



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 : **Henini Zineb Ikram**

Thème

**Etude combinée par simulation ab initio et
expérimentale des propriétés physiques de
l'Alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ pour les
applications optoélectroniques**

Soutenu le, 30 Juin 2026

Devant le Jury :

CHEREF OUALID	Président	M.C.B	Univ-Tissemsilt
BESAHRAOUI FATIHA	Encadrante	Prof.	Univ-Tissemsilt
HEDJAR HAKIMA	Co-Encadrante	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
CHEBBAH KHEIRA	Examinatrice	M.C.B	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2025-2026

Reconnaisances et Gratitudes

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma profonde gratitude à ALLAH, le Tout-Puissant, pour les innombrables bienfaits qu'Il m'a accordés. Je Le remercie de m'avoir donné la force, la patience et la détermination nécessaires pour poursuivre mon parcours académique et mener à bien ce travail de recherche.

Je suis reconnaissante à mes parents pour leur appui tout au long de mon cursus éducatif.

*J'adresse ma profonde reconnaissance au **Professeur Besahraoui Fatiha** pour avoir accepté d'encadrer ce travail. Sa disponibilité, son expertise scientifique et la pertinence de ses conseils ont constitué un soutien précieux à chaque étape de ce travail. Je lui suis également reconnaissante pour la confiance qu'elle m'a témoignée, l'autonomie qu'elle m'a accordée et l'attention qu'elle a portée à l'amélioration de ce mémoire grâce à ses observations judicieuses, son excellence scientifique, sa rigueur intellectuelle et ses qualités humaines.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements au **Dr. Hedjar Hakima** pour sa contribution essentielle à la réalisation de ce travail et son apport crucial dans les calculs numériques, ainsi que pour sa disponibilité et sa rigueur. Son suivi attentif et ses encouragements ont largement favorisé l'avancement de ce mémoire de Master.*

*Je souhaite exprimer ma gratitude aux membres du jury, **Dr. Cheref Oualid** et **Dr. Chebbah Kheira** qui ont bien voulu accepter d'évaluer ce mémoire et de prendre part à sa soutenance. Leur présence et leurs remarques contribueront sans nul doute à enrichir ce travail.*

Pour conclure, je voudrais aussi exprimer ma gratitude à tous les enseignants du Département des Sciences de la Matière pour leur apport à ma formation au fil de ma carrière universitaire.

الإهداء

((وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ
الْعَالَمِينَ))

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا
العمل، أهدي ثمرة جهدي هذه الى أغلى
الناس على قلبي

الى أمي الحبيبة، التي ربّنتني
بتعبها وحنانها، وكانت سندي ودعائي
في كل خطوة، أطال الله عمرها

الى أمي أبي العزيزين، شكرا على
التشجيع والمحبة التي غمرتاني
بها، فبفضل دعائكم وصلت الى هذا
اليوم.

الى أخواتي الغاليات، رفيقات أيامي
وسندي الدائم، شكرا لوجودكن الى
جانبي دائما.

الى أخي العزيز، الذي كان مصدر قوة

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I APERÇU SUR LES COMPOSES SEMICONDUCTEURS III-V

Introduction.....	18
1. Composés III-V	18
1.1. Classification des composés III-V	18
1.1.1. Composés III-V binaires	19
1.1.2. Composés III-V ternaires.....	19
1.1.3. Composés III-V quaternaires.....	19
1.1.4. Composés III-V quinares.....	20
2.2. Propriétés structurales des composés III-V.....	21
2.3. Propriétés électroniques des composés III-V.....	24
2.4. Propriétés optiques des composés III-V	25
2.5. Intérêt technologique des semiconducteurs III-V	27
3. Dopage des composés III-V.....	27
3.1. Dopage aliovalent conventionnel.....	28
3.2. Dopage isovalent substitutionnel.....	28
4. Spectroscopie de Perte d'Energie d'Electrons.....	29
Conclusion.....	30
Références bibliographiques de chapitre I.....;	31

CHAPITRE II CADRE THEORIQUE DES CALCULS DE PREMIERS PRINCIPES

Introduction.....	33
1. Équation d'évolution quantique	
1.2. Résolution de l'équation de Schrödinger	33
1.3. Approche théorique basée sur la densité monoélectronique	34
1.4. Etapes de résolution numérique des équations de Kohn–Sham	35
1.5. Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.....	36
1.6. Approches théoriques du potentiel effectif en DFT	36
2. Méthodes ab initio de calcul des propriétés des solides cristallins.....	37
3. WIEN2k pour la simulation ab initio.....	38
Conclusion.....	39
Références bibliographiques de chapitre II.....	40

CHAPITRE III ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS

Introduction.....	43
1. Caractéristiques cristallographiques des composés binaires.....	43
2. Aspects numériques des calculs.....	44
3. Démarches de calcul des propriétés structurales	45
3.1. Construction d'un fichier structural (StructGen)	45
3.3.1. Équation d'état de Birch-Murnaghan	46
3.3.2. Influence de la dérivée de pression sur la stabilité structurale.....	46
4. Propriétés structurales	47
4.1. Composés binaires.....	47
4.2. Composés ternaires	48
4.3. Les étapes de calculs	52
4.3.1. Construction de la maille de base	52
4.3.2. Création de la supercellule	52
4.3.3. Introduction du dopage substitutionnel.....	53
4.3.4. Définition des paramètres de calcul.....	53
4.3.5. Relaxation structurale.....	54
4.3.6. Calcul auto-cohérent (SCF).....	54
4.3.7. Détermination des propriétés physiques.....	54
4.3.8. Analyse de l'effet de dopage substitutionnel.....	54
5. Propriétés électroniques.....	55
6. Propriétés optiques.....	68
6.1. Fonction diélectrique complexe.....	69
6.2. Coefficient d'absorption optique.....	72
6.3. Réflectivité optique.....	73
6.4. Fonction de perte d'énergie	76
conclusion.....	79
Références bibliographique de chapitre III.....	80
CONCLUSION GENERALE	84

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I. APERÇU SUR LES COMPOSES SEMICONDUCTEURS III-V	
Figure. I.1. Classement des éléments de type III et V qui composent les semi-conducteurs III-V dans le tableau périodique.	18
Figure. I.2. Structure cubique blende de zinc de type B3 d'Arséniure d'Indium (InAs)	20
Figure. I.3. Structure wurtzite d'un composé binaire III-V.	20
Figure. I.4. Structure rocksalt (NaCl) d'un composé III-V binaire	21
Figure I.5. Structure cubique de blende de zinc d'un composé ternaire cationique : (a) $A_xB_{1-x}C$ et (b) d'un composé ternaire anionique AB_xC_{1-x} .	21
Figure. I.6. Première zone de Brillouin associée aux structures (a) blende de zinc et (b) wurtzite	22
Figure. I.7. Diagramme de bandes d'énergie d'Arséniure de l'indium (InAs).	22
Figure. I.8. Schéma explicatif des mécanismes de transition bande de valence–bande de conduction dans un semiconducteur à gap direct.	23
Figure. I.9. Représentation schématisée simplifiée des processus de transition électronique dans un semiconducteur à gap indirect.	23
Figure. I.10. Représentation de la densité d'états (DOS) de l'arséniure d'indium (InAs).	24
Figure. I.11. Composition d'une cellule solaire tandem InGaAs/GaInP.	26
Figure. I.12. Schéma simplifié de la création des états donneurs localisés au bas de la bande de conduction suite à un dopage de type n d'un semiconducteur.	27
Figure. I.13. (a). Schéma simplifié de la création des états accepteurs localisés au bord supérieur de la bande de valence après l'introduction d'impuretés de type p dans un semiconducteur.	28
Figure. I.14. Structure Zinc-blende de l'alliage substitutionnel $In_xGa_{1-x}As$.	28
Figure. I.15. Représentation d'un spectre EELS et de ses principales régions de pertes d'énergie.	29
CHAPITRE II. CADRE THEORIQUE DES CALCULS DE PREMIERS PRINCIPES	
Figure. II.2. Représentation de la distribution du potentiel dans le cadre de l'approximation Muffin-Tin (MTA).	37
Figure. II.2. Schéma du potentiel complet selon l'approximation FP-MTA.	37
CHAPITRE III. ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS	
Figure III.1. Structures des mailles élémentaires de InAs et GaAs dans leur phase stable B3 obtenues par WIEN2k et affichées à l'aide de logiciel XcrysDen.	46
Figure III.2. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour InAs dans la structure zinc-blende (B3), calculée à l'aide de l'approche GGA .	47

Figure III .3. Courbe énergie–volume du composé GaAs dans sa phase stable zinc-blende (B3), déterminée par l'approche GGA	47
Figure III .4. Supercellules des ternaires substitutionnels de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) données selon le logiciel XCRYSDEN intégré dans le WIEN2k.	50
Figure III.5. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ dans sa phase cubique (B3) calculée suivant l'approche GGA.	50
Figure III .6. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ dans sa phase cubique (B3) calculée suivant l'approche GGA.	51
Figure III .7. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ dans sa phase cubique (B3) calculée suivant l'approche GGA.	51
Figure III .8. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ dans sa phase cubique (B3) calculée suivant l'approche GGA.	52
Figure III .9. Courbe de variation de paramètre de la maille primitive de la supercellule de composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ selon la concentration x de In	52
Figure III .10. Représentation de la première zone de Brillouin (ZB) pour la phase B3 des composés GaAs et InAs, avec les points de haute symétrie utilisés pour les calculs électroniques	53
Figure III .11. Diagramme de bandes d'énergie de GaAs calculé par les approches GGA et mBJ.	53
Figure III .12. Diagramme de bandes d'énergie de InAs calculé par les approches GGA et mBJ.	54
Figure III .13. Diagramme de bandes d'énergie de $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ calculé suivant les approches GGA et mBJ.	54
Figure III .14. Diagramme de bandes d'énergie de $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ calculé suivant les approches GGA et mBJ.	55
Figure III .15. Diagramme de bandes d'énergie de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ calculé suivant les approches GGA et mBJ.	55
Figure III .16. Diagramme de bandes d'énergie de $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ calculé suivant les approches GGA et mBJ.	56
Figure III .17. Diagrammes de TDOS et PDOS de GaAs calculées selon GGA.	57
Figure III .18. Diagrammes de TDOS et PDOS de GaAs calculées selon GGA-mBJ.	57
Figure III .19. Diagrammes de TDOS et PDOS de InAs calculées selon GGA.	58
Figure III .20. Diagrammes de TDOS et PDOS de InAs calculées selon GGA-mBJ.	58
Figure III .21. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ déterminées selon GGA.	59

Figure III .22. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ déterminées selon GGA-mBJ.	59
Figure III .23. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ déterminées selon GGA.	60
Figure III .24. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ déterminées selon GGA-mBJ.	60
Figure III .25. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ déterminées selon GGA.	61
Figure III .26. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ déterminées selon GGA-mBJ.	61
Figure III .27. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ déterminées selon GGA.	62
Figure III .28. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ déterminées selon GGA-mBJ.	62
Figure III .29. Spectres de la composante réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA.	63
Figure III .30. Spectres de la composante réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA-mBJ.	64
Figure III .31. Spectres de la composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA.	64
Figure III .32. Spectres de la composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA-mBJ.	65
Figure III .33. Spectres de coefficient d'absorption optique de composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA.	66
Figure III .34. Spectres de coefficient d'absorption optique de composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA-mBJ.	67
Figure III .35. Spectre de la réflectivité optique de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA.	68
Figure III .36. Spectre de la réflectivité optique de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA-mBJ.	68
Figure III .37. Courbes de pertes d'énergie de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA.	69
Figure III .38. Courbes numériques de pertes d'énergie électronique ELF(ω) de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par l'approche GGA -mBJ.	70
Figure III .39. Spectres expérimentaux de pertes d'énergie électronique EELS de l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ enregistrés pour différentes valeurs d'énergie primaire (E_p).	71
Figure III .40. Spectre expérimental EELS de l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ enregistré pour une énergie primaire $E_p = 600$ eV.	72
Figure III .41. Courbes ELF(E) de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ calculée par l'approche GGA-mBJ.	72

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COMPOSES SEMICONDUCTEURS III-V

Tableau I.1. Propriétés physiques des composés binaires III-V à 300 K.	18
Tableau I.2. Nature et énergie de la bande interdite de certains matériaux III-V, comparées à ceux de silicium (Si) et de germanium (Ge).	23

CHAPITRE III. ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS

Tableau III. 1. Paramètres de réseau des composés InAs et GaAs dans leur phase d'équilibre de type blende de zinc (B3).	42
Tableau III. 2. Configuration électronique des atomes In, Ga et As.	42
Tableau III. 3. Valeurs des rayons Muffin-Tin (RMT) et le nombre des points (k) spéciaux dans la première zone de Brillouin des composés InAs et GaAs.	43
Tableau III. 4. Positions des atomes constituants GaAs et InAs.	44
Tableau III.5. Configurations de supercellules de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ recommandées pour chaque concentration x de In.	47
Tableau III.6. Valeurs des paramètres numériques introduites dans le calcul pour chaque type de supercellules de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ appropriées à la concentration x de In.	48
Tableau III. 7. Paramètres structuraux optimisés (a, V, B et B') de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75) avec comparaison aux données expérimentales et numériques rapportées dans la littérature.	53
Tableau III.8. Les énergies de gap de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1) calculées à l'aide de GGA et GGA-mBJ comparées avec d'autres valeurs expérimentales et numériques.	59
Tableau III.9. Valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1) calculée par GGA-mBJ et comparées avec d'autres valeurs numériques et expérimentales.	69
Tableau III.10. Identification des transitions interbandes directes correspondant aux pics du spectre $\epsilon_2(\omega)$ de l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$.	71
Tableau III.11. Attribution des pics de EELS de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ obtenus expérimentalement aux transitions interbandes aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin calculées numériquement suivant l'approche GGA-mBJ.	72

LISTE DES ABREVIATIONS

- **Semiconducteurs III-V** : composés des éléments des colonnes trois et cinq du tableau périodique.
- **Structure B3** : structure de zinc-blende de (sphalérite)
- **Structure B1** : Structure rocksalt (NaCl)
- **Structure B4** : Structure hexagonale de type wurtzite
- **RR** : Réseau réciproque
- **BZ** : Zone de Brillouin
- **E_g** : Energie de gap
- **BV** : Bande de valence
- **BC** : Bande de conduction
- **E_c** : Energie du bas de la bande de conduction
- **E_v** : Energie de haut de la bande de valence
- **E_F** : Energie du niveau de Fermi.
- **DOS** : Densty of States
- **TDOS** : Total Densty of States
- **PDOS** : Partial Densty of States
- **EELS**: Electron Energy Loss Spectroscopy
- **E_p** : Energie primaire
- **DFT** : La théorie de la fonctionnelle de la densité
- **$n(\mathbf{r})$** : la densité monoélectronique
- **$\hat{V}_{ext}$** : Opérateur du potentiel externe
- **$\hat{V}_{eff}$** : Opérateur du potentiel effectif
- **$\hat{V}_H$** : Opérateur du potentiel de Hartree
- **$\hat{V}_{xc}$** : Opérateur du potentiel d'échange et de corrélation
- **$\psi_i(\mathbf{r})$** : Fonction d'onde de l'électron (i)
- **LDA** : Approximation de la densité locale
- **GGA** : Approximation du gradient généralisé
- **mBJ** : Modified Becke Johnson
- **SCF** : Self Consistent Field
- **PP** : Pseudo-potentiel
- **AE methods** : All-Electron methods

- **MTA** : Muffin-Tin Approximation
- **FP-MTA**: Full Potential Muffin-Tin Approximation
- **APW** : Augmented Plane Waves
- **LAPW**: Linearized Augmented Plane Waves
- **FP-LAPW**: Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves
- **LAPW+LO**: Linearized Augmented Plane Waves with Local Orbitals
- **RMT** : Rayon Muffin-Tin
- **P₀** : pression hydrostatique à l'état optimisé
- **B₀** : Module de compressibilité
- **$\epsilon(\omega)$** : Fonction diélectrique complexe
- **$\epsilon_1(\omega)$** : Partie réelle de la fonction diélectrique complexe
- **$\epsilon_2(\omega)$** : Partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe
- **$\epsilon(0)$** : Constante diélectrique statique
- **ω_p** : Fréquence plasma
- **$\alpha(\omega)$** : Coefficient d'absorption optique
- **ELF** : Electron Loss Function

Résumé

Le but de ce travail de mémoire est d'étudier les propriétés physiques de l'alliage substitutionnel $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en fonction de la concentration x de l'indium. Des calculs numériques ont été effectués en utilisant des méthodes de premier principe. Des supercellules représentant les compositions $x = 0,125, 0,25, 0,53$ et $0,75$ ont été créées. Les paramètres cristallins optimisés sont en cohérence avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature.

L'étude de la structure électronique montre que l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ possède un gap direct dont l'énergie décroît avec l'augmentation de la concentration d'indium. L'analyse de la densité d'états met en évidence une forte contribution des états p de As et s de In dans la bande de valence, ainsi que des états s et p de In dans la bande de conduction.

L'analyse des propriétés optiques montre un déplacement des spectres optiques et du seuil d'absorption vers les basses énergies (infrarouge), une polarisation qui s'accroît avec la concentration d'indium et une variété de transitions optiques actives pour $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$.

L'allure numérique de la fonction de perte d'énergie électronique $\text{ELF}(\omega)$ de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ est en accord avec les courbes expérimentales introduites dans ce mémoire, confirmant la fiabilité des simulations numériques. Les résultats trouvés révèlent que des concentrations d'indium supérieures à 25 % confèrent à l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ des caractéristiques optoélectroniques intéressantes pour les détecteurs UV et IR, les LEDs photoluminescentes et les panneaux solaires à haut gain optique.

Mots clés : Alliage ternaire substitutionnel, Dopage isovalent, Perte d'énergie électronique.

Abstract

The objective of this Master's thesis is to investigate the physical properties of the substitutional $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloy as a function of the indium concentration (x). Numerical calculations were carried out using first-principles methods. Supercells corresponding to the compositions $x = 0.125, 0.25, 0.53$, and 0.75 were constructed. The optimized structural parameters are in good agreement with the experimental and theoretical data reported in the literature.

The electronic structure study shows that the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloy has a direct band gap whose energy decreases with increasing indium concentration. The density of states analysis reveals a strong contribution of the states p of As and s of In in the valence band, as well as the states s, p of In in the conduction band.

The optical properties analysis shows a redshifting of the optical spectra and the absorption edge. An increase in polarization with increasing indium concentration, and a variety of active optical transitions for $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ are observed.

The calculated electron energy loss function, $\text{ELF}(\omega)$, of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ is in good agreement with the experimental curves introduced in this work, confirming the reliability of the numerical simulations. The obtained results reveal that indium concentrations higher than 25% provide the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloy with promising optoelectronic properties for applications in UV and IR detectors, photoluminescent LEDs, and high-optical-gain solar cells.

Keywords: Substitutional ternary alloy, Isovalent doping, Electronic Energy Loss.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة الخصائص الفيزيائية للسبيكة الاستبدالية $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ بدلالة تركيز الإنديوم (x). أُجريت الحسابات العددية باستخدام طرق المبادئ الأولى، وتم إنشاء هياكل سوبرسيل تمثل التراكيب $x = 0.125$ و 0.25 و 0.53 و 0.75 . أظهرت المؤشرات البنيوية المحسنة اتساقاً ملحوظاً مع النتائج النظرية والتجريبية المنشورة سابقاً.. أظهرت دراسة البنية الإلكترونية أن السبيكة $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ تمتلك فجوة نطاق طاقة مباشرة، وأن قيمة فجوة الطاقة تنخفض مع زيادة تركيز الإنديوم. كما أبرز تحليل كثافة الحالات مساهمة قوية لحالات As-p و In-s في نطاق التكافؤ، إضافةً إلى مساهمة حالات In-s و In-p في نطاق التوصيل.

وأظهر تحليل الخصائص البصرية انتقال الأطياف البصرية وحافة الامتصاص نحو الطاقات المنخفضة (منطقة الأشعة تحت الحمراء)، مع ازدياد الاستقطاب بزيادة تركيز الإنديوم، ووجود مجموعة متنوعة من الانتقالات البصرية الفعالة في المركب $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$.

كما أظهرت دالة فقدان طاقة الإلكترونات $\text{ELF}(\omega)$ المحسوبة للمركب $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ توافقاً جيداً مع المنحنيات التجريبية المعروضة في هذه المذكرة، مما يؤكد موثوقية المحاكاة العددية. وتبين النتائج المتحصل عليها أن تراكيز الإنديوم التي تفوق 25% تمنح السبيكة $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ خصائص بصرية إلكترونية واعدة، مما يؤهلها لتطبيقات في كواشف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء، والثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) المعتمدة على الوميض الضوئي، والخلايا الشمسية ذات المردود الطاقوي العالي.

الكلمات المفتاحية: سبيكة ثلاثية الاستبدال، تشويب متساوي التكافؤ، فقدان الطاقة الإلكترونية.

INTRODUCTION GENERALE

Durant les dernières décennies, les semiconducteurs ont établi leur position en tant que classe de matériaux essentielle, du fait de leur importance cruciale dans l'évolution des technologies électroniques et optoélectroniques. Ils sont importants grâce à leurs propriétés physiques distinctes liées à leur structure électronique. La possibilité de concevoir des multi composés à partir de matériaux de base a grandement stimulé le progrès de nouveaux matériaux semiconducteurs. Effectivement, l'association de deux ou plusieurs semiconducteurs possédant des caractéristiques de maille et de largeurs de bande interdite distinctes permet de créer de nouveaux matériaux qui ont des propriétés électroniques et optiques modulables[1]. L'ingénierie du gap d'énergie, connue pour avoir facilité l'émergence de divers alliages destinés à des applications optoélectroniques et photovoltaïques, est une méthode bien établie[2]. Les semiconducteurs III-V, constitués d'éléments de troisième et de cinquièmes colonnes du tableau périodique, représentent l'une des familles de matériaux les plus sollicités. Cette classe inclut divers constituants binaires tels que InP, InAs, GaAs...etc, ainsi que leurs alliages ternaires et quaternaires. Grâce à leur gap énergétique direct et leur transport électronique important, les semiconducteurs de type III-V conviennent parfaitement aux dispositifs électroniques à haute vitesse et optoélectroniques. Cela contraste avec le silicium qui a une bande interdite indirecte et une mobilité électronique nettement plus faible[3]. Ces matériaux occupent une place importante dans la conception d'une multitude de pièces modernes, y compris les transistors RF employés dans les téléphones portables, les diodes à émission de lumière (LED), les diodes laser, les détecteurs de lumière et les cellules photovoltaïques haute performance[4,5].

L'étude détaillée des propriétés physiques des matériaux nécessite l'utilisation de modèles théoriques et de techniques de calcul sophistiquées. Les démarches théoriques offrent non seulement une compréhension des processus de base qui régissent le comportement des matériaux, mais aussi la capacité de prédire les caractéristiques de nouveaux composés avant leur élaboration expérimentale. Dans ce cadre, les approches *ab initio* se révèlent être des outils indispensables pour l'analyse des caractéristiques physiques et chimiques des matériaux. Elles permettent de réduire de façon significative la dépendance à des expériences fréquemment pénibles, prolongées ou compliquées à accomplir. L'une des approches *ab initio* figure la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées reposant sur une description complète du potentiel cristallin[6]. Cette approche a prouvé sa précision remarquable pour simuler les propriétés physiques des matériaux. Elle présente comme atout majeur de se fonder

exclusivement sur les paramètres essentiels du système examiné, comme les localisations atomiques et les numéros atomiques, sans exiger de paramètres définis à partir de données expérimentales. La méthode décrite précédemment est élaborée dans le contexte de la théorie quantique de la densité électronique et se base sur les recherches de Hohenberg, Kohn et Sham diffusées entre 1964 et 1965 [7,8]. Cette théorie se distingue par sa capacité à assurer des résultats précis tout en limitant les coûts computationnels et facilitant l'analyse de systèmes à grande échelle avec une fiabilité exceptionnelle.

Pour mieux comprendre les caractéristiques électroniques des matériaux, diverses approches théoriques sont développées. Nous citons la fonctionnelle de la densité électronique à gradient généralisé et celle de potentiel d'échange modifié de Becke–Johnson [9].

Ces méthodes favorisent un calcul précis de la structure électronique et la distribution des états d'énergie et de plusieurs autres propriétés physiques des matériaux.

Plusieurs codes de calcul standards intègrent ces méthodes, y compris le logiciel WIEN2k[10], qui met en œuvre la méthode FP-LAPW. En raison de ses performances remarquables, de son exactitude et de l'incorporation continue de nouvelles théories, WIEN2k s'est imposé comme l'un des outils les plus prisés mondialement pour l'étude des matériaux en utilisant des calculs basés sur les premiers principes.

Ce travail s'inscrit dans l'étude des propriétés physiques des composés substitutionnels $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$).

Le présent travail est organisé autour de trois chapitres principaux.

Le premier chapitre qui suit une introduction générale porte sur les matériaux semiconducteurs III-V, leurs caractéristiques physiques et leur usage technologique. En outre, un aperçu du principe fondamental la méthode de spectroscopie basée sur la perte d'énergie des électrons incidents a été proposé dans ce chapitre, dans le but d'analyser et comparer les résultats numériques et expérimentaux obtenus.

Le chapitre deux est dédié entièrement à expliquer les méthodes et les approches théoriques introduites pour l'étude des propriétés physiques de nos composés ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Le chapitre trois présente les résultats variés obtenus ainsi que leurs interprétations en termes physiques.

Au final, une conclusion générale est présentée, résumant tous les résultats essentiels de notre travail.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE DE L'INTRODUCTION
GENERALE**

1. Z. I. Alferov, Reviews of Modern Physics, 73, 767 (2001).
2. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, Journal of Applied Physics, 89, 5815 (2001).
3. S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductor Alloys, John Wiley & Sons, (2005).
4. M. S. Shur, Handbook of collective properties of III-V semiconductor based structures, John Wiley & Sons, (1996).
5. M. A. Green, Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion, Springer Science & Business Media, (2003).
6. D. J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method, Springer Science & Business Media, (2006).
7. P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review, 136, B864 (1964).
8. W. Kohn, L. J. Sham, Physical Review, 140, A1133 (1965).
9. F. Tran, P. Blaha, Physical Review Letters, 102, 226401 (2009).
10. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, L. Luitz, R. Lasselsberger, M. Plaha, L. D. Marks, The Journal of Chemical Physics, 152, 074101 (2020).

CHAPITRE I

**APERÇU SUR LES MATERIAUX
SEMICONDUCTEURS III-V**

Introduction

Les semiconducteurs représentent une catégorie de matériaux dont les caractéristiques électriques se trouvent entre celles des conducteurs et des isolants. Les variations de température et l'incorporation d'impuretés ou l'excitation énergétique peuvent contrôler leur conductivité, leur donnant un rôle important dans les dispositifs optoélectroniques et cellules photovoltaïques. Les semiconducteurs III-V occupent une partie de choix parmi ces matériaux dû à leurs propriétés physiques exceptionnelles et à leurs multiples applications dans le domaine technologique. L'étude des caractéristiques principales de cette classe de semiconducteurs est le sujet de ce chapitre.

1. Composés III-V

La famille des composés semiconducteurs III-V regroupe des matériaux obtenus par l'association de deux ou plusieurs éléments des troisième et cinquième colonne du tableau périodique (Tableau.I.1). L'un des avantages des semiconducteurs III-V figure dans la possibilité de former une grande variété d'alliages en combinant différents éléments tels que le gallium, l'indium, l'arsenic et le phosphore. Cette caractéristique offre la possibilité de modifier leurs propriétés physiques en fonction des besoins technologiques. Ces matériaux peuvent être classés en composés binaires, ternaires, quaternaires, voire quinaires.

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté. Les éléments du groupe III (Ga, In, Tl) et du groupe V (N, P, As, Sb, Bi) sont surlignés en jaune. Le tableau inclut également les terres rares et les actinides.

Figure. I.1. Classement des éléments de type III et V qui composent les semiconducteurs III-V dans le tableau périodique.

1.1.1. Composés binaires III-V

Les composés binaires de type III-V se trouvent selon la forme suivante : $A^{III} B^V$. Le tableau (I-2) représente certains composés de type binaire et leurs paramètres principaux.

