelle de 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[17] :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \hat{\epsilon}_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

La LDA suppose que $\hat{\epsilon}_{xc}(\rho)$ est purement locale et décomposée en une contribution d'échange $\hat{\epsilon}_x(\rho)$ et de corrélation $\hat{\epsilon}_c(\rho)$:

$$\hat{\epsilon}_{xc}(\rho) = \hat{\epsilon}_x(\rho) + \hat{\epsilon}_c(\rho) \quad (\text{II.19})$$

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[18]:

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \hat{F}[\rho(\vec{r}), \nabla(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

$\hat{F}[\rho(\vec{r}), \nabla(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle 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)[19] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88)[20] ainsi que la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91)[21,22] et sa version modifiée (MPW). Nous citons également la fonctionnelle GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)[23] qui fournit une réponse linéaire correcte d'un gaz d'électrons uniforme, mais sa performance numérique reste insuffisante et conduit à des erreurs dans la prédiction des données thermochimiques des systèmes moléculaires ainsi que les énergies atomiques.

c). Fonctionnelle de Tran et Blaha

Pour améliorer la fiabilité de l'approche théorique GGA, une approche développée est introduite, basée sur la fonctionnelle de Tran et Blaha notée mBJ (modified Becke Johnson). C'est une version modifiée de la fonctionnelle du potentiel d'échange et de corrélation de Becke et Johnson, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [20] et publiée par Tran et Blaha [21]. Cette approche semi-locale est introduite pour pouvoir simuler aussi la structure de bandes des matériaux ayant un gap tel que les semiconducteurs et les isolants.

1.3.3. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

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

Étape 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 :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

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 simplifier les calculs [22].

Étape 2 : Consiste à déterminer les états propres et les fonctions propres en résolvant les équations de Kohn et Sham suivant un calcul auto-cohérent. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle appelé Champ Auto-Cohérent (Self Consistent Field : SCF) (Figure II.1.). Les différentes étapes d'un cycle SCF sont les suivantes :

- 1- Commencer par une densité d'essai initiale pour la première itération.
- 2- Calculer le potentiel d'échange et de corrélation correspondant.
- 3- Construire l'Hamiltonien.
- 4- Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- 5- Calculer la nouvelle densité électronique.
- 6- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- 7- Calculer les différentes grandeurs physiques (Energie, forces, ...),
- 8- Fin de calcul.

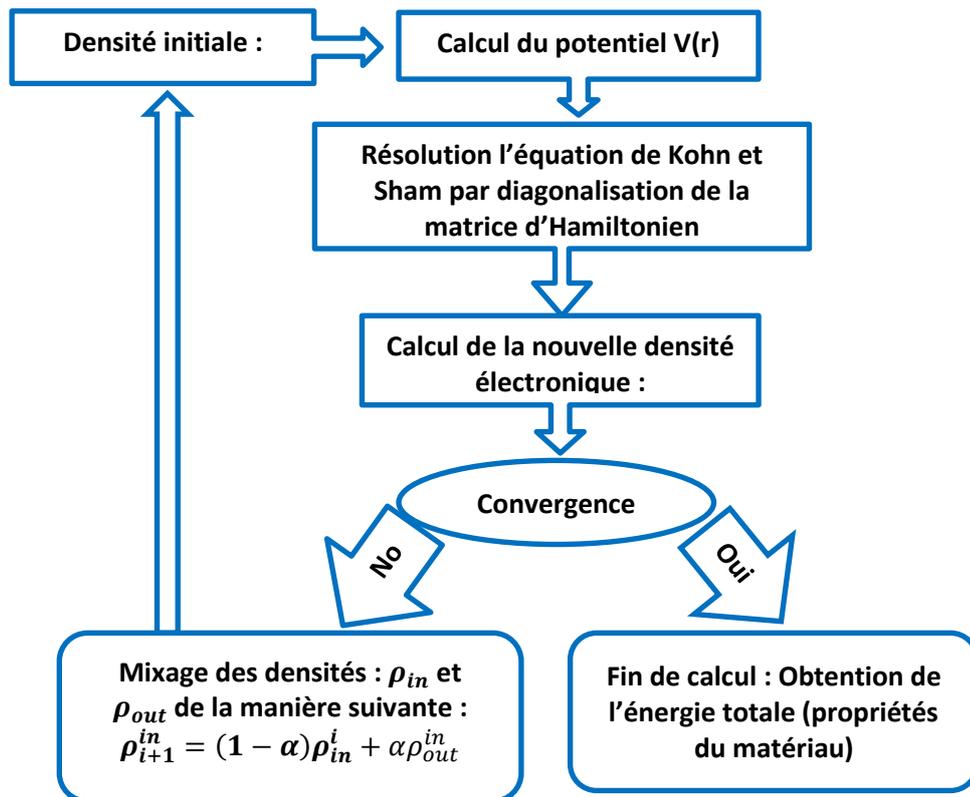


Figure. II.2. L'organigramme d'un calcul auto-cohérent (SCF).

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 du pseudopotentiel

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 $V_{ps}(r)$ par un rayon de coupure (r_c) (Figure.II.3). En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel $V(r)$ sur les électrons de valence. Ce qui conduit à déterminer une fonction d'onde $\psi_{ps}(r)$ correspondante à $V_{ps}(r)$ et une fonction d'onde $\psi(r)$ correspondante à $V(r)$. C'est l'approximation du cœur gelé[23].

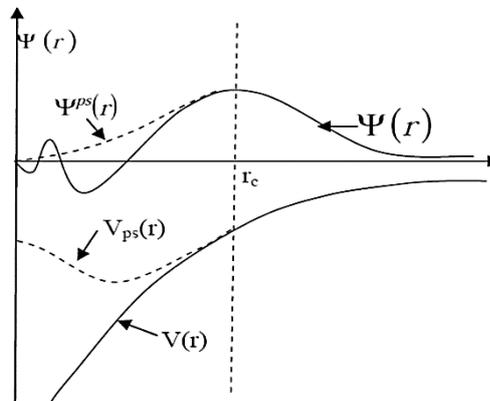


Figure.II.3. Illustration de l'évolution du potentiel de tout-électron (lignes continues) et du pseudopotentiel des électrons de valence (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

Notant qu'il y a différents types de pseudopotentiels :

- Le pseudopotentiel à norme conservée (NCP),
- Le pseudopotentiel ultra-soft (USPP).

Différentes méthodes numériques sont basées sur l'approche du pseudopotentiel telles que :

- La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (Linearized Muffin-Tin Orbitals : LMTO).
- La méthode des ondes planes orthogonalisées (Orthogonalized Plane Waves:OPW).

Les codes de calcul basés sur l'approche du pseudopotentiel sont : ABINIT, VASP et SIESTA

2.2. Méthodes tous-électrons

Il s'agit de prendre en considération la totalité des électrons dans l'atome (les électrons de valence et électrons de cœur). Cela se justifie par le besoin d'informations contenues dans la région autour du noyau (par exemple : les champs hyperfins, les excitations des niveaux de

coeur). Dans ce contexte, nous citons [24] :

- 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 du pseudopotentiel et de tous-électrons sont basées sur les trois opérations suivantes :

① Considération d'une base de fonctions sphériques prise dans la zone du coeur (noyau + électrons de cœur) 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 effectif

Plusieurs approches théoriques ont été effectuées sur le potentiel effectif (V_{eff}) afin de faciliter la résolution numérique des équations de Kohn-Sham. 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 choisis constant (Figure.II.4).L'approximation MTA était fréquemment utilisée dans les années 70 et fonctionne bien pour les systèmes métalliques[25]. Mais, pour le cas des solides covalents, elle donne des résultats différents avec ceux expérimentaux.

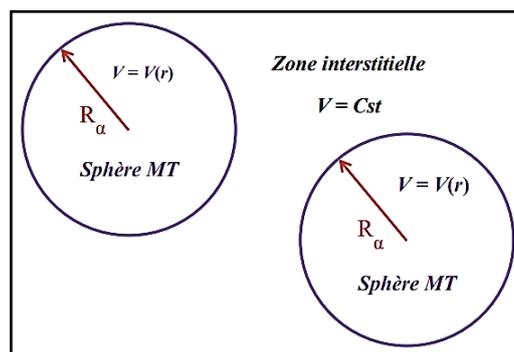


Figure.II.4. Configuration de la répartition du potentiel suivant l'approche MT.

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.

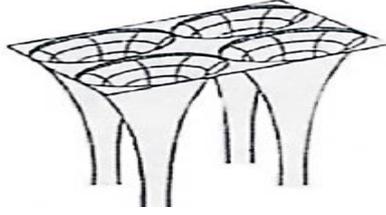


Figure.II.5. Schéma d'un potentiel Muffin-Tin[25].

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-Potential"[26].

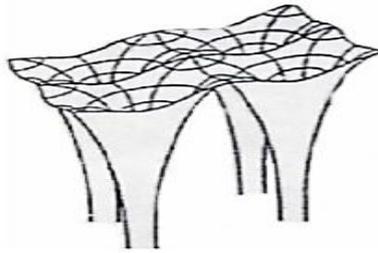


Figure.II.6. Forme schématique du potentiel complet[26].

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Notant que le choix du rayon Muffin-Tin (RMT) de la sphère n'est pas critique dans les calculs à potentiel complet comme dans le cas de l'approche MTA. En effet, dans ce dernier cas, on doit obtenir différents rayons (RMT) comme un choix optimal qui dépend du choix du potentiel (maximum entre deux atomes voisins) ou de la densité de charge (minimum entre deux atomes voisins). Donc, dans l'approche MTA, un compromis doit se faire; mais dans le l'approche FP-MTA, ce problème ne se posera plus[27,28].

3. Méthodes de calcul des propriétés physiques des matériaux cristallins

Dans ce paragraphe, nous décrivons les principales méthodes de calcul basées sur l'approximation du potentiel Muffin-Tin complet (FP-MTA) introduites pour déterminer et/ou prédire les différentes propriétés physiques des matériaux cristallins.

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[29] 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 :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.25})$$

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[30]. 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 paramétré 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 conséquence une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Koelling [31] et Andersen [32] 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[33] 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 :

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

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 :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

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 différé 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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.28})$$

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.25) et (II.26).

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.

$$\psi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficient 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 basés 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[34,35]. 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 [36]. Ces programmes peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle.

Le code de calcul WIEN2k est introduit dans le calcul des différentes propriétés physiques de la matière condensée tels que les systèmes supraconducteurs à hautes températures [37], les minéraux [38], les surfaces des métaux de transition [39], les oxydes non ferromagnétiques [40], Il est introduit, également, dans le calcul de gradient du champ électrique[41], dans la chimie quantique pour calculer les propriétés chimiques des molécules.

Parmi les propriétés physiques obtenues, numériquement, en utilisant le code de calcul WIEN2k, on trouve :

- Les propriétés électroniques telles que la structure de bandes d'énergie, la densité des états électroniques (DOS), densité de charges,...etc.
- Les propriétés structurales telles que la structure cristalline, espace de groupe, liaison interatomique,.....etc.
- Propriétés magnétiques telles que le moment magnétique et la polarisation de spin.
- Propriétés élastiques telles que la pression hydrostatique, les contraintes, les constantes élastiques,.....etc.
- Les propriétés optiques telles que l'absorption optique, indice de réfraction, indice de réflexion, spectres d'absorption des RX, fonction de pertes d'énergie électronique.
- Les propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie, l'entropie, l'énergie interne,.....etc.

5. Déroulement de calcul

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux, on doit passer au calcul des grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions

propres et les énergies propres du système matériel étudié, en créant un fichier (**. struct) qui contient les paramètres de son réseau cristallin, les rayons Mufin-Tin (RMT) et sa structure cristalline. Ensuite, le calcul des propriétés physique de système se déroule en trois 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.

KGEM: 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 (SCF)

L'étape d'initialisation est établie pour la préparation du cycle auto-cohérent (Self Consistent Field : SCF) qui sert à calculer les énergies et la densité électronique à l'état fondamental de système matériel, selon un critère de convergence. Il se fait avec un scripte des programmes comme suit.

LAPW0: il génère le potentiel total ou effectif, à partir de la densité générée par LSTART, pour le calcul de la densité de système matériel.

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 un mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

5.3. Calcul des propriétés physiques à de l'état fondamental

Une fois le cycle SCF est achevé, les propriétés physiques à l'état fondamental (structure de bandes, DOS, propriétés optiques...,etc.) sont déterminées à l'aide des programmes suivants :

- **OPTIMISE:** ce programme déterminé l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.
- **LAPW5:** ce programme génère la densité de charge.
- **TETRA:** ce programme déterminer la densité d'état total et partielle.
- **SPAGHETTI:** ce programme calcul la structure des bandes.
- **OPTIC:** calcul les propriétés optiques.

