

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

& DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

THESE DE DOCTORAT

Présentée par: BERBER Mohamed

Spécialité : ELECTRONIQUE

Option : Matériaux et composants optoélectroniques

Intitulé

**Etude des nanostructures lasers à base de nitrures
d'antimoniures**

GaN_{Sb}/AlGaInNSb

Soutenue le : 17/12/2014.

Devant le jury composé de :

Président : M^r. SOUDINI Bel Abbès Pr. UDL- Sidi-Bel Abbès

Examineurs : M^r. DJELLOULI Bouaza Pr. UMT- Saida

M^r. BOUKORTT Abdelkader Pr. U. Mostaganem

Encadreur : M^r. ABID Hamza Pr. UDL- Sidi-Bel Abbès

Remerciement

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire des Matériaux Appliqués de la faculté de technologie, sous la direction de monsieur **H. Abid**, Professeur à l'Université Djilali Liabes Sidi-Bel-Abbès. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

Je tiens à remercier et à adresser ma reconnaissance à toute personne qui m'a aidé de loin ou de près afin de réaliser ce travail.

Je remercie fortement Mr. Seddik Tayeb, Docteur à l'université Mustapha Stambouli Mascara, qui m'a vraiment aidé, il ne cesse jamais à répondre à mes questions.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mr. Bereksi enseignant à l'école Sibawayh à Oran pour son aide et ses commentaires efficaces.

Je tiens à remercier Prof. T. mei pour son aide concernant le programme Zinblendem.

À mes parents

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَمَا خَلَقْنَا السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضَ وَمَا بَيْنَهُمَا لَاعِبِينَ

صدق الله العظيم

"الله لا يلعب النرد مع الكون"

ألبرت أينشتاين

In the name of Allah , the Entirely Merciful, the Especially Merciful.

And We did not create the heavens and earth and that between them in play.

"As I have said so many times, God doesn't play dice with the world."

Albert Einstein

Sommaire

- Les listes des tableaux.....	1
- Les listes des figures.....	2
Introduction générale	3
1. Les alliages semi-conducteurs III-V	
1.1. Introduction	7
1.2. Intérêt technologique des alliages semi-conducteurs III-V	7
1.3. Les composés semi-conducteurs III-V.....	9
1.3.1. Les composés binaires.....	9
1.3.2. Les composés ternaires, quaternaires et quinares.....	11
1.4. Structure cristalline	12
1.5. Propriétés des semi-conducteurs III-V	13
1.5.1. Propriété structural.....	13
1.5.1.1. Paramètre réseau.....	13
1.5.1.2. bulk modulus.....	13
1.5.2. Propriété électronique.....	14
1.5.2.1. Gap.....	14
1.5.3. Propriété optique.....	16
1.5.3.1. La fonction diélectrique	16
1.5.3.2. L'indice de réfraction.....	17
1.5.3.3. Réflectivité	19
1.5.3.4. Absorption	19
1.6. Modélisation des semi-conducteurs III-V.....	19
1.6.1. Propriété structural.....	19
1.6.1.1. Paramètre réseau.....	19
1.6.1.1.1. Ternaires.....	19
1.6.1.1.2. Quaternaires.....	20
1.6.1.1.3. Quinares.....	20
1.6.2. Propriété électronique.....	20
1.6.2.1. Gap	20
1.6.2.1.1. Ternaires.....	20
1.6.2.1.2. Quaternaires.....	21
1.6.2.1.3. Quinares.....	22
1.6.3. Propriété optique.....	22
1.6.3.1. L'indice de réfraction.....	22
1.6.3.1.1. Modèle de Moss.....	23
1.6.3.1.2. Modèle de Ravindra.....	23
1.6.3.1.3. Modèle de Herve et Viandâmes	23
1.6.3.1.4. Modèle de Sellmeier.....	24
1.6.3.1.5. Modèle de Penn.....	24
1.6.3.1.6. Modèle de Sadao Adachi.....	24
1.6.3.1.7. Modèle de Reddy.....	26
1.6.3.1.8. Modèle de Gopal.....	26
1.6.3.1.9. Modèle M.A. Salem.....	27
2. Méthode de calcul utilisée	
2.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	29
2.1.1. Introduction.....	29
2.1.2. Équation de Schrödinger pour un électron.....	29
2.1.3. Équation pour plusieurs corps.....	31
2.1.4. Méthodes ab-initio.....	33
2.1.5. Approximation de Born-Oppenheimer.....	33
2.1.6. Approximation de Hartree, Hartree-Fock.....	36

2.1.7. Principe variationnel.....	39
2.1.8. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	40
2.1.8.1. Densité électronique.....	40
2.1.9. Fondement de la théorie.....	41
2.1.10. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	42
2.1.10.1. Premier théorème.....	43
2.1.10.2. Deuxième théorème.....	44
2.1.10.3. Méthodologie de Kohn-Sham.....	46
2.1.10.4. Cycle auto cohérent.....	49
2.1.11. Approximation Locale de la Densité (LDA).....	51
2.1.12. Introduction du spin.....	52
2.1.13. Approximation des Gradients Généralisés (GGA).....	54
2.1.14. Méthode de la Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (LCAO).....	55
2.1.15. Méthode du pseudo potentiel.....	55
2.1.16. Méthode de l'Orbital Muffin Tin Linéaire (LMTO).....	57
2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.....	59
2.2.1. La base [L] APW.....	59
2.2.2. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	65
2.2.3. La méthode APW+lo.....	66
2.2.4. La base mixte LAPW/APW+lo.....	68
3. Résultats et discussions	
3.1. Présentation du matériau utilisé.....	71
3.1.1. Les alliages quinaires.....	71
3.1.2. L'intérêt technologique.....	72
3.1.3. Alliage de nitrure.....	74
3.2. Résultats et discussions.....	75
3.2.1. Propriétés structurales et électroniques des quinaires	
$\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	75
3.2.1.1. Méthode de calcul.....	75
3.2.1.2. Propriété structurale.....	75
3.2.1.3. Propriété électronique.....	78
3.2.2. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	83
3.2.2.1. Propriété structurale.....	83
3.2.2.2. Propriété électronique.....	83
3.2.2.3. Propriété optique.....	84
3.2.2.4. Conclusion.....	87
3.2.3. Proposition d'une diode laser à puits quantique.....	88
3.2.3.1. Principe de Laser.....	88
3.2.3.1.1. Introduction.....	88
3.2.3.1.2. Transitions entre états d'énergie.....	88
3.2.3.1.2.1. Emission spontanée.....	89
3.2.3.1.2.2. Absorption.....	89
3.2.3.1.2.3. Emission stimulée (induite).....	89
3.2.3.1.3. Principes physiques de fonctionnement du Laser.....	90
3.2.3.1.3.1. Le milieu active.....	90
3.2.3.1.3.2. Le pompage: création d'une inversion de population.....	91
3.2.3.1.3.3. La cavité résonante (le résonateur).....	94
3.2.3.2. Heterostructures.....	95
3.2.3.3. Etude d'une diode laser à base de $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	96
Conclusion générale.....	99
Références bibliographiques.....	100

Les listes des tableaux

- Tab.1.1. Extrait de la classification périodique des éléments.
- Tab.1.2. Paramètres des principaux composés binaires III-V à 300 K
- Tab.1.3. Les paramètres de courbure C pour les composés ternaires
- Tab.1.4. Les données matérielles des alliages binaires.
- Tab.1.5. les indices de réfraction de quelques binaires III-V.
- Tab.1.6. les paramètres D et F pour les différents groupes des semi-conducteurs.
- Tab.3.1. Paramètre réseau, bulk modulus B et B ' des alliages ternaires III-V.
- Tab.3.2. Paramètre réseau, bulk modulus B et B ' calculés des alliages quaternaires III-V.
- Tab.3.3. Paramètre réseau, bulk modulus B et B ' calculés des alliages quaternaires III-V.
- Tab.3.4. Les gaps d'énergies calculés pour les ternaires $\text{GaN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$, $\text{InN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ et $\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$
- Tab.3.5. Les gaps d'énergies des ternaires en utilisant le programme ZincBlendeIIIIV.m.
- Tab.3.6. Les gaps d'énergies calculés pour les quaternaires.
- Tab.3.7. Les gaps d'énergies calculés pour les quaternaires étudiés.
- Tab.3.8. Paramètre réseau et gaps d'énergie des matériaux qui composent la structure.

Les listes des figures

- Fig.1.1.** Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende.
- Fig.1.2.** Structure de bande a) gap direct b) gap indirect.
- Fig.1.3.** Bande interdite de divers composés semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille
- Fig.2.1.** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Fig.2.2.** Représentation schématique de la méthode des Pseudo potentiels. V et f sont respectivement le potentiel et la Fonction d'onde réelle, tandis que V_{ps} et f_{ps} sont le Pseudo potentiel et la pseudo fonction d'onde.
- Fig.2.3.** Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S et une région interstitielle I
- Fig.2.4.** Algorithme de la méthode APW.
- Fig.3.1.** Largeur de bande interdite en fonction du paramètre cristallin a pour les alliages III-V
- Fig.3.2.** Largeur de bande interdite en fonction du paramètre cristallin a pour $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ et les binaires AlAs et GaAs.
- Fig.3.3.** La variation du paramètre a en fonction de la composition (x,y,z) .
- Fig.3.4.** Structure de bande électronique : a) $\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$, b) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$
c) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$
- Fig.3.5.** Structure cristalline du quinaire $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$.
- Fig.3.6.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume.
- Fig.3.7.** Densités d'états totales.
- Fig.3.8.** La conductivité en fonction de la fréquence $\sigma(\omega)$
- Fig.3.9.** La réflectivité en fonction de la fréquence.
- Fig.3.10.** Fonction perte d'énergie $L(\omega)$.
- Fig.3.11.** Calcul de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$.
- Fig.3.12.** Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$.
- Fig.3.13.** Calcul de coefficient d'absorption.
- Fig.3.14.** Calcul de l'indice de réfraction $n(\omega)$.
- Fig.3.15.** Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie
- Fig.3.16.** Position des états possible pour différents semi-conducteur
- Fig.3.17.** Représentation schématique d'un Oscillateur optique
- Fig.3.18.** Représentation schématique des structures a) SCH-SQW b) SCH-MQW c) GRINSCH-SQW d) GRINSCH-MQW
- Fig.3.19.** Schéma d'une structure à puits quantique étudié (QW).