Composé	$E_g(\text{eV})$	λ_g	$a(\text{\AA})$	m^*/m_o	Type de bande
BN	7,5	0,17	3,615		Indirecte
AlP	2,45	0,51	5,463		Indirecte
GaP	2,26	0,55	5,449	0,82	Indirecte
GaAs	1,42	0,87	5,653	0,063	Direct
InP	1,35	0,92	5,868	0,08	Direct
InAs	0,36	3,44	6,058	0,023	Direct
AlAs	2,45	0,51	3,615		Indirecte

Tableau I. 1. Propriétés physiques des composés binaires III-V à 300 K[1].

1.1.2. Composés ternaires III-V

Un alliage ternaire est représenté par l'association de trois éléments métalliques différents. Le matériau résultant possède des caractéristiques physiques différentes de celles de ses éléments constitutifs. Nous trouvons deux sortes de composés ternaires III-V, les Composés ternaires à caractère anionique ($A^{\text{III}}B^{\text{V}}_x C^{\text{V}}_{1-x}$) et les composés ternaires à caractère cationique ($A^{\text{III}}_x B^{\text{III}}_{1-x} C^{\text{V}}$) tels que AlGaAs, GaInAs, AlInAs ...etc.

1.1.3. Composés quaternaire III-V

Un composé quaternaire est un alliage qui se compose de quatre éléments du tableau périodique, caractérisé par les coefficients stœchiométriques x et y. Les alliages quaternaires sont classés suivant leur fonction des substrats qui correspondent[2]. On trouve, à titre d'exemple, les composés quaternaires adaptés à la maille de GaAs incluent par exemple AlInGaAs, AlInAsSb et GaInAsSb.

1.1.4. Composés quinaires III-V

L'Arséniure-antimoniure-nitride de galliumindium (GaInNAsSb) et l'Arséniure-antimoniure-phosphore de galliumindium (GaInAsSbP) sont les plus connus.

1.2. Propriétés structurales des composés III-V

Les composés III-V se distinguent par une grande diversité de structures cristallines.

1.2.1. Composés binaires III-V

a) Structure cubique de type zinc-blende

La structure zinc-blende de type B3 donnée sur la figure I-3, est analogue à celle du diamant.

Elle est formée par deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), L'un est composé des atomes de l'élément III, tandis que l'autre est constitué des atomes de l'élément V. Cette structure a un groupe d'espace N° 216 ($F43m$).

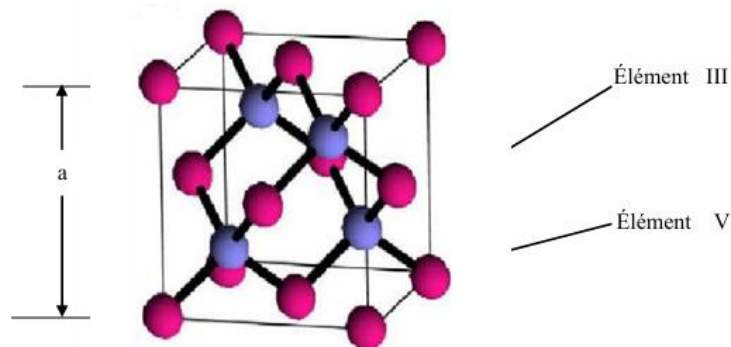


Figure. I.2. Structure cubique blende de zinc de type B3 d'Arséniure d'Indium (InAs).

b) Structure hexagonale de type wurtzite

La phase B4, souvent identifiée comme structure wurtzite, est définie par sa structure cristalline à la symétrie hexagonale. Deux paramètres définissent cette structure : le paramètre (a), relié à la taille de l'hexagone de base, et le paramètre (c), qui détaille l'allongement du cristal le long de l'axe vertical du prisme hexagonal. La phase wurtzite est constituée de deux sous-structures hexagonales associées, correspondant respectivement aux atomes des groupes III et V.

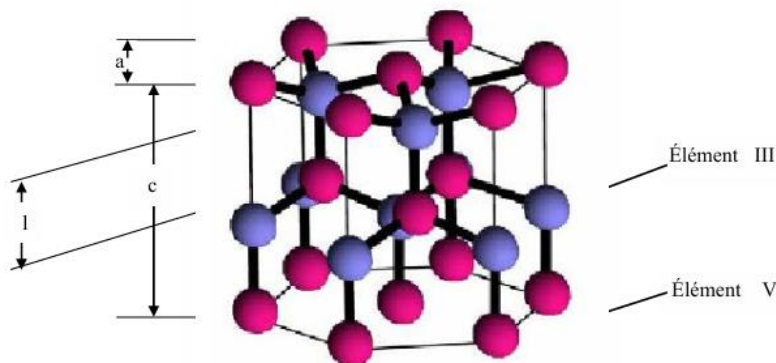


Figure. I.3. Structure wurtzite d'un composé binaire III-V.

La structure hexagonale de type wurtzite est décrite par le groupe d'espace $P63mc$. Parmi les composés III-V possédant cette structure cristalline, on peut citer le nitrure de gallium (GaN) et le nitrure d'aluminium (AlN).

c). Structure rocksalt (NaCl)

La phase B1, également appelée structure en sel de table (NaCl), présente une structure cubique. On peut la définir comme l'association de deux réseaux cubiques à faces centrées, dont l'un subit un décalage par rapport à l'autre d'une demi-longueur de l'arête de la structure, c'est-à-dire ($a/2$)(Figure.I-3). Le groupe d'espace correspondant à cette structure est $Fm3m$ de N° 225.

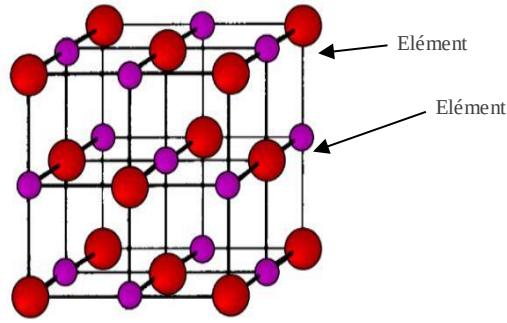


Figure. I.4. Structure rocksalt (NaCl) d'un composé III-V binaire.

1.2.2. Composés ternaires et quaternaires III-V

Généralement les trois phases structurales mentionnées précédemment se retrouvent couramment dans les alliages semiconducteurs III-V ternaires, quaternaires et quinaires. Les paramètres de la cellule unitaire sont obtenus expérimentalement grâce aux mesures de la diffraction des rayons X[3].

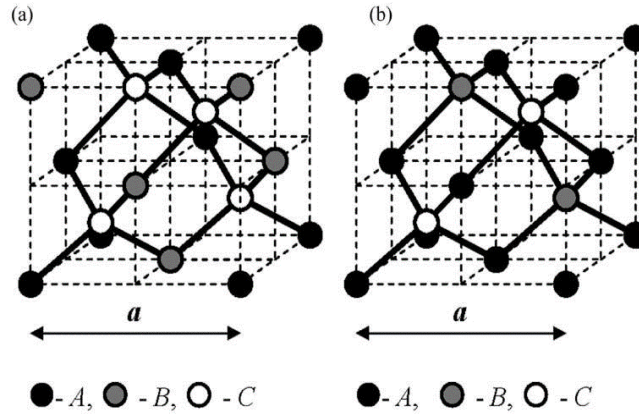


Figure. I.5. Structure cubique de blende de zinc d'un composé ternaire cationique : (a) $A_xB_{1-x}C$ et (b) d'un composé ternaire anionique AB_xC_{1-x} .

1.3. Propriétés électroniques des composés III-V

La structure électronique des composés III-V est profondément liée à la présence d'électrons quasi libres dans le matériau, générant des fonctions d'ondes électroniques et des états d'énergie associés répartis dans différentes régions énergétiques.

1.3.1. Réseau réciproque (RR)

Dans un matériau cristallin, les fonctions d'ondes et les états d'énergie électroniques correspondants sont reliés directement aux vecteurs d'onde $\vec{k}$. L'ensemble de ces vecteurs définit le réseau réciproque (réseau indirect), qui constitue une représentation fondamentale de la périodicité du réseau cristallin. Ce réseau est obtenu à partir du réseau de Bravais (réseau direct) par transformation de Fourier.

1.3.2. Région de Wigner-Seitz

Dans l'espace réciproque, la maille élémentaire correspond à la première zone de Brillouin, qui définie par l'approche de Wigner-Seitz. L'aspect et la dimension de cette région dépendent uniquement de la structure du réseau de Bravais. À titre d'exemple, le réseau réciproque associé aux structures de type blende de zinc et wurtzite présente une première zone de Brillouin, correspondant à la maille primitive, illustrée sur la figure I.5. Elle est centrée à l'origine, appelée point Γ , et comporte également plusieurs directions de haute symétrie importantes.

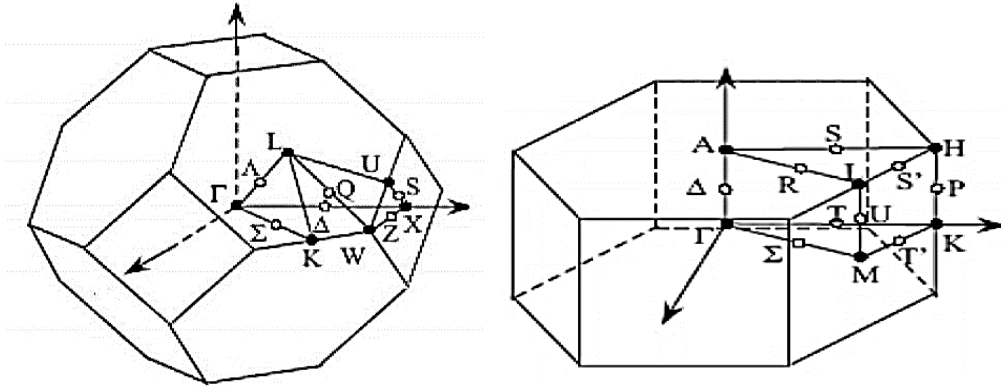


Figure I.6. Première zone de Brillouin associée aux structures (a) blende de zinc et (b) wurtzite.

1.3.3. Structure des bandes d'énergie électroniques

Pour analyser les propriétés électroniques et optoélectroniques des matériaux, la distribution des états électroniques se fait selon la théorie des bandes qui repose sur la dispersion d'énergie $E_n(k)$.

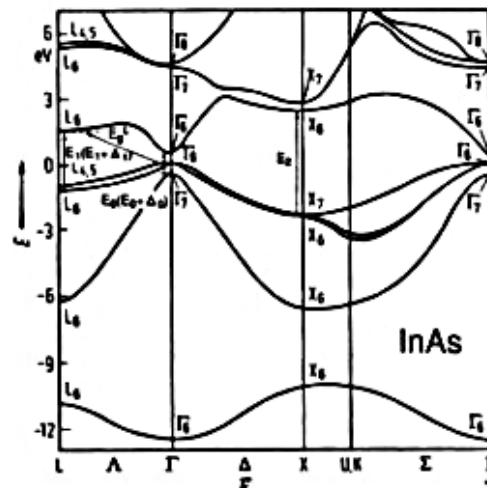


Figure. I.7. Diagramme de bandes d'énergie d'Arséniure de l'indium (InAs)[4].

Pour un semiconducteur à une température de 0 K, la bande de valence (BV) est totalement remplie par des états d'énergie localisés. En revanche, la bande de conduction (BC) peut être partiellement ou complètement vide et cmporte des états délocalisés.

La bande interdite correspond à la région énergétique située entre la bande de valence et la bande de conduction, également appelée gap. L'énergie de ce gap, notée (E_g) est définie comme la différence entre le minimum de la bande de conduction (E_C) et le maximum de la bande de

valence (E_V): $E_g = E_C - E_V$. Le niveau de Fermi est le niveau d'énergie maximale que peuvent occuper les électrons dans un solide à 0K.

1.3.4. Type de gap énergétique

Les composés semiconducteurs se différencient par leurs bandes interdites spécifiques. En effet, nous distinguons

- **Semiconducteurs à bande interdite directe**

On parle de gap direct pour un semiconducteur lorsque les points extrêmes des bandes de valence (BV) et de bande de conduction (BC) se situent au même lieu de symétrie (vecteur d'onde $\vec{k}$ identique) dans la première zone de Brillouin.

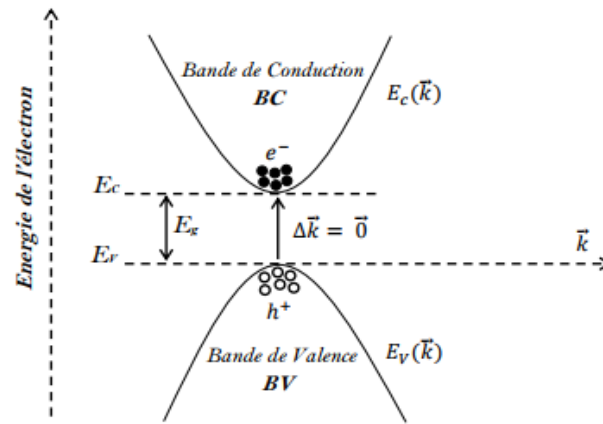


Figure. I.8. Schéma explicatif des mécanismes de transition bande de valence–bande de conduction dans un semiconducteur à gap direct.

- **Semiconducteurs à bande interdite indirecte**

Un semiconducteur est dit à gap indirect lorsque les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction se localisent à différents points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

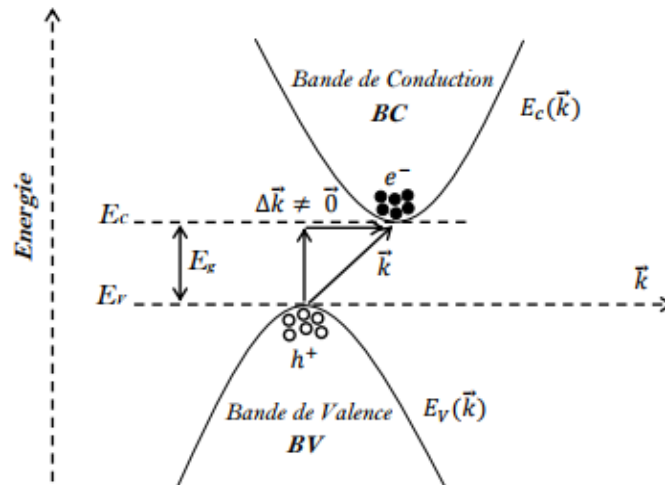


Figure. I.9. Représentation schématique simplifiée des processus de transition électronique dans un semiconducteur à gap indirect.

Le tableau I.3 met en évidence la nature de la bande interdite de plusieurs composés binaires III-V, en la comparant à celle du silicium (Si).

Semiconducteur	Eg (eV)	Type de gap
Si	1.17	Indirect
Ge	0.67	Indirect
AlAs	2.16	Indirect
InAs	0.36	Direct
AlSb	1.58	Indirect
GaAs	1.519	Direct
GaSb	0.72	Direct
GaP	2.35	Indirect
InP	1.424	Direct
CdSe	1.84	Direct
CdTe	1.61	Direct
ZnS	3.19	Direct
CdO	3.44	Direct

Tableau I.2. Nature et énergie de la bande interdite de certains matériaux III-V, comparées à ceux de silicium (Si) et de germanium (Ge)[5].

1.3.5. Répartition des états d'énergie électroniques

Dans le domaine de la physique des matériaux, la répartition des états d'énergie électroniques est donnée par la fonctionnelle de la densité des états électroniques (DOS) qui exprime la quantité d'états électroniques ayant une énergie spécifique dans le matériau étudié. La définition de la densité d'états $N(E)$ est établie de façon à ce que $N(E)dE$ indique le nombre d'états électroniques dont l'énergie se situe entre E et $E + dE$, rapporté à l'unité de volume du matériau, donné par la maille cristalline de matériau.

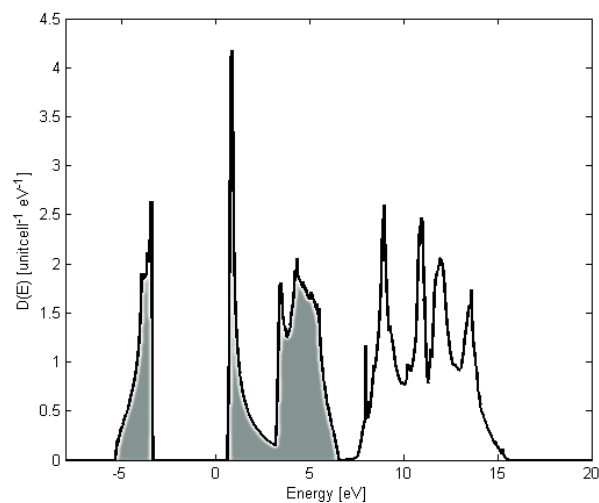


Figure. I.10. Représentation de la densité d'états (DOS) de l'arséniure d'indium (InAs)[6].

1.4. Propriétés optiques des composés III-V

L'analyse des propriétés optiques d'un matériau peut se faire en étudiant son interaction avec des radiations électromagnétiques, ou avec des flux d'électrons et d'ions. On peut percevoir ces caractéristiques à travers différents processus optiques tels que l'absorption, la réflexion, la transmission,....etc.

1.4.1. Fonction diélectrique complexe

La réponse diélectrique d'un milieu matériel soumis à une excitation par un champ électromagnétique peut être décrite par la constante diélectrique complexe (ϵ). Cette constante est liée au vecteur du champ électrique externe ($\vec{E}$) et même au $\vec{D}$ vecteur de déplacement électronique (qui décrit l'induction électrique dans le milieu).

La fonction diélectrique (ϵ) est une fonction complexe formée par deux parties : une partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et une autre imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ reliées selon la formule suivante[7] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (I.1)$$

L'analyse d'un spectre de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ nous donne des indications sur la permittivité diélectrique du matériau et sa polarisation, et révèle toutes les transitions électroniques détectées entre les bandes de conduction et de valence.

1.4.2. Coefficient d'absorption optique (α)

Dans un milieu isotrope, l'absorption d'une onde monochromatique varie en fonction de la distance qu'elle parcourt. On introduit le coefficient d'absorption linéaire (α) pour décrire ce phénomène optique. Cette grandeur est établie en fonction de la loi de Beer-Lambert[8]:

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha x] = 10^{-kx} \quad (I.2)$$

I_0 représente l'intensité initiale du rayonnement électromagnétique incident;

I représente l'intensité transmise après propagation sur une distance (x) dans le milieu matériel.

1.4.5. Réflectivité optique (R)

Pour une incidence normale du champ électromagnétique sur la surface d'un solide, la réflectivité optique (R) est exprimée par l'équation suivante[8] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (I.3)$$

L'évaluation de cette caractéristique optique permet le développement de matériaux à faible réflexion, particulièrement demandés dans les dispositifs de magnétisation, ainsi que de matériaux hautement transmis destinés à l'orientation des ondes électromagnétiques.

2. Domaines d'application des composés III-V

En raison de leurs caractéristiques particulières telles qu'une grande mobilité des porteurs de charge et des propriétés optoélectroniques couvrant un large spectre électromagnétique, les composés semiconducteurs III-V, jouent un rôle capital dans diverses applications technologiques. Ils participent notamment à la production composante électroniques et optoélectroniques employées dans le domaine de l'informatique, des télécommunications, des systèmes audiovisuels, sans oublier leur utilisation dans l'industrie automobile et de l'électroménager, entre autres.

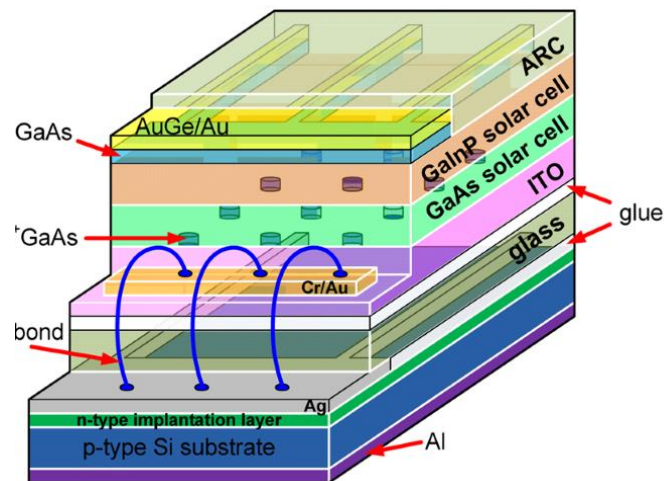


Figure.I.11. Composition d'une cellule solaire tandem InGaAs/GaInP [9].

3. Dopage des composés III-V

Les semiconducteurs intrinsèques à 0K ont les propriétés des isolants. Toutefois, les porteurs de charge présents naturellement dans ces matériaux ne répondent généralement pas aux besoins des applications modernes en électronique et optoélectronique. Pour optimiser et contrôler leurs performances, il est essentiel d'ajuster leurs propriétés électroniques en incorporant de manière contrôlée des atomes étrangers dans la structure cristalline. Cette procédure, connue sous le nom de dopage, offrant la possibilité de réguler la concentration des électrons et des trous, de déplacer le niveau de Fermi et d'améliorer la conductivité électrique du matériau. Dans le cas des composés III-V, le dopage est crucial pour l'élaboration de divers dispositifs technologiques.

En fonction du but visé, les propriétés du matériau peuvent être ajustées soit par un dopage conventionnel (aliovalent), qui apporte des porteurs de charges, soit par un dopage substitutionnel (isovalent), qui influe essentiellement sur les propriétés structurales et électroniques sans altérer explicitement la densité des porteurs.

3.1. Dopage aliovalent conventionnel

Le dopage aliovalent ou le dopage conventionnel classique est un aspect fondamental dans l'ingénierie des semiconducteurs III-V, comme le GaAs, l'InP, le GaP, l'InAs et le GaSb. Cette méthode implique l'injection de petites quantités d'atomes d'impuretés dans le réseau cristallin, dans le but de modifier de façon maîtrisée les propriétés électriques du matériau. Les impuretés ajoutées ont tendance à remplacer les atomes du réseau hôte, ce qui engendre des niveaux d'énergie supplémentaires dans la zone de bande interdite.

3.1.1. Dopage aliovalent de type n

Quand les impuretés ont plus d'un électron de valence que l'atome substitué, elles se comportent comme des donneurs, entraînant un dopage de type n. Dans les composés III-V, les atomes de la famille des chalcogènes, à savoir le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te), peuvent substituer les atomes du groupe V (As, P, Sb). Cela contribue donc à l'augmentation de la concentration d'électrons dans la bande de conduction, en créant des niveaux d'énergie proches du bord inférieur de la bande de conduction après un dopage type n. (Figure ci-dessous).

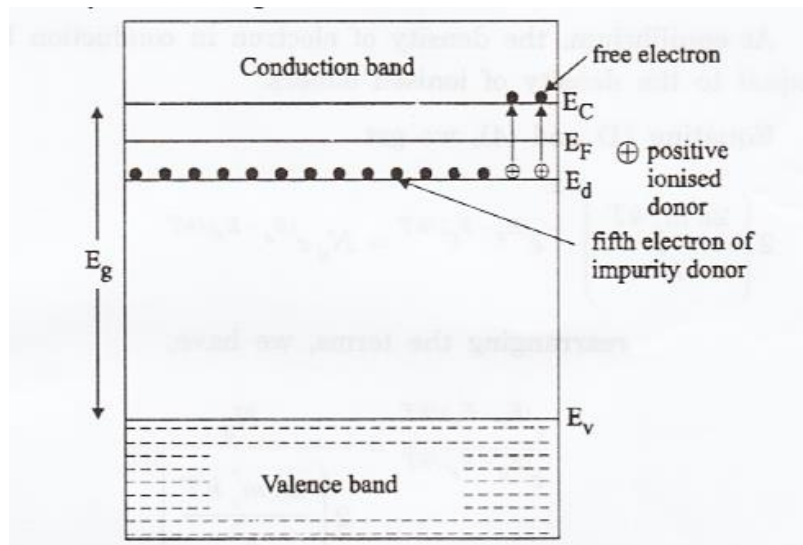


Figure.I.12. Schéma simplifié de la création des états donneurs localisés au bas de la bande de conduction suite à un dopage de type n d'un semiconducteur[10].

3.1.2. Dopage aliovalent de type p

Le dopage p est réalisé en ajoutant des impuretés qui agissent comme accepteurs, principalement des atomes du groupe II tels que le zinc (Zn), le béryllium (Be) ou le magnésium (Mg), qui substituent les atomes du groupe III et provoquent des déficiences dans la bande de valence.

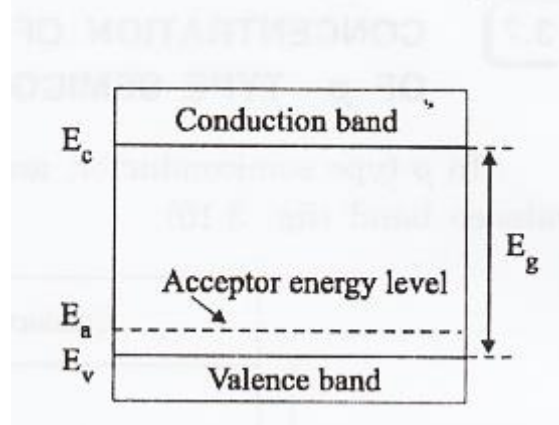


Figure.I.13. Schéma simplifié de la création des états accepteurs localisés au bord supérieur de la bande de valence après l'introduction d'impuretés de type p dans un semiconducteur[10].

3. 2. Dopage isovalent substitutionnel

Une autre approche de dopage basée sur le remplacement isovalent, qui implique l'échange de certains atomes de la structure cristalline par d'autres atomes ayant un nombre identique d'électrons de valence. Cette technique, qui diffère du dopage conventionnel, ne change pas directement la concentration des porteurs de charge, mais offre la possibilité de modifier les caractéristiques physiques du matériau.

Parmi les substitutions isovalentes les plus significatives dans les semiconducteurs III-V incluant la substitution du gallium (Ga) par l'indium (In) dans l'arséniure de gallium (GaAs). Puisque le gallium et l'indium font tous deux parties du groupe III du tableau périodique et ont un nombre équivalent d'électrons de valence, on la désigne comme isovalente. Elle mène à la création de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, où les atomes d'indium sont positionnés sur les sites gallium sans ajouter de porteurs de charge additionnels.

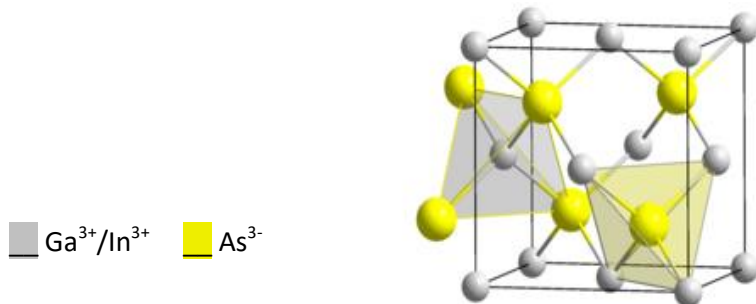


Figure.I.14. Structure Zinc-blende de l'alliage substitutionnel $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [2,11].

4. Méthode expérimentale de caractérisation par pertes d'énergie électroniques

La méthode de caractérisation par pertes d'énergie électroniques (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) est largement adoptée pour l'analyse des matériaux[12]. Elle offre l'opportunité d'obtenir des renseignements concernant leur composition chimique, leur structure électronique et les caractéristiques de leur surface. Il repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons d'énergie primaire (E_p) avec le matériau examiné. L'étude des pertes d'énergie que

subissent les électrons lors des processus de diffusion élastique et inélastique offre des informations significatives sur la nature et la configuration électronique des éléments présents.

4.1. Exploitation d'un spectre de pertes d'énergie électronique

La forme typique d'un spectre EELS est illustrée dans la figure suivante.