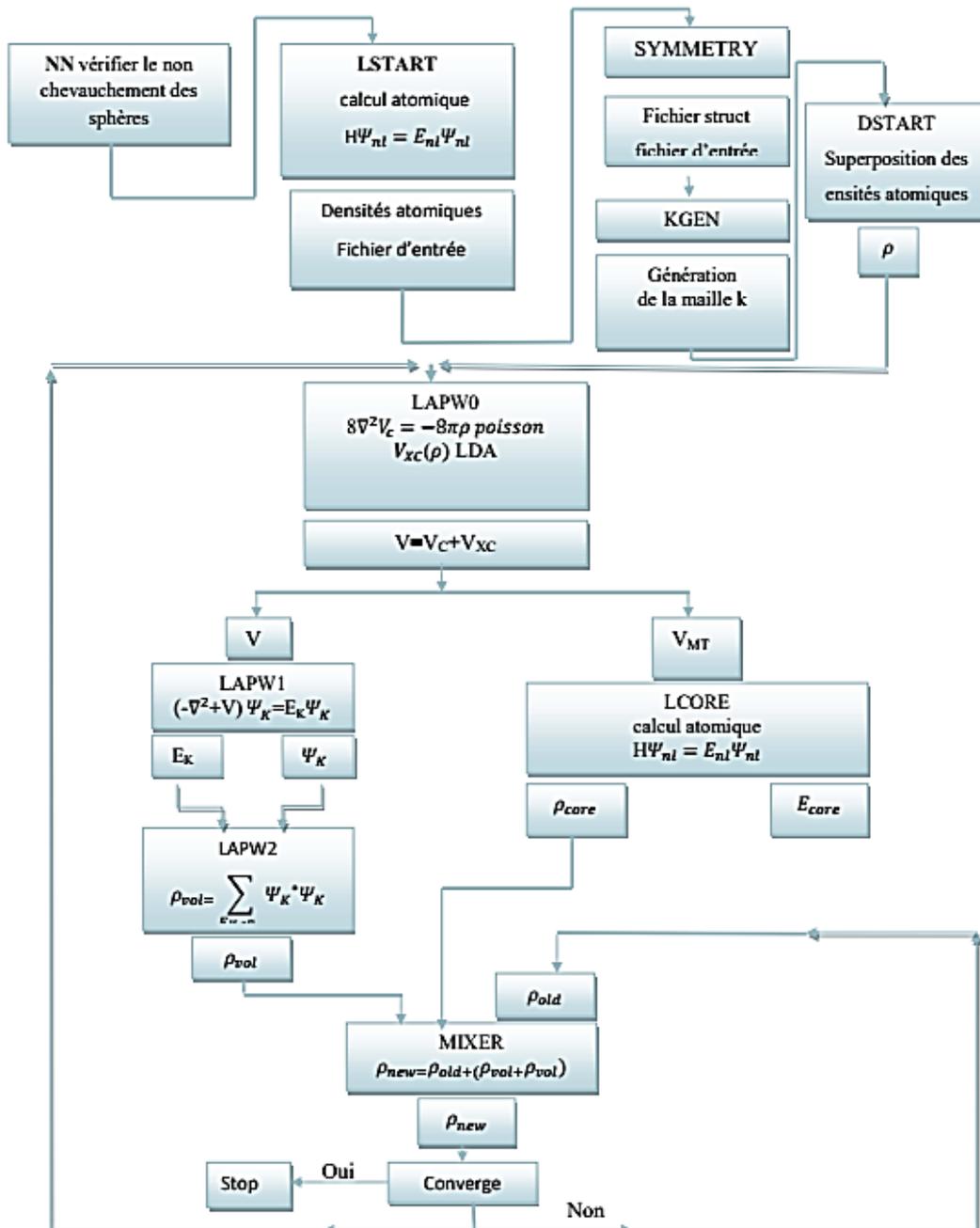


Figure.II.7. Organigramme des programmes du code WIEN2k [40].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes méthodes et approches théoriques utilisées pour le calcul de la fonction d'onde et l'énergie des matériaux cristallins. Ainsi, nous avons expliqué l'architecture informatique du code de calcul WIEN2k utilisé pour déterminer les propriétés physiques et chimiques des matériaux cristallins. Dans le troisième chapitre, nous présenterons et nous discuterons les différents résultats de calculs effectués sur l'arséniure de gallium (GaAs) en utilisant la méthode FP-LAPW et les approches GGA et GGA-mBJ. Ces méthodes ne font appel à aucun paramètre expérimental (empirique) et se basent uniquement, sur les lois de la mécanique quantique.

Bibliographie du chapitre. II

- [1]E.Schrodinger, Ann.Phys,79(1926) 361.
- [2]M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84(1927) 457.
- [3]P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136 (1964) B864.
- [4]C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [5]Andersen, O. K.: Linear Methods of Band Theory. Phys. Rev. B13 (1975) 3050.
- [6]Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, eds. Lundqvist, S. and March, S. H. Plenum, New York, 1983.
- [7]J. C. Slater , Phys. Rev.,81(1951) 385.
- [8]D.S. Sholl, J. A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley (2009).
- [9] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [10] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2nd ed, Wiley(2001).
- [11]J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145(1966) 561.
- [12]P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23(1927) 542.
- [13] D. M. Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45(1980) 566
- [14] L .Heldin and B .I .Lundqvist . J .Phys. C: Solid state Phys. 4(1971) 2064.
- [15] V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York (1978).
- [16]K .Schwarz,Phys. Rev. B 5(1972) 2466.
- [17] P.M.Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1(1967) 567.
- [18] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B13(1976) 5362.
- [19]J. P. Perdew, Physica B 172(1991).
- [20]J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46(1992) 6671.
- [21]J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev. B 48(1993) 4978.
- [22]P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40(1989) 1997.
- [23] S.Lardjane, Thèse de doctorat, université de Tlemcen(2013).
- [24] J.P.Perdew and Y.Wang, Phys.Rev.B 45(1992) 13244.
- [25]A.BERGHOUT, Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires II-VI à

base de béryllium, université de Metz, 2007.

- [26] D.J Chadi and M.L Cohen, Phys. Rev. B 8(1973) 5747.
- [27] J.D Joannopoulos and M.L Cohen, J. Phys. C 6(1973) 1572.
- [28] R. A Evarestov and V.P Smirnov, Phys. Status Solidi 119 (1983) 9.
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97 (Technical University Vienna, 1997).
- [30] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1387.
- [31] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact, 52(1989), 153.
- [32] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist, 81 (1996) , 545.
- [33] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun 94(1996) 31.
- [34] 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).
- [35] 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).
- [36] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Physical Review B, vol. 42, 2051 (1990).
- [37] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, American Mineralogist, vol. 81, 545 (1996).
- [38] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Physical Review Letters, vol. 74, 1387 (1995).
- [39] 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).
- [40] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Physical Review Letters, vol. 75, 3545 (1995).
- [41] http://rmngbp.cnrs-orleans.fr/pdf/2007_Cours_Boucher.pdf.

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons discuter les différentes propriétés physiques, calculée par la méthode FP-LAPW de semiconducteur (GaAs) en utilisant le code de calcul WIEN2k. Les résultats trouvés seront discutés selon les deux approches GGA et GGA-mBJ.

1. Paramètres cristallins de GaAs

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

Paramètre	Unité	GaAs		
Structure	--	Zinc blende (B3)	Wurtzite (B4)	Rocksalt (B1)
Groupe d'espace	--	F-43m (216)	P63mc (186)	Fm-3m (225)
Paramètres de la maille cristalline	Å	$a = 5.6533$	$a = 3.15$ $c = 6.77$	$a=5.32$

Tableau III.1. Paramètres cristallographiques de GaAs dans ses trois phases structurales[1].

Ainsi, nous présentons, sur les tableaux III. 2 et III. 3, la configuration électronique et les valeurs du rayon Muffin-tin (RMT) du gallium (Ga) et d'arsenic (As).

	Symbole	Configuration électronique	Electronégativité	Numéro atomique
Arsenic	As	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	2.18	31
Gallium	Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	1.81	33

Tableau III.2. Quelques propriétés électroniques et cristallines des éléments composants de GaAs.

Atome	Ga	As
RMT	2.22	2.22

Tableau III.3. Rayons muffin-tin (RMT) des éléments composants de GaAs.

2. Détail de calcul

La cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon RMT.
- La région interstitielle entre les sphères Muffin-Tin.

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 d'arséniure de gallium (GaAs) calculées par la méthode FP-LAPW ainsi que les approches GGA et GGA-mBJ.

3.1. Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales consiste à générer la maille cristallographique, dans une première étape, en introduisant les données mentionnées dans les tableaux III.1 et III.3. Une fois la structure est générée, une optimisation structurale sera nécessaire, dans la deuxième étape. Cette étape est primordiale afin de déterminer les paramètres structuraux optimisés et d'accéder, par la suite, aux différentes propriétés physiques de système matériel étudié à l'état d'équilibre. La figure suivante présente les mailles élémentaires des trois phases structurales B1, B3 et B4 de GaAs générées selon le code WIEN2k.

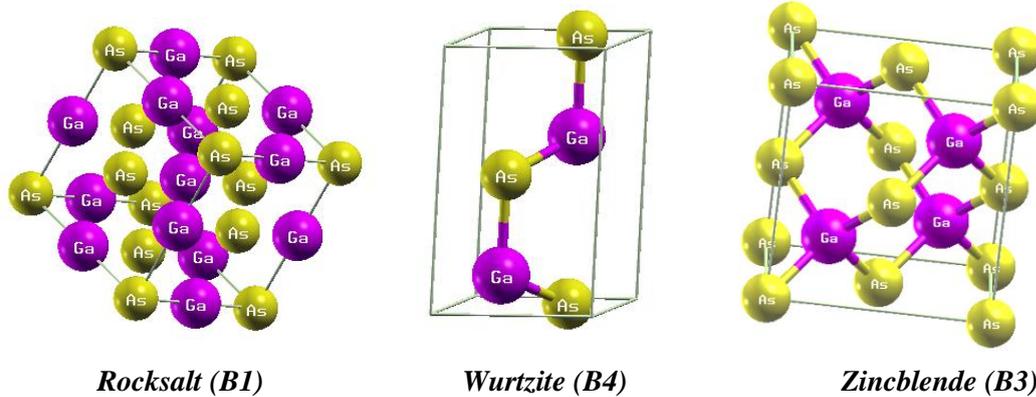


Figure III.1. Les trois phases structurales cristallines de GaAs générées selon le code WIEN2k et configurées selon le XCRYSDEN.

L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de l'énergie totale en fonction de volume et en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres optimisés correspondants. Ces paramètres sont calculés en ajustant l'énergie totale à l'énergie calculée par l'équation d'état suivante de Birch-Murnaghan [9] donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{8} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \frac{9B_0V_0}{16} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \quad (\text{III.1})$$

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

Le module de compressibilité noté (B) (Bulk modulus) est une propriété importante qui exprime la résistance d'un matériau à une modification extérieure sur son volume. Il donne une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe appliquée. Ce module est évalué au point minimum de la courbe $E(V)$:

$$B = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

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

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

L'optimisation structurale de GaAs a été effectuée dans ses trois phases structurales : zincblende (B3), wurtzite (B4) et rocksalt (B2) en utilisant l'approche PBE-GGA.

3.1.1. Optimisation structurale de la phase wurtzite (B4)

L'optimisation structurale du GaAs dans sa phase wurtzite s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u , c/a et V suivant trois étapes :

1^{ère} étape :

On prend les valeurs idéales de u et c/a d'une structure wurtzite idéal. Les valeurs des paramètres a, c prises sont, généralement, égales aux valeurs expérimentales (Tableau.III.1). On injecte les paramètres a, c pour optimiser le volume. La valeur trouvée correspond à l'énergie de cohésion la plus stable.

(c/a)

2^{ème} étape: On injecte la valeur optimisée du volume pour optimiser le rapport $\frac{c}{a}$ en maintenant, toujours le paramètre interne (U) à sa valeur idéal. A partir de la valeur de $\left(\frac{c}{a}\right)_{op}$ optimisée, on déduit la valeur du paramètre u optimisé (u)_{op} et on la compare avec celui (u)_{idéal}.

3^{ème} étape : On procède à une deuxième optimisation de volume. A ce stade nous avons tous les paramètres structuraux optimisés nécessaires pour calculer les propriétés physiques.

Les figures suivantes, présentent l'optimisation structurale de GaAs 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.