Introduction générale

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes IIIb et Vb de la classification périodique des éléments. Dans le but d'utiliser ces matériaux dans les composants électroniques et optoélectroniques nécessitent la connaissance de leurs propriétés physiques. A travers les méthodes technologiques, les chercheurs ont put préparer des alliages semiconducteurs qui sont des mélanges de deux ou plusieurs éléments donnant naissances à composés binaires, ternaires, quaternaires et pentanaires.

L'étude de leur structure de bandes montre toutefois, que les éléments les plus légers donnent des composés dont la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphure d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications hyperfréquences. Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne.

La structure GaInAsP/InP largement imposée pour les lasers émettant a $1,3\mu\text{m}$ présente un faible confinement de Bande de Conduction d'environ 100meV , ce qui limite sa gamme de températures caractéristiques de 50 a 60°K , et se caractérise par de fortes densités de courant de seuil (100A/cm^2) . Pour éviter cet inconvénient, une autre structure plus adaptée aux applications de fortes températures caractéristiques ($>100^\circ\text{K}$), fonctionnant en régime continu, et possédant un meilleur confinement de BC d' $\sim 0.72\Delta E_g$ (contre $0.4\Delta E_g$ pour GaInAsP/InP) a été développée [1], c'est l'AlGaInAs/InP de haut débit en télécommunications (au delà de 10G bits/s) qui a été démontrée dans les Pérot-Fabry et les DFB (laser a contre-réaction répartie, ou *Distributed Feedback*) . Malheureusement, la technologie a base d'InP reste couteuse, de mauvais confinement électronique, et de médiocre conductivité thermique des miroirs de Bragg , ce qui a mène les scientifiques et les chercheurs a chercher de nouveaux matériaux pour concevoir des diodes laser de bas cout et avec un minimum de perte et de dispersion, émettant a $1,3\mu\text{m}$.

La substitution d'atomes de phosphore (P) dans InGaAsP par ceux du nitrogène (N) de plus petite taille et de forte électronégativité, conduit a une large et locale perturbation du

réseau cristallin, ou le gap s'affecte énormément par l'incorporation d'azote dont la teneur pilote la décroissance du gap et offre la possibilité d'utiliser les alliages à base de nitrures pour une variété de dispositifs optoélectroniques balayant une large gamme de longueurs d'onde d'émission. Pour les applications lasers, le système InGaAsN/GaAs par exemple présente de nombreux et importants avantages, comparé à l'InGaAsP/InP [2], tels que la performance meilleure de hautes températures des structures atteintes grâce au fort confinement de la bande de conduction BC, le confinement amélioré des électrons, l'écoulement décroissant de ceux-ci à température de chambre et plus, et le minimum de courant de seuil. De plus l'augmentation de la masse effective par addition de nitrogène offre un accord parfait entre les valeurs des masses effectives des électrons et celles des trous, ce qui est avantageux pour les applications lasers. InGaAsN a montré une flexibilité d'adaptation du gap et d'augmentation du paramètre de réseau donnant la potentialité de produire l'accord ou le désaccord de maille avec le substrat GaAs sur une gamme de gaps d'environ 1.5 à moins de 0.8 eV. Les alliages $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ contraints et en accord de maille sur substrat InP peuvent aussi étendre l'étendue de longueurs d'onde des dispositifs photoniques au-delà de ce qui est accessible par $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$.

Le nitrure et l'antimoine jouent un rôle très important dans la fabrication des composants semi-conducteurs pour l'optoélectronique:

Les semi-conducteurs III-Sb ont attirés beaucoup d'attention pour leur application potentielle dans des dispositifs optiques infrarouges qui sont requises pour les systèmes de communication à fibres optiques, comme le laser à puits quantiques multiples (MQW) à base de GaSb/AlGaSb et le photo-détecteur GaInSb/InAs.

Les chercheurs ont découvert que l'introduction d'une petite quantité de Sb dans l'alliage GaInNAs pour former le puits quantique GaInNAsSb pourrait améliorer considérablement la qualité de la matière et réaliser des matériaux émettant dans la gamme de $1,55 \mu\text{m}$ [3].

Aujourd'hui les alliages quinaires (cinq éléments) ont des intérêts technologiques que les quaternaires. Il est concevable que le degré de liberté supplémentaire dans les quinaires permette non seulement le contrôle de la bande interdite mais également le paramètre réseau.

La compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes basées sur l'expérience. Les

modèles théoriques sont des outils prédictifs pour le calcul de ces propriétés. La structure électronique de ces matériaux est donnée par la théorie des bandes.

Devant l'impossibilité de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de n particules, on recourt à des méthodes d'approximation. Leur critère de validité est de conduire au meilleur accord possible entre la valeur calculée et la valeur expérimentale pour diverses grandeurs observables, comme par exemple les énergies et les longueurs des liaisons.

Les méthodes de calcul des structures de bandes électroniques peuvent être classées en : méthodes empiriques, ab-initio et semiempiriques.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires AlGaInNSb en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée sous le code Wien2K. La deuxième étape consiste à présenter une structure d'une diode laser à base de ce matériau tel que GaNSb/AlGaInNSb.

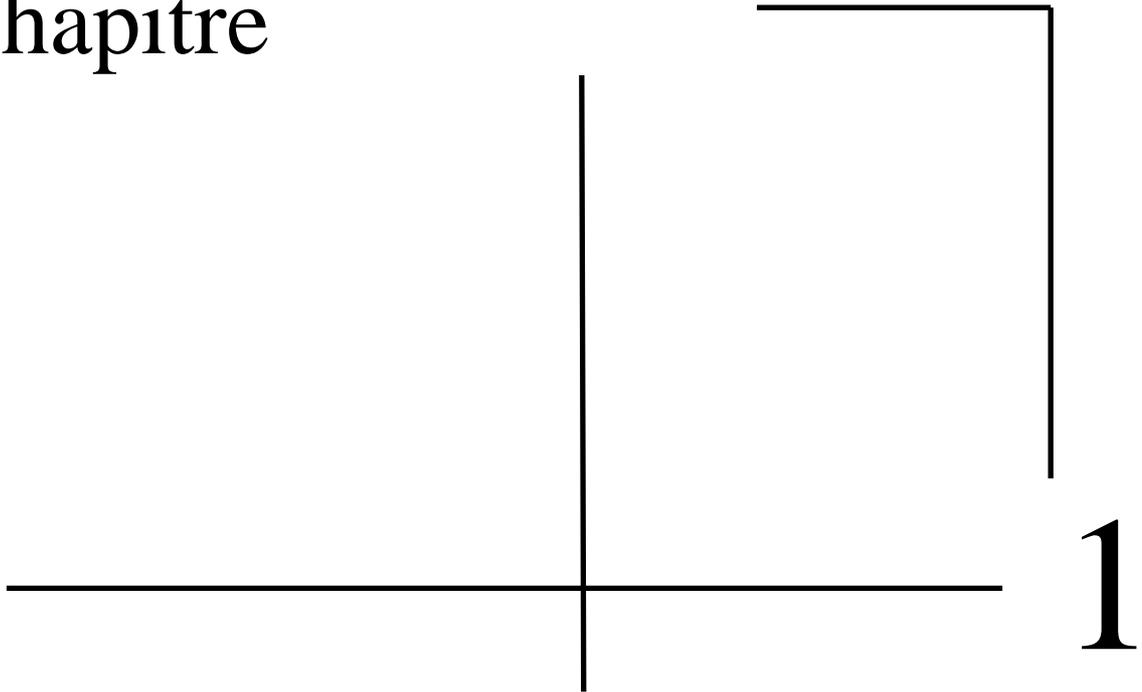
Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

Dans le premier, nous présentons les différents types alliages semi-conducteurs III-V, les propriétés structurales, électroniques et optiques ainsi que la modélisation de ces propriétés.

Le deuxième chapitre présente un rappel sur quelques lois de la mécanique quantique, en expliquant les propriétés électroniques des systèmes en interaction. Ainsi il décrit la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) couplée avec les approximations de la densité local et celle du gradient conjuguée (GGA).

Le dernier chapitre est consacré aux résultats et leurs discussions.

Chapitre



Les alliages semi-conducteurs III-V

1. Les alliages semi-conducteurs III-V

1.1. Introduction

Les alliages semi-conducteurs sont des matériaux qui donnent la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques du matériau afin d'optimiser et d'élargir leurs applications microélectroniques et optoélectroniques.

La technologie actuelle s'intéresse beaucoup à cette famille de matériaux, c'est la raison pour laquelle la théorie des alliages est devenue un sujet de recherche important.

Plus récemment, des études avancées sur une nouvelle classe des alliages binaires, ternaires et quaternaires III-V à base de nitrure ont été élaborées vu leurs propriétés structurales et électroniques importantes en vue de la fabrication des dispositifs optoélectroniques qui présentent des performances exceptionnelles, malgré une densité de dislocations très élevée ($> 10^{18} \text{ cm}^{-1}$).

Les différents phénomènes physiques mis en jeu dans ces matériaux sont illustrés par les propriétés optiques de puits et de boîtes quantiques.

1.2. Intérêt technologique des alliages semi-conducteurs III-V

Le développement très rapide qui subit le domaine de l'électronique et en particulier l'optoélectronique est du généralement à l'avènement des dispositifs puis des circuits intégrés à semi-conducteurs qui est lié directement aux matériaux utilisés dans ces technologies de fabrication.

Les alliages semi-conducteurs III-V ont fait l'objet de très nombreuses études en faisant appel à toutes les méthodes de croissances cristallines : épitaxie à partir des phases vapeur ou liquide, et tout récemment par les techniques de dépôts par jets moléculaires (EJM).

Les alliages ternaires et quaternaires III-V de la filière des antimoniures (GaSb, GaAlSb, GaAlAsSb) sont apparus susceptibles d'applications en optoélectronique dans des domaines de longueurs d'ondes où les dispositifs à base de Silicium ou le GaAs / GaAlAs ne peuvent convenir.

L'apparition des fibres optiques en silice à très faible absorption a permis un développement plus important des études sur les composés ternaires et quaternaires des

alliages III-V. L'objectif visé est d'avoir une adéquation entre les dispositifs optoélectroniques et les propriétés de ces fibres optiques.

Ainsi que le développement des fibres optiques de silice avec des caractéristiques de dispersion et d'atténuation intéressantes dans la gamme de longueurs centrées autour de 1.3 μm et de 1.55 μm nécessite comme composants d'extrémité (émetteur et détecteur de lumière) des dispositifs réalisés à partir des alliages III-V $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$; $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$.

Cependant, les nouvelles perspectives pour la réalisation des fibres optiques à transmission plus grande dans l'infrarouge pourront permettre une substitution de ces derniers composés ternaires et quaternaires par $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ déposés sur substrat de GaSb.