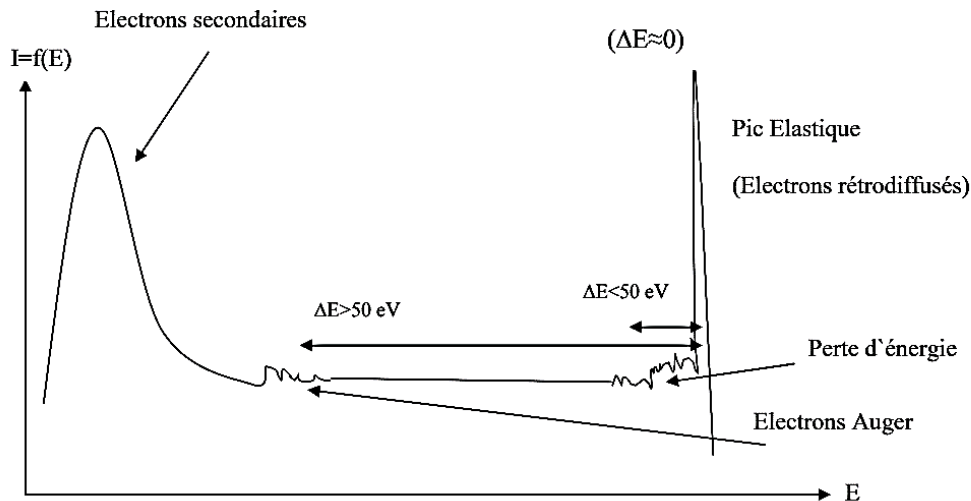


Figure.I.15. Représentation d'un spectre EELS et de ses principales régions de pertes d'énergie[12].

D'après cette figure, trois principales zones de pertes d'énergie des électrons peuvent être distinguées.

4.1.1. Zone de pertes d'énergie nulles

Cette zone révèle un maximum marqué qui s'aligne avec le pic quasi-élastique des électrons qui ont été rétrodiffusés, dont la perte d'énergie est négligeable ($\Delta E \approx 0$). Le pic élastique présente une largeur à mi-hauteur située autour de quelques électronvolts. Dans cette zone, l'énergie des électrons incident doit être inférieure à 200 eV et la diminution d'énergie se situe entre 1 meV et plusieurs centaines de meV[12,13].

4.1.2. Zone de pertes d'énergies faibles

Cette zone correspond au domaine d'énergie juste avant la chute subite de l'intensité du pic élastique. Les structures que l'on peut observer peuvent se manifester sous la forme de pics individuels ou de plusieurs à la fois. Elles proviennent d'interactions individuelles inélastiques liées aux transitions interbandes et intra bandes, de même que de phénomènes de nature collective tels que les plasmons de volume et de surface. Dans cette zone, l'énergie des électrons incidents est habituellement inférieure à 1000 eV[13].

4.1.3. Zone de pertes d'énergies importantes

Dans cette zone, les pertes d'énergie s'expliquent par l'excitation des électrons du cœur, générés à partir des niveaux profonds (K, L,...etc.). Ces excitations sont suivies de processus de désexcitation qui produisent des rayonnements X caractéristiques, accompagnés de l'émission

d'électrons Auger[13]. Le spectre exhibe un fond continu décroissant sur lequel apparaissent des seuils spécifiques.

Conclusion

Ce chapitre offre un aperçu d'ensemble des caractéristiques physiques clés des composés III-V, en tenant compte des semiconducteurs binaires ainsi que leurs multi composés, tout en mettant l'accent sur leur rôle crucial dans les technologies modernes. Nous avons aussi intégré les caractéristiques physiques essentiels à la description de ce groupe de matériaux. Cela comprend la structure cristalline, le design des bandes électroniques, la densité d'états, ainsi que quelques caractéristiques optiques majeures. L'investigation de ces paramètres est cruciale pour saisir le comportement physique des semiconducteurs III-V et pour juger de leur capacité d'application dans les appareils électroniques et optoélectroniques.

Une attention particulière a été portée à l'étude du dopage substitutionnel des semiconducteurs binaires de type III-V. Les caractéristiques énoncées dans ce chapitre seront utiles pour examiner et discuter les propriétés physiques de notre alliage de substitution. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) étudié dans ce mémoire.

Nous avons présenté la méthode expérimentale de caractérisation par pertes d'énergie électroniques utilisée dans le but d'examiner les diverses transitions électroniques à l'intérieur du matériau et déterminer les mécanismes d'excitation correspondants. Cette méthode offre également l'opportunité de réaliser une analyse comparative entre les spectres EELS expérimentaux et les courbes numériques de perte d'énergie calculés pour l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, apportant ainsi une compréhension plus détaillée et complémentaire de ses caractéristiques électroniques et optiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE DU CHAPITRE. I

1. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *Journal of Applied Physics*, **89**, 5815 (2001).
2. S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications, Vol. 29, Wiley, (2009).
3. B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, (2001).
4. O. Madelung (ed.), *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd ed., Springer, Berlin Heidelberg, (2004).
5. S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, (2007).
6. P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4th ed., Springer, Berlin Heidelberg, (2010).
7. D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, **89**(3), 249–262 (1982).
8. P. D. Drude, *Annalen der Physik*, **306**(3), 566–613 (1900).
9. M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki, N. J. Ekins-Daukes, *Solar Energy*, **79**(1), 78–85 (2005).
10. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, (2005).
11. M. J. S. P. Brasil, J. P. Leburton, C. Priester, *Physical Review B*, **40**(10), 7344–7353 (1989).
12. R. A. Ferrell, “Predicted Electron Loss Spectrum of a Metal,” *Physical Review*, **107**, 450–462 (1957).
13. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3rd ed., Springer, (2011).

CHAPITRE II

CADRE THEORIQUE DES CALCULS DE PREMIERS PRINCIPES

Introduction

Les comportements électrique et optique d'un matériau sont intimement liés à sa structure atomique. Ces propriétés sont décrites dans le cadre de la mécanique quantique à l'aide de l'équation de Schrödinger, qui modélise les interactions entre les atomes dans un système matériel.

1. Équation d'évolution quantique

L'équation de Schrödinger représente le moyen fondamental qui permet de décrire le comportement quantique des particules[1]. C'est une équation différentielle dont sa résolution permet d'accéder aux états électroniques et les énergies associées au système électronique étudié. Elle est donnée par :

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

$\hat{H}$ et Ψ sont, respectivement, l'opérateur Hamiltonien et la fonction d'onde propre de système. E définit l'énergie propre de système

1.2. Résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger est impossible vue la complexité des interactions entre les constituants atomiques. Cela nécessite des approches théoriques. Pour les systèmes polyélectroniques, nous distinguons deux approximations essentielles. La première est l'approximation de Born-Oppenheimer et la deuxième est celle de Hartree-Fock.

1.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) repose sur la séparation des mouvements des électrons à ceux des noyaux vus que les noyaux sont plus lourds que les électrons et on peut les considérer comme fixes[2]. Selon cette approche, on néglige l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux, et l'opérateur de l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante

1.2.2. Approximation du champ moyen

L'approximation du champ moyen est connue par l'approximation de Hartree[3], fondée en 1928 sur le concept d'électrons indépendants, repose sur l'idée que chaque électron est soumis à un champ électrostatique dû aux noyaux ainsi qu'à un champ moyen créé par tous les autres électrons.

1.2.3. Approximation du champ moyen avec antisymétrisations

L'approximation du champ moyen avec antisymétrisations est connue sous le nom de l'approximation de Hartree-Fock[4,5]. Cette approximation est une continuité de l'approximation de Hartree qui prend en compte la symétrie de permutation de la fonction

d'onde électronique. Différentes méthodes ont été développées pour résoudre la limite de cette méthode. Parmi elles, les approches basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

1.3. Approche théorique basée sur la densité monoélectronique

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de prédire les propriétés des molécules et des matériaux en étudiant la structure électronique des systèmes à plusieurs électrons[6,7]. Elle repose sur la détermination de la densité monoélectronique $n(r)$ d'un système donné. Les théorèmes fondamentaux de cette théorie ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham

1.3.1. Fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964)[6] qui introduisent le potentiel externe $V_{ext}(r)$. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'appuie sur deux théorèmes fondamentaux :

Premier théorème :

Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie de l'état fondamental d'un système dépend uniquement de la densité électronique[6].

$$\hat{E}[\rho(r)] = \int \hat{V}_{ext}(r) \cdot \rho(r) dr + \hat{F}[\rho(r)] \quad (II-2)$$

Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn[6] établit que l'énergie de l'état fondamental peut être déterminée en minimisant l'énergie du système par rapport à la densité électronique.

$$\hat{E}[\rho_0(r)] = \min \hat{E}[\rho(r)] \quad (II-3)$$

1.3.2. Introduction du potentiel effectif en théorie de la densité

Walter Kohn et Lu Sham ont introduit le concept d'un système auxiliaire fictif composé de (N) électrons non interactifs évoluant dans un potentiel effectif ($\hat{V}_{eff}$)[7]. Cette idée permet de reformuler le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, appelées les équations de Kohn-Sham :

- La première équation définit le potentiel effectif dans lequel évoluent les électrons[7] :

$$\hat{V}_{eff}[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (II-4)$$

La fonctionnelle du potentiel d'échange et de corrélation ($\hat{V}_{xc}$) s'exprime par[7] :

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta \hat{E}_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (II-5)$$

- La seconde équation utilise le potentiel effectif dans les (N) équations de Schrödinger monoélectronique afin de déterminer les fonctions d'onde à une seule particule (ψ_i) [7] :

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r)\right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r), \quad i=1, \dots, N \quad (II-6)$$

- La troisième équation montre comment calculer la densité électronique à partir des (N) fonctions d'onde monoélectronique ψ_i .

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.7})$$

Les trois équations précédentes sont fortement couplées et nécessitent une résolution itérative auto-cohérente (Figure II.1).

1.3.3. Approximation de la densité locale

Selon cette approche, un système inhomogène réel est divisé en volumes infinitésimaux, et la densité d'électrons dans chacun de ces volumes est considérée comme localement constante[8]. L'énergie d'échange et de corrélation pour la densité présente dans chaque volume est alors supposée égale à celle obtenue pour un gaz électronique uniforme (homogène) possédant cette même densité.

1.3.4. Fonctionnelle à gradient généralisé

Lorsque la densité électronique présente de fortes variations spatiales, l'approximation de la densité locale (LDA) devient inefficace. Dans ce cas, il est nécessaire de prendre en compte les variations spatiales de la densité, notamment à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$ afin de décrire plus correctement les effets d'inhomogénéité spatiale. L'approximation du gradient généralisé (GGA)[8,9] donne de meilleurs résultats que la LDA.

1.3.5. Potentiel d'échange modifié de Becke–Johnson

Pour renforcer l'efficacité de l'approche théorique GGA de pouvoir également simuler la structure de bandes des semiconducteurs et des isolants, une approche développée est proposée, qui repose sur la fonctionnelle de Tran et Blaha, dénommée mBJ (modified Becke Johnson)[10].

1.4. Etapes de résolution numérique des équations de Kohn–Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham repose sur deux étapes fondamentales[11] :

Étape 1 : Choix de la base de fonctions d'ondes

Cette étape consiste à projeter les orbitales atomiques de Kohn-Sham (KS) sur une base de fonctions d'ondes connue. Ce processus minimise l'énergie totale du système tout en maintenant les orbitales orthogonales entre elles.

Étape 2 : Résolution itérative et cycle auto-cohérent (SCF)

Cette étape consiste à déterminer les énergies propres (états propres) et les fonctions propres du système par un calcul itératif. Comme le potentiel de Kohn-Sham dépend lui-même de la densité électronique, la résolution doit se faire de manière itérative via une procédure appelée

champ auto-cohérent (Self-Consistent Field : SCF). L'algorithme d'un cycle SCF se déroule selon la séquence suivante :

1. **Initialisation** : Choix d'une densité électronique d'essai initiale,
2. **Calcul du potentiel** : Évaluation du potentiel effectif de Kohn-Sham et le potentiel d'échange-corrélation correspondant à cette densité.
3. **Construction** : Assemblage de la matrice de l'Hamiltonien de Kohn-Sham
4. **Diagonalisation** : Résolution de l'équation de Kohn-Sham et obtenir les fonctions et les valeurs propres d'énergie.
5. **Mise à jour** : Calcul de la nouvelle densité électronique
6. **Test de convergence** : Comparaison de la nouvelle densité avec la densité précédente
7. **Extraction des propriétés** : Calcul des grandeurs physiques de l'état fondamental
8. **Fin du calcul.**

1.5. Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution numérique des équations de Kohn-Sham repose sur un ensemble de méthodes développées. Celles-ci sont généralement regroupées en deux principales familles d'approches.

1.5.1. Méthodes du pseudo potentiel

L'idée principale derrière l'approximation du pseudo potentiel est que les caractéristiques physiques et chimiques des solides sont principalement déterminées par les électrons de valence[12]. Ainsi, le potentiel coulombien réel, est substitué par un potentiel effectif plus stable, pris comme un pseudo potentiel.

1.5.2. Méthodes à électrons complets

Les méthodes à électrons complets dites aussi « méthodes tous-électrons » consistent à prendre en compte l'ensemble des électrons d'un atome, incluant à la fois les électrons de valence et les électrons de cœur[13]. Cette approche est importante lorsque les propriétés étudiées nécessitent une description précise de la région proche du noyau.

1.6. Approches théoriques du potentiel effectif en DFT

Diverses approximations théoriques ont été développées concernant le potentiel effectif (V_{eff}) dans le but de simplifier la résolution numérique des équations de Walter Kohn et Lu Sham. Parmi ces approches, on peut citer :

1.6.1. Approximation du potentiel de type Muffin-Tin

Cette approximation suppose que le potentiel cristallin adopte une forme de type Muffin-Tin (Muffin-Tin Approximation : MTA)[13,14] qui présente une symétrie sphérique à l'intérieur

des sphères atomiques de rayon (R_α), tandis qu'il est considéré constant dans la région interstitielle entre les atomes (Figure II.4).

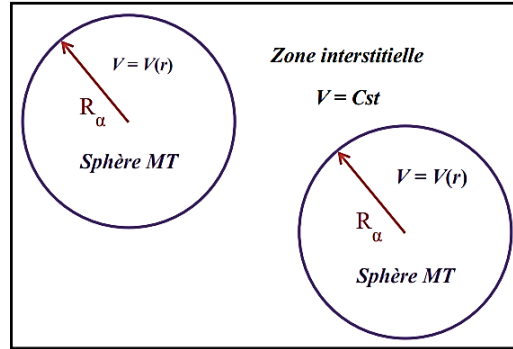


Figure II.1 : Représentation de la distribution du potentiel dans le cadre de l'approximation Muffin-Tin (MTA)[13,14].

Par conséquent, les fonctions d'onde sont identifiées dans des bases différentes selon la région considérée. A l'intérieur des sphères muffin-tin (MT), elles sont développées à partir des solutions radiales de l'équation de Schrödinger, tandis que dans la région interstitielle, elles sont représentées par des ondes planes[13,14]. Cependant, l'approximation muffin-tin introduit des discontinuités potentielles aux limites des sphères atomiques.

1.6.2. Approximation Muffin-Tin de potentiel complet

L'approximation Muffin-Tin de potentiel complet (Full Potential Muffin-Tin Approximation: FP-MTA) consiste à s'affranchir des contraintes imposées par l'approximation muffin-tin. Dans ce cadre, le potentiel cristallin est autorisé à varier librement dans l'ensemble de la maille élémentaire. Ainsi, il n'est plus supposé constant dans la région interstitielle ni restreint à une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères atomiques[13,15].

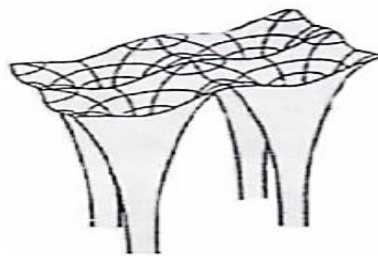


Figure II.2. Schéma du potentiel complet selon l'approximation FP-MTA[13,15].

2. Méthodes ab initio de calcul des propriétés des solides cristallins

Nous exposons dans ce paragraphe les principales méthodes de calcul basées sur l'approximation du potentiel complet muffin-tin (FP-MTA).

2.1. Méthode APW pour la résolution des équations de Kohn-Sham

La méthode APW signifie la méthode des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Waves : APW)[14,15]. C'est une approche tous-électrons introduite par John C. Slater en

1937[16]. Elle repose sur l'utilisation d'ondes planes augmentées comme fonctions de base pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

2.2. Méthode LAPW

La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves : LAPW), introduite par Ole Krogh Andersen[14], a été développée afin de surmonter les limitations de non linéarité et de discontinuité rencontrée dans la méthode APW[14,17]. Elle repose sur une représentation linéarisée des fonctions d'onde à l'intérieur des sphères muffin-tin (MT), en utilisant une combinaison des fonctions radiales de leurs dérivées.

2.3. Méthode LAPW à potentiel complet

La méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves) représente une généralisation directe de l'approche LAPW, dans laquelle l'approximation du potentiel de type Muffin-Tin est abandonnée[15,17]. Le potentiel est alors considéré dans son expression totale, ce qui permet de mieux reproduire ses variations spatiales réelles et d'assurer sa continuité à l'interface des sphères Muffin-Tin.

2.4. Méthode LAPW avec orbitales locales (LAPW+LO)

Dans le but de développer une précision de la base de calcul, la méthode LAPW peut être complétée par l'ajout d'orbitales locales (LO) permettant ainsi une description plus fine des états électroniques[13,15].

3. WIEN2k pour la simulation ab initio

Les méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham décrites précédemment sont mises en œuvre dans un code de calcul appelé WIEN2k. Ce logiciel est une collection de programmes codés en Fortran, conçu pour effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. WIEN2k a été initialement développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz[13] à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche), avant sa première publication en 1990.

3.1. Procédure de calcul

Avant de procéder le calcul, il est nécessaire de créer un fichier (xxx.struc), contenant les paramètres du réseau cristallin, les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) ainsi que les informations relatives à la structure cristalline.

- ✓ **INITIALISATION** : Cette première étape consiste à définir la configuration du système étudié, notamment sa géométrie, les opérations de symétrie ainsi que la densité électronique initiale.
- ✓ **NN** : Ce programme permet de déterminer les distances entre les atomes voisins et est utilisé

pour fixer les valeurs des rayons Muffin-Tin.

- ✓ **LSTART** : Ce programme établit les densités atomiques de départ et de définir les orbitales électronique. Il assure la distinction entre les états de cœur et les états de valence.
- ✓ **SYMMETRY** : Ce programme sert à identifier les opérations de symétrie associées au groupe spatial du cristal, ainsi qu'à déterminer la symétrie des sites atomiques.
- ✓ **KGEN** : il sert à construire la liste des points k dans la zone de Brillouin.
- ✓ **DSTART** : il génère la densité électronique initiale à partir de la superposition des densités atomiques obtenues avec LSTART.

Le processus auto-cohérent s'effectue ensuite à travers une série d'étapes successives : LAPW0, LAPW1, LAPW2 , LCORE, MIXER.

À l'issue de la convergence du cycle SCF, les propriétés de l'état fondamental, notamment la structure de bandes, la densité d'états (DOS) ainsi que les propriétés optiques, sont obtenues à l'aide des programmes suivants :

- **OPTIMISE** : ce programme est utilisé pour déterminer l'énergie totale du système en fonction de son volume.
- **LAPW5** : ce module sert à calculer et à générer la densité de charge électronique dans le matériau cristallin.
- **TETRA** : ce programme est dédié au calcul de la densité d'états (DOS), aussi bien totale que projetée (partielle), en utilisant la méthode de tétraèdres.
- **SPAGHETTI** : ce module permet de calculer et de représenter la structure de bandes électroniques le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.
- **OPTIC** : ce programme est utilisé pour déterminer les propriétés optiques du matériau.

Conclusion

Nous avons décrit les différentes méthodes et approches théoriques utilisées pour la résolution des équations de Kohn-Sham afin de déterminer la fonction d'onde électronique. On a introduit également l'organisation générale des programmes du code de calcul WIEN2k, qui est largement utilisé pour l'étude des propriétés physiques et chimiques des solides cristallins. Au troisième chapitre, nous introduirons les différents résultats issus des calculs réalisés par WIEN2k sur l'alliage ternaire substitutionnel $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75,$) en employant la méthode FP-LAPW ainsi que les approches GGA et GGA-mBJ pour la détermination des différentes propriétés physiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE DU CHAPITRE. II

1. R. Shankar, Principles of Quantum Mechanics, 2nd Edition, Springer, New York, (1994).
2. M. Born, J. R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik, Vol. 84, pp. 457–484, (1927).
3. D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 24, pp. 89–110, (1928).
4. D. R. Hartree, J. A. Hartree, Self-Consistent Field, with Exchange, for Beryllium, Proceedings of the Royal Society A, Vol. 150, pp. 9–33, (1935).
5. V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik, Vol. 61, pp. 126–148, (1930).
6. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review, Vol. 136, pp. B864–B871, (1964).
7. W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review, Vol. 140, pp. A1133–A1138, (1965).
8. D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Physical Review Letters, Vol. 45, pp. 566–569, (1980).
9. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Physical Review Letters, Vol. 77, pp. 3865–3868, (1996).
10. F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, Physical Review Letters, Vol. 102, 226401, (2009).
11. R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, Cambridge, (2004).
12. N. W. Ashcroft, J. P. Lewis, Pseudopotential theory of metals, Physical Review, Vol. 145, pp. 83–100, (1966).
13. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, (2001).
14. O. K. Andersen, Linear Methods in Band Theory, Physical Review B, Vol. 12, pp. 3060–3083, (1975).
15. E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid State Communications, Vol. 114, pp. 15–20, (2000).

16. J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Physical Review, Vol. 51, pp. 846–851, (1937).
17. D. J. Singh, Linearized Augmented Plane Waves in the Density Functional Theory, Physical Review B, Vol. 43, pp. 6388–6392, (1991).

CHAPITRE III

Analyse et Discussion des Résultats

Introduction

Les composés InAs et GaAs seront utilisés comme références pour l'analyse des composés ternaires $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Une partie essentielle que ce mémoire s'efforce d'aborder est la présentation des mesures de pertes d'énergie expérimentales relatives à la perte d'énergie électronique du composé. $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ afin de compléter nos études numériques et prédire l'origine des différents pics expérimentaux de perte d'énergie à l'aide des calculs numériques effectués sur $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ pour $x = 0.53$.

1. Caractéristiques cristallographiques des composés binaires

Le tableau ci-dessous présente les principaux paramètres cristallographiques d'InAs et GaAs, comme documenté dans les publications, en fonction de leur phase cubique stable (B3).

Paramètre	Unité	InAs
Structure	--	Zinc-blende (B3)
Groupe d'espace	--	F-43m (216)
Paramètres de la maille cristalline	Å	$a = 6.058$
Paramètre	Unité	GaAs
Structure	--	Zinc-blende (B3)
Groupe d'espace	--	F-43m (216)
Paramètres de la maille cristalline	Å	$a = 5.6533$

Tableau III. 1. Paramètres de réseau des composés InAs et GaAs dans leur phase d'équilibre de type blende de zinc (B3)[1].

Avant d'examiner les résultats numériques, il est judicieux de considérer les structures électroniques des composants formant l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ car elles sont déterminantes pour comprendre ses caractéristiques physiques.

	Symbole	Configuration électronique	Electronégativité	Numéro atomique
Indium	In	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	1.78	49
Galium	Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	1.81	33
Arsenic	As	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	2.18	31

Tableau III. 2. Configuration électronique des atomes In, Ga et As[1,2].

2. Aspects numériques des calculs

L'étude des caractéristiques physiques des composés semiconducteurs binaires et ternaires, mené grâce à la méthode FP-LAPW incorporée dans le programme de calcul WIEN2k. Cette approche facilite l'accès à l'état fondamental électronique des systèmes cristallins périodiques en optimisant leur énergie globale, en prenant en considération la configuration du réseau cristallin et les transformations de symétrie du groupe spatial. Ces calculs effectués offrent des renseignements approfondis sur la structure électronique des matériaux, y compris les diagrammes de bandes d'énergie et la densité d'états électroniques.

Afin de résoudre numériquement les équations de Kohn–Sham, il est indispensable de représenter les fonctions d'onde à un électron au moyen d'une base de fonctions adaptées. Selon l'approche FP-LAPW, les fonctions d'onde électroniques sont représentées à l'aide d'une base mixte ajustée à la configuration du potentiel cristallin. Dans les sphères Muffin-Tin, les fonctions d'onde sont formulées comme une superposition d'harmoniques sphériques, prenant en compte des valeurs de moment angulaire jusqu'à $l_{\max} = 10$. Dans la zone interstitielle, elles sont élaborées sous forme d'ondes planes dont la portée est déterminée par le paramètre $R_{\text{MT}}K_{\max}$. Suite à la confirmation de la convergence des calculs, la valeur de $R_{\text{MT}}K_{\max} = 8$ a été retenue, R_{MT} représentant le rayon Muffin-Tin minimum de la structure cristalline.

Le tableau suivant présente les rayons Muffin-Tin adoptés pour les atomes In, As et Ga, ainsi que le maillage en points (k) dans la première zone de Brillouin, choisis selon les directions de haute symétrie, pour les systèmes binaires InAs et GaAs.

Binaire	RMT		nombre de points (k)
InAs	In =2.39	As = 2.23	200
GaAs	Ga=2.22		200

Tableau III. 3 Valeurs des rayons Muffin-Tin (RMT) et le nombre des points (k) spéciaux dans la première zone de Brillouin des composés InAs et GaAs.

Le calcul Self-Consistent Field : SCF est effectuée en traitons de manière auto-cohérente les équations de Kohn-Sham. L'optimisation itérative se poursuit jusqu'à ce que l'énergie totale converge à une précision plus précise que 10^{-4} Ryd. Les positions des atomes dans les structures cristallines des composés binaires InAs et GaAs sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Binaire	Atome	Position atomique
InAs	In	(1/4 ,1/4, 1/4)
	As	(0 ,0 ,0)
GaAs	Ga	(1/4 ,1/4, 1/4)
	As	(0 ,0 ,0)

Tableau III. 4 Positions des atomes constitutants GaAs et InAs.

3. Démarches de calcul des propriétés structurales

Les caractéristiques structurales des composés binaires InAs et GaAs ainsi que le composé ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ont été obtenu en trois démarches principalest:

3.1. Construction d'un fichier de structure (StructGen)

La première étape à faire est de créer la structure des systèmes à partir d'un fichier fondamental qui comprend les paramètres de structure cristallographique de l'alliage (le nombre et les positions des atomes constitutants, leur rayon muffin-tin, le groupe d'espace, les paramètres cristallographiques de la maille,...etc)

3.2. Initialisation

L'initialisation permet l'identification de rayon muffin-tin et le nombre de points k, le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation et le calcul de la densité électronique initiale (DSTART).

3.3. Optimisation

L'optimisation de la structure générée implique de trouver son volume d'équilibre (V_{opt}) en calculant son énergie totale (E_{tot}) pour une série de volumes de la maille primitive, obtenus par compression et dilatation. À chaque variation du volume, la structure électronique est recalculée de manière auto-cohérente afin d'évaluer la réponse énergétique du système.

Après, la courbe $E_{tot} = f(V)$ est modélisée à une équation dite de Birch-Murnaghan afin de localiser le minimum d'énergie, correspondant au volume d'équilibre (V_{opt}). Cette étape permet également de déterminer les paramètres structuraux optimaux, comme les paramètres de réseau et le module de compressibilité, indiquant une structure stable à étudier.

3.3.1. Équation d'état de Birch-Murnaghan

L'équation d'état de Birch-Murnaghan est donnée par l'expression suivante[3,4] :

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

E_0 présente l'énergie totale de la structure étudiée à l'équilibre

B_0 est le module de compressibilité de matériau à l'équilibre

V_0 présentent le volume de système à l'équilibre.

Le module de compressibilité (B_0) (module de compression), représente un paramètre clé qui décrit la capacité d'un matériau à résister à une déformation volumique lorsqu'il est soumis à une pression extérieure[3,4]. Sa valeur est déterminée au point d'énergie minimale de la courbe $E(V)$ [3,4]:

$$B_0 = V_0 \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{III.2})$$

3.3.2. Influence de la dérivée de pression (B_0') sur la stabilité structurale

B_0' correspond à la variation du module de compressibilité B_0 en fonction de la pression appliquée (P) à l'équilibre[3,4] :

$$B_0' = \left(\frac{dB_0}{dP} \right)_{P=P_0} \quad (\text{III.3})$$

Ce paramètre indique comment la résistance de matériau étudié évolue lorsque la pression augmente. Il traduit donc la variation de la rigidité du matériau lorsque la pression appliquée varie autour de celle prise à l'état optimisé (P_0).