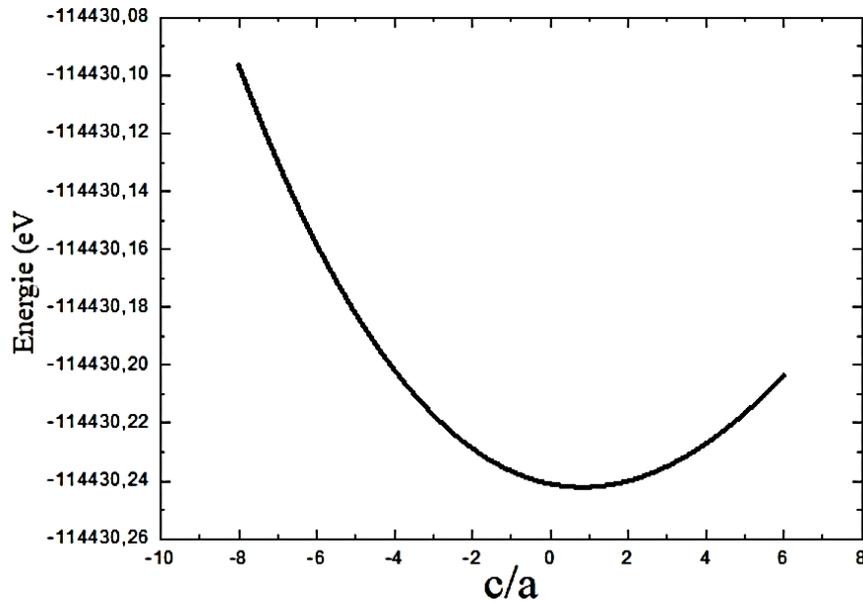


Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de GaAs dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.

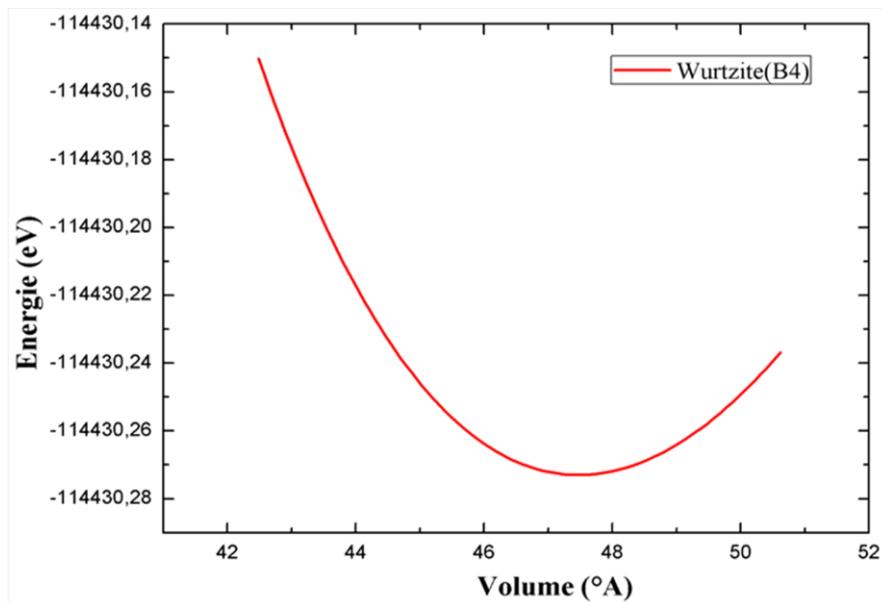


Figure III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.

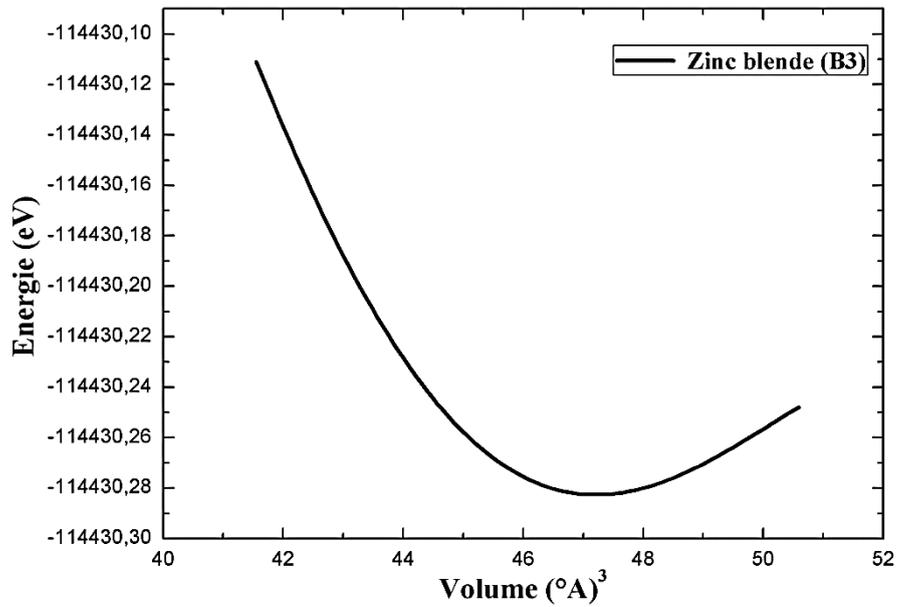


Figure III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans sa phase zinc blende (B3) calculée en utilisant l'approche GGA.

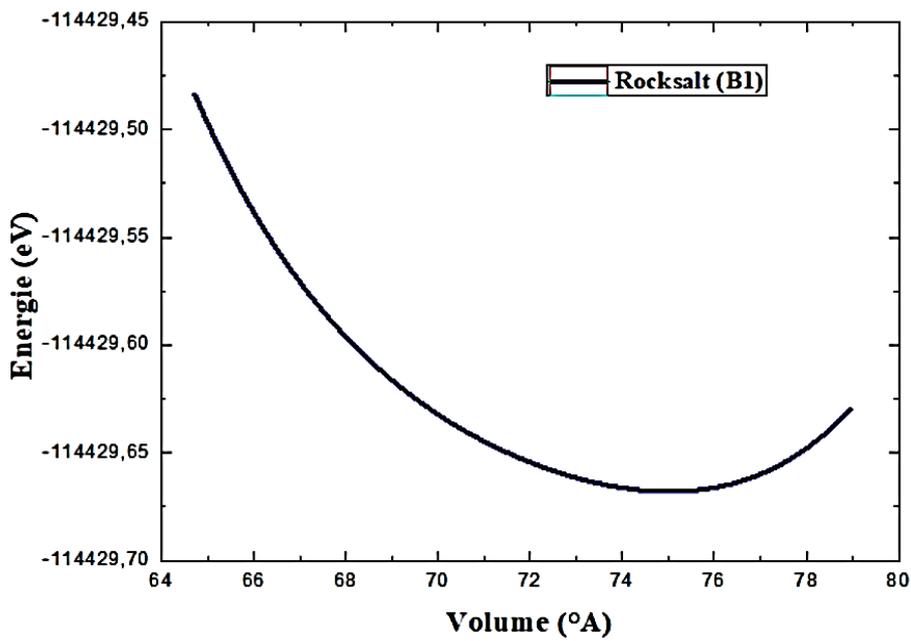


Figure III.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans sa phase rocksalt (B1) calculée en utilisant l'approche GGA

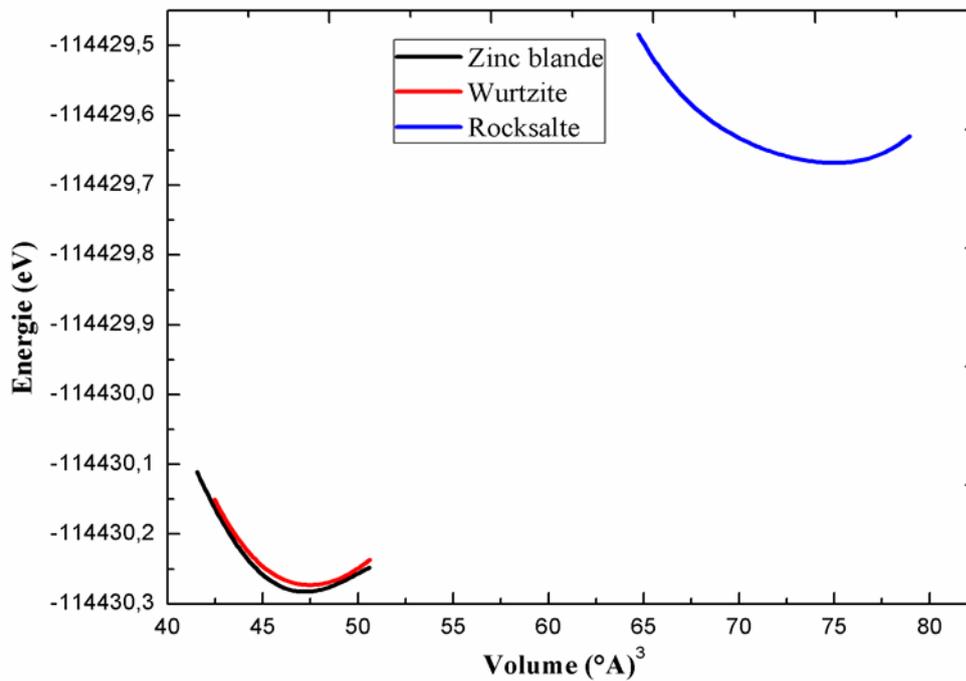


Figure III.6. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans ses trois phases structurales B1, B3 et B4 calculée en utilisant l'approche GGA.

D'après la figure.III.6, nous constatons que la phase zinc blende est considérée la phase la plus stable de GaAs, vu que la courbe d'optimisation correspondante dispose la valeur la plus minimale de l'énergie en comparant avec celle des autres courbes. En plus, une légère différence est remarquée entre les courbes d'optimisation correspondantes aux phases wurtzite et zinc blende.

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 (°A)	c (°A)	c/a	B (GPa)	B'	u	V (°A ³)
Wurtzite (B4)	Nos calculs (GGA)		3.83	6.296	1.6438	61.837	4.3219	0.27	39.991
	Autres calculs	GGA [2]	4.12	6.74	1.6359	66.57	4.6	0.3768	
		LDA [3]	3.9	6.44	1.6512	78.44	4.27	0.3747	
	Expérience [4]		3.91	6.44	1.63				
			a (°A)		B (GPa)		B'		V (°A ³)
Rocksalt (B1)	Nos calculs (GGA)		5.3974			73.931		3.0714	78,618
	Autres calculs	LDA [5]	5.28			84.12		5.04	
		GGA [5]	5.39			69.95		4.77	
	Expérience [6]		5.32			73.54		4.05	
			a (°A)		B (GPa)		B'		V (°A ³)
Zinc blende (B3)	Nos calculs (GGA)		5.7463			60.2087		4.2363	47.43523
	Autres calculs	GGA [5]	5.607 - 5.665			59.96-60.182		4.866-4.343	45.162-47.9109
		LDA [6]	5.54 - 5.55			78.48 - 79.12		4.68 - 4.32	42.6622
	Expérience [7]		5.6533			75.50			

Tableau. III.4. Les valeurs des paramètres structuraux, calculées par l'approche GGA, de GaAs suivant ses différentes phases structurales comparées avec celles expérimentales et théoriques trouvées dans la littérature.

D'après les résultats donnés 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 1.43% pour la phase rocksalt et 1.64% pour la phase zinc blende par rapport à ceux trouvés expérimentalement. En plus, une légère différence est trouvée entre les valeurs du module de compressibilité (B) calculées pour les phases wurtzite et zinc blende. Ce qui est en accord avec la figure.III.6 dont les courbes d'optimisation des phases wurtzite et zinc blende sont légèrement, adjacents. Ainsi, la valeur du module (B) calculée dans la phase zinc blende (B3) est inférieure de 20.25 % de celle trouvée expérimentalement. En plus, nous remarquons que la valeur de B est plus importante pour la phase rocksalt (B1) par rapport à celle de la phase (B4). Ceci indique que le matériau GaAs dans sa phase cubique de zinc blende possède une rigidité importante qui le rend plus résistant [8].

Donc, à partir de ce tableau, on peut tirer les résultats suivants :

- ✓ L'approche GGA surestime 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 [9].
- ✓ Les valeurs des paramètres de maille calculées par l'approche PBE-GGA sont en accord avec celles obtenues expérimentalement.
- ✓ La phase structurale de zinc blende est considérée la phase la plus stable de GaAs.