Cependant, un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages à base de nitrure. En raison de leurs applications prometteuses dans les domaines de l'optoélectronique et de l'électronique, les semi-conducteurs composés III-V à base d'azote font l'objet de puits le début des années 1990 d'une activité croissante en recherche et développement.

L'intérêt principal des nitrures réside dans la grande plage de bande interdite directe couverte par leurs alliages, et dans leurs propriétés électroniques de vitesse de saturation et de champ de claquage élevés [4]. Ces propriétés font des nitrures les seuls semi-conducteurs III-V capables de produire de la lumière bleue et U.V (LED et lasers) ainsi que des candidats sérieux pour toutes les applications d'électroniques.

De plus, la possibilité qu'offrent les nitrures, du fait de leurs propriétés intrinsèques, d'élaborer des lasers bleu et ultraviolet permettra l'avènement de systèmes qui présentent de plus grandes capacités de stockages et de lecture des informations digitales (densités supérieures au gigabit par centimètre carré) que ceux qui utilisent les diodes LASER rouge déjà possible de ces lasers [5] : par exemple l'analyse par fluorescence dans les domaines du biomédical et de l'environnement.

1.3. Les composés semi-conducteurs III-V

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie Silicium dans le domaine de la microélectronique, la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, conduit la plupart des grands laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V.

C'est alors qu'une nouvelle classe de matériaux fait son apparition, basés sur la création d'un potentiel dans un cristal par:

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

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III colonne et d'un élément de la V colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

III	IV	V
B (5)	C (6)	N (7)
Al (13)	Si (14)	P (15)
Ga (31)	Ge (32)	As (33)
In (49)	Sn (50)	Sb (51)
Tl (81)	Pb (82)	Bi (83)

Tab. 1.1. Extrait de la classification périodique des éléments.

1.3.1. Les composés binaires

On peut construire des matériaux semi-conducteurs III-V, tels que en associant des éléments de la colonne III et des éléments de la colonne V de la classification périodiques de Mendeleïev à raison de un atome de la colonne III pour un atome de la colonne V, comme on peut réaliser ainsi des semi-conducteurs composés III-V :

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les composés contenant du bore, de l'aluminium ou de l'azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [6], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique ou une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [7]. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à base de Galium (GaAs, GaSb) ou d'indium (InP, InAs, InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau 1.2. résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

Binares III-V	E_g eV)	m^*/m_0	μ (cm ² /VS)	a (A°)
BN	7,5			3,6150
AlP	2,45			5,4510
AlAs	2,16			5,6605
AlSb	1,58	0,12	200	6,1355
BP	2,0			4,5380
GaN	3,36	0,19	380	3,189
GaP	2,26	0,82	110	5,4512
GaAs	1,42	0,067	8500	5,6533
GaSb	0,72	0,042	5000	6,0959
InP	1,35	0,077	4600	5,8686
InAs	0,36	0,023	33000	6,0584
InSb	0,17	0,0145	80000	6,4794

Tab. 1.2. Paramètres des principaux composés binaires III-V à 300 K [8,9]

1.3.2. Les composés ternaires, quaternaires et quinaires

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

Ternaires 2+1: S'il y a substitution de 2 atomes sur la colonne III et un atome de la colonne V soit: $A^{\text{III}}_x B^{\text{III}}_{1-x} C^{\text{V}}$

Exemple:

Ternaires 1+2: S'il y a substitution d'un atome de la colonne III et deux atomes de la colonne V: $A^{\text{III}} B^{\text{V}}_x C^{\text{V}}_{1-x}$

Exemple: $\text{AlN}_x \text{Sb}_{1-x}$

Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution d'un atome de la colonne III et trois atomes de la colonne V (quaternaire triangulaire). $A^{\text{III}} B^{\text{V}}_x C^{\text{V}}_y D^{\text{V}}_{1-x-y}$

Exemple: $\text{AlN}_x \text{P}_y \text{Sb}_{1-x-y}$

Quaternaires 3+1: S'il y a substitution de trois atomes de la colonne III et un atome de la colonne V (quaternaire triangulaire). $A^{\text{III}}_x B^{\text{III}}_y C^{\text{III}}_{1-x-y} D^{\text{V}}$

Exemple: $\text{Al}_x \text{Ga}_y \text{In}_{1-x-y} \text{Sb}$

Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacune des colonnes III et V (quaternaire quadratique) soit: $A^{\text{III}}_x B^{\text{III}}_{1-x} C^{\text{V}}_y D^{\text{V}}_{1-y}$

Exemple: $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{P}_y \text{As}_{1-y}$

La plupart des solutions solides ainsi réalisées sont complètes, la loi de Vegard (relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition) est approximativement suivie, et on observe une évolution progressive et régulière des propriétés (dont la bande interdite et les paramètres cristallins) en fonction du taux de substitution.

Quinaires 2+3 : S'il y a substitution de deux atomes sur la colonne III et trois atomes de la colonne V.

$$\text{Soit: } A_{x}^{\text{III}}B_{1-x}^{\text{III}}C_{y}^{\text{V}}D_{z}^{\text{V}}E_{1-y-z}^{\text{V}}$$

On donne comme exemple: $\text{Al}_{x}\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{y}\text{N}_{z}\text{Sb}_{1-y-z}$

Quinaires 3+2 : S'il y a substitution de trois atomes sur la colonne III et deux atomes de la colonne V.

$$\text{Soit: } A_{x}^{\text{III}}B_{y}^{\text{III}}C_{1-x-y}^{\text{III}}D_{z}^{\text{V}}E_{1-z}^{\text{V}}$$

Exemple: $\text{Al}_{x}\text{Ga}_{y}\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{z}\text{Sb}_{1-z}$

1.4. Structure cristalline

Les semi-conducteurs III - V cristallisent dans la structure zinc-blende. Ce réseau est constitué de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés, l'un étant formé par les éléments III et l'autre par les éléments V.

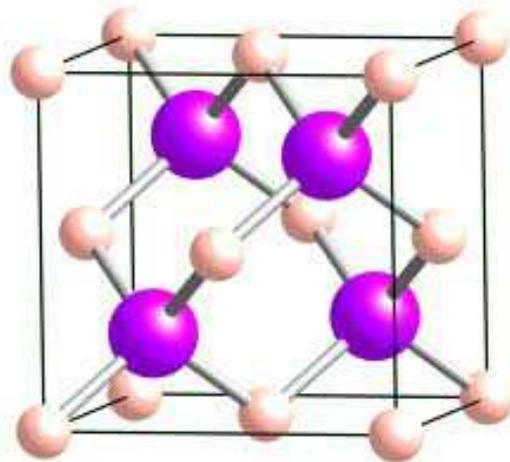


Fig. 1.1. Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende.

Ces deux sous réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube d'un vecteur $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin. Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire de cette structure zinc-blende est représentée sur la figure 1.1.

Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand. Ainsi dans le cas d'une structure ternaire d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, l'incorporation d'indium dans la maille cristalline de GaAs augmente le paramètre de maille a de l'alliage. Habituellement, pour $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, on considère cette variation comme quasi-linéaire et donnée par la loi de Vegard [10]:

$$a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} = a_{\text{GaAs}} + x(a_{\text{InAs}} - a_{\text{GaAs}}) \quad (1.1)$$

1.5. Propriétés des semi-conducteurs III-V

1.5.1. Propriétés structurales

1.5.1.1. Paramètre réseau

Les paramètres de maille désignent les dimensions de la maille élémentaire. Dans le cas le plus complexe, le réseau triclinique, on a 6 paramètres : trois dimensions a , b et c , et trois angles α , β et γ . Dans le cas du réseau cubique, on ne cite qu'un paramètre de maille, a (puisque $a = b = c$, et que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), dans le cas d'un orthorhombique, on n'en cite que trois, a , b et c (puisque $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) et dans le cas de l'hexagonal, on en cite également trois, a , c et $\gamma = 120^\circ$ (puisque $a = b$, et que $\alpha = \beta = 90^\circ$).

1.5.1.2. bulk modulus

Le module d'élasticité isostatique (bulk modulus) est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique.

Généralement noté K ou (B en anglais), il permet d'exprimer la relation de proportionnalité entre le premier invariant du tenseur des contraintes et le premier invariant du tenseur des déformations :

$$s = K \cdot e \quad (1.2)$$

Où :

s : est la contrainte isostatique (en unité de pression),

K : est le module d'élasticité isostatique (en unité de pression),

e : est le taux de déformation isostatique (sans dimension).

Avec :

$$s = \sum_i \frac{1}{3} \sigma_{ii} \quad (1.3)$$

$$e = \sum_i \varepsilon_{ii} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (1.4)$$

1.5.2. Propriétés électroniques :

1.5.2.1. Structure de bandes :

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier:

- la dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence »
- la bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction »

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans un isolant cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction: les électrons ne circulent pas dans le solide.

Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau

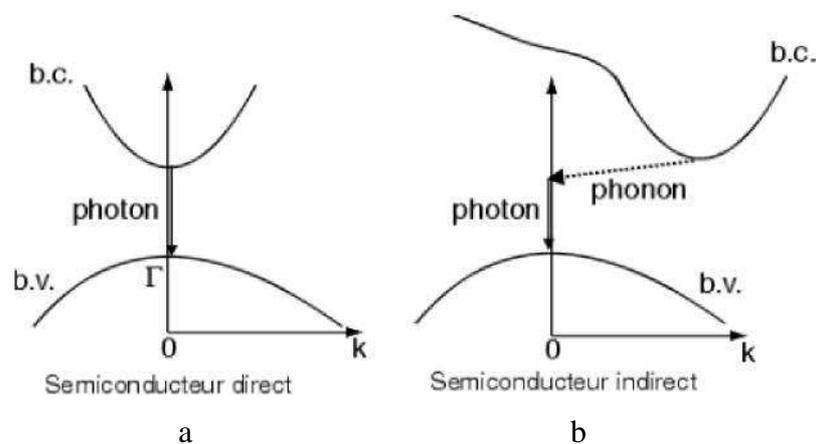


Fig. 1.2. Structure de bande a) gap direct b) gap indirect

La famille des matériaux semi-conducteurs, isolant à bande interdite de l'ordre de 1eV, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV).

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E (Énergie) - k (Vecteur d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes.

On parle de semi-conducteur à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$. Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$.

Dans le cadre des applications en émetteur de lumière (interaction lumière/matière), on privilégie les matériaux à gap direct. En effet, les extrema de bandes étant situés à des valeurs de k semblables, la probabilité de recombinaison radiative des porteurs (rendement quantique interne) est supérieure grâce à la conservation de la quantité de mouvement (même vecteur d'onde k).