Notant qu'une valeur élevée de B_0' signifie que le matériau devient plus rigide plus rapidement sous pression, alors qu'une valeur faible indique une variation plus modérée de la compressibilité.

4. Propriétés structurales

4.1. Composés binaires

La figure suivante représente les réseaux élémentaires des composés binaires InAs et GaAs générées selon le code WIEN2k dans leur phase structurale zinc-blende (B3). Des analyses expérimentales et numériques ont prouvé que la phase cubique B3 (zinc-blende) constitue la structure la plus stable par rapport à la phase rocksalt (B1) et wurtzite (B4) pour les deux composés[2,3].

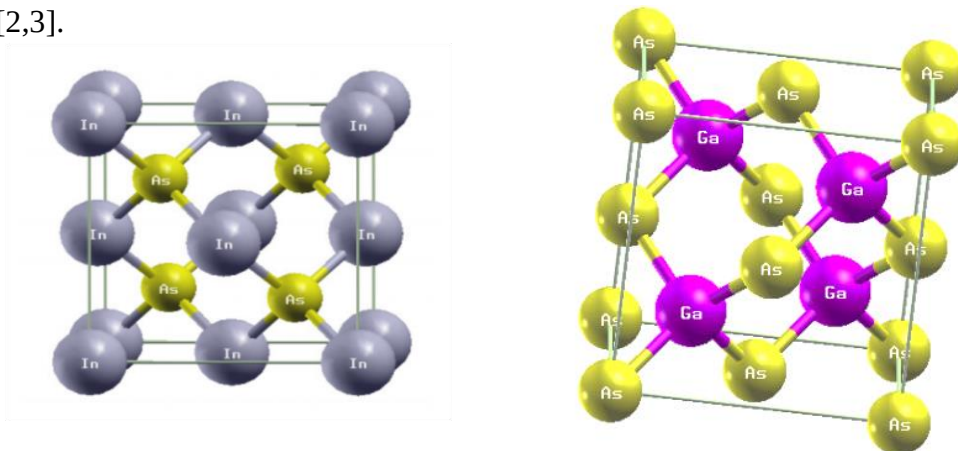


Figure III.1. Structures des mailles élémentaires de InAs et GaAs dans leur phase stable B3 obtenues par WIEN2k et affichées à l'aide de logiciel XcrysDen.

Les courbes d'optimisation structurale des composés binaires InAs et GaAs, calculées à l'aide de l'approche GGA, sont présentées dans les figures ci-dessous.

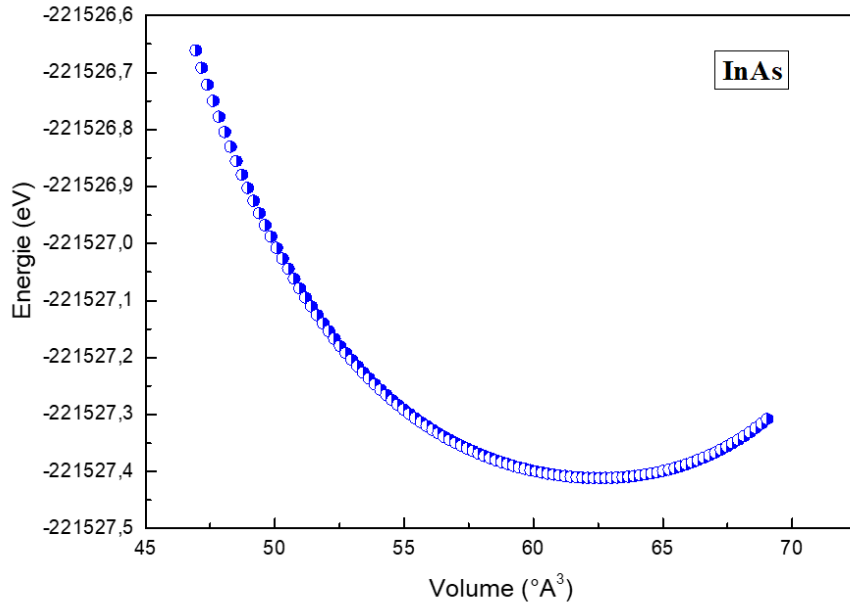


Figure III.2. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour InAs dans la structure zinc-blende (B3), calculée à l'aide de l'approche GGA.

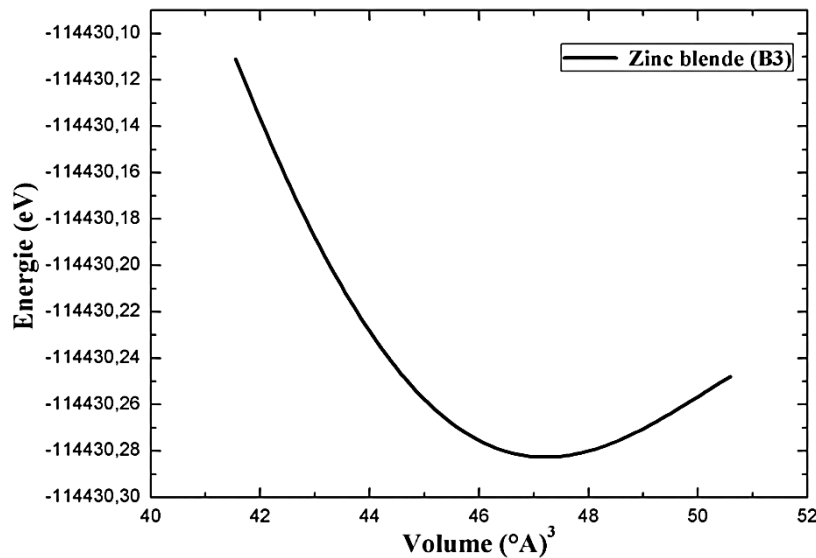


Figure III.3. Courbe énergie–volume du composé GaAs dans sa phase stable zinc-blende (B3), déterminée par l'approche GGA.

4.2. Composés ternaires

Les systèmes étudiés dans ce travail correspondent à des alliages ternaires $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ substitutionnels, obtenus par substitution progressive des atomes de Ga par des atomes de In au sein de la maille élémentaire de GaAs. Cette approche, mise en œuvre à l'aide de supercellules, permet de représenter différentes concentrations en indium (In) ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) et ainsi, de simuler numériquement l'évolution continue des caractéristiques physiques de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Les structures supercellules générées sont optimisées et étudiées par des

calculs ab initio réalisés avec le code WIEN2k. Des calculs auto-cohérents sont effectués jusqu'à ce qu'à leur convergence permettant d'analyser l'effet de l'ajout de l'indium sur les caractéristiques physiques de GaAs y compris les variations élémentaires de paramètre de maille, des densités électroniques locales et la structure des bandes d'énergie. Ces propriétés influencent directement sur le comportement optique de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

4.3. Les étapes de calculs

4.3.1. Construction de la maille de base

On commence par générer et ensuite, optimiser la structure de la maille élémentaire de GaAs dans sa phase cubique zinc-blende (maille élémentaire optimisée).

4.3.2. Création de la supercellule

La simulation numérique des alliages de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ à l'aide de WIEN2k nécessite la mise en place de supercellules afin de reproduire précisément la stœchiométrie (la concentration x de In) tout en maintenant la symétrie cristallographique de l'alliage de base GaAs (structure Zinc-blende). Dans ce contexte, la maille élémentaire de GaAs est étendue en une supercellule (superréseau) pour augmenter le nombre de sites cristallographiques de Ga accessibles pour la substitution par les atomes de In correspondant à la concentration x sélectionnée. Notant que plus les supercellules sont étendues, plus cela facilite une représentation utile des concentrations relativement faibles d'In.

Nous donnons les configurations de supercellules recommandées pour chaque concentration x ,

Concentration (x)	Formule Résultante	Taille de la Supercellule
0.125 = 1/8	$\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$	(2×1×1)
0.25=1/4	$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$	(1×1×1)
0.53=17/32	$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	(2×2×2)
0.75=3/4	$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$	(1×1×1)

Tableau III.5. Configurations de supercellules de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ recommandées pour chaque concentration x de In.

4.3.3. Introduction du dopage substitutionnel

Un ou plusieurs atomes de gallium (Ga) dans la supercellule GaAs sont remplacés par des atomes d'indium (In), ce qui modélise le composé ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Le taux de substitution définit la valeur de x . Donc, on étudie les propriétés physiques d'un alliage ternaire substitutionnel ordonné.

4.3.4. Définition des paramètres de calcul

L'inclusion des paramètres numériques tels que le rayon muffin-tin (RMT), cutoff d'énergie, $(RMT \times K_{max})$, k-points,... etc dans le calcul est une phase essentielle pour garantir la précision et la convergence de nos résultats, particulièrement quand on passe aux supercellules. Le tableau suivant donne toutes les valeurs numériques des paramètres cités précédemment pour chaque supercellule.

Concentration (x)	Taille de la Supercellule	RMT			nombre de points (k)	$RMT \times K_{max}$
		Ga	In	As		
0.125 =1/8	(2×1×1)	2.2	2.3	2.1	1000	7
0.25=1/4	(1×1×1)	2.2	2.3	2.1	1000	7
0.53=17/32	(2×2×2)	2.2	2.3	2.1	125	7
0.75=3/4	(1×1×1)	2.2	2.3	2.1	1000	7

Tableau III.6. Valeurs des paramètres numériques introduites dans le calcul pour chaque type de supercellules de $In_xGa_{1-x}As$ appropriées à la concentration x de In.

4.3.5. Relaxation structurale

L'optimisation des positions atomiques et du paramètre de la maille primitive, réalisée via l'analyse de la relaxation structurale des supercellules, constitue une phase essentielle. Cela contribue à minimiser l'énergie totale des contraintes imposées suite à l'intégration de l'atome d'Indium dans la structure de GaAs.

4.3.6. Calcul auto-cohérent (SCF)

Un cycle SCF (Self-Consistent Field ou Champ Auto-Cohérent) est initié pour résoudre les équations de Kohn-Sham, jusqu'à obtenir la convergence de la densité électronique de la supercellule analysée.

4.3.7. Détermination des propriétés physiques

Après la convergence des calculs, les caractéristiques physiques de l'alliage $In_xGa_{1-x}As$ sont évaluées en utilisant les approximations GGA et GGA-mBJ afin d'analyser l'effet du dopage en In sur le comportement physique de ternaire $In_xGa_{1-x}As$.

4.3.8. Analyse de l'effet de dopage substitutionnel

Les résultats sont mis en parallèle à la fois avec ceux du GaAs pur et avec des alliages ternaires de $In_xGa_{1-x}As$ pour $x= 0,53$, obtenus par voie expérimentale. Cette concentration d'indium de 53% est essentielle car elle coïncide avec l'accord de maille du substrat de Phosphure d'Indium

(InP). Cette étude comparative et complémentaire facilite l'analyse de l'effet de l'indium sur les propriétés optoélectroniques des composés $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$.

On présente sur la figure suivante les mailles conventionnelles des supercellules de l'alliage ternaire substitutionnel ordonné $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ construites selon des concentration différentes de l'Indium ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) en utilisant les paramètres numériques mentionnées dans les tableaux précédents et suivant l'approche GGA.

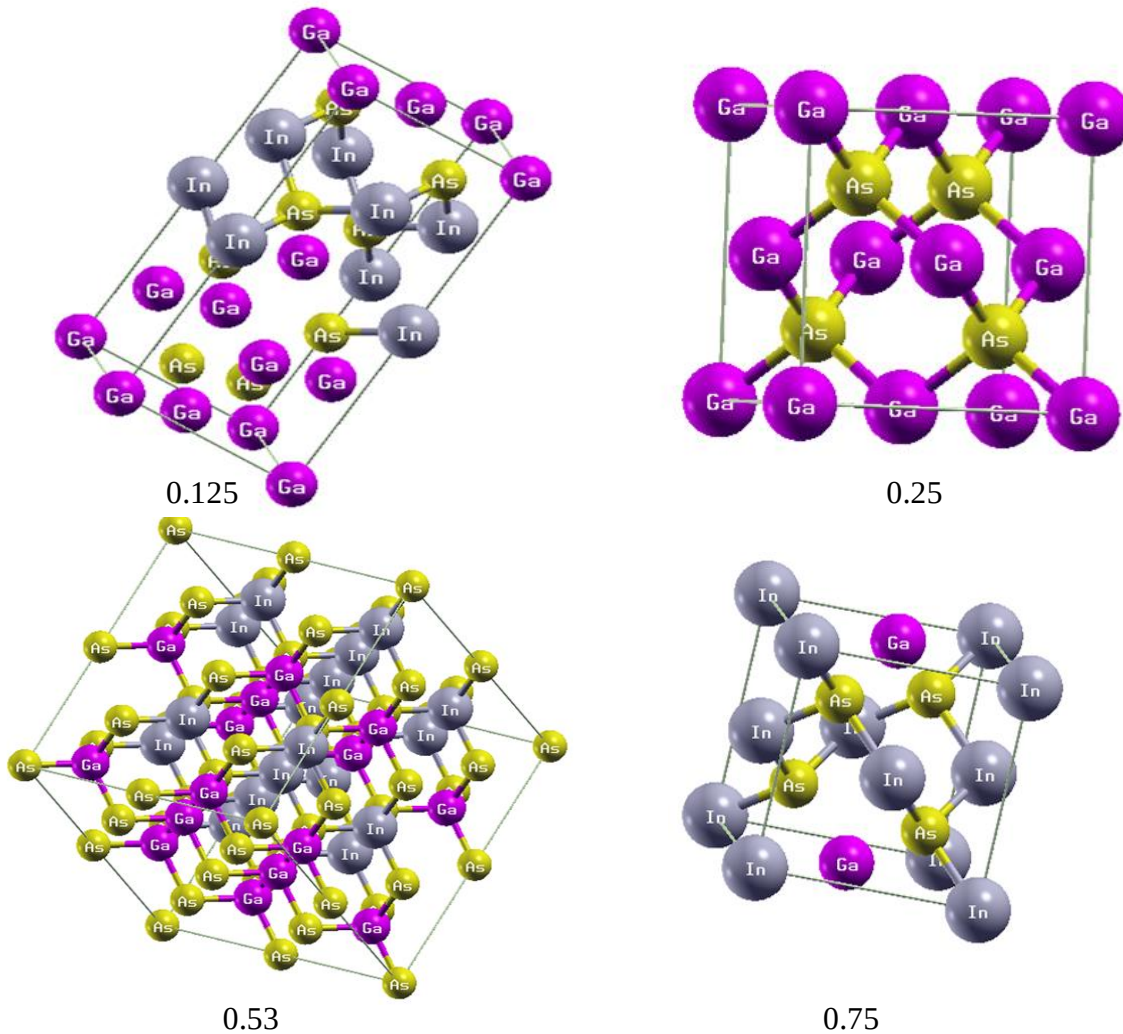


Figure III.4. Supercellules des ternaires substitutionnels de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) données selon le logiciel XCRYSDEN intégré dans le WIEN2k.

Les étapes de l'optimisation structurale des alliages ternaires substitutionnels $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) sont suivies selon les démarches de calcul décrites précédemment.

Les courbes d'optimisation structurale du ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sont illustrées sur les figures suivantes calculées suivant l'approximation GGA, pour différentes concentrations x de In ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$).

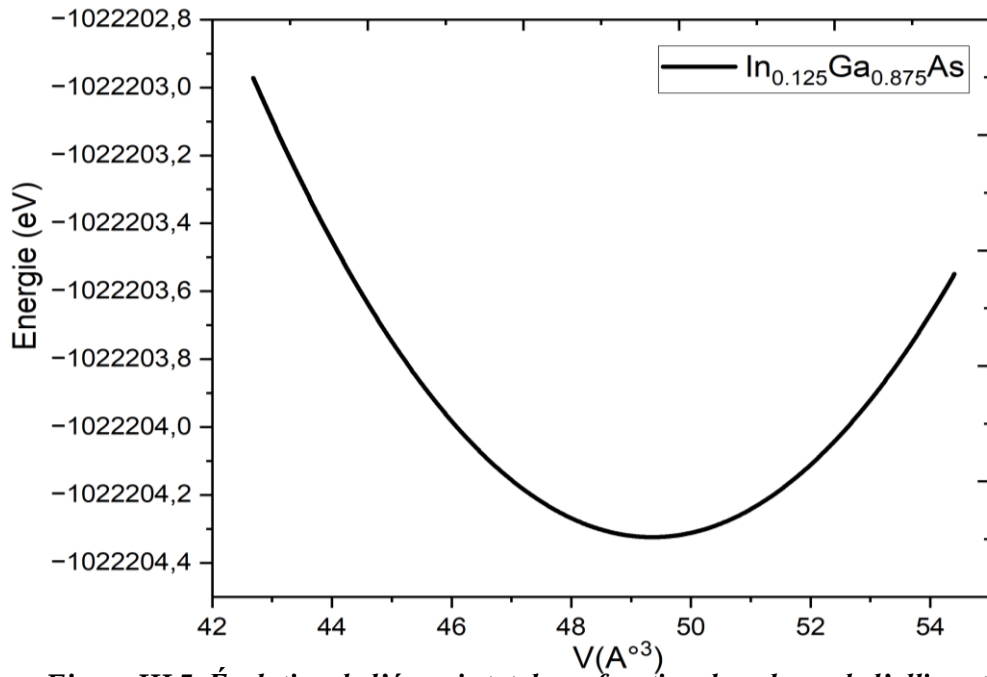


Figure III.5. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ dans sa phase cubique (B3) calculée suivant l'approche GGA.

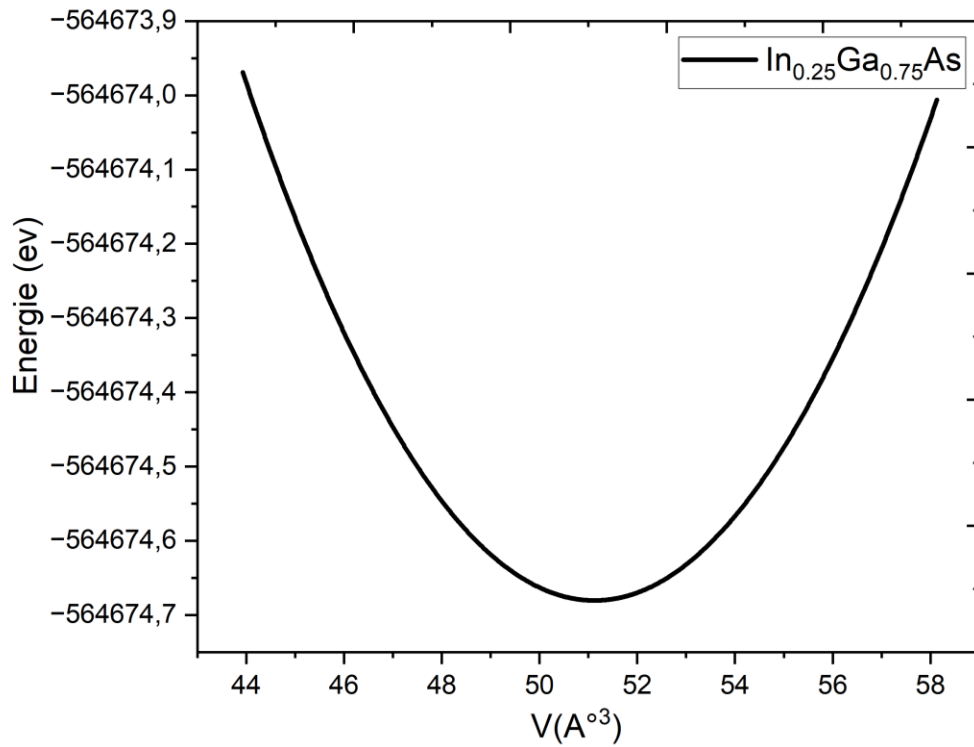


Figure III.6. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ dans sa phase cubique (B3) calculée suivant l'approche GGA.

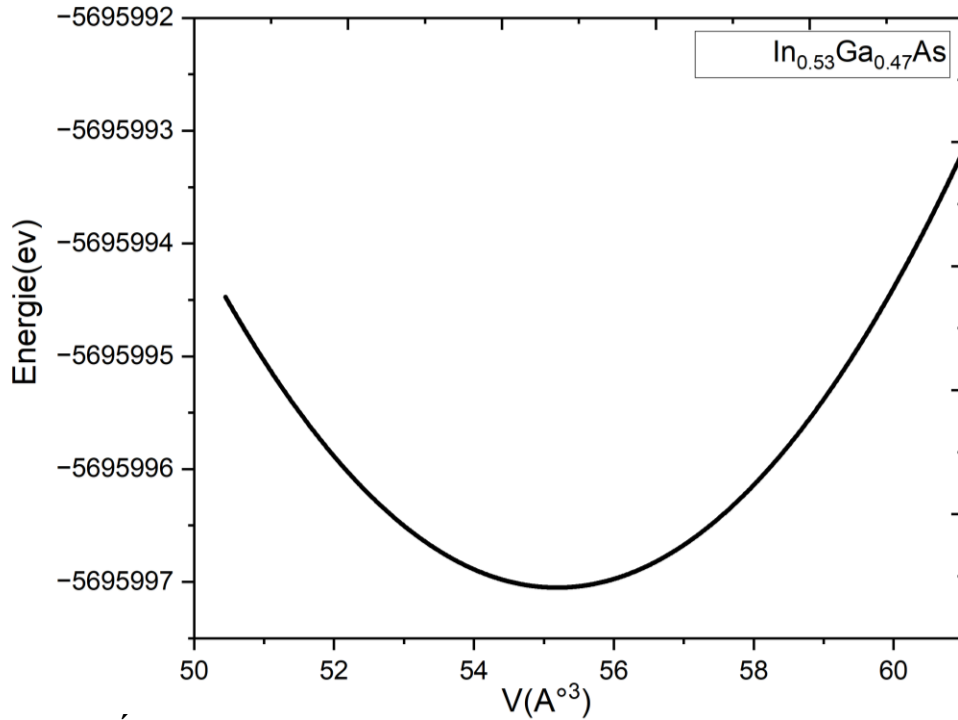


Figure III.7. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ dans sa phase cubique (B3) calculée suivant l'approche GGA.

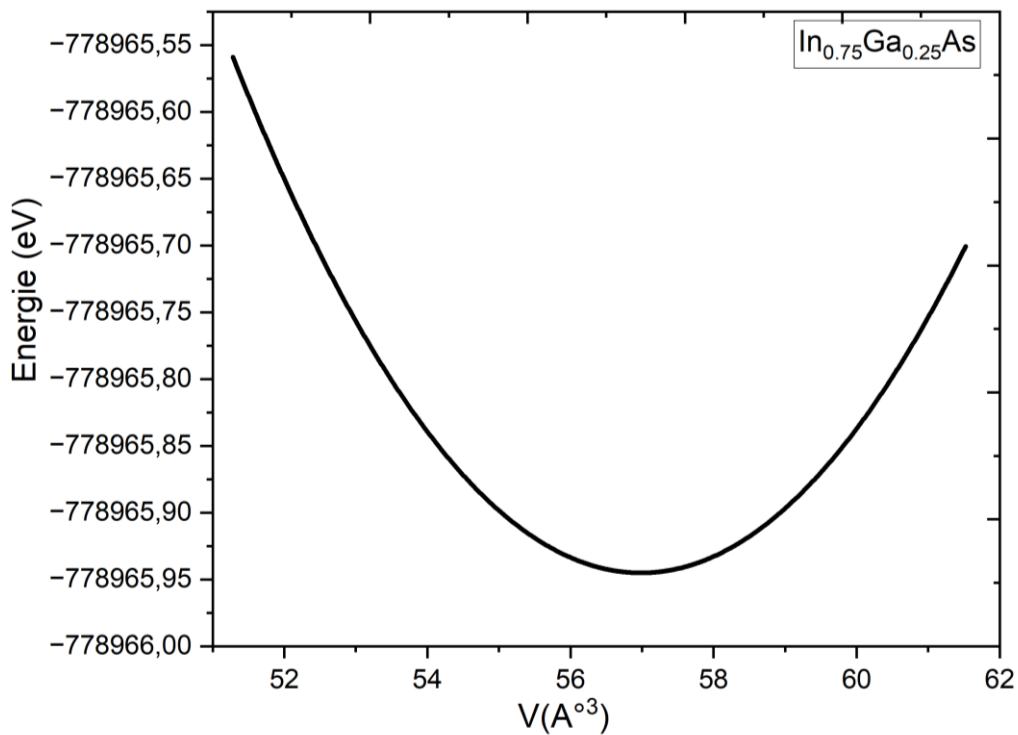


Figure III.8. Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ dans sa phase cubique (B3) calculée suivant l'approche GGA.

La variation de paramètre de maille (a) de l'alliage ternaire substitutionnel $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en fonction de la concentration x est représentée sur la figure suivante.

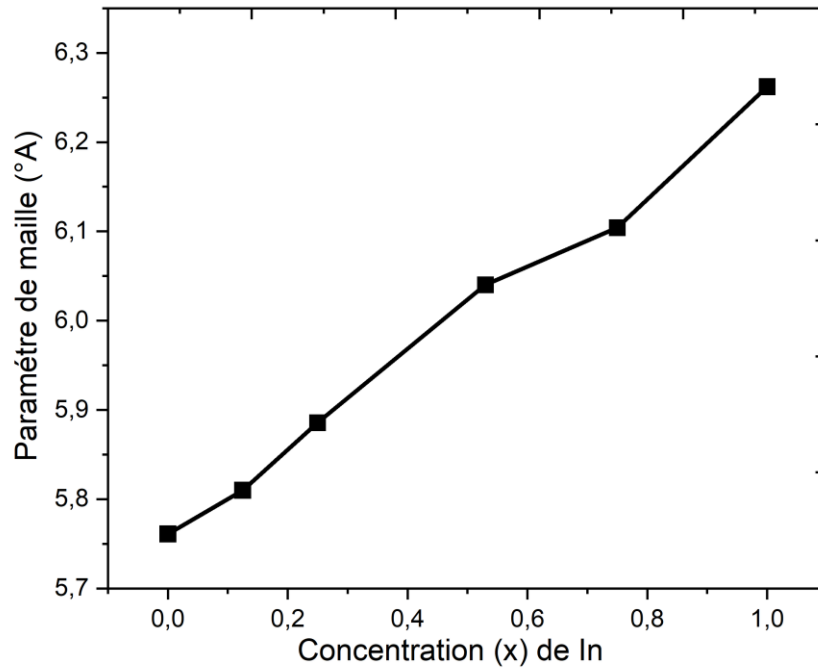


Figure III.9. Courbe de variation de paramètre de la maille primitive de la supercellule de composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ selon la concentration x de In.

L'augmentation de paramètre (a) de réseau primitif de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en fonction de x trouve surtout son origine dans la différence de taille atomique entre le gallium (Ga) et l'indium (In). En effet, l'atome d'In possède un rayon atomique de 1.5 °Å plus grand que celui de Ga de 1.3 °Å et de As (1.15 °Å). En remplaçant un atome de Ga dans le réseau cristallin, l'atome In impose une tension locale expansive sur la structure. Cette déformation élastique entraîne une croissance progressive des distances interatomiques, résultant d'une expansion de la structure cristalline.

Le tableau suivant récapitule les constantes de réseau primitif, le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), le volume des composés binaires InAs , GaAs et ceux des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) avec une comparaison aux données issues de travaux antérieurs expérimentaux et théoriques.