3.2. Propriétés élastiques

La figure. III.7 présente l'optimisation de la contrainte élastique (σ) appliquée sur la maille de GaAs dans sa phase stable zinc blende. Selon cette figure, nous constatons que la valeur optimisée de σ est de 0.23 GPa qui correspond à la même valeur déduite lors de l'optimisation structurale de GaAs dans sa phase zinc blende, en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan. En plus, nous remarquons que la valeur de l'énergie totale (E) correspondante à (σ_{op}) est la même que celle trouvée lors de l'optimisation structurale de GaAs (Figure. III.4). Ce résultat est en bon accord avec celui de l'optimisation structurale de la phase zinc blende en fonction de la pression hydrostatique appliquée (Figure. III.8). Une pression faible de 0.23 GPa est déduite correspondante à la même valeur de l'énergie totale (E) trouvée en étudiant l'optimisation structurale de GaAs suivant l'équation de Birch-Murnaghan (Figure. III.4). L'ensemble des résultats concernant les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie (A), le rapport B/G sont énumérés dans le tableau. III.5 ci-dessus. Les valeurs

trouvées sont comparées avec d'autres résultats numériques et expérimentaux.

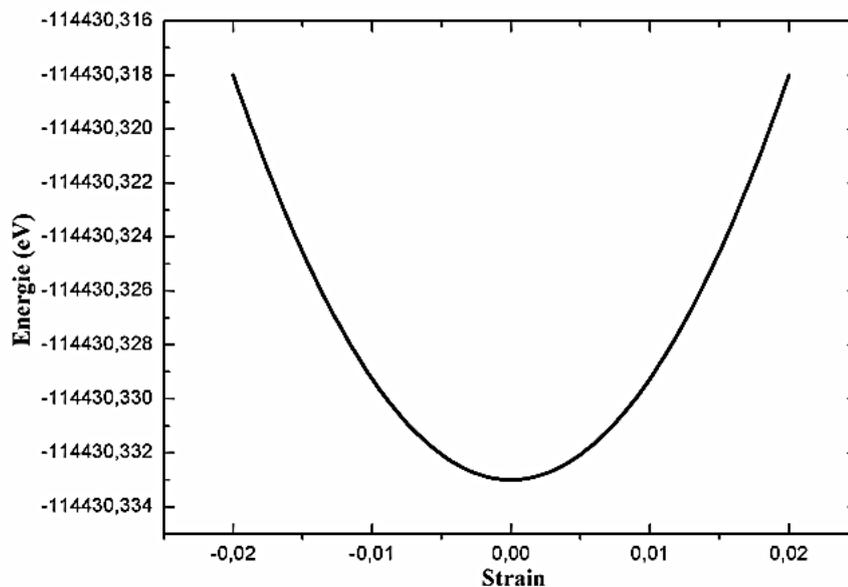


Figure. III.7. Variation de l'énergie totale de la maille zinc blende de GaAs en fonction de la contrainte élastique (σ) appliquée.

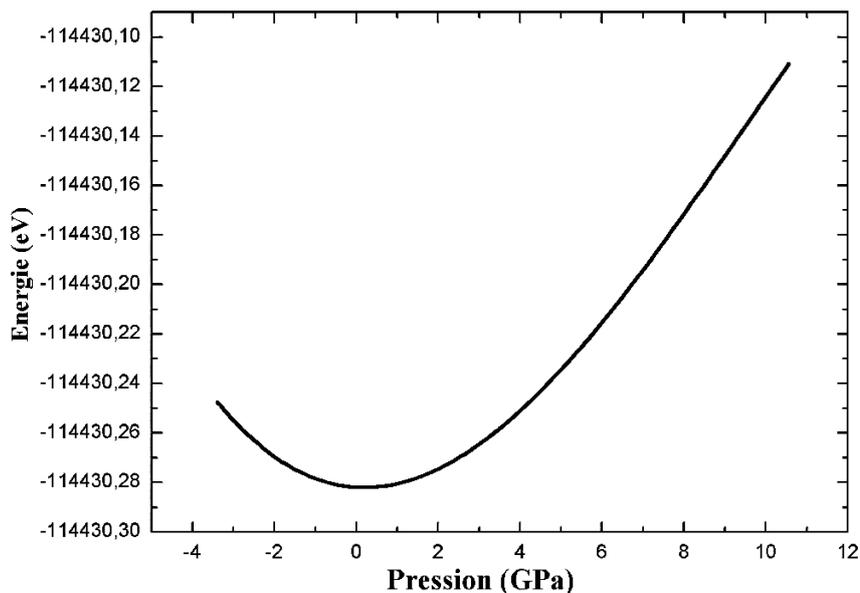


Figure. III.8 Optimisation structurale de la maille zinc blende de GaAs en fonction de la pression hydrostatique appliquée.

D'après le tableau, on peut conclure que :

- ✓ Nos valeurs sont en bon accord avec celles des autres résultats numériques trouvés.
- ✓ La valeur du module de compressibilité (B) calculée à partir des constantes élastiques du GaAs est en bon accord avec celle calculée lors de l'optimisation structurale de la phase zinc blende en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan.
- ✓ Les constantes élastiques sont positives et satisfaisant les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques pour lesquels $(C_{11}-C_{12})>0$, $(C_{11}+2C_{12})>0$, $C_{11}>0$ et $C_{44}>0$ [54]. Ceci reflète la stabilité de notre matériau, dans sa phase zinc blende, contre les déformations

élastiques.

- ✓ Le rapport B/G calculé pour notre matériau est inférieur à la valeur critique de 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$)[54]. Ce qui signifie que GaAs appartient à la catégorie des matériaux fragiles.
- ✓ Le coefficient de poisson est de 0.21 moins que la valeur expérimentale. Ce qui signifie que notre matériau a subi une faible contraction perpendiculaire à la direction de la contrainte appliquée. Ce qui confirme la rigidité de GaAs. En plus, cette valeur de 0.21, nous donne une indication sur la nature de la liaison Ga-As qui est de type covalente légèrement ionique [9].
- ✓ Le paramètre de Kleimman (ζ) calculée indique que ions Ga^{+3} et As^{-3} ont subi un déplacement infinitésimal de 0.018 sous l'effet d'une contrainte extérieure appliquée [10]. Ceci confirme que notre matériau possède une bonne rigidité envers les contraintes exercées.

Paramètre	Nos résultats	Autres résultats numériques (GGA) [8, 10]	Résultats expérimentaux [11,12 ,13]
$C_{11}(\text{GPa})$	99.85	147.6	106.5
$C_{12}(\text{GPa})$	41.93	40.6	53.3
$C_{44}(\text{GPa})$	63.35	42.4	60.2
$B(\text{GPa})$	61.24	70.8	75.5
$G(\text{GPa})$	42.94	24.5	32.6
$E(\text{GPa})$	104	115	85.5
ζ	0.556	0.81	0.58
ν	0.21	0.36	0.31
A	0.46	0.704	0.547
B/G	1.42		
$C_{11}-C_{12}$	57.92		
$C_{11}+2C_{12}$	163.71		

Tableau. III.5. Constantes élastiques de GaAs calculées suivant l'approche GGA en comparaison avec celles expérimentales et numériques.

3. 3. Propriétés électroniques

Pour l'étude des propriétés électroniques de notre matériau (GaAs), nous avons introduit les deux approximations GGA et GGA-mBJ.

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

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie accessibles à un électron en fonction du vecteur d'onde (\vec{k}). Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque (réseau indirect) et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries (k points) dans la première zone de Brillouin sont traitées. La figure suivante présente la première zone de Brillouin (ZB), établie par le code Wien2K, de GaAs dans sa phase structurale zinc blende.

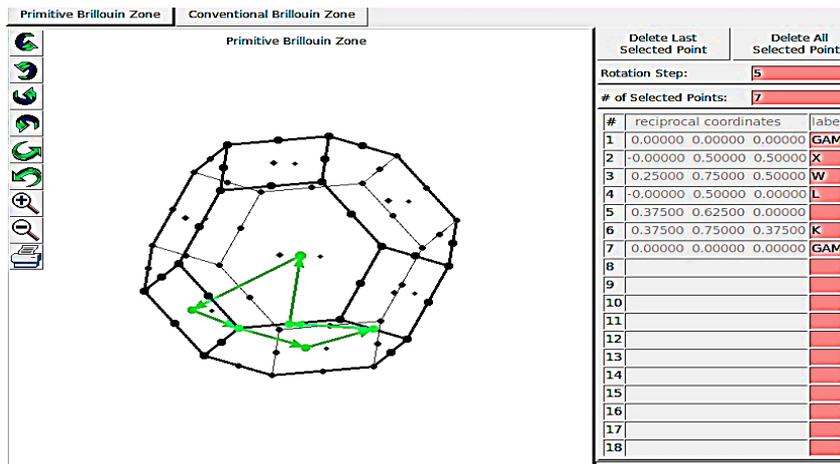


Figure III.9. Première zone de Brillouin (BZ) de la maille zinc blende de GaAs avec les points k de haute symétrie correspondants.

Le calcul de la structure de bandes d'énergie de notre composé, a été réalisé suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou un gap (Figure. III.10).

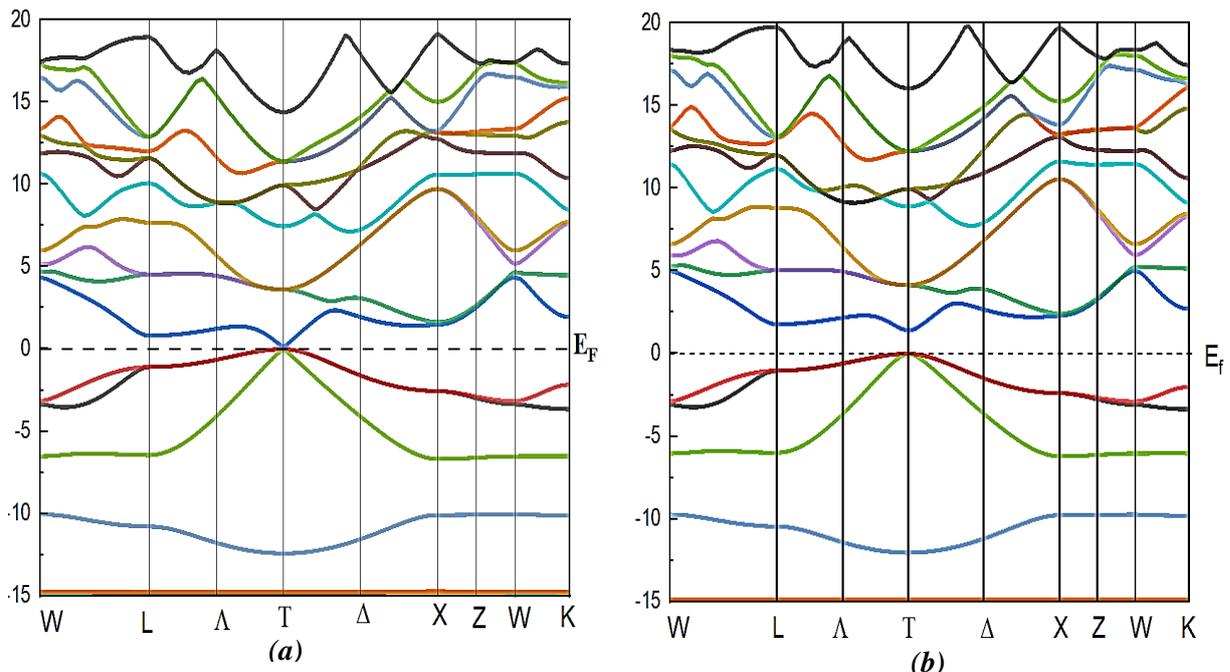


Figure III.10. Structure de bandes d'énergie de GaAs calculés par l'approche : (a) GGA, (b)GGA-mBJ.

D'après la figure. III.10, 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 GaAs est un semiconducteur à gap direct. 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 GaAs, calculée par les approches GGA et GGA-mBJ avec d'autres valeurs numériques et expérimentales trouvées dans la littérature.

		Eg (eV)					
GaAs	Nos résultats		Autres résultats				
Zinc blende	GGA	GGA-mBJ	GGA	LDA	GGA-mBJ	LDA-mBJ	Expérience
			[14]	[15]	[14]	[15]	[16]
	0.12	1.40	0.134	1.231	0.463	1.56	1.42

Tableau III.6. Valeurs de l'énergie du gap de GaAs 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. En effet, l'approximation GGA sous-estime, toujours, la valeur de l'énergie de la bande interdite [16]. Ceci est dû à 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.10.b). 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. 3. 2. Densités d'états électroniques

Après avoir étudié la structure de bandes d'états électroniques de GaAs, on va, dans ce qui suit étudier leurs densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), afin d'analyser la contribution orbitale de chaque atome dans cette distribution de bandes d'énergie. Donc, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes d'énergie trouvées sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. La figure suivante présente les densités d'états totales et partielles de GaAs calculées par les approches GGA, GGA-mBJ.