1.5.3. Propriétés optiques :

La description des propriétés optiques des semi-conducteurs vise explicitement à la compréhension des phénomènes d'interaction d'une radiation lumineuse avec la matière ; généralement l'étude de l'interaction des photons avec le solide présente deux aspects :

D'une part, elle traite la connaissance quantitative de la propagation de la lumière dans le solide et ses applications.

D'autre part, la possibilité de confrontation des évidences expérimentales avec les modèles théoriques.

Ainsi, l'étude des propriétés optiques est l'interface entre la théorie des semi-conducteurs et leur caractérisation en vue de leurs applications.

D'un autre coté, l'importance technologique que porte les hétéro-structures qui sont réalisées à base des semi-conducteurs est leurs utilisation comme des sources de lumières et des détecteurs pour les systèmes comme le cas de l'hétéro-structure AlGaAsSb / GaSb ...

Cette étude devient très intéressante, pour cela la connaissance des propriétés optiques est d'une importance majeure dans l'analyse de la conception des dispositifs optoélectroniques.

1.5.3.1. La fonction diélectrique :

La réponse optique d'un matériau pour toute énergie de photon $E = \hbar.\omega$ est parfaitement décrite par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ tel que [11]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.5)$$

La partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique sont reliées par la relation de Kramers - Kronig :

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (1.6)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (1.7)$$

1.5.3.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction, souvent noté n , est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci ; il dépend de la longueur d'onde de mesure mais aussi des caractéristiques de l'environnement dans lequel se propage la lumière. L'indice de réfraction est parfois appelé « constante optique » d'un matériau, ce qui est un abus de langage, cette grandeur étant à la fois variable et liée aux propriétés optiques, cristallographiques ou encore diélectriques de la matière.

Bien qu'il soit communément supposé supérieur à 1, l'indice de réfraction peut en réalité prendre des valeurs bien différentes. Le vide a pour indice 1. Dans un milieu absorbant, l'indice de réfraction est un nombre complexe dont la partie imaginaire rend compte de l'atténuation de l'onde. Les milieux biréfringents possèdent deux indices, un ordinaire et un extraordinaire. Certains matériaux particuliers peuvent avoir un indice dit non linéaire, tandis que des métaux ont été élaborés avec des indices négatifs.

L'indice de réfraction intervient notamment dans les lois de Snell-Descartes, qui mettent en jeu le rapport des indices de réfraction. Cet effet, appelé réfraction, est à la base de la conception des lentilles optiques. Les indices de réfraction se mesurent par réfractométrie. L'angle de Brewster, le phénomène de réflexion totale ou encore les coefficients de Fresnel de transmission et de réflexion dépendent de l'indice de réfraction. Le fait que l'indice de réfraction dépende de la longueur d'onde est appelé dispersion et provoque la dispersion de la lumière dans les prismes ou dans les arcs-en-ciel.

Caractéristique d'une onde qui se propage, il est possible, en vertu de la dualité onde-corpuscule démontrée par la mécanique quantique, de mesurer l'indice de réfraction pour une onde de matière.

La mesure de l'indice de réfraction des matériaux, des gaz, et notamment de l'air, est un enjeu important pour de multiples applications. La précision nécessaire sur ces mesures dans le domaine de la physique et des matériaux demande l'utilisation d'instruments précis tels que les interféromètres. Le domaine de la mesure de l'indice de réfraction se nomme la réfractométrie.

Connaissant $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, on peut alors décrire l'indice de réfraction N :

$$N = n + ik = [\varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega)]^{1/2} \quad (1.8)$$

Dans l'équation (1.8) ; $n(\omega)$ représente l'indice de réfraction et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction qu'on appelle également indice d'atténuation, à partir des équations (1.8) et (1.5), il suit que :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (1.10)$$

Et également que :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (1.11)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{-\varepsilon_2(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

Lorsqu'un corps solide est bombardé par une radiation lumineuse, elle interagit avec lui par échange d'énergie, le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchi à l'interface de ce corps.

1.5.3.3. Réflectivité

On démontre en théorie électromagnétique de la lumière que le coefficient de réflexion d'un faisceau incident normal peut s'exprimer à partir de l'indice de réfraction par :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (1.18)$$

La mesure du coefficient R permet de déterminer k, n, ϵ_1 et ϵ_2 .

1.5.3.4. Absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise la part d'énergie absorbée par le solide. Ce dernier se définit par rapport au coefficient d'extinction $k(\omega)$ par :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot k(\omega) \quad (1.19)$$

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

Un affaiblissement de l'intensité du rayon incident signifie que le nombre de photons se trouvant dans le faisceau à diminuer, ceci peut être dû soit à une diffusion soit à une absorption.

1.6. Modélisation des semi-conducteurs III-V

1.6.1. Propriétés structurales

1.6.1.1. Paramètre réseau

1.6.1.1.1. Ternaires

Dans la métallurgie, la loi de Vegard est une règle empirique approximative qui maintient une relation linéaire qui existe, à température constante, entre le paramètre de réseau cristallin de l'alliage et les concentrations des éléments constitutifs.

Par exemple, considérons le semi-conducteur composé $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$. Une relation existe entre les éléments constitutifs et leurs paramètres de maille sont associés, tels que:

$$a_{\text{InPAs}} = xa_{\text{InP}} + (1 - x)a_{\text{InAs}} \quad (1.20)$$

1.6.1.1.2. Quaternaires

Dans le cas d'un alliage quaternaire quadratique $A_{1-x} B_x C_y D_{1-y}$, la constante du réseau est exprimée par :

$$a(x, y) = y(1 - x)a(AC) + (1 - x)(1 - y)a(AD) + xya(BC) + x(1 - y)a(BD) \quad (1.21)$$

$a(AC)$, $a(AD)$, $a(BC)$, et $a(BD)$ sont les constants du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

Pour les composés quaternaires de la forme triangulaire $AB_x C_y D_{1-x-y}$

$$a(x, y) = xa(AB) + ya(AC) + (1 - x - y)a(AD) \quad (1.22)$$

1.6.1.1.3. Quinaires

Dans le cas d'un alliage quinaire $A_x B_y C_{1-x-y} D_z E_{1-z}$

$$a(x, y, z) = xa(AD_z E_{1-z}) + ya(BD_z E_{1-z}) + (1 - x - y)a(CD_z E_{1-z}) \quad (1.23)$$

Tel que : $a(x, y, z)$: paramètre du système quinaire

$a(AD_z E_{1-z})$, $a(BD_z E_{1-z})$ et $a(CD_z E_{1-z})$: paramètres réseaux des ternaires

1.6.2. Propriétés électroniques

1.6.2.1. Gap d'énergie :

1.6.2.1.1. Ternaires

On peut aussi étendre la relation (1.5) pour déterminer les énergies de bande interdite de semi-conducteurs. Utilisation $\text{InP}_x \text{As}_{1-x}$ comme avant, on peut trouver une expression qui concerne les énergies de bande interdite, pour le rapport des électrons et un paramètre s'inclinant:

$$E_{g, \text{InPAs}} = xE_{g, \text{InP}} + (1 - x)E_{g, \text{InAs}} - bx(1 - x) \quad (1.24)$$

Le tableau 1.3 indique les paramètres de courbures de quelques alliages ternaires [6,7].

Alliage	C[E ₀]	C[Δ ₀]	C[w]
(Ga, In)P	0.790	0.00	-19.9
(Ga, In)As	0.380	0.15	-78.8
Ga (P, As)	0.210	0.00	-21.6
In (P, As)	0.280	0.10	-34.0

Tab. 1.3. Les paramètres de courbure C pour les composés ternaires

C[E₀] : le paramètre de courbure du gap d'énergie.

C[Δ₀] : le paramètre de courbure de spin-orbite.

C[w] : le paramètre de courbure de la résistivité thermique.

1.6.2.1.2. Quaternaires

Les gaps d'énergies des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergies de ces constituants.

Akios Sasaki et ses collaborateurs ont proposés un modèle pour calculer les gaps d'énergies pour les quaternaires en se basant sur formule de Thomson et Wooley appliquée au ternaires :

$$E_{ABCD} = E_{ABD}y + E_{ABC}(1-y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{(E_{ABC} + E_{ABD})/2}} y(1-y) \quad (1.25)$$

Avec :

$$E_{ABC} = E_{BC}x + E_{AC}(1-x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{BC} + E_{AC})/2}} x(1-x) \quad (1.26)$$

$$E_{ABD} = E_{BD}x + E_{AD}(1-x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{BD} + E_{AD})/2}} x(1-x) \quad (1.27)$$

Et :

$$\alpha_{ABCD} = \alpha_{BCD}x + \alpha_{ACD}(1-x) \quad (1.28)$$

Dans ces formules les E_{ijk} correspondent à l'énergie de la bande interdite et les α_{ijk} sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie.

Les indices AB, ABC, ABCD représentent respectivement les composés binaires, ternaires et quaternaires et α représente le paramètre de courbure.

La figure (1.3) représente les bandes interdites de diverses composées semi-conductrices en fonction de leur paramètre de maille.