Structure	Références	a (°Å)	B_0 (GPa)	B'_0	V_0 (°Å ³)
x= 0 GaAs	Nos calculs (GGA)	5.761	74.857	4.4672	47.81
	Autres calculs (LDA)	5.65[5]	60.20[6]	4.7[6]	180.5[5]
	Expérience	5.56[7]	75.6[7]	4.5[7]	180.6[7]
x= 0.125 In_{0.125}Ga_{0.875}As	Nos calculs (GGA)	5.81	71.567	5.53	49,03
	Autres calculs (GGA)-(LDA)	5.7[8]	55,93[8]	4.62[8]	185.6[8]
	Expérience	5.71[9]	70.8[9]	4.6[9]	186[9]
x= 0.25 In_{0.25}Ga_{0.75}As	Nos calculs (GGA)	5.8856	68.908	4,7817	50,969
	Autres calculs (GGA)-(LDA)	5.75[9,10]	54.66[9,10]	4.58[9,10]	190.5[9,10]
	Expérience	5.76[11]	68[11]	4.5[11]	191.1[11]
x= 0.53 In_{0.53}Ga_{0.47}As	Nos calculs (GGA)	5.96	63.178	4,3469	52,927
	Autres calculs (GGA)-(LDA)	5.87[12,13]	52,88[12,13]	4.49[12,13]	202.1[12,13]
	Expérience	5.868[1,14]	62.5[1,14]	4.4[1,14]	202[1,14]
x= 0.75 In_{0.75}Ga_{0.25}As	Nos calculs (GGA)	6.1040	58.723	4.1224	56.856
	Autres calculs (GGA)-(LDA)	5.96[9,13]	49,95[9,13]	4.41[9,13]	211.4[9,13]
	Expérience	5.95[11,14]	58.06[11,14]	4.3[11,14]	210.8[11,14]
x= 1 InAs	Nos calculs (GGA)	6.2620	57.913	4.2865	61,387
	Autres calculs (LDA)	5.956[15], 6.191[16],	56.35 [15], 55.70[16]	4.87[15], 4.702[16]	52.8206[15], 59.3229[16]
	Expérience	6.058[1,14]	56.80[1,14]	4.38[1,14]	222.3[1,14]

Tableau III. 7. Paramètres structuraux optimisés (a , V , B et B') de l'alliage $In_xGa_{1-x}As$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) avec comparaison aux données expérimentales et numériques rapportées dans la littérature.

5. Propriétés électroniques

L'analyse des caractéristiques électroniques des composés binaires GaAs, InAs et les alliages ternaires substitutionnels $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, x= 0.75$), est donnée par le diagramme de leurs bandes d'énergie et leur densité d'états en fonction de la concentration x de In.

5.1. Diagramme de bandes d'énergie

La détermination de la structure de bande d'énergie est réalisée selon une procédure de calcul structurée, comportant les étapes suivantes :

a). Introduction de la maille optimisée : La maille cristalline optimisée, obtenue lors de la première étape de l'étude, est utilisée comme base pour les calculs électroniques.

b). Initialisation des paramètres numériques de simulation: Intégration des paramètres de calcul tels que le nombre de points-k, citer les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

c). Procédure de calcul auto-cohérent: Un processus itératif auto-cohérent est mis en œuvre afin d'assurer la convergence de l'énergie totale et de la densité électronique du système étudié.

e). Obtention de la structure de bandes d'énergie : Les bandes d'énergie sont calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin afin d'analyser la nature électronique du matériau.

5.1.1. Composés binaires

La première zone de Brillouin (ZB), donnée selon le code WIEN2K, des binaires GaAs et InAs dans leur phase cubique B3, est représentée sur la figure suivante.

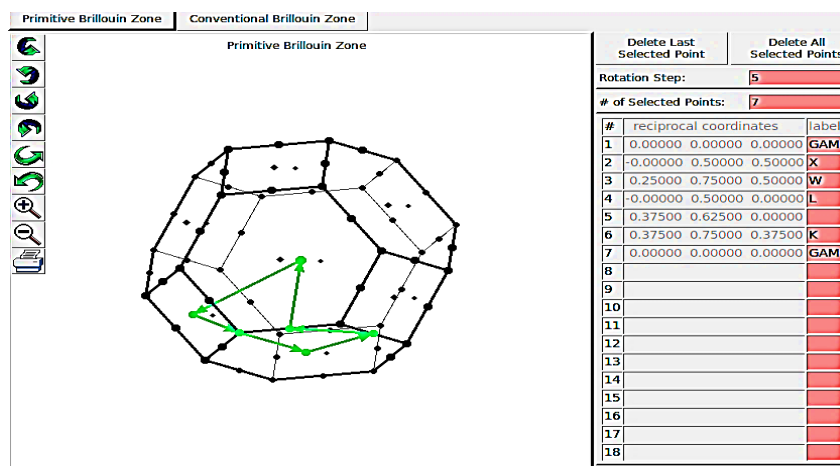


Figure III.10. Représentation de la première zone de Brillouin (ZB) pour la phase B3 des composés GaAs et InAs, avec les points de haute symétrie utilisés pour les calculs électroniques.

Nous avons réalisé le calcul de la structure de bande d'énergie de nos composés binaires en suivant les directions de haute symétrie présentes dans la ZB, et en employant les deux approches GGA et mBJ pour d'améliorer l'estimation énergétique.

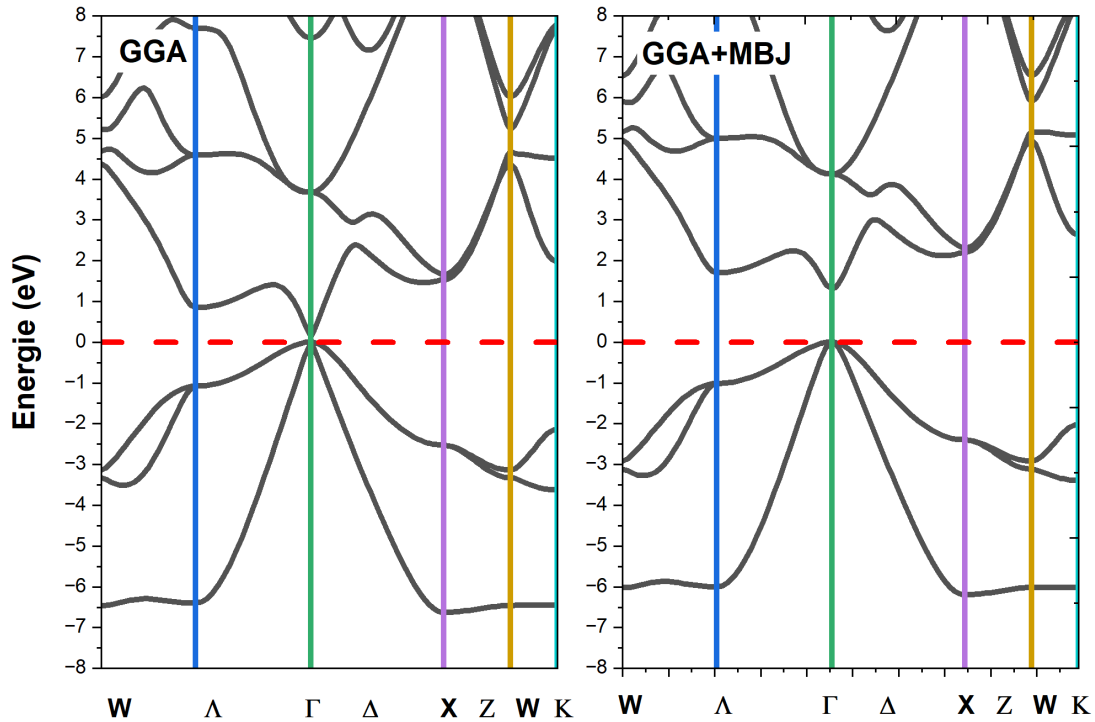


Figure III.11. Diagramme de bandes d'énergie de GaAs calculé par les approches GGA et mBJ.

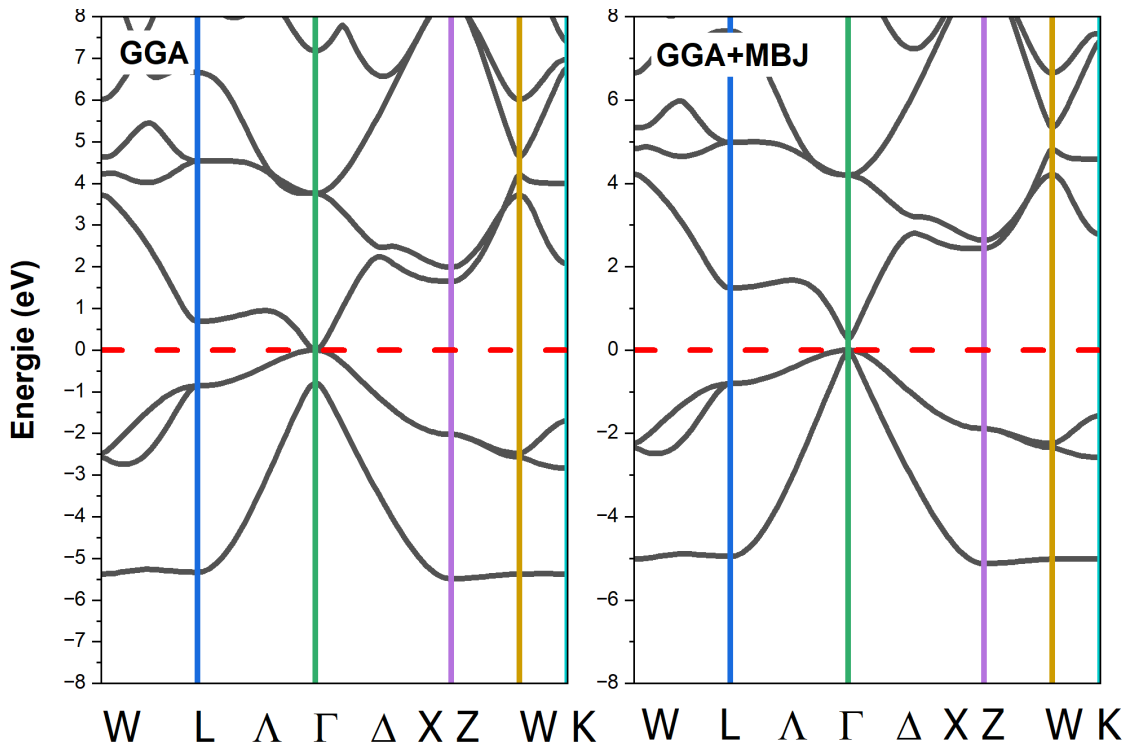


Figure III.12. Diagramme de bandes d'énergie de InAs calculé par les approches GGA et mBJ.

Pour chaque composé binaire, les deux schémas montrent que les profils des vallées sont similaires en employant les approximations GGA et GGA-mBJ. La différence se trouve dans les valeurs numériques des écarts énergétiques obtenus. De plus, pour chaque composé binaire, nous observons qu'il existe un écart entre la bande de valence et la bande de conduction.

Pour les composés binaires GaAs et InAs, nous observons que le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Cela signifie que les semiconducteurs binaires GaAs et InAs présentent un gap énergétique direct en suivant la direction (Γ - Γ), avec des valeurs de 1.4 eV et 0.24 eV respectivement, calculées grâce à mBJ.

5.1.2. Composés ternaires

Le procédé de calcul de la structure de bandes employée pour les deux matériaux binaires est également mis en œuvre pour définir la structure de bandes d'énergie des composés ternaires de substitution. $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$, $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ et $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$. Les figures ci-dessous illustrent les structures de bandes d'énergie de nos composés, déterminées en suivant les directions de haute symétrie dans la première ZB et calculées en utilisant les approximations GGA et GGA-mBJ.

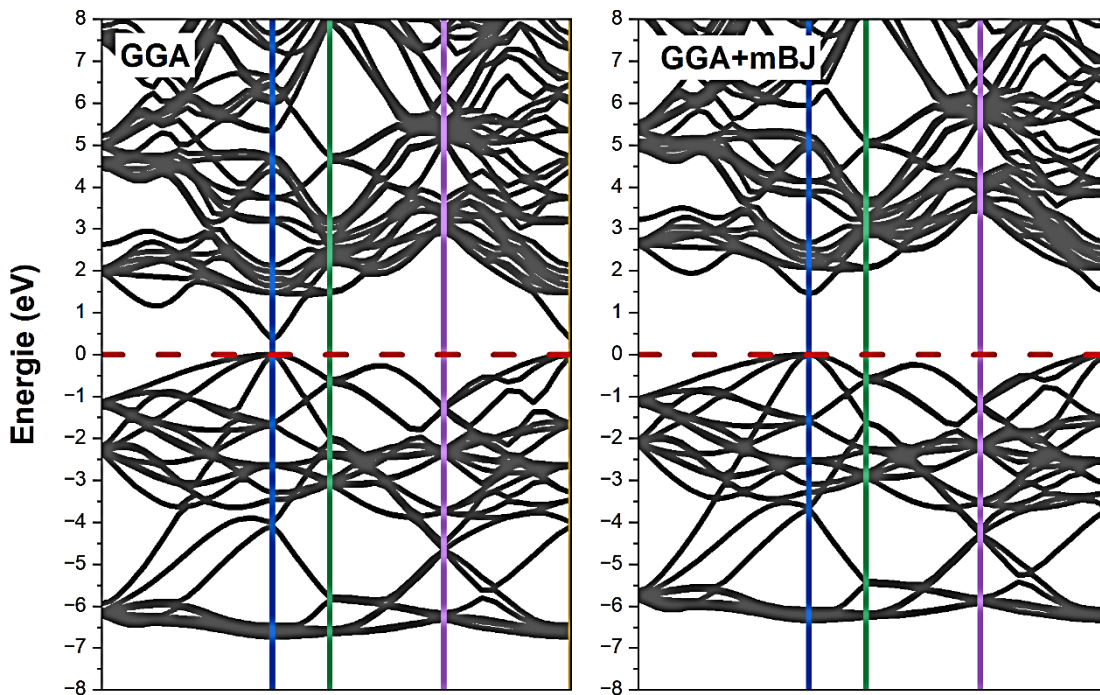


Figure III.13. Diagramme de bandes d'énergie de $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ calculé suivant les approches GGA et mBJ.

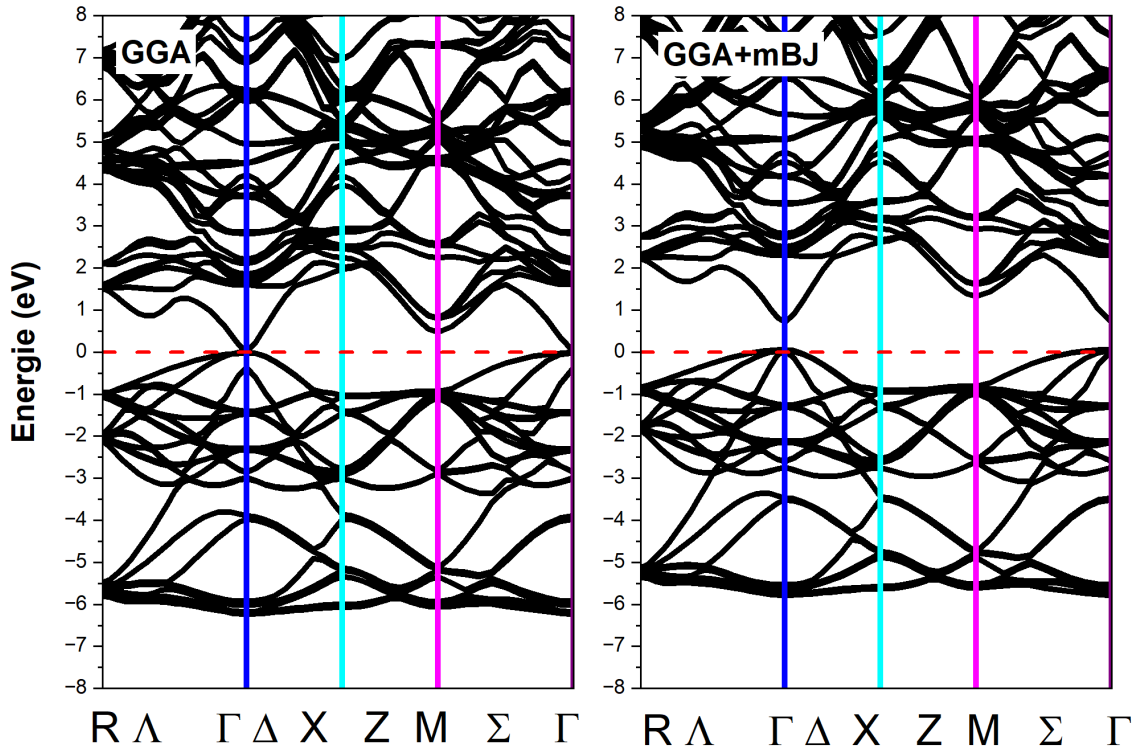


Figure III.14. Diagramme de bandes d'énergie de $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ calculé suivant les approches GGA et mBJ.

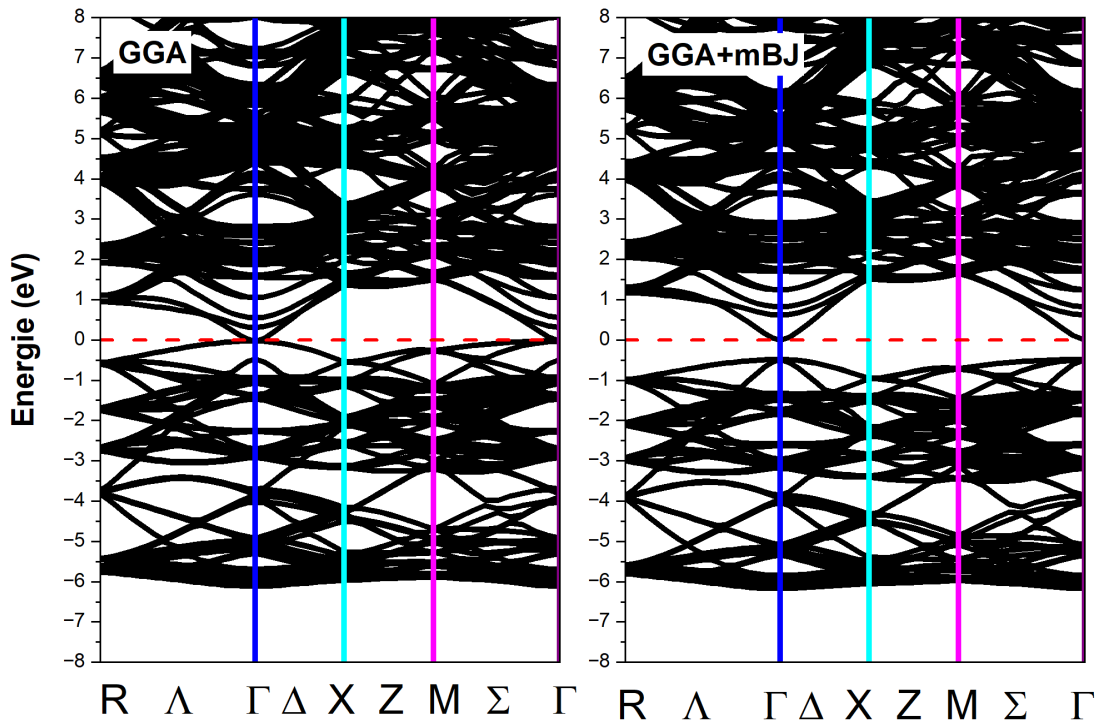


Figure III.15. Diagramme de bandes d'énergie de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ calculé suivant les approches GGA et mBJ.

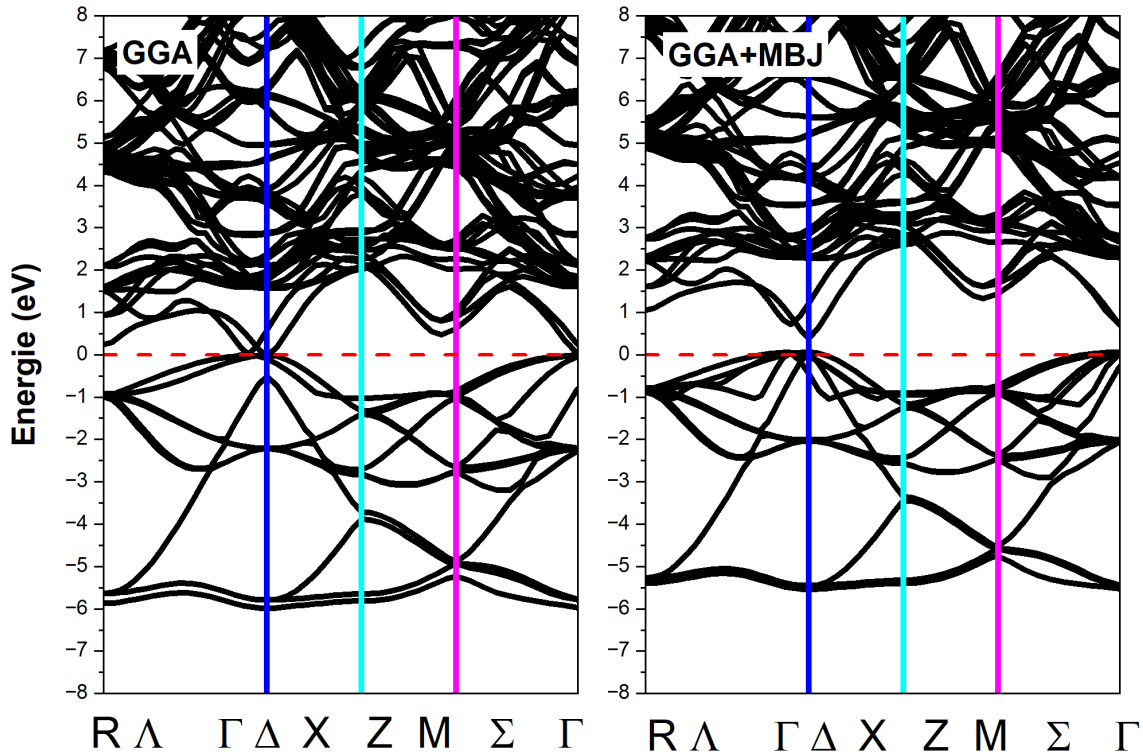


Figure III.16. Diagramme de bandes d'énergie de $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ calculé suivant les approches GGA et mBJ.

Comme une analyse initiale, nous notons que pour les quatre alliages ternaires substitutionnels, le point de haute symétrie Γ coïncide avec le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV). Cela signifie que ces alliages de substitution continuent d'être des semi-conducteurs à gap direct.

Une autre remarque consiste la dispersion des vallées dans le diagramme de bandes de GaAs lors de l'introduction de In. En effet, nous remarquons que la bande de conduction se déplace vers des énergies plus basses tandis que la bande de valence a tendance à remonter légèrement et les vallées deviennent plus dispersés. Cela implique que le gap devient plus petit. Donc en augmentant la concentration de In depuis 12.5% à 75%, l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ tend à avoir les caractères électroniques de InAs plus que ceux de GaAs.

Le tableau suivant présente un récapitulatif des valeurs des énergies de gap déterminées par les approches GGA et GGA-mBJ, en les mettant en parallèle avec d'autres valeurs numériques et expérimentales issues de publications scientifiques.

Composé	Gap d'énergie E_g (eV)					
	Présent travail		Autre travaux			EXP
	GGA	GGA-mBJ	LDA	GGA	GGA-mBJ	
GaAs	0,365	1,4	0.35[12,13,17]	0.55[12,13,17]	1.47[17]	1.424[1]
In_{0.125}Ga_{0.875}As	0,132	1,306	0.22[17]	0.29[12,13]	1.29[17]	1.258[18]
In_{0.25}Ga_{0.75}As	0,619	1.15	0.10 [17]	0.25[12,13]	1.12[17]	1.100[18]
In_{0.53}Ga_{0.47}As	0,727	0,80	0.00[17]	0.12[12,13]	0.81 [17]	0.75[18]
In_{0.75}Ga_{0.25}As	0.00001	0,65	0.00[17]	0.03[12,13]	0.56 [17]	0.511[18]
InAs	0.0002	0,335	0.000[17]	0.000[19]	0.39[17]	0.354[1]

Tableau III.8. Les énergies de gap de $In_xGa_{1-x}As$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculées à l'aide de GGA et GGA-mBJ comparées avec d'autres valeurs expérimentales et numériques

Il convient de noter que les valeurs du gap énergétique (E_g) déterminées via l'approximation GGA sont constamment plus basses que celles obtenues par des mesures expérimentales. Effectivement, cette approche a une tendance à sous-estimer l'énergie de la bande interdite dans les matériaux semiconducteurs. Cette contrainte issue des insuffisances de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) lorsqu'elle est mise en œuvre sur des semiconducteurs et des isolants, entraînant une évaluation sous-estimée de la bande interdite. Toutefois, l'application de l'approche GGA-mBJ qui optimise la valeur de E_g amplifie considérablement l'incapacité de cette théorie. En étudiant les résultats, on observe une bonne correspondance entre la valeur numérique d' E_g identifiée par GGA-mBJ et celle mesurée expérimentalement.

Par ailleurs, nous notons que la valeur de E_g a tendance à diminuer lorsque la concentration en Indium (In) s'accroît. Ce comportement démontre que l'intégration de l'indium (In) dans le binaire GaAs entraîne une modification radicale de sa structure de bandes et un perfectionnement de ses propriétés électroniques. Ce comportement est totalement en accord avec d'autres résultats numériques issus d'études sur $In_xGa_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}Sb$ [12,13].

5.2. Densité d'état électronique (DOS)

Pour identifier les orbitales hybrides principales qui participent à la formation des diagrammes de bandes d'énergie mentionnés précédemment, nous analyserons les densités d'états globales

(TDOS) et partielles (PDOS) des alliages GaAs et InAs, avec l'objectif d'étudier les densités d'états de leurs composés $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$). Il convient de préciser que la densité d'états partielle représente la variation de la densité d'états globale, et elle est illustrée sur les orbitales atomiques de chaque composé, y compris les états s, p, d, etc. Le niveau d'énergie de Fermi, fixé à 0 eV, détermine l'origine des énergies.

5.2.1. Composés binaires

a) GaAs

Les illustrations indiquées ci-dessous représentent les densités d'états globales (DOS) et les densités d'états partielles (PDOS) du composé GaAs, réalisées selon les approximations GGA et GGA-mBJ. L'analyse approfondi de ces distributions énergétiques révèle une organisation électronique en quatre zones distinctes, qui correspondent à une division en deux bandes de valence et deux bandes de conduction. Cette propriété illustre une structuration fine des états électroniques près du niveau de Fermi.

La bande de valence supérieure se trouve à proximité du niveau de Fermi, avec une largeur de 6.5 eV, s'étendant entre -6.5 eV et 0 eV. Elle comprend deux zones distinctes.

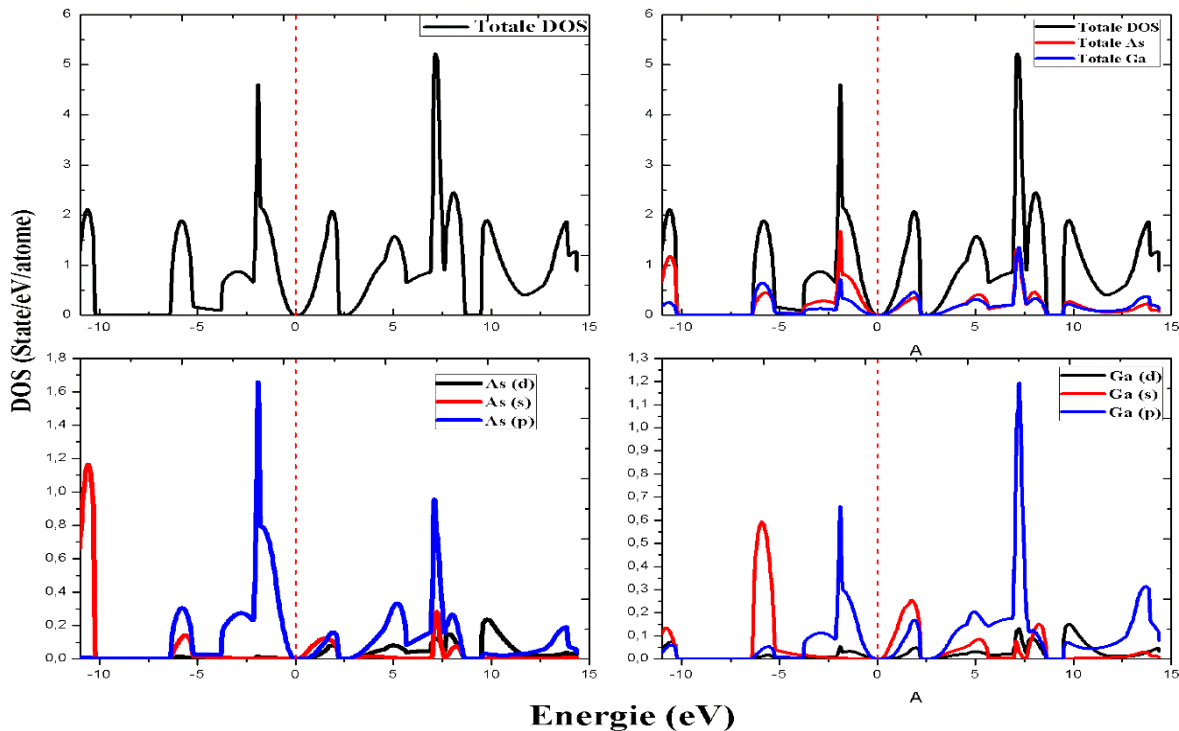


Figure III.17. Diagrammes de TDOS et PDOS de GaAs calculées selon GGA.