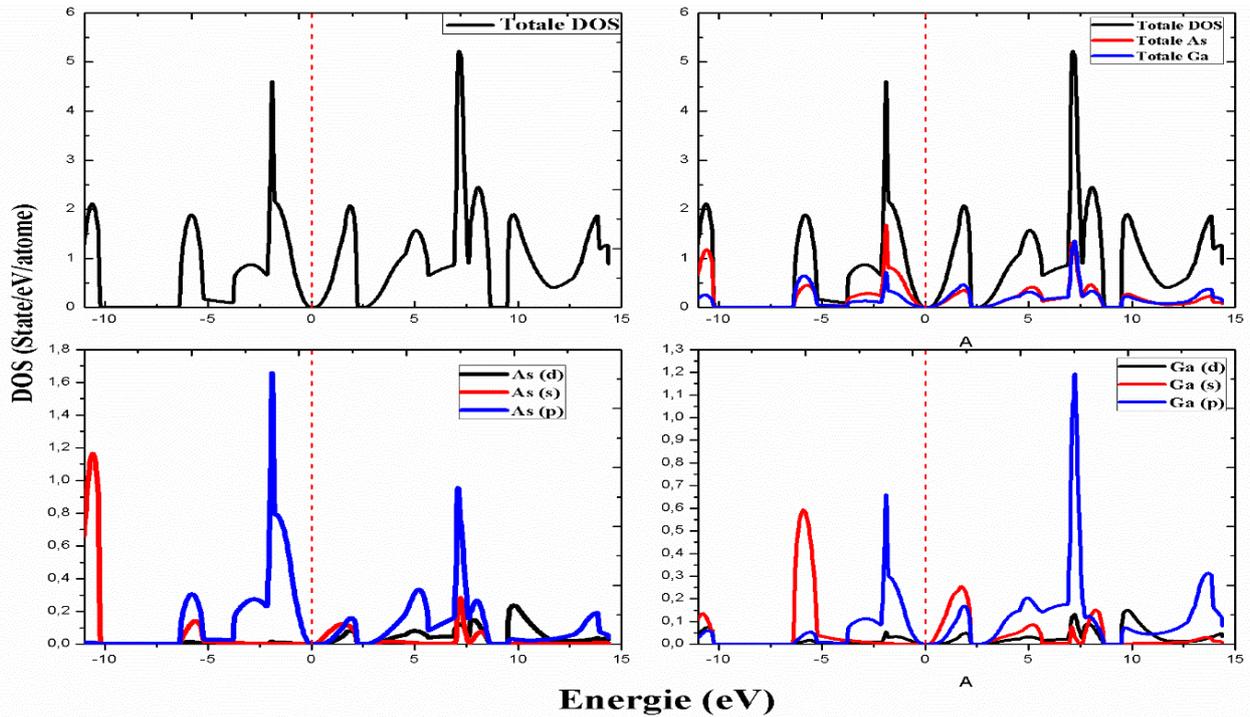


Figure III.11. Densités d'états totale et partielle de GaAs calculées par l'approche GGA.

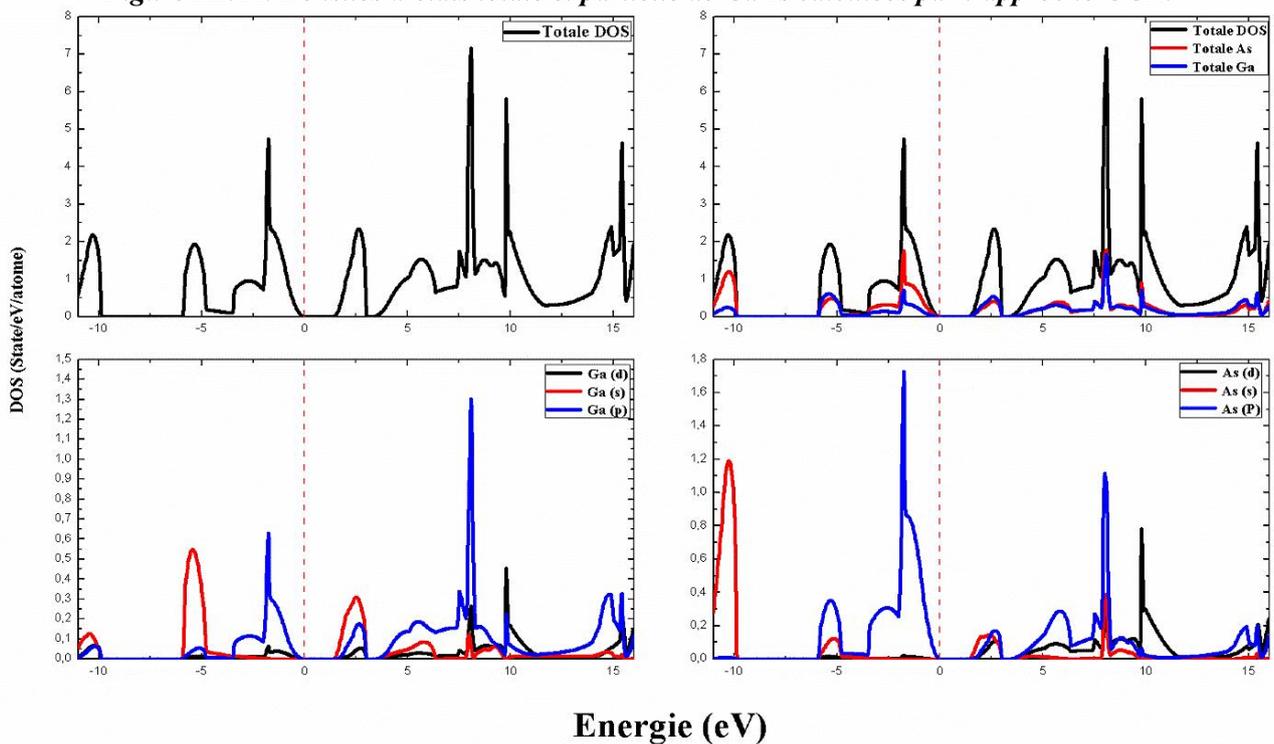


Figure III.12. Densités d'états totales et partielles de GaAs calculées par l'approche GGA-mBJ.

D'après les figures. III.11 et III.12, nous constatons la présence de quatre bandes d'énergies, deux bandes de valence et deux bandes de conduction. Notant que cette forme de distribution des états d'énergie, en deux bandes de valence est déjà établie pour d'autres semiconducteurs binaires tels que InP et InAs [14]. La bande de valence supérieure (upper valence band) est située près du niveau de Fermi, entre -6.5 eV et 0 eV de largeur de 6.5 eV. Elle est constituée de deux régions. La première région est localisée entre -6.5 eV et -3.5 eV, formée d'une

faible contribution des états 4p-As et une forte contribution des états 3s-Ga. La deuxième région est entre -3.5 eV et 0 eV formée d'une forte hybridation des états 4p-As et des états 4p-Ga. La bande de valence inférieure (lower valence band), de largeur de 1 eV, figurée dans la gamme d'énergie allant de -10.50 eV à -12.5 eV, est constituée des états 3s-As avec une faible contribution des états 4s-Ga. Notant que le pic d'énergie -10.3 eV qui correspond à l'état 3s-As est en accord avec celui expérimental de -10.1 eV [17]. La première bande de conduction située entre 0 eV et 2.48 eV est constituée d'une forte contribution des états 4s-Ga et une faible contribution des états 4p-As. La deuxième bande de conduction à partir de 2.48 eV est constituée d'une forte hybridation entre les états 4p-As et 4p-Ga. Notant que pour des énergies comprises entre 9.97 eV et environ 11 eV, une forte contribution des états 3d-Ga est déduite hybridés avec les états 3d-As. Ces résultats de la densité d'état est en accord avec d'autres résultats numériques [17].

3.3.3. Densité de charges électroniques

Une des façons les plus significatives pour étudier la nature de la liaison chimique d'un matériau, consiste simplement, à examiner la distribution spatiale des charges électroniques. Le calcul de la densité de charge électronique, présentée généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charges et par conséquent, sur la nature des liaisons entre les atomes. Pour visualiser la nature des liaisons du GaAs, nous avons calculé la densité de charges de valence sous forme d'un contour situé dans le plan (100). (Figure.III.13.a). Ce comportement est, clairement, observé sur la figure III.13.b dont un large pic de densité de charges est localisé au Ga par rapport un pic pointu localisé à As.

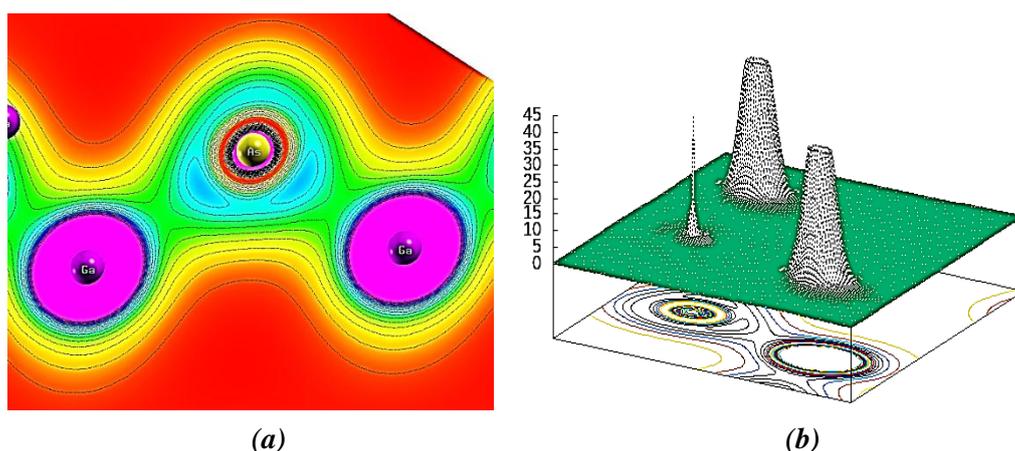


Figure III. 13. Densité de charges électroniques de GaAs calculée par l'approche GGA.

Ceci est dû à l'électronégativité relativement, élevée du As (2.18) par rapport à Ga (1.81).Ce qui est peut-être dû à la différence importante d'électronégativité (Pauling) entre les atomes de Ga et As ($\chi_{As} - \chi_{Ga} = 0,37$). Cette différence indique que GaAs possède une liaison covalente

légèrement polaire qui peut induire un moment dipolaire assurant la stabilité physicochimique du matériau considéré.

3. 4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau se manifestent lors de ses interactions avec les ondes électromagnétiques. Ces propriétés sont, entièrement, définies par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Le reste des grandeurs optiques telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, peuvent-être calculées à partir de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ (partie dispersive) et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (partie absorptive) de la fonction $\epsilon(\omega)$ par la transformée de Kramers-Kronig[18].

3. 4.1. 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-14 et III-15.

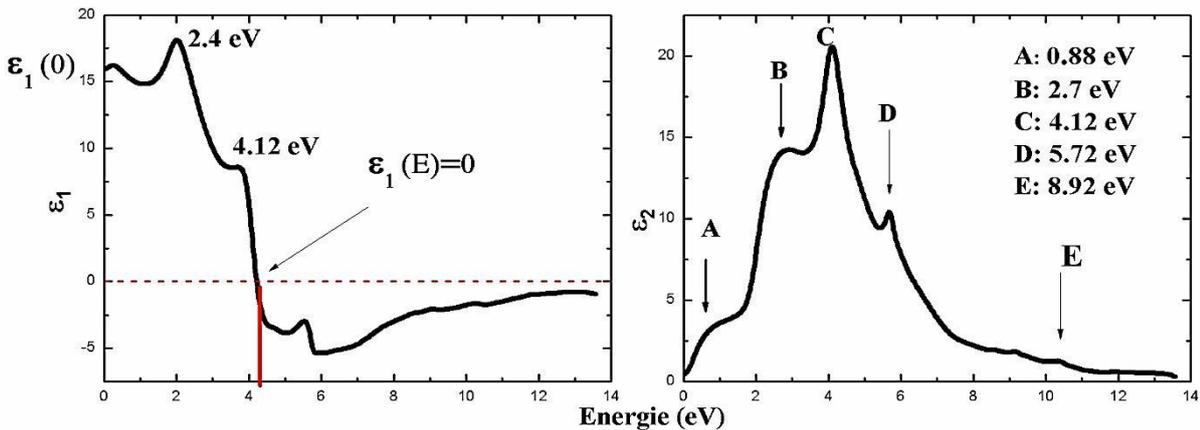


Figure. III. 14. Parties réelle $\epsilon_1(E)$ et imaginaire $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique de GaAs calculées par l'approche GGA.