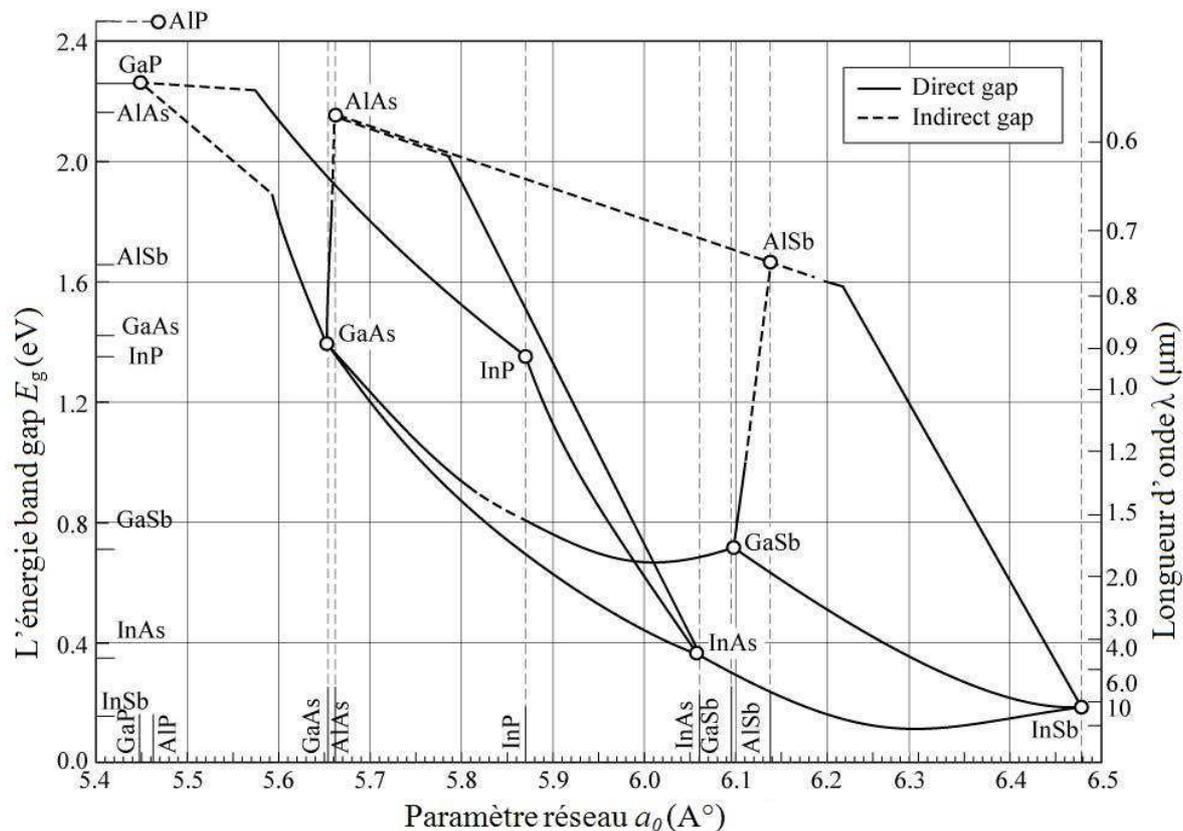


Fig. 1.3 : Bande interdite de divers composés semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille.

Dans le cas d'un alliage quaternaire quadratique $A_{1-x} B_x C_y D_{1-y}$, l'énergie band gap est donné par l'expression suivante :

$$E_g(x, y) = \frac{E_{g1} + E_{g2}}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (1.29)$$

Avec :

$$E_{g1} = x(1-x)[yE_g(A_x B_{1-x} C) + (1-y)E_g(A_x B_{1-x} D)] \quad (1.30)$$

$$E_{g2} = y(1-y)[xE_g(A C_y D_{1-y}) + (1-x)E_g(B C_y D_{1-y})] \quad (1.31)$$

Pour les composés quaternaires de la forme triangulaire : $AB_x C_y D_z$

$$E_g = xE_{gAB} + yE_{gAC} + zE_{gAD} - (1-x)yzb_{ACD} - (1-y)xzb_{ABD} - (1-z)xyb_{ABC} \quad (1.32)$$

Avec : $z = 1 - x - y$

b_{ACD} , b_{ABD} et b_{ABC} sont les paramètres de courbure de l'énergie band gap des ternaires.

1.6.2.1.3. Quinaires

Pour calculer le gap d'un système quinaire de la forme : $A_xB_yC_{1-x-y}D_zE_{1-z}$
On applique la loi de Vegard :

$$E_g(x, y, z) = xE_g(AD_zC_{1-z}) + yE_g(BD_zE_{1-z}) + (1-x-y)E_g(CD_zE_{1-z}) \quad (1.33)$$

Ou

$E_g(AD_zC_{1-z})$, $E_g(BD_zE_{1-z})$ et $E_g(CD_zE_{1-z})$ sont les gaps des ternaires.

1.6.3. Propriétés optiques

1.6.3.1. L'indice de réfraction

L'optimisation des paramètres intrinsèques et extrinsèques des composants optoélectronique tels que les diodes Lasers nécessite la connaissance précise des propriétés physiques des matériaux mis en œuvre, soit une détermination des indices optiques des matériaux .

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

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

1.6.3.1.1. Modèle de Moss

L'indice de réfraction est donné par l'expression suivante [11] :

$$n = \left(\frac{k}{E_0} \right)^{0.25} \quad (1.34)$$

K représente une valeur énergétique égale à 95 eV.

E_0 est le gap du matériau.

1.6.3.1.2. Modèle de Ravindra

Dans ce modèle l'indice de réfraction est donné par [12]:

$$n = \alpha - \beta.E_0 \quad (1.35)$$

α : est une constante égale à 4.084

β : est une constante égale à 0.62/eV

E_0 : est le gap du matériau

1.6.3.1.3. Modèle de Hervé et Vandôme

L'indice de réfraction est donné par l'expression suivante [13]:

$$n = \left(1 + \frac{A}{(E_0 + B)} \right)^{0.5} \quad (1.36)$$

A : est une constante énergétique égale à 13.6 eV

B : est une constante énergétique égale à 3.4 eV

E_0 : est le gap du matériau

1.6.3.1.4. Modèle de Sellmeier

(Équation de Sellmeier du 1^{ère} ordre)

Dans ce modèle, l'indice de réfraction est donné par l'expression suivante [14]:

$$n(\lambda) = \left[A + B \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - c} \right]^{0.5} \quad (1.37)$$

Avec : A, B et c sont des paramètres à ajuster

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

1.6.3.1.5. Modèle de Penn

Ce modèle est efficace pour les semi-conducteurs II-VI, dont la relation entre l'indice de réfraction et l'énergie du gap direct (E_0) est donnée par [15]:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{(E_0 + B)^2} \Rightarrow n = \left[1 + \frac{A}{(E_0 + B)^2} \right]^{1/2} \quad (1.38)$$

1.6.3.1.6. Modèle de Sadao Adachi

Dans ce modèle, la partie réelle de la constante diélectrique est donnée par :

l'indice de réfraction n est [16]:

$$n(\omega) = \left[A \left[f(x) + \frac{1}{2} \left(\frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right) f(X_{S0}) \right] + B \right]^{0.5} \quad (1.39)$$

Le premier terme de cette expression représente la construction des paires électrons-trous et des excitons continus qui apparaissent lors des transitions E_0 et $E_0 + \Delta_0$. La contribution des excitons continus a les mêmes caractéristiques que celle des paires électrons-trous.

L'effet des excitons Wannier-Mott dans les matériaux (de type zinc blende) n'est présent qu'à de basses températures donc leur contribution peut être négligée.

A : représente le paramètre relatif aux transitions E_0 et $E_0 + \Delta_0$.

B : correspond à la contribution non dispersive des transitions de hautes énergies (E_1 , $E_1 + \Delta_1$ et E_2).

$$F(X_0) = X_0^{-2} \left(2 - \sqrt{1 + X_0} - \sqrt{1 - X_0} \right) \quad (1.40)$$

$$F(X_{0S}) = X_{0S}^{-2} \left(2 - \sqrt{1 + X_{0S}} - \sqrt{1 - X_{0S}} \right)$$

$$X_0 = \frac{h\nu}{E_0} \quad X_{S0} = \frac{h\nu}{E_0 + \Delta_0}$$

Le tableau 1.4 représente les données matérielles binaires III-V :

a : paramètre de réseau, E : le gap direct et (A et B) : les paramètres de l'indice de réfraction. [17, 18]:

Alliage	a (Å)	Gap d'énergie (eV)					
		A	B	E_0	Δ_0	E_g^x	E_g^L
AlAs	5.6611	25.300	-0.8000	2.950	0.280	2.160	2.360
AlSb	6.1355	59.680	-9.5300	2.300	0.720	1.610	2.210
GaAs	5.6533	6.3000	9.4000	1.420	0.340	1.910	1.730
GaSb	6.0959	4.0500	12.660	0.720	0.740	1.050	0.760
GaN	4.4900	/	/	3.440	0.017	4.520	5.590
AlN	4.3800	/	/	6.200	0.019	6.000	9.300

Tab. 1.4. Les données matérielles des alliages binaires.

1.6.3.1.7. Modèle de Reddy

Dans ce modèle, l'indice de réfraction est représenté par la relation linéaire suivante [19]:

$$n = 3.59 - \log_e (E_g) \quad (1.41)$$

Ce modèle est efficace pour les semi-conducteurs III-V.

1.6.3.1.8. Modèle de Gopal

Pour les hautes fréquences, le modèle de Penn a été modifié par Gopal de sorte que la constante diélectrique des semi-conducteurs est exprimée par la relation suivante [20]:

$$\varepsilon = 1 + A / (E_g + B)^2 \quad (1.42)$$

A et B sont des constantes.

Le tableau 1.3. représente les indices de réfraction de quelques semi-conducteurs III-V [15]:

groups	Semi-conducteurs	Indice de réfraction	
		Reddy [15]	Gopal [15]
III-V	AlN	2.25	2.24
	AlP	2.49	2.49
	AlAs	2.82	2.86
	AlSb	3.12	3.18
	GaN	2.41	2.40
	GaAs	3.29	3.36
	GaSb	3.80	3.84

Tab. 1.5. Les indices de réfraction de quelques binaires III-V.

1.6.3.1.9. Modèle M.A. Salem

Dans ce modèle, l'indice de réfraction est représenté par la relation linéaire suivante [22]:

$$n = F / (\Delta X - D)^{1/4} \quad (1.43)$$

ΔX : la différence d'électronégativité

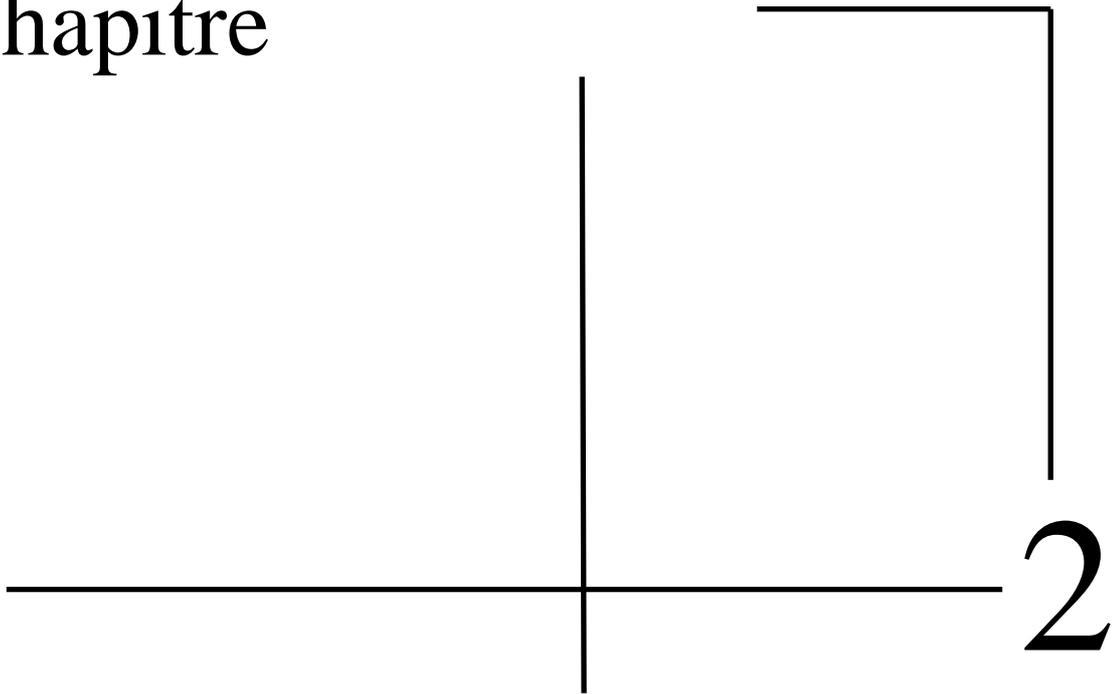
F, D : constantes numériques.