La première zone se situe entre -6,5 eV et -3,5 eV, et est caractérisée par une contribution minimale des états 4p-As et une prédominance des états 4s-Ga. La seconde région est située entre -3.5 eV et 0 eV et est caractérisée par une forte hybridation des états 4p-As et 4p-Ga. La bande de valence inférieure, qui a une largeur de 1 eV et est représentée dans l'intervalle

d'énergie de -10.50 eV à -12.5 eV, comprend principalement les états 3s-As, avec une faible participation des états 4s-Ga. Il convient de noter que le pic d'énergie de -10.3 eV associé à l'état 4s-As est cohérent avec le pic expérimental de -10.1 eV[20].

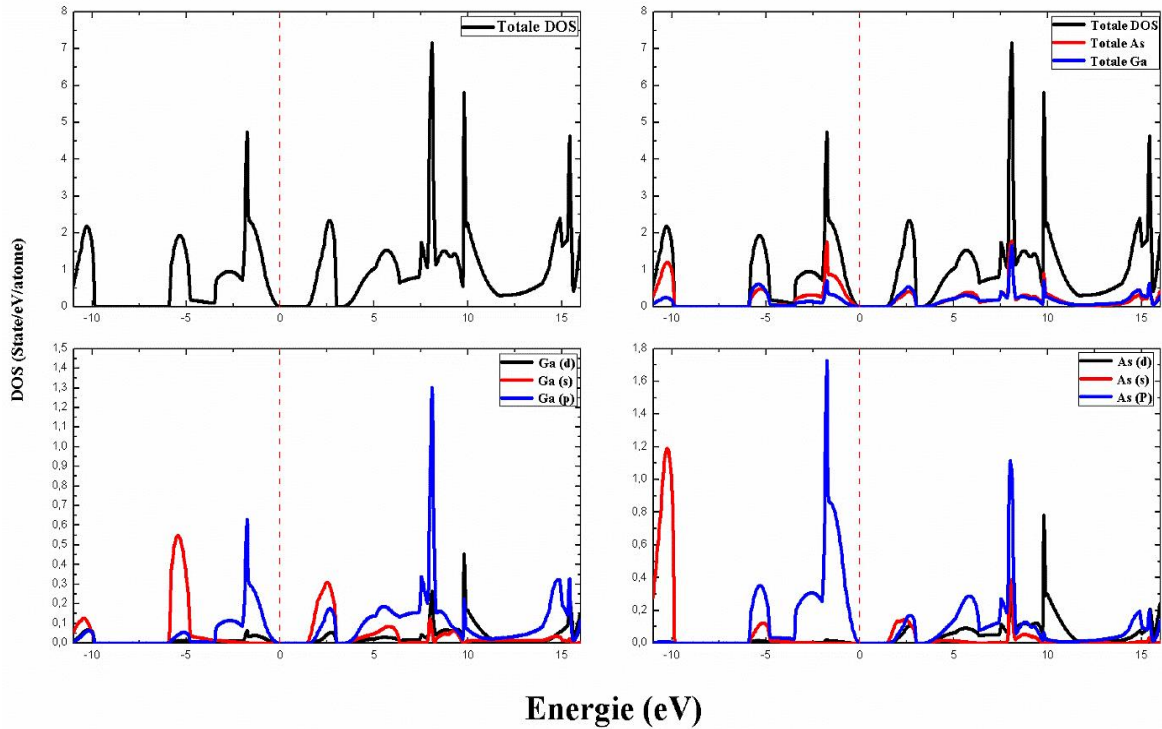


Figure III.18. Diagrammes de TDOS et PDOS de GaAs calculées selon GGA-mBJ.

La première bande de conduction qui s'étend de 0 eV à 2.48 eV est constituée principalement par les états 4s-Ga et secondairement par les états 4p-As. L'hybridation importante entre les états 4p-As et 4p-Ga forme la seconde bande de conduction dont l'énergie s'élève à 2.48 eV. Il est déduit que pour des énergies situées entre 9.97 eV et environ 11 eV, une forte contribution des états 3d-Ga hybridés avec les états 3d-As est observée. Ces résultats concernant la densité d'état sont en accord avec d'autres données numériques [20].

b) InAs

Les diagrammes ci-dessous montrent la densité d'états de InAs calculée selon les approches GGA et GGA-mBJ. Cette illustration exhibe la présence de quatre bandes énergétiques distinctes, deux pour la bande de valence et deux pour la bande de conduction. Le sommet de la bande de valence supérieure (upper valence band) se trouve à proximité du niveau de Fermi, avec une largeur de 5.31 eV s'étendant entre -5.31 eV et 0 eV. Elle comprend deux zones distinctes. La première zone se trouve entre -5.31 eV et -2.76 eV et est caractérisée par une forte hybridation entre les états 4p-As et 4p-In. La seconde zone se situe entre -2,76 eV et 0 eV et se caractérise par une présence marquée des états 4p-In et 4p-As, couplée à une inclusion faible des états 3d-As. La bande de valence inférieure, d'une largeur de 1.47 eV et illustrée dans

l'intervalle d'énergie de -9.47 eV à -10 eV, est composée principalement d'états 4s-As, avec une présence marginale d'états 4d-In. En ce qui concerne la bande de conduction et les proximités du niveau de Fermi (E_F), dans l'intervalle énergétique de 0 eV à 3.7 eV, une intense hybridation a été observée entre les états 4p-As et 5s-In. Pour les valeurs supérieures à 3.7 eV, une contribution similaire est fournie à la fois par les états 4p-As et les états 4p-In. Ces résultats relatifs à la densité d'état coïncident avec d'autres études expérimentales et numériques[20].

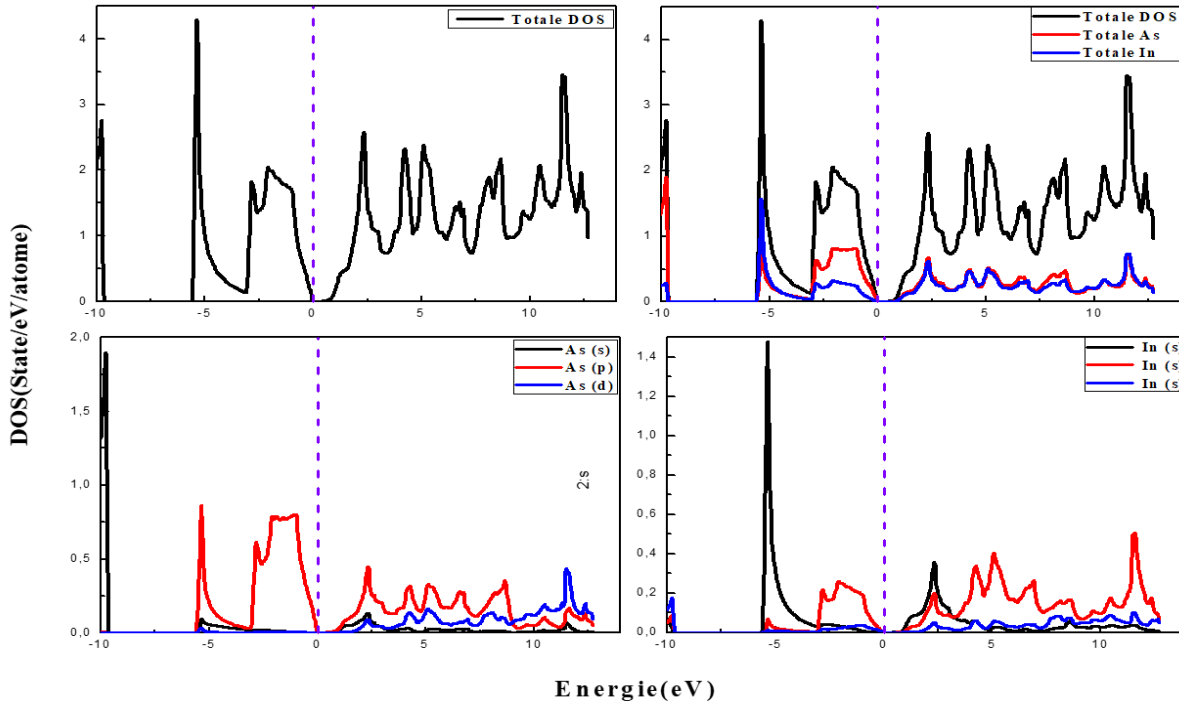


Figure III.19. Diagrammes de TDOS et PDOS de InAs calculées selon GGA.

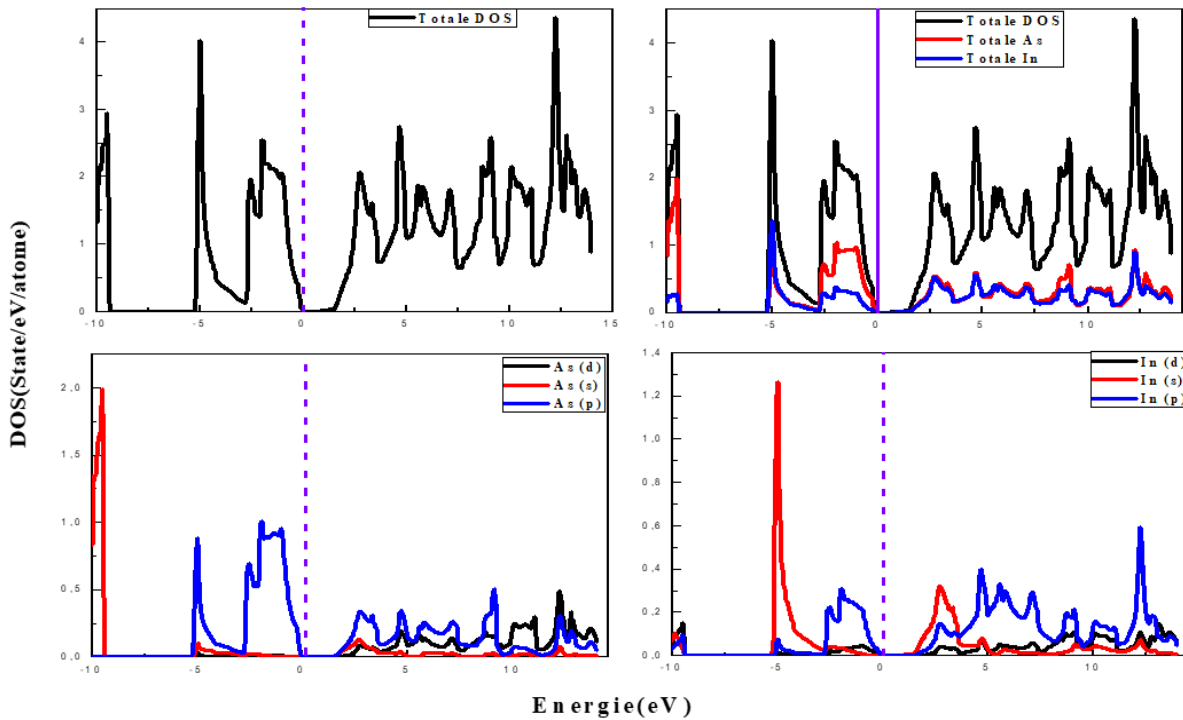


Figure III.20. Diagrammes de TDOS et PDOS de InAs calculées selon GGA-mBJ.

5.2.2. Composés ternaires

Les diagrammes ci-dessous représentent les densités d'états totales et partielles des alliages ternaires substitutionnels $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$, $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ et $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ qui ont été calculées à l'aide des approches GGA et GGA-mBJ.

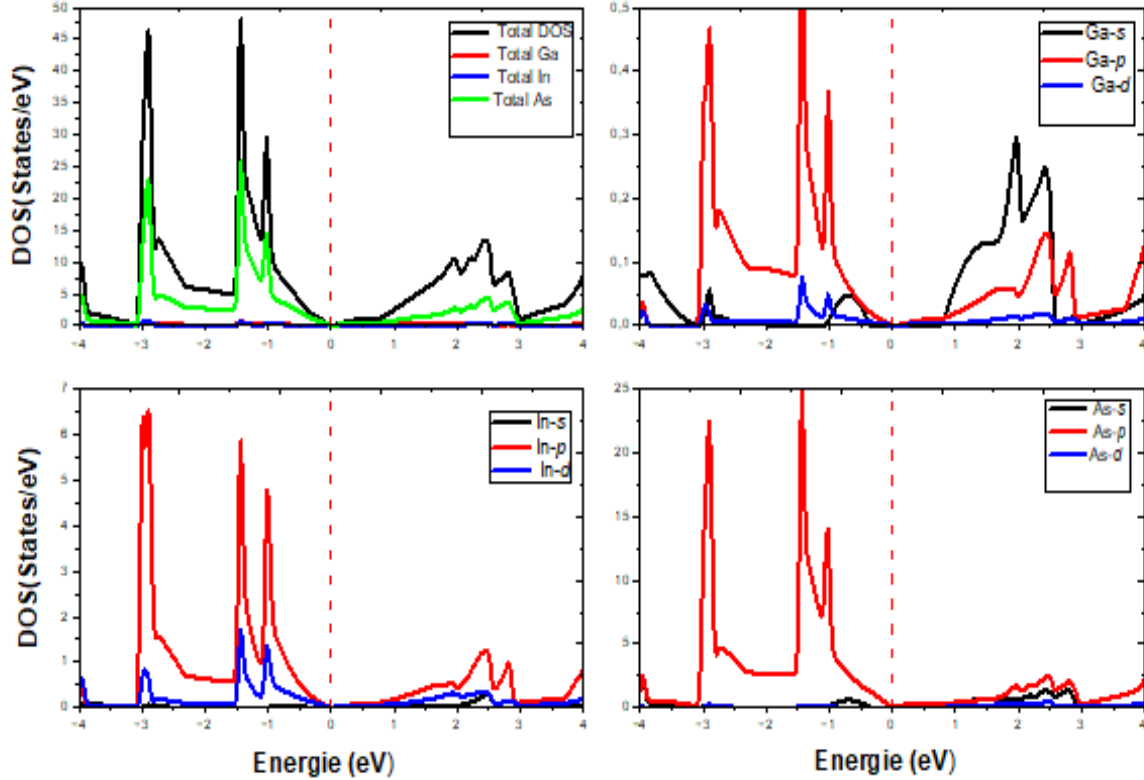


Figure III.21. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ déterminées selon GGA.

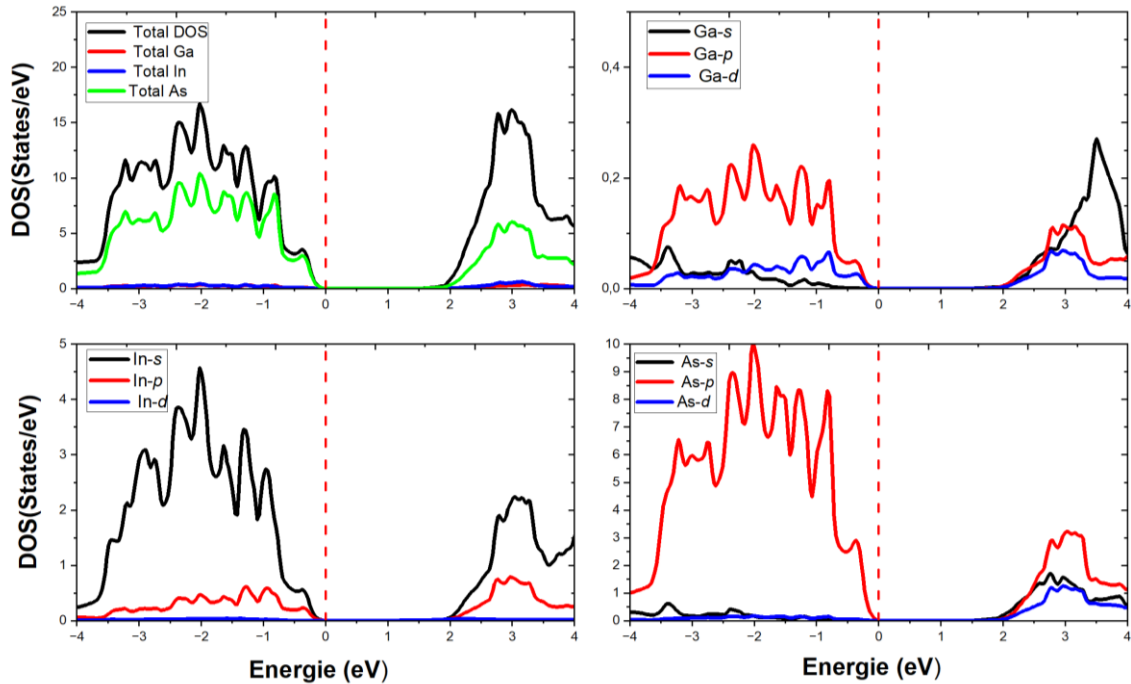


Figure III.22. Densités d'états totale et partielle de $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ déterminées selon GGA-mBJ.

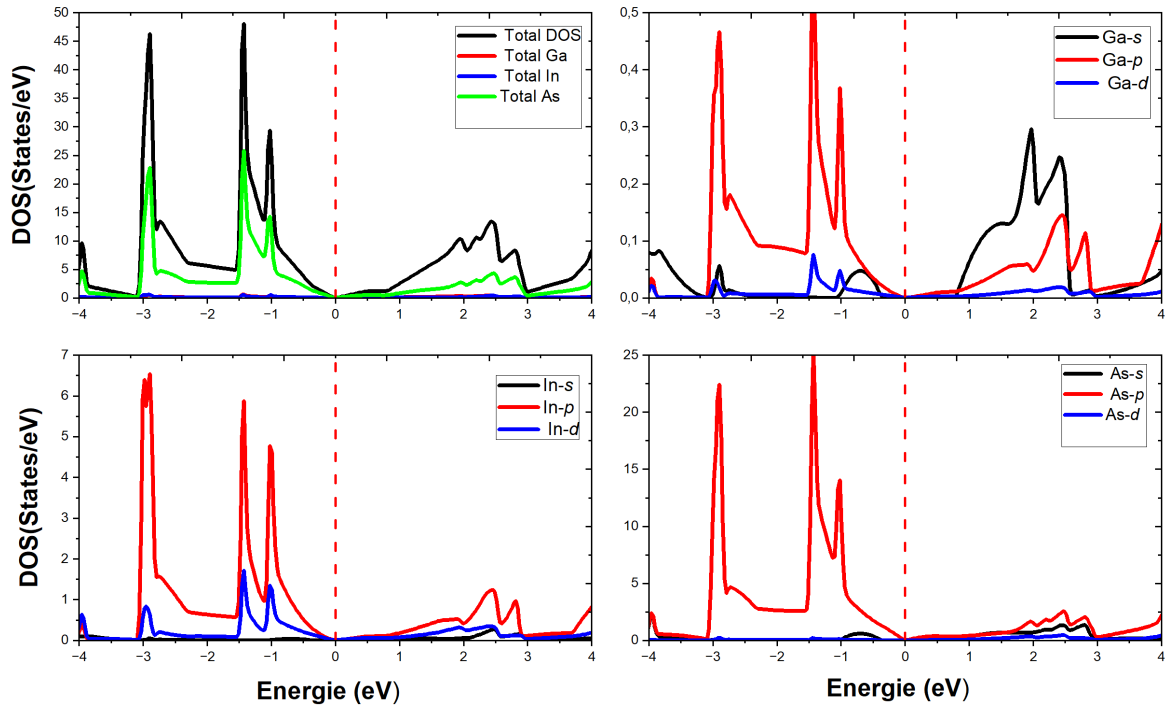


Figure III.23. Densités d'états totale et partielle de $In_{0.25}Ga_{0.75}As$ déterminées selon GGA.

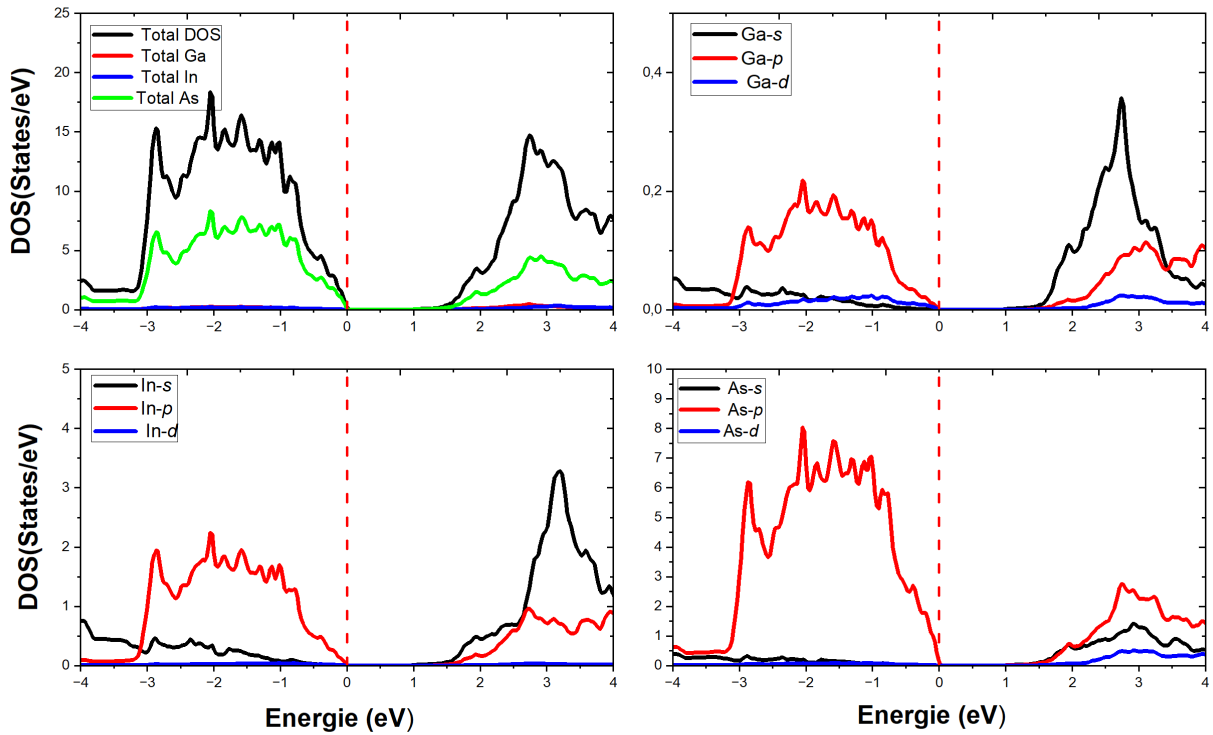


Figure III.24. Densités d'états totale et partielle de $In_{0.25}Ga_{0.75}As$ déterminées selon GGA-mBJ.

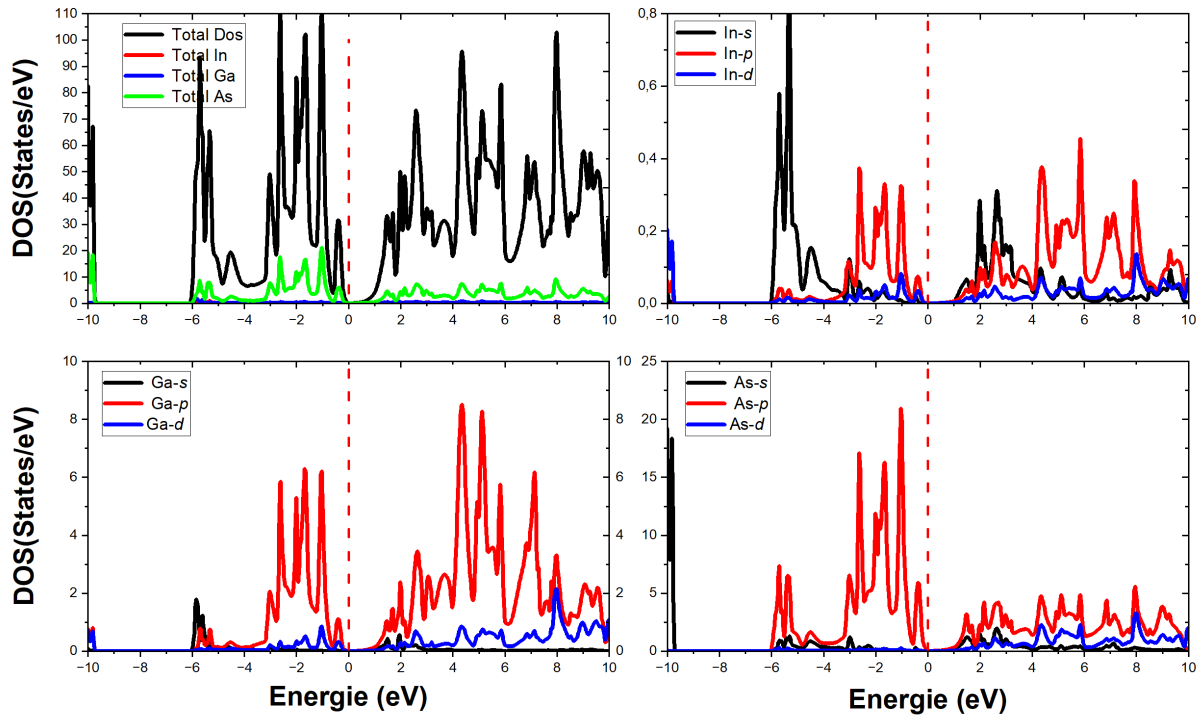


Figure III.25. Densités d'états totale et partielle de $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ déterminées selon GGA.

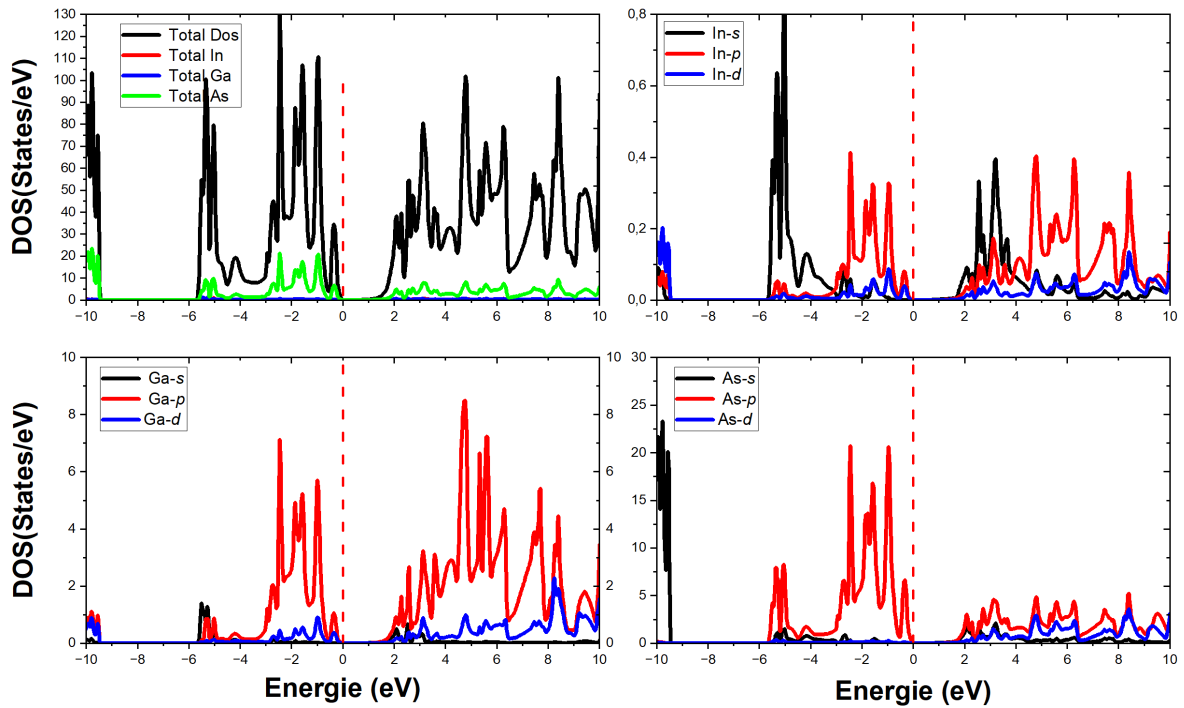


Figure III.26. Densités d'états totale et partielle de $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ déterminées selon GGA-mBJ.