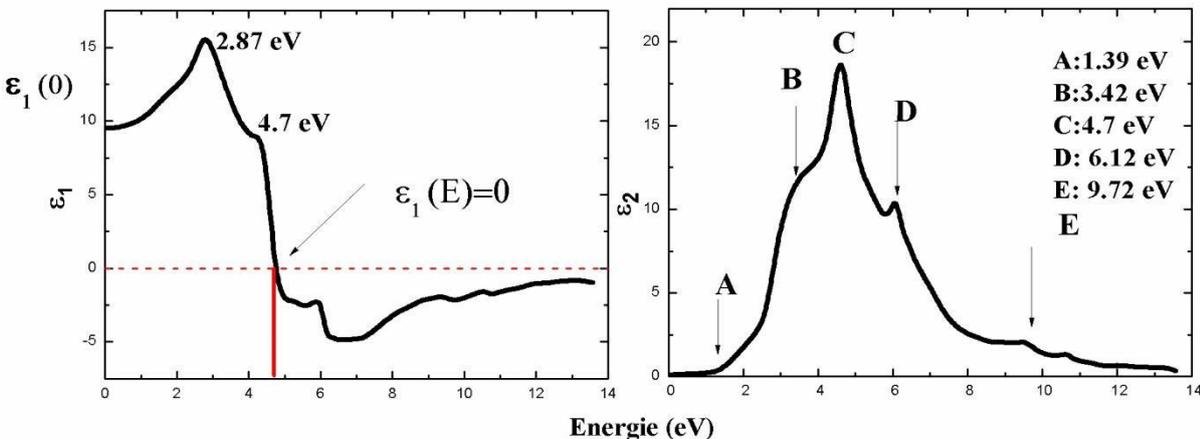


Figure. III. 15. Parties réelle $\epsilon_1(E)$ et imaginaire $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique de GaAs calculées par l'approche GGA-mBJ.

Le tableau suivant résume les transitions optiques correspondantes aux pics observés sur le spectre de $\varepsilon_2(E)$ en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. D'après les résultats trouvés, 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 observées 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.

	Nos calculs		Autres calculs		Expérience [21]
	GGA	GGA-mBJ	GGA [19]	LDA [20]	
Pic A	0.88 eV: $\Gamma_C \rightarrow \Gamma_V$	1.39 eV: $\Gamma_C \rightarrow \Gamma_V$	0.13eV: $\Gamma_C \rightarrow \Gamma_V$	1.23 eV : $\Gamma_C \rightarrow \Gamma_V$	1.42 eV:
Pic B	2.7 eV: $L_C \rightarrow L_V$	3.42 eV: $X_C \rightarrow X_V$	3.97 eV $X_C \rightarrow X_V$	2.21 eV: $L_C \rightarrow L_V$	3.2 eV
Pic C	4.12 eV: $K_C \rightarrow K_V$	4.7 eV: $X_C \rightarrow X_V$	4.9 eV $X_C \rightarrow X_V$	4.08eV : $X_C \rightarrow X_V$	4.89 eV:
Pic D	5.72 eV: $L_C \rightarrow L_V$	6.12 eV: $\Gamma_C \rightarrow \Gamma_V$	5.06 eV : $\Gamma_C \rightarrow \Gamma_V$		5 eV:
Pic E	8.91 eV: $X_C \rightarrow X_V$	9.72 eV: $L_C \rightarrow L_V$	9.26 eV: $X_C \rightarrow X_V$	8.23 eV : $X_C \rightarrow X_V$	8.55 eV:

Tableau III.7. Transitions optiques interbandes déduites de différents calculs numériques.

La courbe $\varepsilon_1(E)$ est suivie par une structure oscillante puis le spectre devient négatif. Après avoir atteint un minimum elle croît lentement. Un deuxième minimum est atteint à des énergies de 5.7 eV (GGA) et de 6.6 eV (GGA-mBJ), puis une lente remontée vers le zéro pour les énergies élevées est observée

La partie réelle (ε_1) de la fonction diélectrique s'annule pour des énergies de 4.3 eV (calculée par GGA) et 4.7 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 ou la dispersion. Sur le spectre $\varepsilon_1(E)$, on note la présence de deux pics (GGA : 2.4 eV, 4.12 eV), (GGA-mBJ : 2.87 eV, 4.7 eV). Les premiers pics de 2.4 eV et 2.87 eV correspondent aux transitions de type $L_C \rightarrow L_V$. Le deuxième pic observé à 4.12 eV coïncide avec la transition $K_C \rightarrow K_V$ et le pic de 4.7 eV correspond à la transition $X_C \rightarrow X_V$.

La valeur limite de la partie réelle $\varepsilon_1(E)$, de la fonction diélectrique complexe à une fréquence d'irradiation proche de zéro est appelée : constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ ($E = 0$). Les valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$ sont, respectivement, 15.94 et 9.58 par les deux approximations, GGA et GGA-mBJ. Encore une fois, les deux types d'approximations présentées précédemment ont prouvé à de nombreuse reprise un bon accord avec l'expérience [22]. Notant que, les valeurs calculées $\varepsilon_1(0)$ par la GGA sont plus grande en comparant à celles trouvées par la GGA-mBJ. Ceci prouve que les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ obtenues ont une relation inverse par rapport au gap d'énergie qui se base sur la relation suivante :

$$\varepsilon(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p / E_g)^2 \quad (\text{III.2})$$

3.4. 2. Indices de réfraction et d'extinction

Les spectres calculés des indices de réfraction $n(E)$ et d'extinction $k(E)$, par les approches théoriques GGA et GGA mBJ, sont représentés sur les figures suivantes. On remarque que $n(E)$ est une fonction croissante dans les gammes d'énergie de 0 à 4.12 eV (GGA) et de 0 à 4.7 eV (GGA-mBJ). Ceci indique que la polarisation est en phase avec le champ électrique. Donc, On se trouve dans le domaine de la dispersion normale dont les courbes $\varepsilon_1(E)$ et $n(E)$ ont le même comportement. En effet, selon l'approche GGA-mBJ, le spectre de $n(E)$ croit en passant par deux pics, le premier pic est à 2.87 eV et le deuxième pic majeur est observé à une énergie de 4.7 eV. Ces deux pics énergétiques sont, ainsi, observés sur le spectre de $\varepsilon_1(E)$ obtenu par l'approche GGA-mBJ.

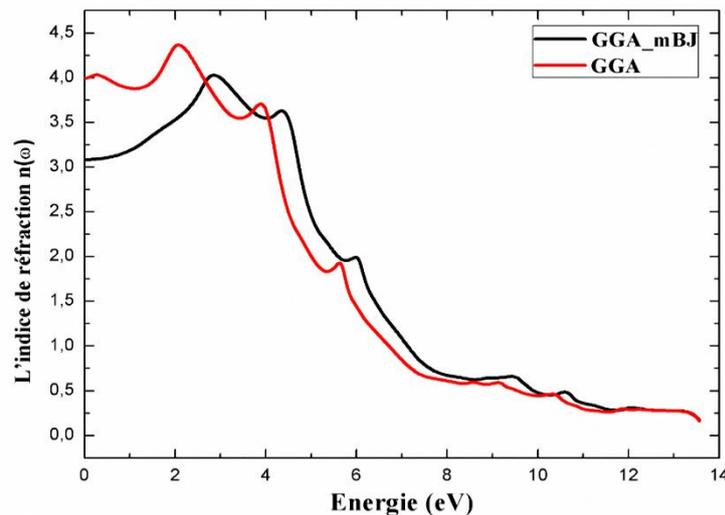


Figure. III. 16. Spectres de l'indice de réfraction (n) de GaAs calculés par les approches GGA et GGA-mBJ.

Il faut noter que lorsque la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle $\varepsilon_1(E) = 0$, le spectre du coefficient de réfraction $n(E)$ commence à diminuer au moment où le spectre du coefficient d'extinction $k(E)$ atteint sa valeur maximale proche du maximum (seuil) d'absorption. Ce comportement est totalement observé pour le cas de GaAs dont

$\varepsilon_1(E) = 0$ pour une énergie de 4.12 eV (GGA) et 4.7 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. 17). En plus, le spectre du coefficient de réfraction $n(E)$ commence à diminuer à partir d'un pic maximum atteint de 4.12 eV (GGA) et 4.7 eV (GGA-mBJ). Ces valeurs conviennent, aussi, aux valeurs du pic C du spectre $\varepsilon_2(E)$ calculées par (GGA) et (GGA-mBJ).

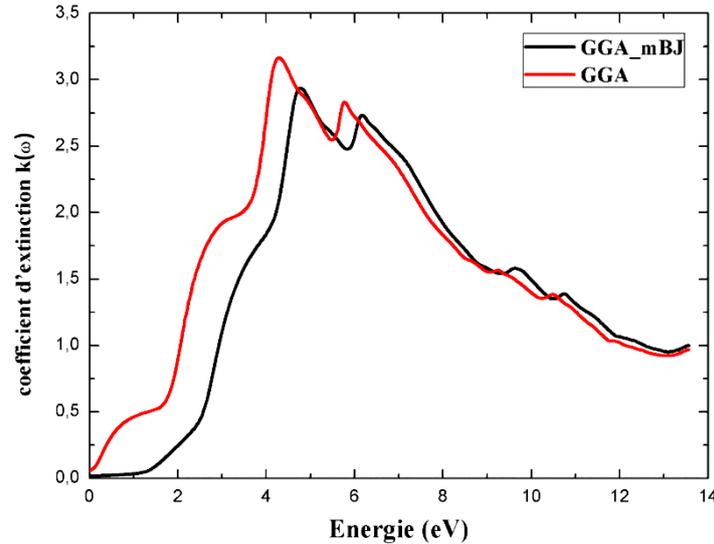


Figure. III. 17. Spectres de l'indice d'extinction (k) de GaAs calculés par les approches GGA et GGA-mBJ.

Le tableau suivant résume les valeurs statiques de $n(0)$ et $\varepsilon_1(0)$ déterminées par nos approches théoriques en comparaison avec celles des autres travaux expérimentaux et numériques.

Tableau III.8. Constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et indice de réfraction statique $n(0)$ calculée

	Nos calculs		Autres calculs			Expérience [23,24]
	GGA	GGA-mBJ	GGA [22]	GGA-mBJ [22]	mbj-LDA [23]	
$\varepsilon_1(0)$	16.1	9.58	14.2	9.66	9.85	10.9
$n(0)$	3.49	3.1	3.8	3.02		3.9

par les approximations GGA et GGA-mBJ en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

3.4. 3. Coefficient d'absorption optique

Les figures. III.18 et III. 19 présentent, respectivement, les spectres du coefficient d'absorption optique calculés par les approches GGA et 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 [23]. Le seuil d'absorption optique est autour de 4.12 eV selon GGA et de 4.7 eV selon GGA-mBJ. Ce qui convient à celui déduit des spectres de $\epsilon_2(E)$ et de $\epsilon_1(E)$.

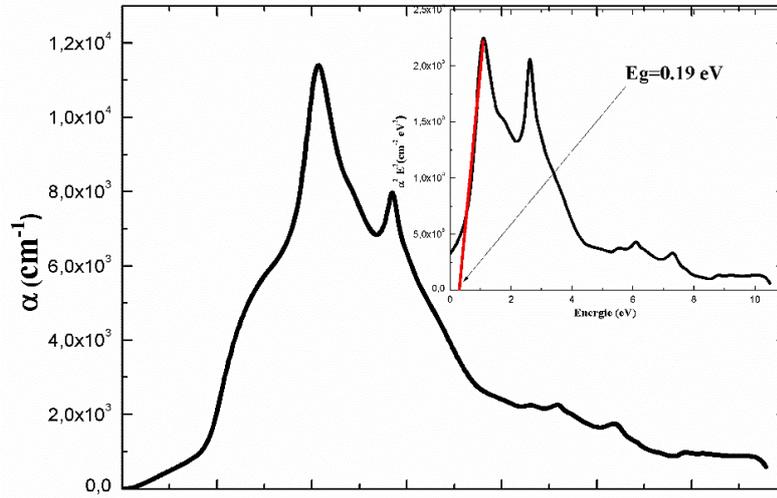


Figure. III. 18. Spectre du coefficient d'absorption optique de GaAs calculé par l'approche GGA.

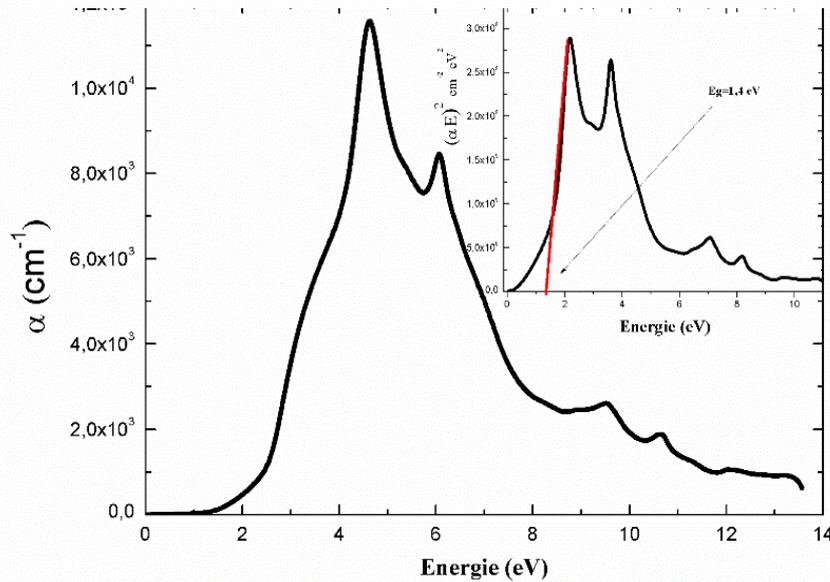


Figure. III. 19. Spectre du coefficient d'absorption optique de GaAs calculé par l'approche GGA-mBJ.