Le tableau indiquant ci-dessous présente les valeurs de ces constantes pour différents groupes des semi-conducteurs :

Les différents groupes des semi-conducteurs	constantes numériques	
	D	F
I-VII	0.10	1.95
II-VI	0.10	2.29
III-V	0.10	2.36
IV-VI	0.10	3.90

Tab. 1.6. Les paramètres D et F pour les différents groupes des semi-conducteurs.

Chapitre



Méthode de calcul utilisée

2. Méthode de calcul utilisée

2.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1.1. Introduction

Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger, mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessite la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose [23].

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul d'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

2.1.2. Équation de Schrödinger pour un électron

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

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation de mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence de force électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n.$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{Énergie potentiel d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{Énergie potentiel d'attraction noyaux – électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{Énergie potentiel de répulsion entre les électrons.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

Soit :

$$\begin{aligned} \hat{H}_T = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \end{aligned} \quad (2.3)$$

La solution de l'équation (2.3) conduit à la résolution d'un problème pour N corps.

2.1.3. Équation pour plusieurs corps

Pour un système possèdent N atomes et un M électrons, le problème à traiter est un problème de $(N + M)$ particules. L'équation de Schrödinger (2.1) contient $3(Z + 1)N$ variables où N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisqu'on trouve dans 1cm^2 d'un solide cristallin près de 5.10^{23} atomes. Il est plus qu'évident qu'on n'obtient pas une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique mais à une possibilité de fait, car la mécanique moderne ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendant. Dans ce cas l'équation (2.1) peut être décomposée en un système d'équation. Chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule [24].

En effet, si l'hamiltonien d'un système des particules pourrait être transformé en une somme d'hamiltonien tel que :

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k \quad (2.4)$$

Ou

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \hat{U}_k(r_k) \quad (2.5)$$

H_k : Fonction des coordonnées de la k^{eme} particule.

L'équation de Schrödinger du système de particules peut être résolu d'où la fonction d'onde de système se présente sous la forme du produit des fonctions d'onde de toutes les particules. L'énergie totale du système est ainsi égale à la somme des énergies des particules.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (2.6)$$

$$\hat{E} = \sum_k \hat{E}_k \quad (2.7)$$

E_k , ψ_k sont liés par la relation suivante :

$$H_k\psi_k(r_k) = E_k\psi_k(r_k) \quad (2.8)$$

On ne peut pas résoudre l'équation (2.2) sans simplifier le système de particules en interaction à un système de particule indépendantes. Pour le faire on doit utiliser des approximations.

Parmi ces simplifications, on considère que le système n'est pas soumis à l'action d'aucun champ appliqué :

$$V(r_1, r_2, \dots, R_1, \dots) = 0 \quad (2.9)$$

Soit E alors l'énergie du système :

$$E = \int \psi^*(r_1 r_2 \dots R_1 \dots) H \psi(r_1 \dots R_1) \quad (2.10)$$

L'intégration étant faite le long des coordonnées de toutes les particules :

$$d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dX_1 dY_1 dZ_1 = d\tau_e d\tau_N$$

Connaissant la fonction d'onde $\psi(r_1 R_1)$ on peut déterminer le mouvement de chaque particule du système et donc résoudre le problème à N corps. Mais la complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation)
- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (deuxième niveaux d'approximation)
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveaux d'approximation) [24,25].

2.1.4. Méthodes ab-initio

On entend par méthodes ab-initio un certain nombre de techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atome priori quelconque. Ces techniques trouvent un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux du fait de l'amélioration constante, ces dernières trente années, des puissances de calcul et des développements théoriques. Par oppositions aux méthodes dites empirique et semi-empiriques, les calculs ab-initio ne nécessitent d'aucun type ajustement pour d'écrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire que ces méthodes sont rigoureusement exactes. Elles reposent en effet, sur un certain nombre d'approximation, ils sont plus au moins contrôlés selon les différents cas. Pour fixer les idées, aujourd'hui on est capable de traiter avec des stations De travail quelques dizaines d'atomes, ce chiffre pouvant augmenter à quelque centaine ou des milliers en utilisant des codes performants sur des machines massivement parallèles.

2.1.5. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer appelée aussi approximation adiabatique car le système n'effectue aucune transition d'un état électronique à un autre. Cela correspond à restreindre la fonction d'onde à une seule surface d'énergie potentielle électronique. L'approximation de Born-Oppenheimer se base ainsi sur la différence de masse entre les deux familles de particules. Le

rapport entre la masse de l'électron et la masse de cœur de l'ion m_e/M_n est toujours inférieur à 5.10^{-4} ; ce qui implique que le mouvement des électrons et les noyaux est fortement différent.

Cette observation signifie que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait, que la relation électronique instantanée est relativement indépendante au mouvement nucléaire [23].

Donc on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixés dans l'espace.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire c'est celle qui poserait les noyaux atomiques soient immobiles $R_\alpha = R_\alpha^0$. En adoptant cette hypothèse on simplifie notablement l'équation de Schrödinger puisque l'énergie d'interaction des noyaux devient constante et l'énergie (T_z, U_z) soit nulle comme un choix convenable de l'origine, donc $T_z = 0, U_z = 0$.

$$(T_z = 0, U_z = 0)$$

L'hamiltonien globale se réduit à un hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + U_e + U_{e-z} \quad (2.11)$$

Donc

$$\begin{aligned} H_T = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla r_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} = Cst \end{aligned} \quad (2.12)$$

On utilise par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités $m_e = 1$; $\hbar = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$ et $e = 1$.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation H totale. L'hamiltonien globale peut alors scinder en une partie électronique H_e et une partie nucléaire H_z . Ce qui permet de présenter la fonction d'onde des

noyaux ϕ_N et celle des électrons.

$$\begin{cases} H_e \psi_e = E_e \psi_e \\ H_N \phi_N = E_N \phi_N \end{cases} \quad (2.13)$$

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique [26] :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{M_k} \nabla^2 R_k + U(R)\right) \phi(R) = E_N \phi(R) \quad (2.14)$$

$U(R)$ joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée "surface de Born-Oppenheimer (BO)". Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Le minimum de plus basse énergie indique la stabilité du système. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO. Elle peut calculer les propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc. Pour la résolution de la partie électronique, on considère que les électrons ne sont pas pratiquement modifiés par les faibles déplacements des noyaux. On les suppose figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules [24] :

$$H_e = \sum_{i=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{2n} \sum_{k>i}^{2n} \frac{1}{r_{ik}} \quad (2.15)$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{i=1}^{2n} \sum_{k>i}^{2n} \frac{1}{r_{ik}}$ est un opérateur

bi-électronique alors que les deux premiers sont mono-électroniques. Ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e .

2.1.6. Approximation de Hartree, Hartree-Fock

En 1928 Hartree cherchait les fonctions propres de H sous sa forme approchées [25] :

$$\psi_{\text{approche}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (2.16)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse de l'électron libre. Si on suppose que les électrons n'interagissent pas entre eux ($U_{ij} = 0$). Donc pour un électron quelconque, soumis à l'action du champ (ce que l'on appelle champ Self Consistent) de tous les noyaux et les autres électrons. On peut alors mettre l'hamiltonien H_e sous la forme :

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_i -\frac{1}{2}\Delta_i + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_i U_{i,k} \quad (2.17) \\ &= \sum_i \left(-\frac{1}{2}\Delta_i\right) + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i \left(\sum_k U_{i,k}\right) \\ &= \sum_i H_i \end{aligned}$$

Où H_i l'hamiltonien correspond à l'électron i .

Avec

$$H_i\psi_i = E_i\psi_i \quad (2.18)$$

Alors :

$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta + \Omega_i(r_i) + (U_{i,k} = V_{ext})$$

($U_{i,k} = V_{ext}$) : représente l'énergie potentielle dans le champ.

Ω_i : représente l'énergie potentiel de l'électron i créée par les autres électrons.

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad (2.19)$$

$e|\psi_j(r_j)|^2$: La densité de charge du nuage électronique de l'électron j située en un point de coordonnées.

$e|\psi_j(r_j)|^2 d\tau$: L'élément de la charge électrique qui détermine le potentiel au point.

On remplaçant l'expression de $\Omega_i(r_i)$ dans l'équation (2.19) on trouve qui définit les fonctions $\psi_i(r_i)$ sous la forme :

$$-\frac{1}{2} \Delta \psi_i(r_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \right] \psi_i(r_i) + U_i \psi_i(r_i) = E_i \psi_i(r_i) \quad (2.20)$$

C'est l'équation de Hartree.

D'après le principe de Pauli, la fonction d'onde des électrons doit être antisymétrique par rapport à toutes les permutations de deux électrons. Or l'équation de Hartree ne tient pas compte de ce principe, et avec considération de principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock. La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale (l'orbitale) et d'une partie de spin. La fonction Φ est appelée fonction spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r, s) = \psi(r) \xi(s) \quad (2.21)$$

Où : r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly-électronique la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi(1) \cdot \Phi(2) \dots \dots \dots \Phi(2n) \quad (2.22)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des

coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\psi(1, 2, \dots, K, \dots, 2n) = -\psi(K, 1, \dots, \dots, 2, \dots, \dots, 2n)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper le même spin orbital, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de la fonction d'onde de Hartree, ce n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément le spin-orbital. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de déterminant de Slater [27].

$$\psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_{2n}(X_1) \\ \phi_1(X_2) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_{2n}(X_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(X_{2n}) & \phi_2(X_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad (2.23)$$

Les variables X_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est

le facteur de normalisation, $2n$ étant le nombre d'électrons.