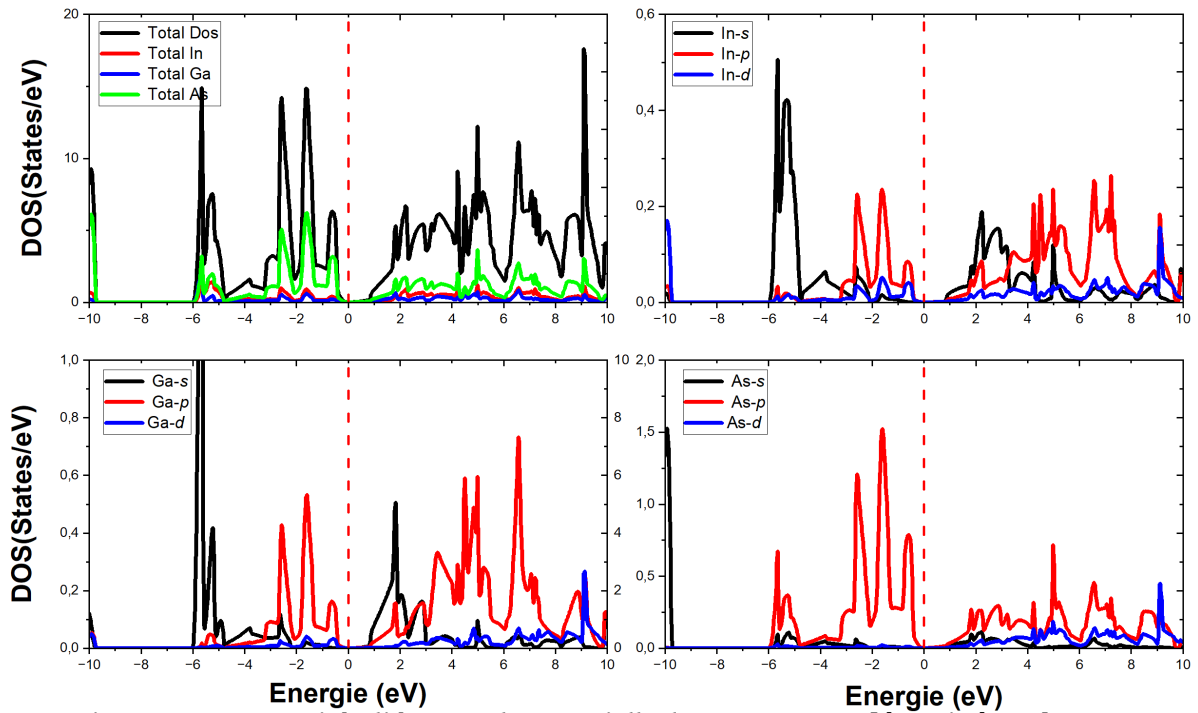


Figure III.27. Densités d'états totale et partielle de $In_{0.75}Ga_{0.25}As$ déterminées selon GGA.

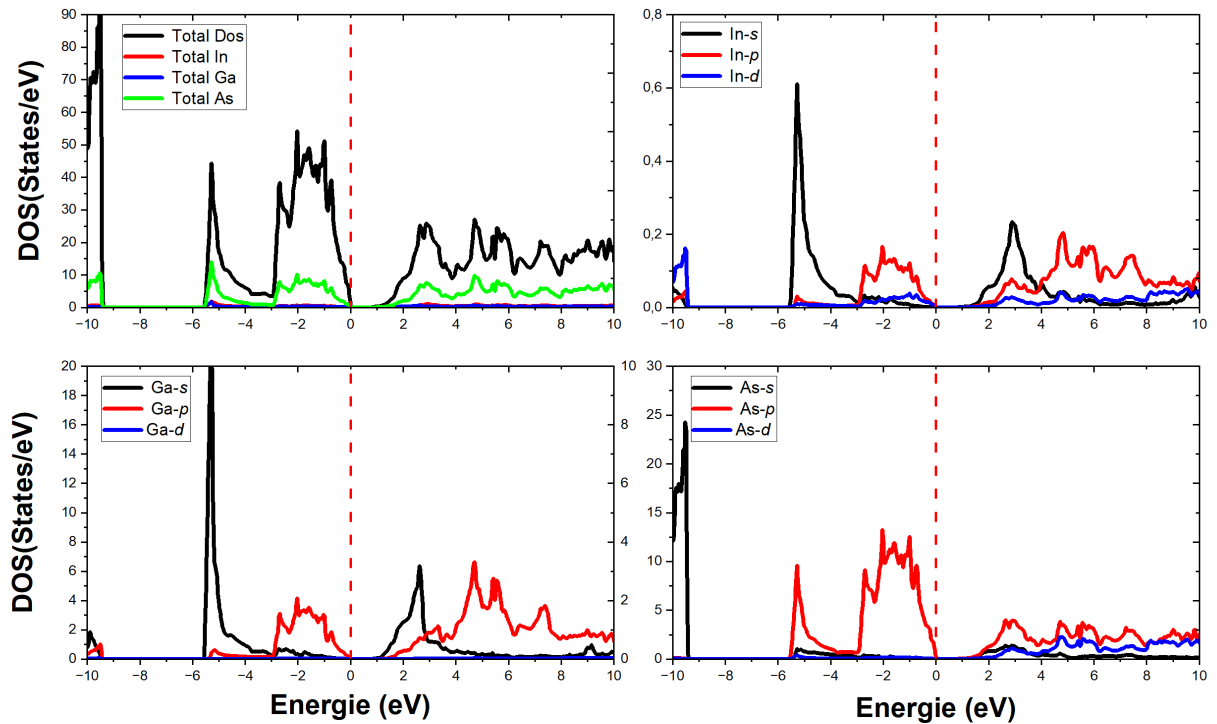


Figure III.28. Densités d'états totale et partielle de $In_{0.75}Ga_{0.25}As$ déterminées selon GGA-mBJ.

Selon ces diagrammes, il est évident que l'impact de l'intégration de l'indium (In) dans le GaAs est manifestement perceptible pour les quatre alliages substitutionnels, tout comme c'est le cas avec la structure des bandes du GaAs. En effet, l'introduction de In avec ses orbitales In-5s, 5p modifie l'hybridation des orbitales Ga-4s,4p et As-4p dans les bandes de valence et de conduction. Effectivement, pour les quatre alliages, dans leur bande de valence, une

contribution significative des orbitales 5s-In avec les orbitales 4p-As et 4p-Ga, sachant que les orbitales 4p-As qui dominent dans la bande de valence. Tandis que dans la bande de conduction, pour les alliages $\text{In}_{0.0125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$ et $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ les orbitales 5s-In contribuent fortement avec les orbitales 4s-Ga avec une faible participation des orbitales 4p-As. Pour les alliages $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ et $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$, les orbitales 5p-In hybrident fortement avec les orbitales 4p-Ga avec une faible contribution des états 4p-As. La raison de ce comportement se trouve dans le fait que l'In, avec ses orbitales 5p plus étendues spatialement et moins localisées que celles du Ga et interagit fortement avec les orbitales de l'As et du Ga. Proche de la bande de conduction, pour les fortes concentrations de In de 53% et 75%, l'alliage se rapproche électroniquement davantage du InAs que du GaAs. Cependant, en ce qui concerne l'InAs, les états proches de la bande de conduction sont davantage influencés par les orbitales 5p-In.

Alors, nous constatons que l'augmentation de la concentration d'In modifie de manière significative la structure des bandes et la densité d'états de nos alliages. En effet, à des concentrations faibles (12.5% et 25%), les orbitales 5s-In ont une influence majeure sur la bande de conduction, ce qui traduit une perturbation locale dans la matrice GaAs et une diminution continue de la bande interdite. À de fortes concentrations (53% et 75%), les orbitales 5p-In dominant dans la bande de conduction grâce à un fort couplage avec les orbitales 4p-Ga, ce qui conduit à une modification significative des bandes électroniques et à une plus grande délocalisation des porteurs de charge. Dans la bande de valence, l'augmentation de l'hybridation entre les orbitales 5p-In et 4p-As illustre le renforcement des liaisons covalentes In-As. Ces changements électroniques entraînent généralement une réduction de l'écart énergétique, une augmentation de la mobilité des électrons et une amélioration des caractéristiques optoélectroniques du matériau.

6. Propriétés optiques

Pour identifier toutes les transitions optiques potentielles, nous avons porté le nombre de points k particuliers dans la première zone de Brillouin à 1000. Les calculs ont été réalisés en appliquant les paramètres optimisés de la maille primitive en utilisant les approximations GGA et GGA-mBJ.

6.1. Fonction diélectrique complexe

Basant sur les approximations GGA et GGA-mBJ, nous avons déterminé les courbes des composantes réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ complexe pour nos composés binaires et ternaires.

6.1.1. Composante réelle (ϵ_1)

Cette composante mis en évidence le comportement dissipatif (diélectrique) du mouvement électronique dans le matériau excité, associé à l'apparition d'une polarisation provoquée par un champ électrique incident. Les spectres de $\epsilon_1(\omega)$ des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) est représenté sur la figure suivante obtenus suivant l'approximation GGA-mBJ.

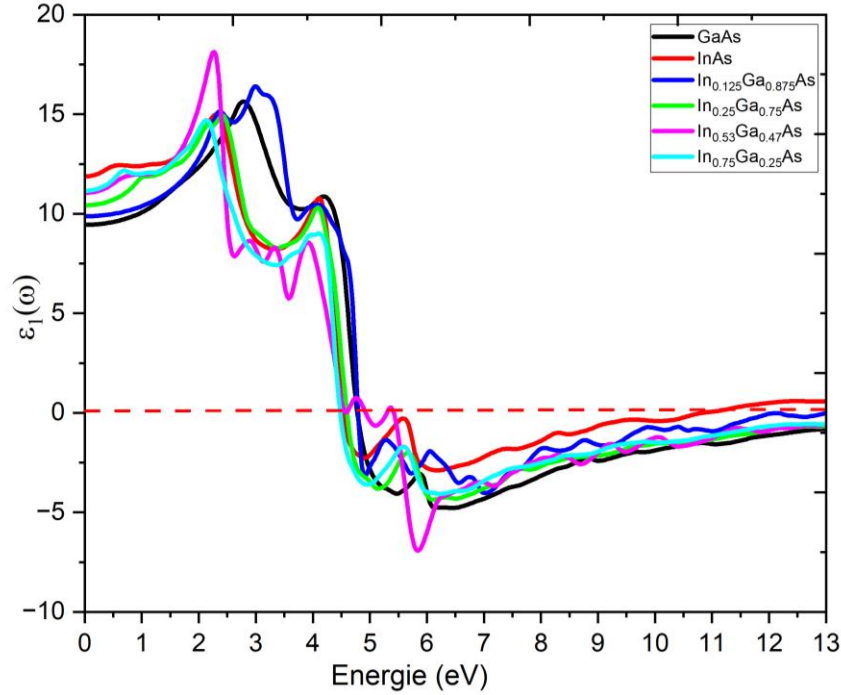


Figure. III. 29. Spectres de la composante réelle $\epsilon_1(\omega)$ de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA.

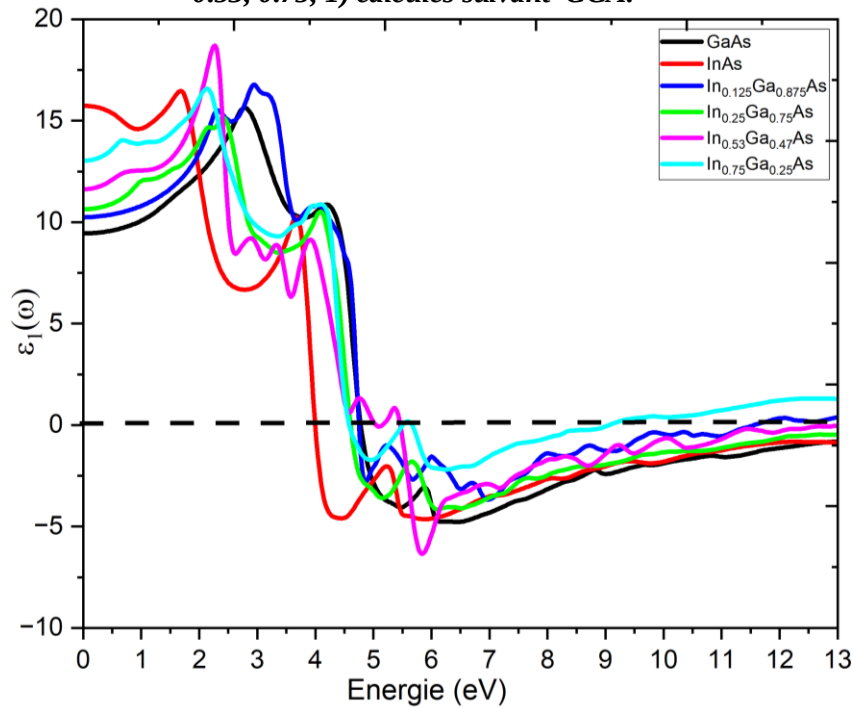


Figure. III. 30. Spectres de la composante réelle $\epsilon_1(\omega)$ de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA-mBJ.

L'analyse de $\varepsilon_1(\omega)$ calculé selon les approches GGA et GGA-mBJ révèle une évolution oscillatoire caractérisée par une décroissance jusqu'à des valeurs négatives. Après un premier minimum, la fonction présente une variation progressive menant à un second minimum, avant de croître lentement pour s'approcher de zéro à haute énergie. On remarque deux premiers pics énergétiques associés aux transitions interbandes pour chaque concentration x . On appelle cela le seuil d'absorption fondamental. En augmentant la proportion x de In, ces pics se déplacent vers des énergies plus basses (effectuant un redshift). Cela signifie que l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ possède une réponse diélectrique (polarisation) aux faibles champs électriques en augmentant la concentration x de In. Ce comportement suggère que le composé binaire GaAs fortement dopé en In, pourrait être extrêmement bénéfique pour diverses applications électroniques comme les condensateurs polarisés sensibles aux fréquences basses et affichent une capacité importante de stockage du champ électrique[21].

On désigne comme la limite de la valeur $\varepsilon_1(\omega)$ à une fréquence d'irradiation proche de zéro: constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$. Le tableau résume les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ pour le composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculées suivant GGA-mBJ.

	$x = 0$	$x = 0.125$	$x = 0.25$	$x = 0.53$	$x = 0.75$	$x = 1$	EXP GaAs [22]	EXP (InAs)[22]	LDA [17]
$\varepsilon_1(0)$	9.61	10.33	10.62	11.71	13.01	15.5	10.9	15.15	9.2

Tableau III.9. Valeurs de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculée par GGA-mBJ et comparées avec d'autres valeurs numériques et expérimentales.

On constate que la valeur de $\varepsilon_1(0)$ s'accroît avec l'accroissement de la concentration en In. Cela veut dire que le GaAs fortement dopé en In présente une permittivité élevée, offrant ainsi une bonne capacité ou aptitude à se polariser à de faibles énergies.

On constate qu'une diminution de l'énergie de gap provoque une augmentation de la valeur de $\varepsilon_1(0)$. Cela peut être interprété à l'aide du modèle de Penn de l'expression suivante[23]:

$$\varepsilon(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2 \quad (\text{III.4})$$

6.1.2. Composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$

Les figures suivantes illustrent les spectres de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA et GGA-mBJ.

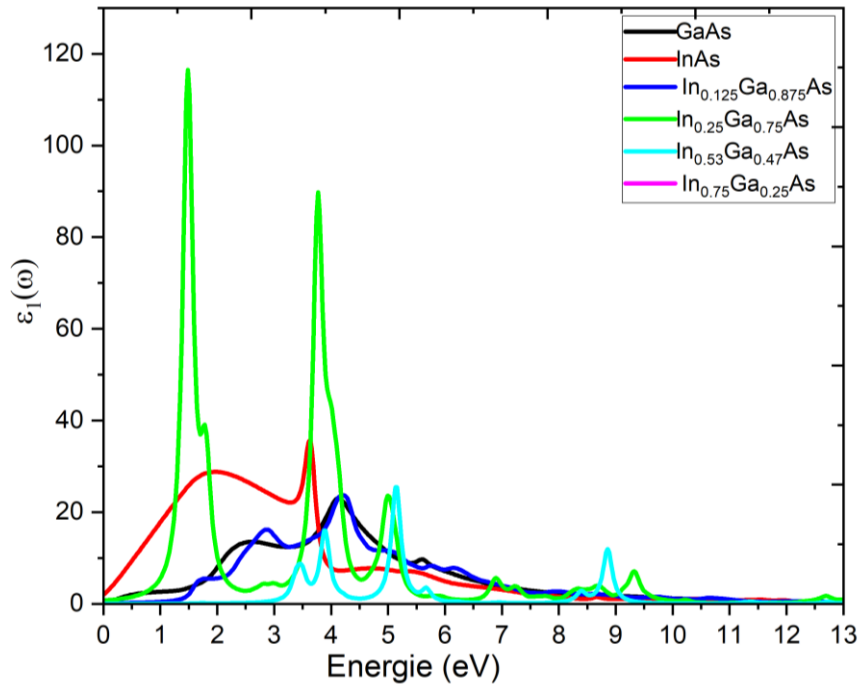


Figure. III. 31. Spectres de la composante imaginaire $\varepsilon_1(\omega)$ de l'alliage $In_xGa_{1-x}As$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA.

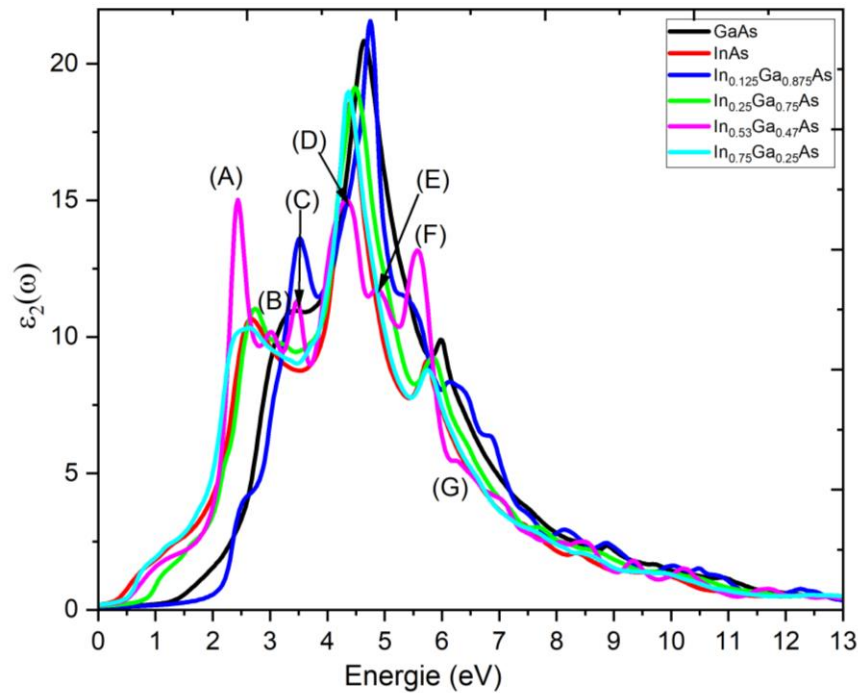


Figure. III. 32. Spectres de la composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de l'alliage $In_xGa_{1-x}As$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés suivant GGA-mBJ.

Les pics énergétiques figurés sur ces spectres sont dus aux transitions interbandes suite au mécanisme d'absorption optique. Nous remarquons que l'évolution du spectre $\varepsilon_2(\omega)$ calculée par l'approche GGA en fonction de la concentration x de In présente un comportement incohérent. En revanche, les spectres de $\varepsilon_2(\omega)$ obtenus par l'approche GGA-mBJ mettent en évidence une évolution cohérente, bien claire des pics avec la variation de la concentration x .

Cette différence est en grande partie liée à la sous-évaluation de l'énergie de gap par GGA, ce qui provoque un chevauchement de plusieurs transitions et les pics deviennent élargis, déplacés ou parfois non physiques. En plus, l'Indium introduit des états 5p sensibles à la position des bandes et l'approche GGA décrit mal ces états délocalisés, ainsi les transitions optiques deviennent alors fortement déformées.

Pour $x=0.53$, nous remarquons l'apparition de différents pics énergétiques allant de 2.46 eV à 6.34 eV en comparant avec les autres concentrations. Ce comportement peut être expliqué une intense hybridation orbitale entre 5p-In, 4p-Ga et 4p-As qui peut être produite suivant une forte concentration de In. Par conséquent plusieurs sous-bandes électroniques se manifestent mettant en évidence plusieurs transitions optiques interbandes actives.

Le tableau ci-dessous indique les diverses transitions interbandes directes associées aux pics d'énergie qui sont apparus sur le spectre $\varepsilon_2(\omega)$ de composé $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$.

Pic A :	Pic B :	Pic C :	Pic D :	Pic E :	Pic F :	Pic G :
2.46 eV:	3.02 eV:	3.49 eV:	4.43 eV :	4.91 eV :	5.64 eV :	6.34 eV :
$\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$	$\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$	$L_V \rightarrow L_C$	$X_V \rightarrow X_C$	$L_V \rightarrow L_C$	$L_V \rightarrow L_C$	$X_V \rightarrow X_C$

Tableau III.10 Identification des transitions interbandes directes correspondant aux pics du spectre $\varepsilon_2(\omega)$ de l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$.

6.1.3. Coefficient d'absorption optique

Les spectres du coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ $x\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés par GGA et GGA-mBJ sont donnés sur les figures suivantes. Nous remarquons que la méthode GGA n'a pas pu identifier tous les pics d'absorption ni leur progression en fonction de la concentration x , en comparaison avec les résultats obtenus par GGA-mBJ. Cela est attribuée aux insuffisances de l'approche GGA pour estimer le gap énergétique dans les semiconducteurs, ce qui influe par conséquent sur l'estimation des pics d'absorption optique. Il est à noter que la forme du spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ est identique à celle de $\varepsilon_2(\omega)$. Cette similitude met en évidence la relation directe existant entre la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ et le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$.

De plus, une augmentation de la concentration x de l'indium (In) de 53% jusqu'à 75% entraîne un déplacement du spectre vers les basses énergies (redshifting). Ce phénomène résulte de la diminution de l'énergie de gap du composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en augmentant la concentration x de In.

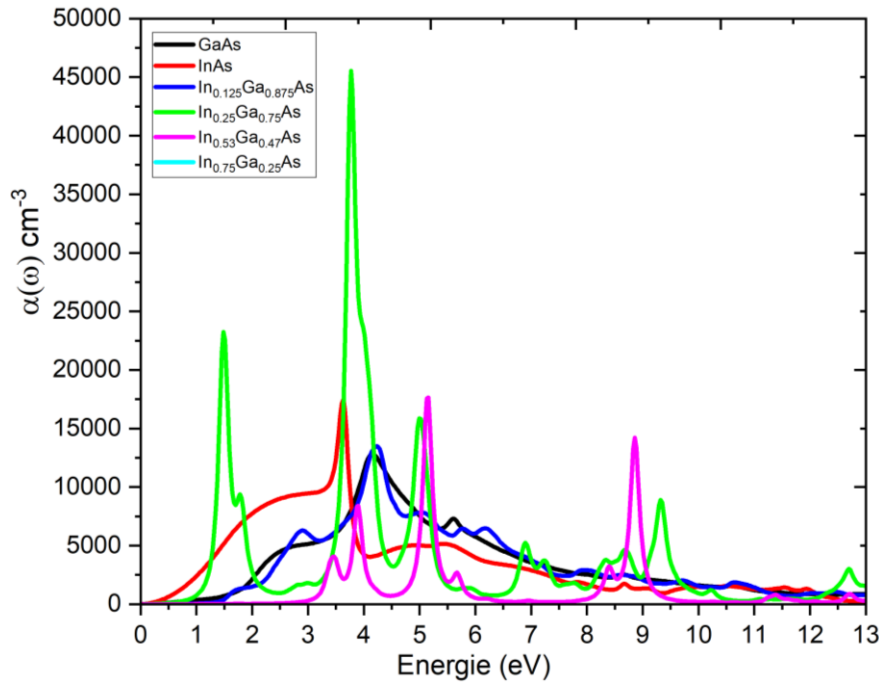


Figure. III.33. Spectres de coefficient d'absorption optique de composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA.

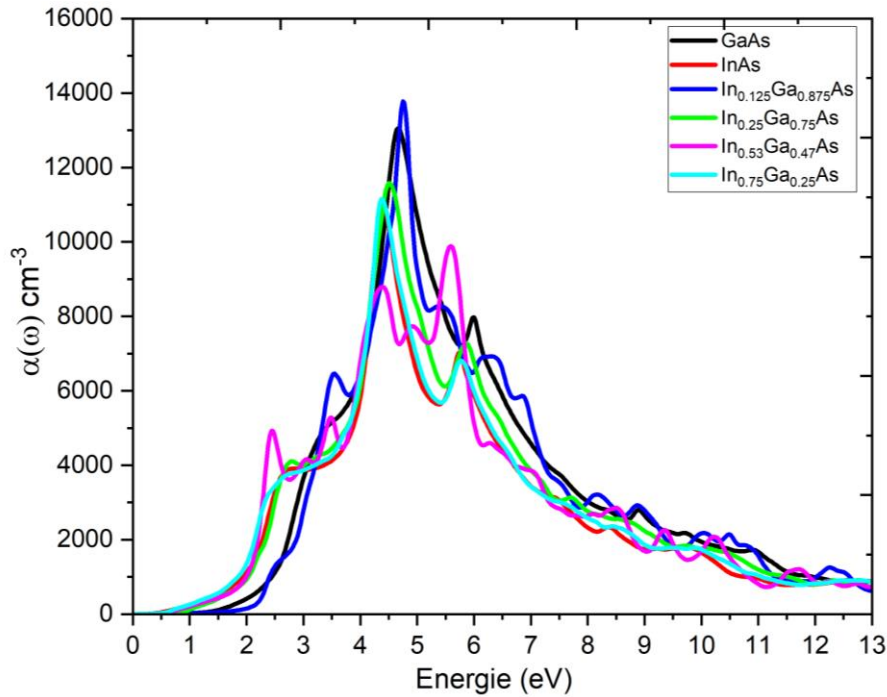


Figure. III.34. Spectres de coefficient d'absorption optique de composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA-mBJ.

6.1.4. Réflectivité optique

Les spectres de la réflectivité optique des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, x = 0.125, x = 0.25, x = 0.53, x = 0.75, x=1$) obtenues via les approximations GGA et GGA-mBJ sont représentées sur les figures suivantes.