Notant qu'à partir du spectre $\alpha(E)$, on peut tirer la valeur du gap optique à travers l'égalité suivante [25]:

$$\alpha(E) = k \sqrt{(E - E_g)} \quad k \text{ est une constante} \quad (\text{Eq.III.3})$$

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.18 et III.19 dont $E_g = 0.17 \text{ eV}$ (GGA)

$E_g = 1.39 \text{ eV}$ (GGA-mBJ). Ceci prouve la cohérence des résultats d'énergie du gap avec ceux déduits de la structure de bandes d'énergie.

3.4. 4. Réflectivité

Le spectre de réflectivité de GaAs, déterminé suivant les deux approximations (GGA) et (GGA-mBJ), est illustré sur la figure. III. 20. D'après cette figure, nous constatons que ce matériau est réfléchissant dans la gamme d'énergie 4.7-11 eV. Les valeurs maximales de la réflectivité obtenue pour ce composé sont aux environs de 64 %. Ce pourcentage de réflectivité concorde bien avec celui expérimental [24]. Ce matériau est moins réfléchissant aux basses énergies, par contre il est plus réfléchissant dans la région de l'ultraviolet.

La limite de la réflectivité correspond à une valeur dite valeur statique $R(0)$. Les valeurs de $R(0)$ obtenues par l'approximation GGA et GGA-mBJ sont, respectivement, autour de 35% et 25%. Comme nous venons de le voir, le même raisonnement du changement de la valeur statique de la partie réelle de la fonction diélectrique s'applique pour la réflectivité. La même diminution de $\epsilon_1(0)$ induit donc une diminution de $R(0)$ lorsque l'énergie tends vers 0. Ceci illustre bien l'effet du gap d'énergie sur la réflectivité.

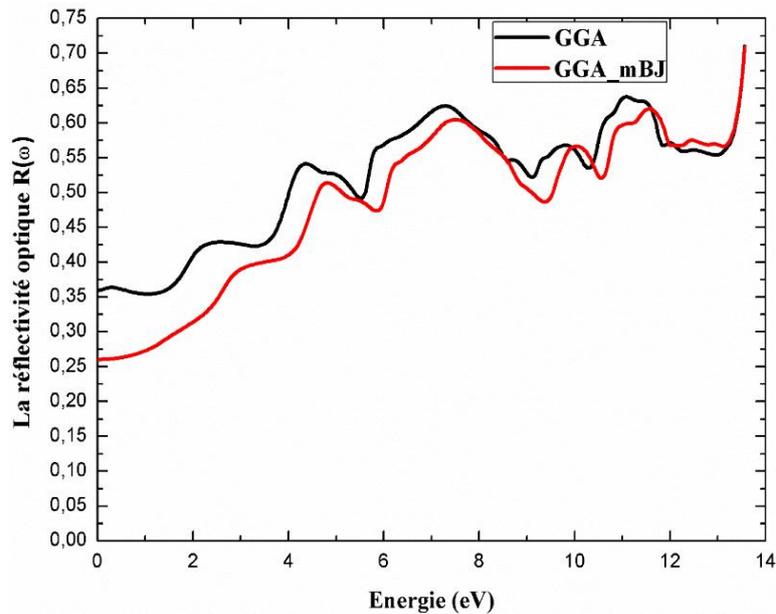


Figure. III.20. Spectres de réflectivité de GaAs calculés par les approches GGA et la GGA-mBJ.

3.4. 5. Fonction de perte d'énergie

Le spectre $ELF(E)$ de GaAs, calculé par GGA et GGA-mBJ, est représenté sur les figures. III. 21. Et III.22. On a obtenu un spectre en bon accord avec les spectres EELS expérimentaux illustrés sur les figures. III. 23 et III. 24. En plus, un maximum de perte d'énergie est enregistré autour de 13.03 eV (approximation GGA) et autour de 13.15 eV (approximation GGA-mBJ). Un épaulement est observé, dû au recouvrement des plasmons de surface et de

volume, qui reste invariant en augmentant l'énergie primaire des électrons incidents à partir de 400 eV. En effet, pour $E_p = 400 \text{ eV}$ (Figure.III.24), nous remarquons l'apparition d'un spectre multi-pics d'énergie allant de 1.86 eV à 17.4 eV. Les énergies des pics EELS expérimentaux concordent avec celles des pics ELF numérique calculés avec l'approche GGA-mBJ (Figure.III.22). Selon la structure de bandes d'énergie calculée par GGA-mBJ, l'origine des pics d'énergie de 9.34 eV, 10.5 eV, 12.3 eV et 13.15 correspond à la transition interbandes $L_C \rightarrow L_V$. Cependant, les pics de 1.4 eV et 5.8 eV correspondent à la transition optique $\Gamma_C \rightarrow \Gamma_V$. Le pic à 4.03 eV correspond à $X_V \rightarrow X_C$.

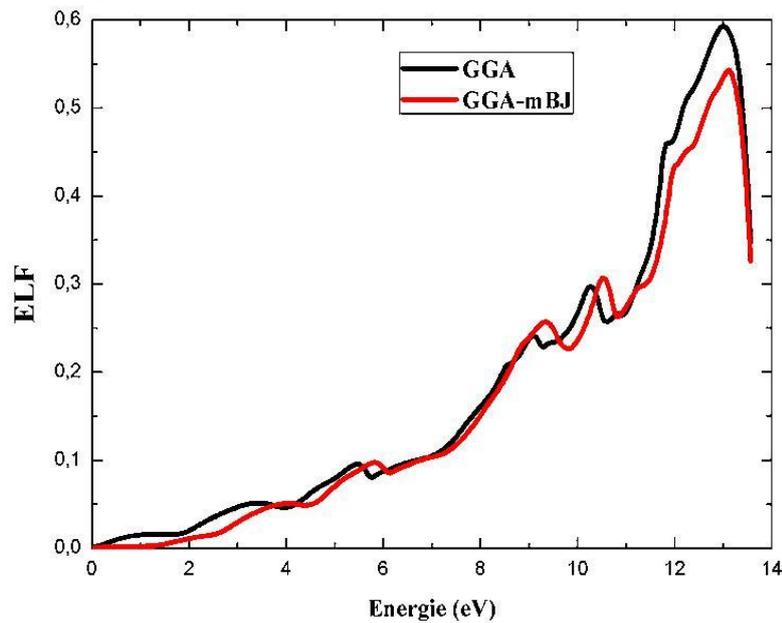


Figure. III. 21. Courbes $ELF(E)$ de GaAs calculée par les approches GGA et GGA-mBJ.

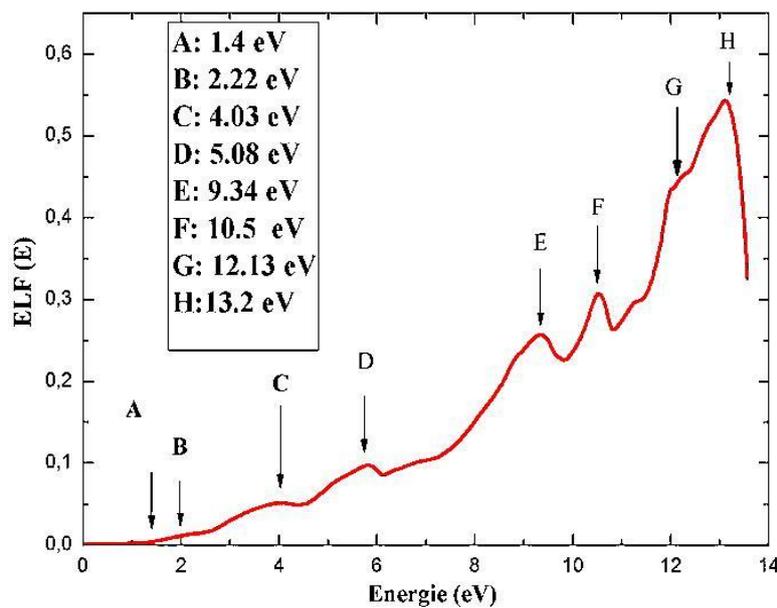


Figure. III. 22. Courbes $ELF(E)$ de GaAs calculée par l'approche GGA-mBJ.

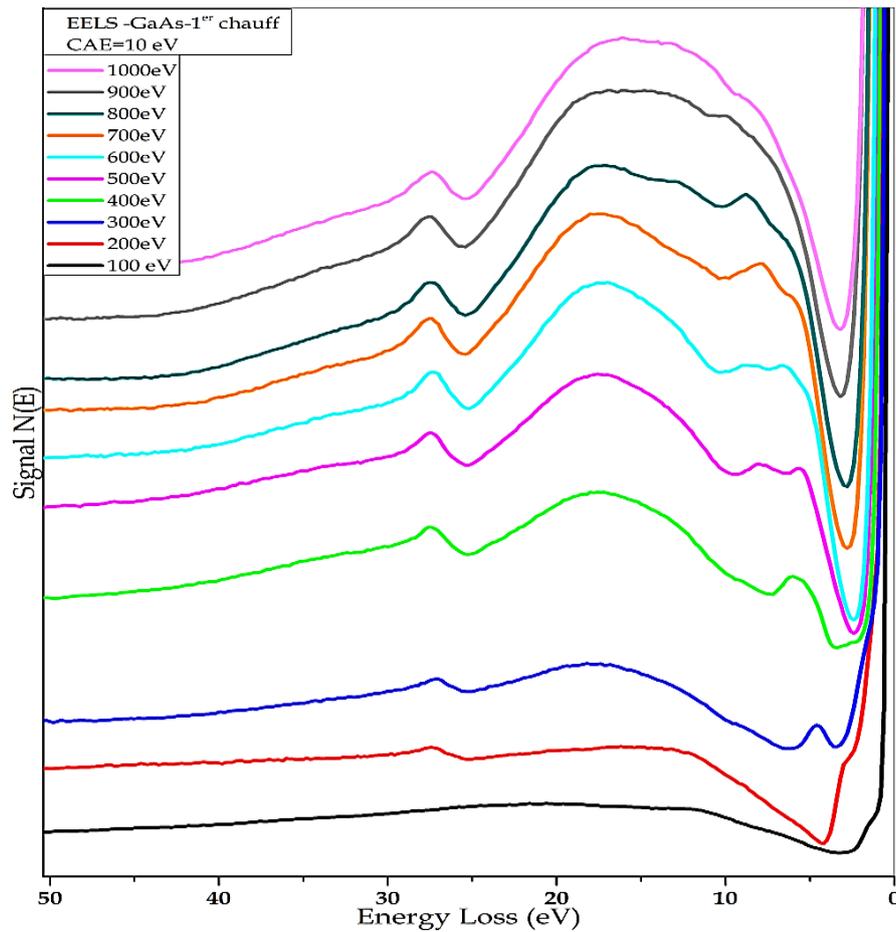


Figure. III. 23. Spectres expérimentaux EELS de GaAs obtenu pour différentes valeurs d'énergie primaire (E_p).

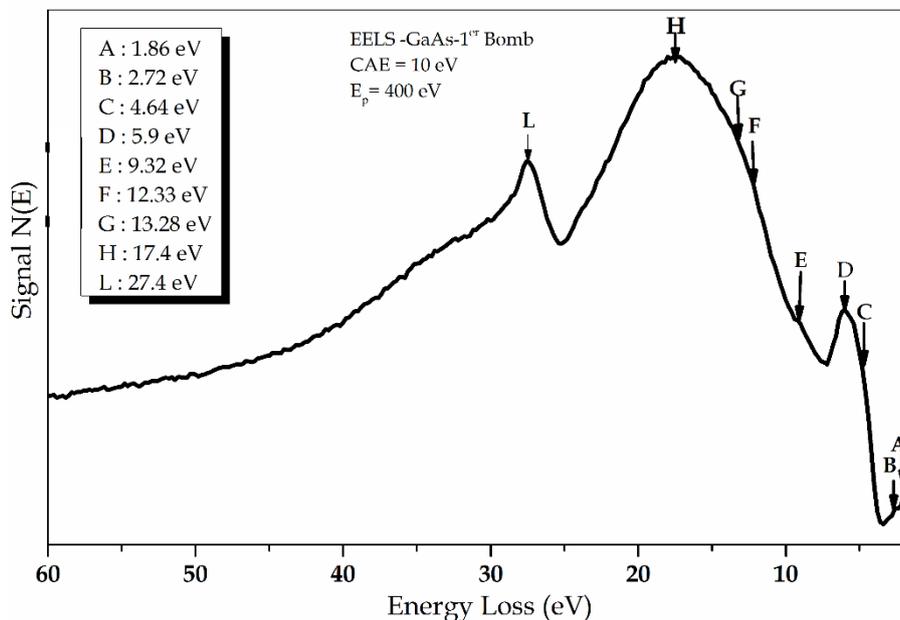


Figure. III. 24. Spectre expérimental EELS de GaAs obtenu pour une énergie primaire $E_p = 400\text{eV}$.