Les interactions électron-électron produisent des termes d'énergie supplémentaire, en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock, qui sont appelées l'énergie d'échange.

$$E_{exch} = \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2}{r_1 - r_2} \psi_j^*(r_2) \psi_i^*(r_1) \psi(r_1) \psi(r_2) d\tau$$

Ce terme est un potentiel d'échange non local. Il ne porte pas un sens physique, il traduit certain nombre d'approximation mathématique. Toutefois la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Il est alors possible d'évaluer la meilleure fonction d'onde poly électronique construite sur la base d'un déterminant de SLATER en minimisant l'énergie électronique à l'aide de la méthode variationnelle.

2.1.7. Principe variationnel

On donne une fonction d'onde d'essai $\tilde{\psi}$ sous la forme d'un déterminant de Slater, on peut montrer que l'on a toujours ;

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle \geq E_0 \quad (2.24)$$

Où : E_0 est l'énergie de la solution exacte $\langle \psi | H | \psi \rangle$.

La meilleure fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \psi | H | \psi \rangle$. En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normalisation $\langle \psi | \psi \rangle$.

Mais cette énergie sera toujours plus élevée que la valeur exacte, car une somme de produits de termes mono-électroniques ne peut pas être une solution exacte d'une équation différentielle contenant des opérateurs bi-électroniques.

Par l'intermédiaire de l'intégrale d'échange on introduit ainsi une corrélation électronique entre les électrons ayant des spins parallèles, c'est-à-dire que tels électrons ne peuvent pas se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. On constate toute fois que ce modèle n'est pas apte à rendre compte de la corrélation entre les électrons ayant de spins antiparallèles [26,27].

L'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie de Hartree-Fock et l'énergie exacte du système.

$$E_{corr} = E_{HF} - E$$

Donc il est nécessaire de trouver la corrélation. Car un traitement de la corrélation électronique plus poussée peut se révéler essentiel pour l'obtention de certaines propriétés atomique ou moléculaire. La recherche des fonctions d'onde sera donc rendue plus compliquée et pour ce faire, plusieurs méthodes existent actuellement ; parmi ces méthodes on cite l'approche perturbatrice Moller-Plesset.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement la

seule approche permettant l'étude de systèmes de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, on distingue trois groupes de méthodes :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) utilisable, par exemple ; pour les bandes d des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) mieux adaptées aux bandes des conceptions de caractère $s-p$ des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW), applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes de type ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et la méthode des orbitales de types Muffin tin linéaire (LMTO), qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul [27].

2.1.8. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1.8.1. Densité électronique

La densité électronique est définie comme l'intégrale du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les variables :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_N, s_1 s_2 \dots \dots, s_N)|^2 ds_1 \dots ds_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.25)$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ avec un spin arbitraire. Cependant les $N - 1$ autres électrons ont des positions et des spins dans l'état électronique qui est représentée par la fonction d'onde ψ .

$\rho(\vec{r})$ possède, notamment les propriétés suivantes :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 ; \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N ; \sqrt{\rho(\vec{r})} \geq 0.$$

2.1.9. Fondement de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électronique peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriés à un système électronique homogène. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atome, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simplifié lorsqu'il a été proposé.

En 1964, Hohenberg et Kohn ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée à un principe variationnel. Ce qui a permis d'implanter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est, en principe, possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie du DFT. Mathématiquement, on désigne par "fonctionnelle" une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est $[f(r)]$, où r est une variable de la fonction f . La dérivée fonctionnelle est la quantité $\frac{\delta F}{\delta f}$ telle que [28,29] :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr + \dots \quad (2.26)$$

L'équation (2.26) représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de $\delta\rho$. Il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique $\rho(\vec{r})$ d'un système et le potentiel externe $V(r)$. La densité électronique constitue la grandeur fondamentale

de la DFT, les termes de l'hamiltonien électronique (cf. équation (2.14)) peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique.

L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette fonctionnelle peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho] \quad (2.27)$$

Avec :

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{l-el} | \phi \rangle$$

Où T est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1.

V_{l-el} est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique, et la seconde partie dite non classique, appelée "Énergie d'échange et de corrélation".

2.1.10. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964. Ils ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

2.1.10.1. Premier théorème

Si on considère un gaz d'électron, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge

correspondante. Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H (cf. équation (2.14)), le potentiel externe $V(r)$ est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système. Comme $\rho(\vec{r})$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Donc la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ [29,30].

Étant donné que $\rho(\vec{r})$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet déterminer les fonctions propres de l'état fondamental, ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système; si N est le nombre d'électrons du système, on a :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$$

Connaissant la densité électronique $\rho(\vec{r})$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_V[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(\vec{r}) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(r) dr + F_{HK} \quad (2.28)$$

Où : $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter électroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

2.1.10.2. Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$. Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, telle que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$, on a toujours $E[\rho(\vec{r})] < E[\tilde{\rho}(\vec{r})]$.

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E[\rho(\vec{r})]$ admette un extrémum soit que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_V = \int \frac{\delta E_V}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

La relation $\delta E_V = 0$ est vérifiée si : $\frac{\delta E_V}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste dès lors, à minimiser $E_V[\rho]$ avec la contrainte $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$. On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange, soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N$$

La contrainte devient, et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire telle que :

$$G[\rho] = E_V[\rho] - \mu G[\rho]$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0$$

Soit :

$$\delta \left\{ E_V[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho]$

$$\begin{aligned}\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_V[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} \\ &= \frac{\delta E_V}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[\int \rho(r) dr \right] = \frac{\delta E_V}{\delta \rho} - \mu\end{aligned}$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de $\delta A[\rho]$, il vient :

$$\delta A[\rho] = \int \left[\frac{\delta E_V}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad (2.29)$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = \mu$$

Et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E_V[\rho]$. D'après les équations (2.26) et (2.28), il vient :

$$\frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (2.29), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange [23,25].

$$\mu = \frac{\delta E_V}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.30)$$

Où la quantité μ est appelée "potentiel chimique" du système. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de

trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

2.1.10.3. Méthodologie de Kohn-Sham

Kohn et Sham proposent une approche constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique.

1. Le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interactions et de même densité $\rho(\vec{r})$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter-électronique comme des corrections aux autres termes.

2. Des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans la cadre de la théorie de Tomas-Fermis [24,29].

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\rho]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$. Cette dernière peut se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), et une partie d'origine quantique. Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de $T[\rho]$, mais celle-ci s'est révélée être insuffisante pour décrire, de manière satisfaisante, l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham ont proposé en 1965 de calculer une énergie cinétique approchée $T_s[\rho]$ en introduisant les orbitales.

Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique. Une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle$$

Où ψ_i sont les spins orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 < n_i < 1$. Selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité

électronique totale donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \cdot \sum_s |\psi_i(r, s)|^2$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les expressions de T et de $\rho(\vec{r})$. Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour N orbitales et $n_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantes décrivant un système à N électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour $T_s[\rho]$. Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions et l'énergie cinétique est calculée ainsi selon l'expression :

$$T_s = \sum_i^N n_i \cdot \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle$$

Pour les N orbitales.

La quantité $T[\rho] - T_s[\rho]$ étant cependant faible. À priori $T_s[\rho]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié, Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{xc}[\rho]$$

Où $J[\rho]$ représente la partie classique (la répulsion coulombienne), avec :

$$V_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité est appelée "énergie d'échange-corrélation". L'équation (2.30) devient alors :

$$\mu = V_{eff} + \frac{T_s[\rho]}{\delta\rho(r)}$$

Avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr + V_{XC} \quad (2.31)$$

Où $V_{XC}[\rho]$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{eff}[\rho]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$. L'équation (2.31) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $V_{eff}(r)$.

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.32)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (2.33)$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcul un potentiel effectif $v_{eff}(r)$. En injectant $v_{eff}(r)$ dans l'expression (2.32) on obtient une nouvelle densité électronique (2.33).

La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus. i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (i.e. correspondant au critère de convergence fixé).

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(M)^3$ et cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons [29].

2.1.10.4. Cycle auto cohérent

L'organigramme d'un cycle auto-cohérent suit les démarches suivantes :

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
- Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
- Calculer la matrice KS.
- Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
- Calculer la nouvelle densité.
- Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à la première étape.
- Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
- Calculer les propriétés, fin du calcul [24].

On peut présenter ce cycle par le schéma suivant :