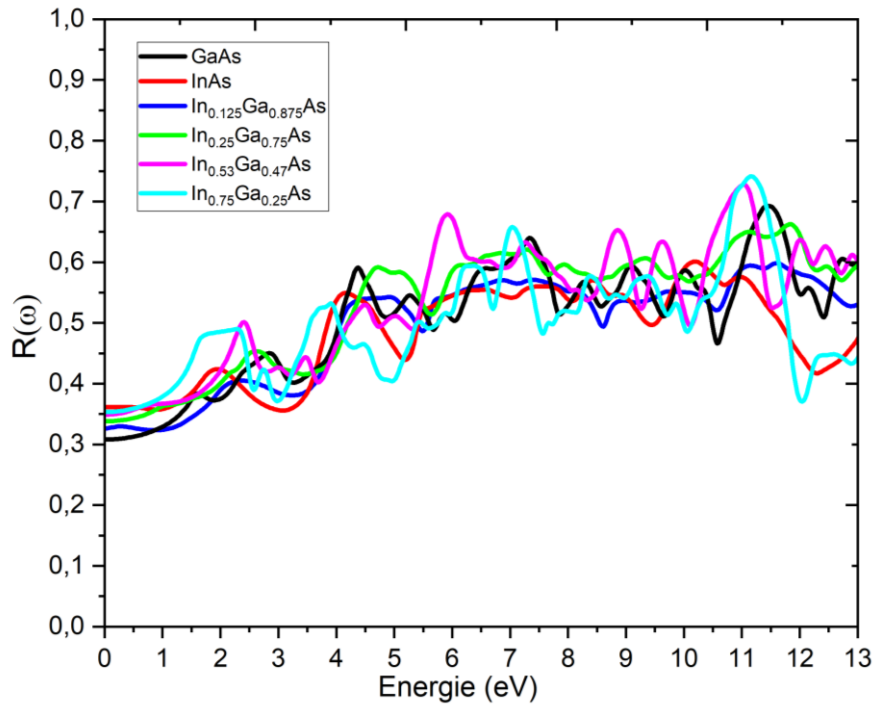


Figure. III.35. Spectre de la réflectivité optique de l'alliage $In_xGa_{1-x}As$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA.

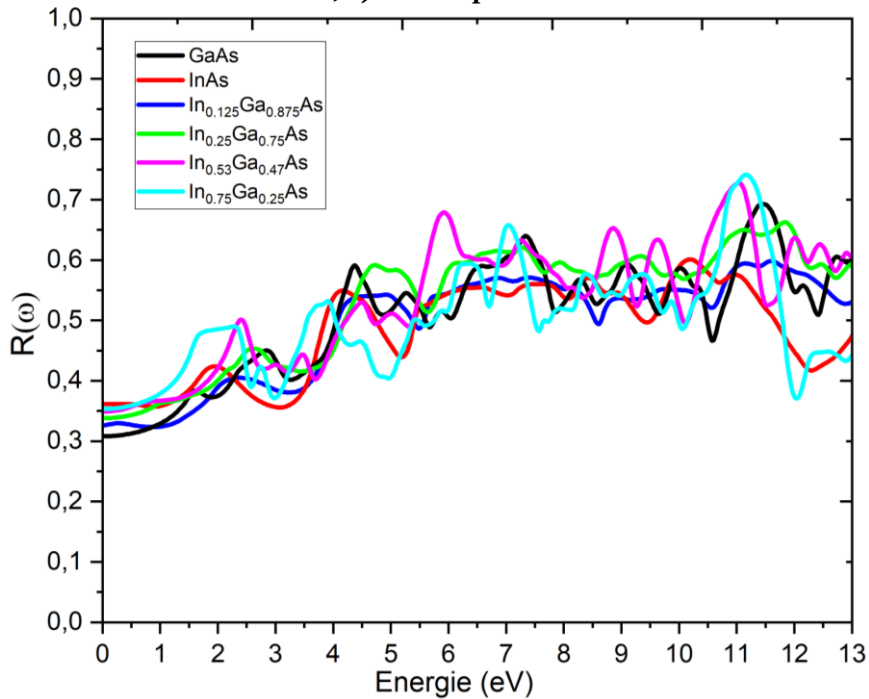


Figure. III.36. Spectre de la réflectivité optique de l'alliage $In_xGa_{1-x}As$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA-mBJ.

L'analyse des figures montre que la réflectivité optique calculée avec l'approximation GGA est globalement plus élevée que celle obtenue avec GGA-mBJ. Cette observation est confirmée par les valeurs de la réflectivité statique $R_0(\omega)$ qui doit être compris entre 0.3 (GaAs) et 0.37 (InAs).

En analysant les courbes de la réflectivité optique obtenue par GGA, nous constatons que ces alliages possèdent une bonne réflectivité optique dans l'ultra-violet (UV) (au-delà de 3.8 eV) allant à 67% pour $x = 0.53$. Notant que dans la région UV, cette réflectivité augmente légèrement en augmentant la concentration x de In. En effet, pour $x = 0$ (GaAs), la réflectivité maximale est autour de 35% et elle croît légèrement pour atteindre 55% pour $x = 1$ (InAs). Cependant, dans la gamme de lumière visible d'énergie de 1.65 à 3.8 eV, la réflectivité varie entre 35% (GaAs), et 45% (InAs), pour atteindre un pic à 50% calculé pour $x = 0.53$. En résumé, l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ possède une bonne réflectivité optique dans les région visible et ultraviolet. Notant que ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats numériques et expérimentaux[17,24].

6.1.5. Fonction de perte d'énergie

Les figures suivantes illustrent les spectres de la fonction de perte d'énergie (ELF) pour les alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$), calculés par GGA et GGA-mBJ,

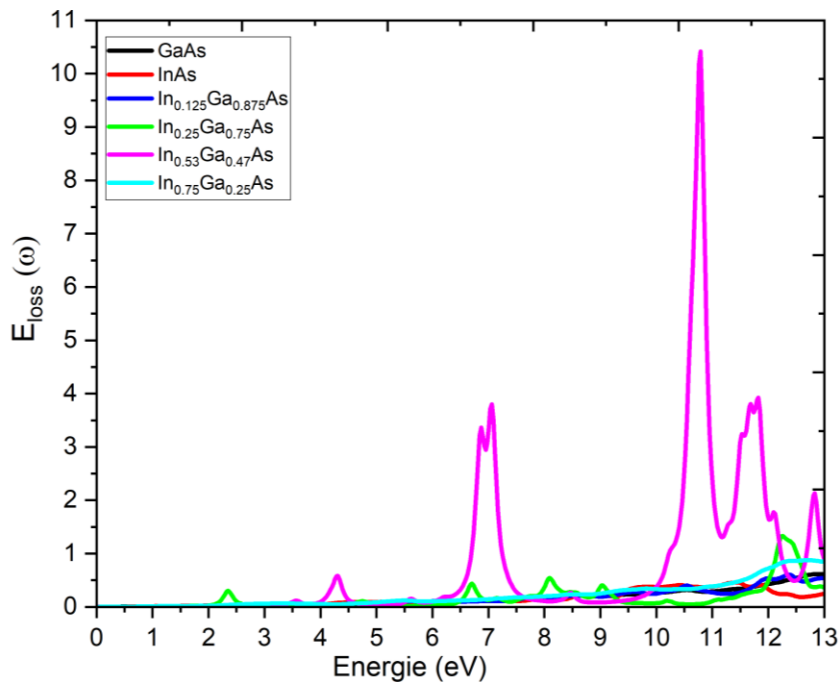


Figure. III. 37. Courbes de pertes d'énergie de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par GGA.

Ces spectres sont mis en comparaison avec des spectres expérimentaux de pertes d'énergie électronique EELS de l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ élaboré sur un substrat d'InP. Ces spectres expérimentaux sont donnés sur les figures suivantes.

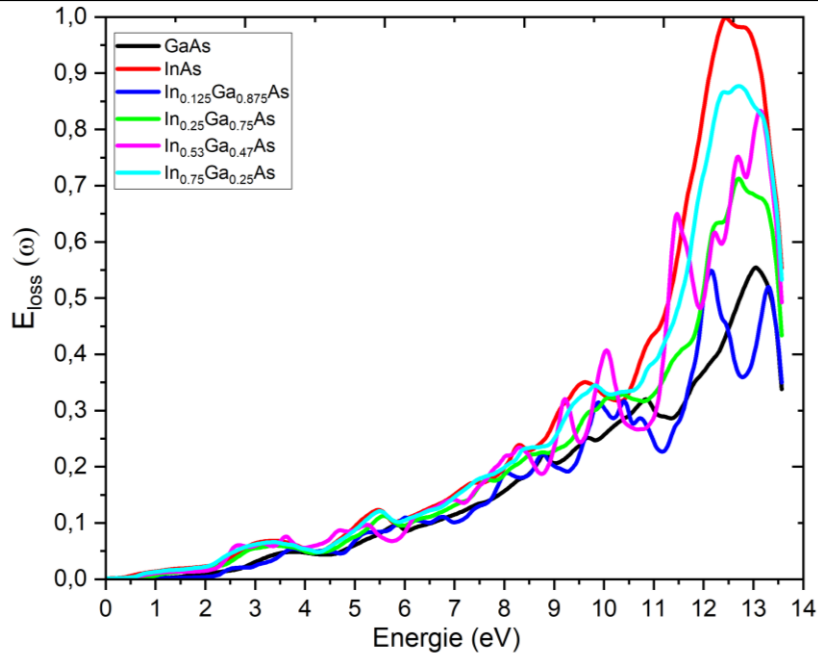


Figure. III. 38. Courbes numériques de pertes d'énergie électronique $ELF(\omega)$ de l'alliage $In_xGa_{1-x}As$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculé par l'approche GGA -mBJ.

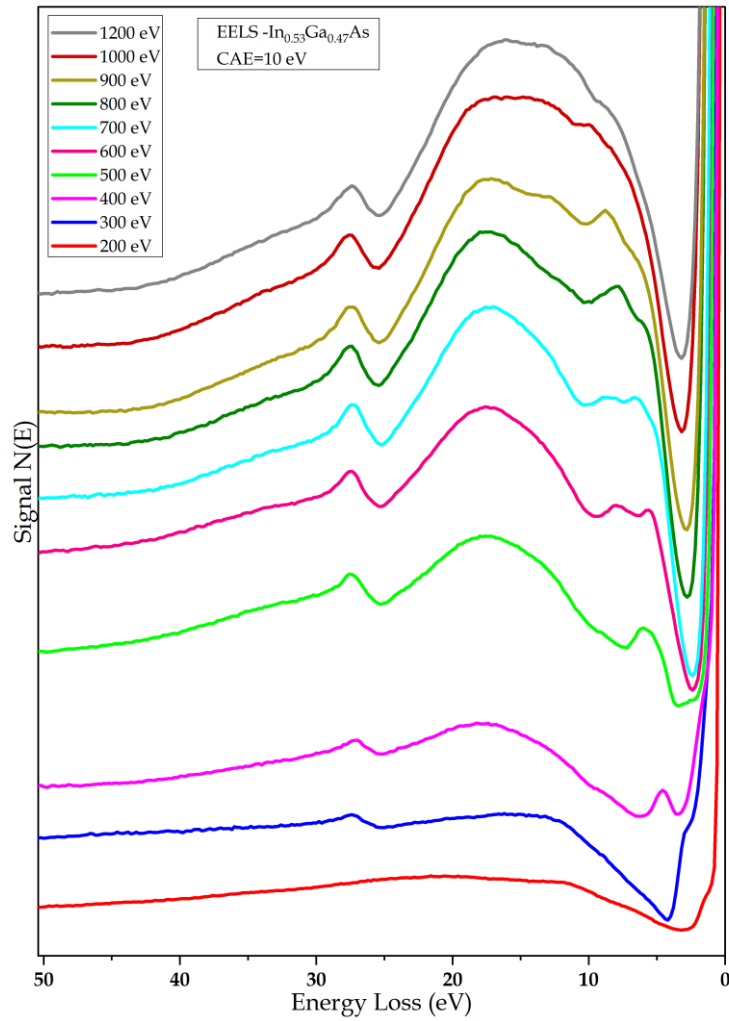


Figure. III. 39. Spectres expérimentaux de pertes d'énergie électronique EELS de l'alliage $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ enregistrés pour différentes valeurs d'énergie primaire (E_p).

Concernant les spectres numériques, nous remarquons que les spectres ELF sont incohérents physiquement surtout en suivant leur évolution selon la concentration x de In. Cependant les spectres ELF obtenus numériquement par l'approche GGA-mBJ, prouvent une bonne cohérence et sont physiquement significatif. Ce comportement est dû, toujours à la limitation de l'approche GGA de pouvoir estimer toutes les transitions optiques qui débutent depuis un seuil optique d'énergie autour de l'énergie de gap de matériau.

Concernant les spectres expérimentaux, nous remarquons un maximum de perte d'énergie enregistré autour de 14 eV. Un épaulement est observé allant de puis 14 eV à 20 eV, 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.

Cependant, en suivant l'évolution des spectres EELS de composé $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ en fonction de l'énergie primaire, nous remarquons l'apparition d'un spectre multi-pics d'énergie allant de 2.53 eV à 8.62 eV pour $E_p = 600 \text{ eV}$.

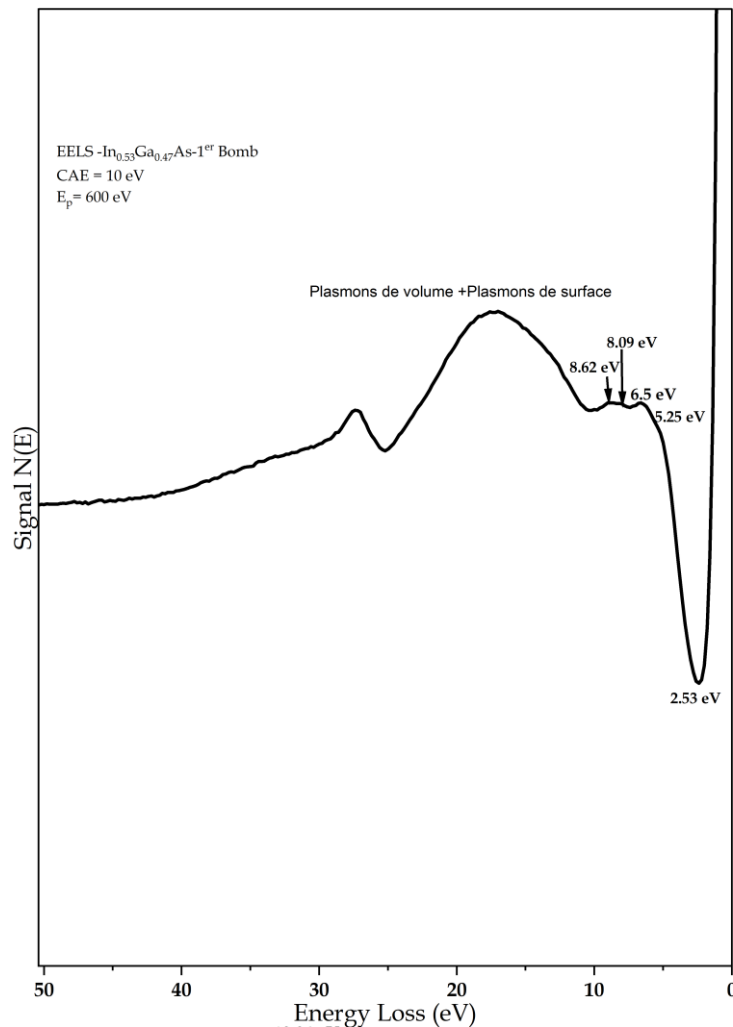


Figure. III. 40. Spectre expérimental EELS de l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ enregistré pour une énergie primaire $E_p = 600 \text{ eV}$.

Ces pics énergétiques correspondent aux transitions interbandes (depuis la bande de valence vers la bande de conduction). Afin d'identifier l'origine de ces transitions, nous comparons le spectre expérimental de l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ obtenu à 600 eV avec celui obtenu numériquement suivant l'approche GGA-mBJ.

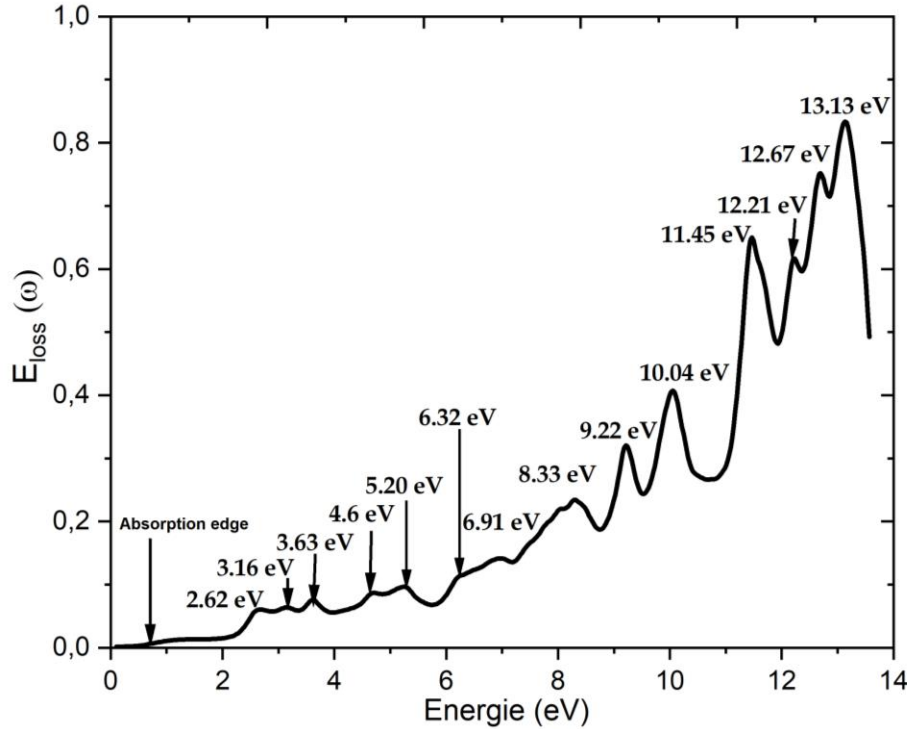


Figure. III. 41. Courbes ELF(E) de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ calculée par l'approche GGA-mBJ.

Les énergies des pics EELS expérimentaux ajustent bien 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, les origines des pics d'énergie de 2.53 eV, 5.25 eV, 6.5 eV 8.09 eV et 8.62 eV obtenus expérimentalement sont donnée sur le tableau suivant.

2.53 eV: $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$	5.25 eV: $L_V \rightarrow L_C$	6.5 eV: $X_V \rightarrow X_C$	8.09 eV : $X_V \rightarrow X_{C'}$	8.62 eV : $L_V \rightarrow L_{C''}$ ou $X_V \rightarrow X_{C''}$
Transition de haute énergie impliquant les états riches en In	Transition vers des bandes de conduction hybrides In-Ga	Transition de haute énergie impliquant les états riches en In	Transition vers une bande de conduction supérieure à forte densité d'états	Transition profonde impliquant des bandes de conduction élevées et fortement hybridées

Tableau III.11. Attribution des pics de EELS de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ obtenus expérimentalement aux transitions interbandes aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin calculées numériquement suivant l'approche GGA-mBJ.

Conclusion

Les résultats obtenus pour les caractéristiques structurales, électroniques et optiques des alliages substitutionnels $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$ et 1) réalisés à l'aide de la méthode FP-LAPW ont mis en évidence de la capacité de cette approche à reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

En outre, l'évaluation du gap et les paramètres optiques par l'approche GGA-mBJ a indiqué que cette approche a prouvé une fiabilité à balayer avec précision toutes les transitions optiques actives produisant dans la première zone de Brillouin. Ainsi les propriétés électroniques et optique de composé $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ calculées par GGA-mBJ, sont en bon accord avec celles des échantillons de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As} / \text{InP}$ élaborés expérimentalement. En outre, la cohérence des résultats numériques trouvés confirme l'efficacité du code de calcul WIEN2k dans l'étude des propriétés physiques des matériaux semiconducteurs cristallins.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE DU CHAPITRE. III

1. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, pp. 5815–5875, (2001).
2. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, Wiley, (2005).
3. D. G. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 30, pp. 244–247, (1944).
4. F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review*, Vol. 71, pp. 809–824, (1947).
5. J. B. Neaton, N. W. Ashcroft, Pairing in dense lithium, *Physical Review Letters*, Vol. 83, pp. 4482–4485, (1999).
6. P. Pavone, S. Baroni, M. Pavone, First-principles determination of the structural and lattice-dynamical properties of AlAs, *Physical Review B*, Vol. 52, pp. 8435–8442, (1995).
7. O. Madelung (Ed.), *Landolt-Börnstein*, Group III, Vol. 17a, Springer, Berlin, (1982).
8. M. Ozaki, O. K. Andersen, First-principles electronic structure of GaAs, *Physical Review B*, Vol. 40, pp. 863–866, (1989).
9. A. Gueddim, N. Bouarissa, C. L. Voon, Structural and elastic properties of zinc-blende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys under pressure, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 441, pp. 1–7, (2007).
10. Y. Al-Douri, H. Abid, H. Aourag, Empirical pseudopotential calculations of structural and elastic properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 83, pp. 190–195, (2001).
11. C. Giannini, L. Tapfer, M. Alvisi, P. Borri, Structural properties and strain relaxation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \approx 0.25$) epitaxial layers grown on GaAs, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, pp. 4814–4822, (2001).
12. R. Shaltaf, G. M. Rignanese, X. Gonze, A. Pasquarello, P. Ghosez, First-principles study of the structural, electronic, and lattice dynamical properties of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, *Physical Review B*, Vol. 78, pp. 085203, (2008).
13. A. Y. Savenko, V. V. Podolskii, E. I. Ryzhova, N. V. Dikaya, A. V. Nezhdanov, Structural, elastic and thermodynamic properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ternary alloys: An ab initio investigation, *Materials Today Communications*, Vol. 25, pp. 101344, (2020).

14. A. Polian, M. Grimsditch, H. Grille, Elastic properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys measured by Brillouin scattering, *Physical Review B*, Vol. 65, pp. 045204, (2002).
15. Y. I. Diakite, S. K. Ould-Messaoud, B. Amrani, Structural, Electronic and Elastic Properties of zincblende III-Arsenide Binary Compounds: First-Principles Study, *Journal of Condensed Matter - Materials Science*, Vol. 11, pp. 45–52, (2019).
16. S. Q. Wang, H. Q. Ye, First-principles study of the structural and elastic properties of InAs and InSb , *Physica Status Solidi (b)*, Vol. 232, pp. 317–324, (2002).
17. M. Benchehima, A. Hamza, A. Chabane Chaouche, A. Resfa, First-principles study of structural and optical properties of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ternary alloys using FP-LAPW method, *Molecules*, Vol. 24, pp. 1324, (2019).
18. S. Paul, J. B. Roy, P. K. Basu, Empirical expressions for the alloy composition and temperature dependence of band gap and refractive index of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, *Journal of Applied Physics*, Vol. 98, pp. 113513, (2005).
19. F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, R. Shaltaf, G. M. Rignanese, Quasiparticle band structure based on a generalized gradient approximation functional, *Physical Review B*, Vol. 76, pp. 115109, (2007).
20. L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, D. A. Shirley, Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy, *Physical Review B*, Vol. 9, pp. 600–621, (1974).
21. A. A. Al-Ghamdi, F. S. Al-Hazmi, F. Al-Marzouki, S. R. Ali, Dielectric properties of epitaxially grown lattice-mismatched GaAs-based devices: Tuning by temperature and frequency, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 172, pp. 108112, (2024).
22. O. Madelung (Ed.), *Semiconductors: Data Handbook*, Springer Science & Business Media, (1996).
23. D. R. Penn, Wave-wave-vector-dependent dielectric function of a semiconductor, *Physical Review*, Vol. 128, pp. 2093–2104, (1962).
24. S. Adachi, Optical properties of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ alloys, *Physical Review B*, Vol. 39, pp. 12612–12621, (1989).

CONCLUSION GENERALE

L'optimisation structurale selon l'approche GGA des alliages substitutionnels $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) dans leur phase cubique zinc-blende a été effectuée en introduisant des supercellules qui correspondent à la valeur de la concentration x de In introduite dans le composé binaire GaAs. Les résultats obtenus de paramètre de maille élémentaire (a), le module de compressibilité (B) et le volume optimisé (V) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et numériques relevés de la littérature. La croissance progressive du paramètre de maille de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en augmentant la concentration x de In est due à son rayon atomique grand, légèrement devant les rayons atomiques de Ga et de As. Ce comportement est accompagné avec une diminution continue du module de compressibilité (B) pour des concentrations x allant de 12,5% à 75% de In.

La structure de bandes d'énergie calculée par l'approche GGA-mBJ a démontré que l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) est un semiconducteur à gap direct au point Γ . Une diminution de l'énergie de gap a été déduite, en augmentant la concentration x de In de 0% à 100%. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et numériques de travaux réalisés sur des alliages ternaires de concentration importante d'indium tels que InAlAs et InGaSb. Notant que le calcul de la valeur de l'énergie de gap (E_g) a été sous-estimé suivant l'approche GGA. Ceci est dû à la limitation de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cas des semiconducteurs et les isolants.

Le calcul de densité d'états d'énergie (DOS) du composé binaire GaAs suivant l'approximation GGA-mBJ a montré la présence de trois bandes d'énergie, deux bandes de valence et une bande de conduction. Cependant, l'introduction de In et l'augmentation de sa concentration dans le composé GaAs a modifié complètement, cette structure de bandes. En effet, à des concentrations faibles (12.5% et 25%), les orbitales 5s-In ont une influence majeure sur la bande de conduction, ce qui traduit une perturbation locale dans la matrice GaAs et une diminution continue de la bande interdite. À de fortes concentrations (53% et 75%), les orbitales 5p-In dominant dans la bande de conduction grâce à un fort couplage avec les orbitales 4p-Ga, ce qui conduit à une modification significative des bandes électroniques et à une plus grande délocalisation des porteurs de charge. Dans la bande de valence, l'augmentation de l'hybridation entre les orbitales 5p-In et 4p-As illustre le renforcement des liaisons covalentes In-As. Ces modifications électroniques conduisent souvent à une diminution de la différence énergétique, à une augmentation de la mobilité des électrons et à une amélioration des propriétés optoélectroniques du matériau.

L'analyse des caractéristiques optiques de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) a prouvé la présence d'un décalage vers les basses énergies (redshifting) des spectres optiques pour des concentrations x d'indium $\geq 25\%$. Ce comportement a été bien établi lors de l'étude des parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Une augmentation progressive de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ a été déduite, en augmentant la concentration x de In. Ce résultat indique que notre alliage ternaire possède une polarisation diélectrique à basses fréquences pour $x \geq 25\%$.

Le spectre de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique de composé $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$, déduit par l'approche GGA-mBJ, a montré la présence de plusieurs pics de transitions interbandes directes en comparant avec les trois autres alliages. En effet, pour $x=0.53$, la composition intermédiaire crée une intense hybridation orbitale entre 5p-In, 4p-Ga et 4p-As. Par conséquent, plusieurs sous-bandes électroniques se manifestent et la complexité de la densité des états augmente et les transitions entre les bandes deviennent optiquement actives, entraînant l'émergence d'un nombre accru de pics dans le spectre $\varepsilon_2(\omega)$.

L'allure des courbes de $\varepsilon_2(\omega)$ est ajusté avec celle des courbes de l'absorption optique $\alpha(\omega)$ dont le seuil d'absorption (absorption edge) a subi un décalage progressif depuis la région de visible (Vis) vers la région de l'Infrarouge (IR) en augmentant la concentration x de In. Ce comportement est en bon accord avec celui des spectres de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$.

Les spectres de la réflectivité optique de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ calculés par l'approche GGA-mBJ ont prouvé que cet alliage est plus réfléchissant dans UV. Notant que le composé $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$ a présenté la plus grande réflectivité de 67% dans UV.

L'étude des courbes de la fonction de perte d'énergie $ELF(\omega)$ des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.53, 0.75, 1$) calculés avec l'approche GGA-mBJ ont démontré une grande perte d'énergie électronique autours de 13 eV. Ce résultat est en bon accord avec les spectres expérimentaux de EELS enregistrés pour l'alliage substitutionnel $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$ pour différentes valeurs de l'énergie primaire. En plus, nous avons obtenu un bon ajustement entre les valeurs de l'énergie des pics EELS expérimentaux et les pics ELF numérique calculés selon l'approche GGA-mBJ de composé $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$ pour une énergie primaire de 600 eV. Selon la structure de bandes d'énergie calculée par GGA-mBJ, de l'alliage $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$, nous avons pu identifié l'origine de ces pics expérimentaux. Suite à ces résultats, nous pouvons déduire que les alliages ternaires substitutionnels $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.53, 0.75$) possèdent des propriétés optoélectroniques intéressantes surtout dans la gamme d'énergie de visible et infrarouge en augmentant la concentration x de l'indium. Cette caractéristique leur permet d'être intégré dans

divers composants optoélectroniques tels que les condensateurs polarisés réagissant aux basses fréquences, les lasers infrarouges, les photodétecteurs UV et IR, les diodes photoluminescentes ainsi que les cellules photovoltaïques à fort gain optique.