3. 4. 6. Spectre d'absorption des rayons-X

Selon le code WIEN2K, le spectre d'absorption des rayons-X est calculé par la commande (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 de GaAs calculé par l'approximation GGA-mBJ. Nous constatons la présence de trois pics à 4.7 eV, 10.72 eV et à 13.6 eV. Les pics d'énergie de 10.72 eV et 13.6 eV présentent les énergies de liaison des électrons de cœur des états 4s-Ga et les états 3s-As. Le pic de 4.7 eV est attribué à la liaison hybride 4s-Ga et les états 4p-As. Cette analyse est donnée suivant la structure de bandes d'énergie et la DOS de GaAs obtenues précédemment. Notant que le pic donné à 4.7 eV exprime le seuil d'absorption (absorption edge). Nous remarquons que ce pic convient à celui enregistré pour $\epsilon_1(E)$ et le pic (C) observé sur $\epsilon_2(E)$ qui correspond au pic de seuil d'absorption. Ces résultats sont totalement en accord avec les spectres XAS expérimentaux [26].

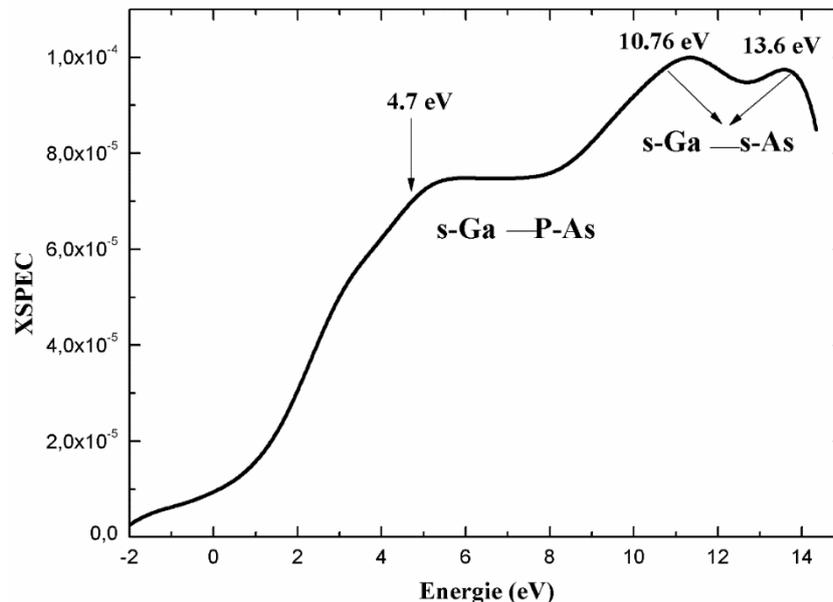


Figure. III. 25. Spectre XAS de GaAs calculé par l'approche GGA-mBJ.

Conclusion

Le calcul numérique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de GaAs a prouvé la fiabilité de la méthode FP-LAPW dans la reproductibilité des résultats expérimentaux. Ainsi que, le calcul du gap et les paramètres élastiques et optiques de GaAs 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.

Bibliographie du chapitre. III

- [1].O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, Semiconductors : Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a - Lattice Properties, Springer Materials Edition, (2001).
- [2]. Yeh C Y, Lu Z W, Froyen S and Zunger A 1992 Phys. Rev. B 46 10 086
- [3].J. Cao, F. Li, Phill. Mag. Lett. 96, 425 (2016).
- [4]. K. Albe, L. Nordlund, J. Nord and A. Korunen, “Modelling of compound semiconductors: Analytical bond-order potential for Ga, As and GaAs”, Phys. Rev. B, vol. 66, pp. 035205(1)-035205(14), 2002.
- [5]. A. Mujica, R. J. Needs and A. Munoz, “First-principles pseudopotential study of the phase stability of the III-V semiconductors GaAs and AlAs” , Phys. Rev. B, vol. 52, no. 12, pp. 8881-8892, 1995.
- [6]. Aid Nour el Houda et Kouadri Fella, Prédiction de propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques du matériau semi-conducteur GaAs, UNIVERSITE de YAHIA FARES de Médéa, 15/07/2021.
- [7] Haroud Amel, Etude par les méthodes du premier principe des Propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaAs, InAs, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 04/06/2016.
- [8]. louazani ahmed, Etudes des propriétés structurales, élastiques et électroniques, des semi-conducteur III-V, GaAs,InP, Université Dr. Tahar Moulay de Saida, 29 Octobre 2015.
- [9].BELABBAS Hanane, Investigation théorique des propriétés élastiques des semiconducteurs III-V, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, 04/06/2016
- [10]. Xu, Lixia; Kong, Lingqi; Zhao, Hongwei; Wang, Shunbo; Liu, Sihan; Qian, Long (2019). Mechanical Behavior of Undoped n-Type GaAs under the Indentation of Berkovich and Flat-Tip Indenters. *Materials*, 12(7), 1192–. doi:10.3390/ma12071192
- [11] Pingping Wu, Guan Wang, and Shumin Pang. A Phase-Field Model for Multilayered Heterostructure Morphology. Vol. 944, pp 788-794, ISSN: 1662-9752.doi: <http://10.4028/www.scientific.net/MSF.944.788>
- [12]. Christensen NE. Electronic structure calculations for semiconductors under pressure. On: Suski T and Paul W, editors. High pressure in semiconductor physics I. New York: Academic Press; 1998.
- [13]. Blakemore JS. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*. 1982; 53(10):R12

- [14]. Adachi S. Properties of Group-IV, II-V and II-VI semiconductors. England: John Wiley & Sons; 1994.
- [15] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, *J. Appl. Phys.* 94, 3675, 2003.
- [16] Rashid Ahmed, S. Javad Hashemifar, Hadi Akbarzadeh, Maqsood Ahmed, Fazal-e-Aleem, Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds, *Computational Materials Science*, Vol. 39, 2007.
- [17] H. Bennacer, S. Berrah, A. Boukortt and M. I. Ziane, *Indian J. Pure Ap. Phy.* 53 (2015) 181–189.
- [18] Mohamed Issam ZIANE, Zouaoui BENSAAAD, Boutaleb LABDELLI, and Hamza BENNACER, First-principles Study of Structural, Electronic and Optical Properties of III-arsenide Binary GaAs and InAs, and III-Nitrides Binary GaN and InN: Improved Density-functional-theory Study, *Sensors & Transducers*, Vol. 27, Special Issue, May 2014, pp. 374-384
- [19] Zhenbao Feng, Haiquan Hu, Shouxin Cui, Wenjun Wang, *Physica B: Condensed Matter*, vol 404, 2103-2106, (2009).
- [20]. R. Moussa, A. Abdiche, B. Abbar, M. Guemou, R. Riane, G. Murtaza, Saad Bin Omran, R. Khenata, F. Soyalt, *J. Electron. Mater.* 44, (2015) 4686.
- [21]. H. R. PHILIPP AND H. EHRENREICH, Optical Properties of Semiconductors, *Phys. Rev.* 129,4,1963.
- [22] .Owolabi, J.A., Onimisi, M.Y., Abdu, S.G. and Olowomofe, G.O. (2016) Determination of Band Structure of Gallium-Arsenide and Aluminium-Arsenide Using Density Functional Theory. *Computational Chemistry*, 4, 7382.<http://dx.doi.org/10.4236/cc.2016.43007>
- [23] .D. E. Aspnes and A. A. Studna, Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev*, Vol. B, 27, 2, 1983
- [24]. D. E. Aspnes and A. A. Studna, Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev. B.* 27, 2, 1983.
- [25]. 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).
- [26] .Casey, H. C., D. D. Sell, and K. W. Wecht, *J. Appl. Phys.* 46, 1 (1975) 250.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de mémoire, nous avons mis en évidence d'une simulation numérique des propriétés physiques d'arséniure de gallium (GaAs). Le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de GaAs a été effectué, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). 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.

L'étude des propriétés structurales de GaAs a été effectuée dans ses trois phases structurales : rocksalt, zinc blende et wurtzite, en déterminant les paramètres de maille élémentaire : 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 structurale. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et numériques relevés de la littérature. Ainsi nous avons constaté que la phase zinc blende présente une grande stabilité structurale en comparant avec les deux autres phases rocksalt et wurtzite. Ceci est, également, prouvé expérimentalement. Les résultats de calcul des constantes élastiques de GaAs ont prouvés que ce matériau, dans sa phase zinc blende, possède une bonne rigidité envers les déformations élastiques et une fragilité considérable (lorsque sa limite d'élasticité est atteinte). Ainsi, lors de calcul de facteur d'anisotropie (A), on a constaté que le GaAs est un matériau anisotrope. Ce qui est en accord avec d'autres résultats expérimentaux. Cette propriété rend toutes les propriétés optiques de GaAs dépendantes de la direction de polarisation de l'onde lumineuse incidente. La structure de bandes d'énergie calculée par l'approche GGA-mBJ a montré que GaAs, dans sa phase zinc blende, est un semiconducteur à gap direct au point Γ d'énergie de 1.4 eV. Ce qui est en accord avec la valeur expérimentale. Le calcul de la densité d'états électroniques (DOS), par les l'approche GGA-mBJ, a démontré la présence de deux bandes de valence et de deux bandes de conduction. Une bande de valence supérieure proche du niveau de Fermi, et une bande inférieure profonde loin du niveau de Fermi. La bande de valence supérieure est formée des états hybrides de 4p-As et de 4p-Ga. Tandis que la bande de valence inférieure est attribuée aux états 3s-As avec une faible contribution des états 3s-Ga. La première bande de conduction proche du niveau de Fermi est constituée d'une forte contribution des états 4s-Ga

et une faible contribution des états 4p-As. La deuxième bande de conduction est constituée d'une forte hybridation entre les états 4p-As et 4p-Ga. Le calcul de la densité de charges électronique a démontré que la liaison chimique Ga-As 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 partie importante a été consacrée à la simulation des propriétés optiques de GaAs, 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 $\epsilon_2(E)$ sont dus aux transitions interbandes directes sur le même point de haute symétrie. Ceci peut améliorer le rendement optique de ce matériau et le rend approprié dans les applications optoélectroniques. En plus, les spectres calculés des indices de réfraction (n) et d'extinction (k) calculés par l'approximation GGA-mBJ sont en bon ajustement avec ceux expérimentaux. Ceci prouve la fiabilité de l'approche GGA-mBJ dans la reproductibilité des résultats expérimentaux. Un bon accord a été établi entre nos valeurs numériques de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ et les valeurs expérimentales. Le seuil d'absorption optique (absorption edge), obtenu du spectre d'absorption optique calculé par l'approche GGA-mBJ, est autour de 4.7 eV. Cette valeur convient à celle déduite des spectres de $\epsilon_2(E)$ et de $\epsilon_1(E)$ et elle est en accord avec celle expérimentale. 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 courbe de la fonction de pertes d'énergie ELF(E) de GaAs, calculé par GGA-mBJ, est cohérent avec celui expérimental de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS), enregistré pour une énergie primaire de 400 eV, sur lequel les pics de perte d'énergie observés concordent, parfaitement, avec ceux trouvés sur la courbe ELF(E) calculée par l'approche GGA-mBJ. La région de grande perte d'énergie, due aux plasmons électroniques, est dans la gamme énergétique de 11 eV-14 eV. Ceci est en bon accord avec le spectre expérimental de EELS. Le pic de seuil d'absorption à 4.7 eV, enregistré sur le spectre d'absorption des rayons-X (XAS), obtenu suivant l'approche GGA-mBJ, est attribué aux états hybrides s-Ga + p-As. Les deux autres pics localisés sont liés aux états s-Ga + s-As. Ce résultat est en bon accord avec celui expérimental.

CONCLUSION GENERALE

A la fin, nous concluons que la méthode théorique (FP-LAPW) et l'approximation 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.