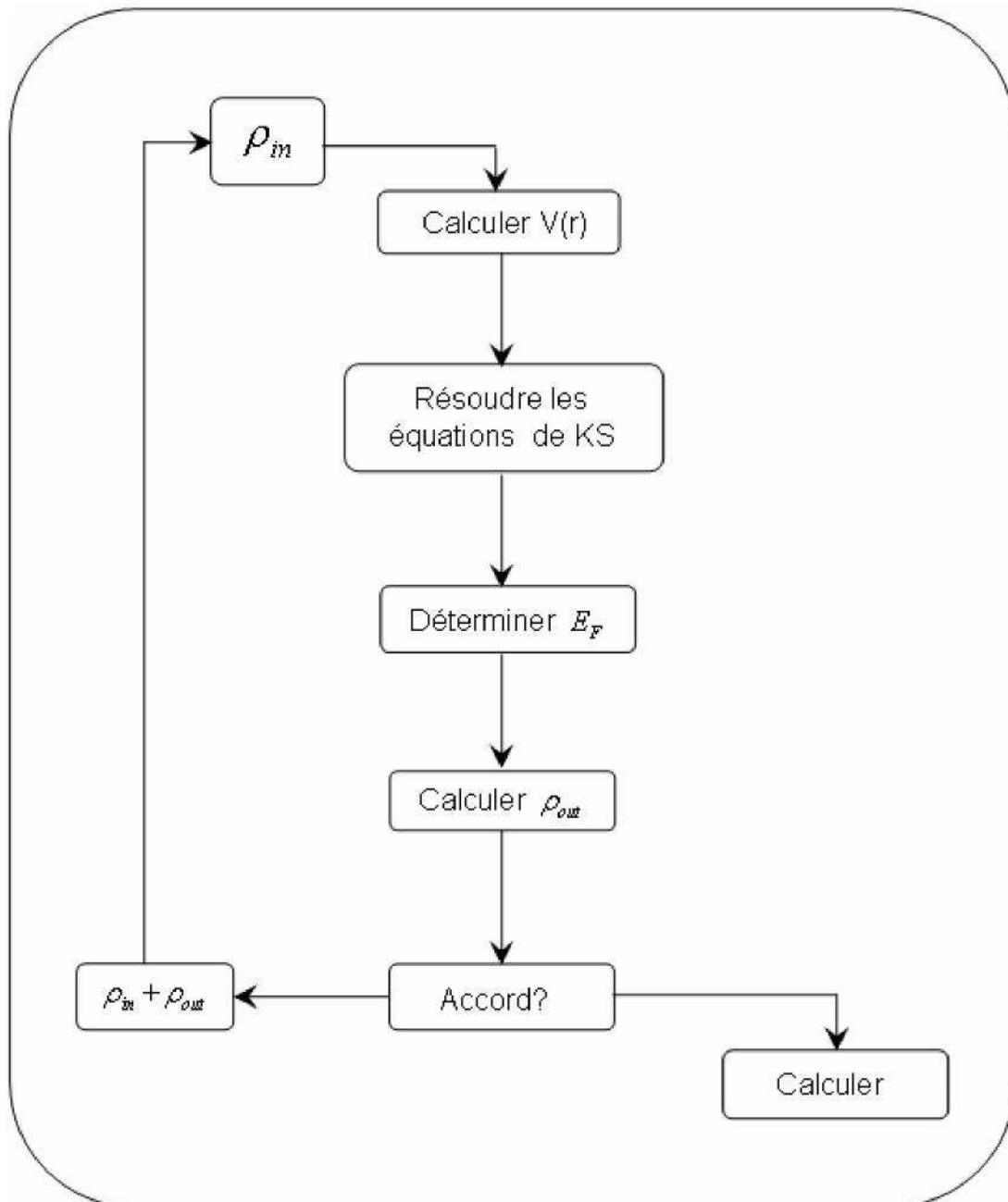


Fig. 2.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.1.11. Approximation Locale de la Densité (LDA)

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite "LDA" stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. Dans l'approximation de la densité locale (Locale Densité Approximation), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. En d'autre terme, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes [25,31] :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.34)$$

Où $\varepsilon_{XC}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_X et énergie de corrélation ε_C) tel que :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac comme approximation de ε_X :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = -C_X \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.35)$$

Ou

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(r)] = -C_X \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (2.36)$$

Avec :

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Densité Approximation).

2.1.12. Introduction du spin

La généralisation de la LDA au cas d'une polarisation des spins est prise conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Introduire le spin consiste à considérer deux population $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice des densités et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation v_{XC}^α avec $\alpha = \uparrow$ ou \downarrow .

Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. $\varepsilon_{XC}(\rho)$ est maintenant une fonction de deux spins pour laquelle existent différents schémas de paramétrisations $\varepsilon_{XC}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r))$. Ainsi définit-on l'approximation de LSDA à l'énergie d'échange et de corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) \rho(r) d^3r \quad (2.37)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\begin{aligned} [-\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(r) - \varepsilon_i^\uparrow]\psi_i &= 0 \\ [-\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(r) - \varepsilon_i^\downarrow]\psi_i &= 0 \end{aligned} \quad (2.38)$$

Dans l'expression (2.38), le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution "échange-corrélation",

On écrit alors :

$$v_{eff}^\uparrow(r) = v_{ext}(r) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\uparrow r} \quad (2.39)$$

$$v_{eff}^\downarrow(r) = v_{ext}(r) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\downarrow r}$$

Enfin, le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m sont donnés par :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow)$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow)$$

Clairement on a un moment non nul si $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$

2.1.13. Approximation des gradients généralisés (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électron. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non locales étant donné \vec{r} et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange de Hartree-Fock. Cette propriété non locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par l'électron dans un système en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet, en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. À titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergies d'atomisation est abaissé à 3-7% lorsqu'une fonctionnelle de type GGA ; Tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20-30%.

Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales, les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes et à allonger et assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige frottement le résultat obtenu au niveau LDA. Les fonctionnelles de types GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van Der Waals, liées à des corrélations de longue portée [26,29].

2.1.14. Méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques LCAO

L'approximation LCAO est une approche courante en chimie quantique. Il s'agit de centrer sur chaque site choisi (noyau ou centre) un ensemble d'orbitales. L'ensemble des orbitales de chaque site constitue la base sur laquelle les états propres du système vont être recherchés. La fonction propre $|\psi\rangle$ mono-électronique s'exprime comme une combinaison linéaire d'orbitale de base localisée. $|\phi_{ij}\rangle$ (i représente les sites et j sont les orbitales localisées sur le site i).

$$|\psi\rangle = \sum_i \sum_j c_{ij} |\phi_{ij}\rangle \quad (2.41)$$

Les coefficients c_{ij} sont les nouvelles inconnues que l'on détermine en transformant l'équation de Schrödinger (cf. équation (2.1)) en équation matricielle. Un avantage spécifique, de nos systèmes pour les bases localisées, est la présence d'une porosité importante (le rapport entre volume disponible et volume occupé est près de un). L'adaptions de ces bases localisées au problème étudié représente un avantage. Ainsi, notre étude porte sur des oxydes isolants (différences énergétique entre les bandes de valence et les bandes de conduction $> 6\text{eV}$ des bases peu étendues, donc peu coûteuses, pour le calcul seront adéquates pour d'écrire le système avec des précisions comparables aux calculs issus de base, il faut que celle-ci soit suffisamment souple pour reproduire avec précision les différents environnements électronique [24].

2.1.15. Méthode du pseudo potentiel

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons

chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est donc parfois avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels effectifs; la dimension du déterminant de Slater en est ainsi réduite, en tenant compte de l'effet des orbitales de cœur par l'ajout de termes supplémentaires dans l'hamiltonien agissant sur cet espace réduit. En ne traitant explicitement que les électrons de valence, on ne perde, en effet pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais on réduit de façon significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. Dans le formalisme du pseudo potentiel de cœur les électrons des couches internes sont simulés

par un opérateur mono-électronique appelé "pseudo potentiel" et l'un des avantages supplémentaires est que les effets relativistes peuvent être pris en compte dans le pseudo potentiel lui-même, et de ce fait un programme moléculaire non relativiste pourra être utilisé pour le calcul de molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification périodique. Afin de modéliser le potentiel $V(r)$ auquel sont soumis les électrons, plusieurs modèles ont été mis en place. Dans le cas des méthodes de type pseudo-potentiels, on part des états atomiques de l'atome isolé. On choisit un rayon de coupure qui va déterminer les états de cœur que l'on va conserver pour la détermination du pseudo-potential. Ensuite, en développant les fonctions d'onde sur une base d'ondes planes et en imposant l'orthogonalité des états de valence et de cœur, on construit le pseudo potentiel. Ensuite dans le cristal, le potentiel réel $V(r)$ est remplacé par ce pseudo-potential V^p lisse et variant doucement. Dans les régions proches des noyaux atomiques (régions de cœur), ce pseudo potentiel ne coïncide donc pas du tout avec le potentiel réel, qui varie brutalement; il ne sera donc pas possible avec une telle approche de rendre compte des états de cœur. Dans les régions suffisamment éloignées des noyaux en revanche (régions interstitielles), le pseudo potentiel reproduit le potentiel réel, les calculs sur les états de valence sont donc ainsi rendus possibles. Comme exemples de méthodes de type pseudo potentiel, on peut citer la méthode OPW qui a été pionnière, les méthodes APW (Augmented Plane Waves), LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) ou KKR (KORRIGAKOHN-ROSTOKEN) [22,30].

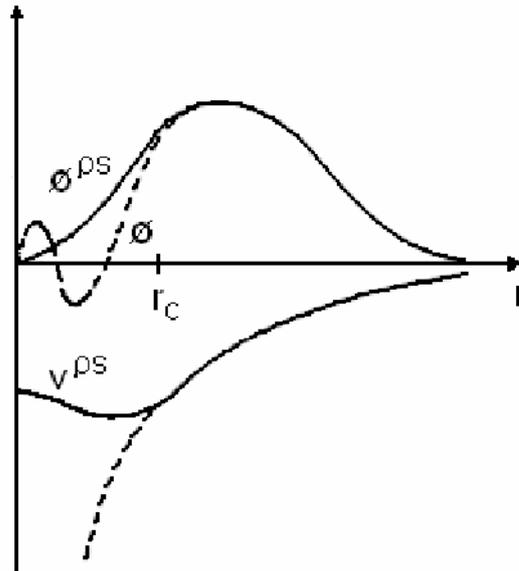


Fig. 2.2. Représentation schématique de la méthode des Pseudo potentiels. V et f sont respectivement le potentiel et la Fonction d'onde réelle, tandis que V^{ps} et f^{ps} sont le Pseudo potentiel et la pseudo fonction d'onde.

2.1.16. Méthode de l'orbital Muffin tin linéaire (LMTO) et son application

La méthode (LMTO) développée par Anderson et Ski, a été utilisée pendant plusieurs années comme une méthode ab-initio pour des calculs des structures électroniques. Elle est reliée à la méthode KKR (méthode des fonctions de Green) qui utilise des orbitales muffin-tin et à la méthode LAPW dans laquelle les orbitales sont augmentées avec des ondes planes. Ce qui caractérise la méthode LMTO est sa base, orbitales muffin-tin linéaires, qui sont à la fois minimales et localisées dans l'espace réel. Cette base réduite produit une petite matrice hamiltonien rendant le calcul plus facile et plus efficace. Ce qui rend la méthode intelligible dans le sens où on peut facilement, dans un système quelconque, extraire l'information relative à un type d'orbitales donné jouant un rôle majeur dans la détermination des propriétés du système.

Par exemple, cette procédure a été utilisée dans des études basées sur la méthode LMTO de supraconducteurs à haute température critique et on a obtenu des informations détaillées sur la nature orbitale des bandes au voisinage du niveau de Fermi. La qualité de la méthode LMTO d'être localisée la rend utilisable pour l'étude du système non périodique, on peut faire des calculs d'espace réel en conjonction de Green permettant l'étude des verres métalliques des solides amorphe et des impuretés. En plus des études en volume, la méthode LMTO peut être utilisée pour l'étude des surfaces et des polymères. Étant une méthode tout électron (All electron method) elle peut traiter les atomes lourds sans aucune difficulté qu'on rencontre généralement, par exemple, dans les méthodes de pseudo-potential. Toutefois ces applications exigent une légère augmentation de la taille de la base [28, 31,32].

2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

2.2.1. La base [L] APW

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [35], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (cf. Fig. 2.3) dans lesquels différentes bases sont utilisées : des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères Muffin tin (MT) S_a centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

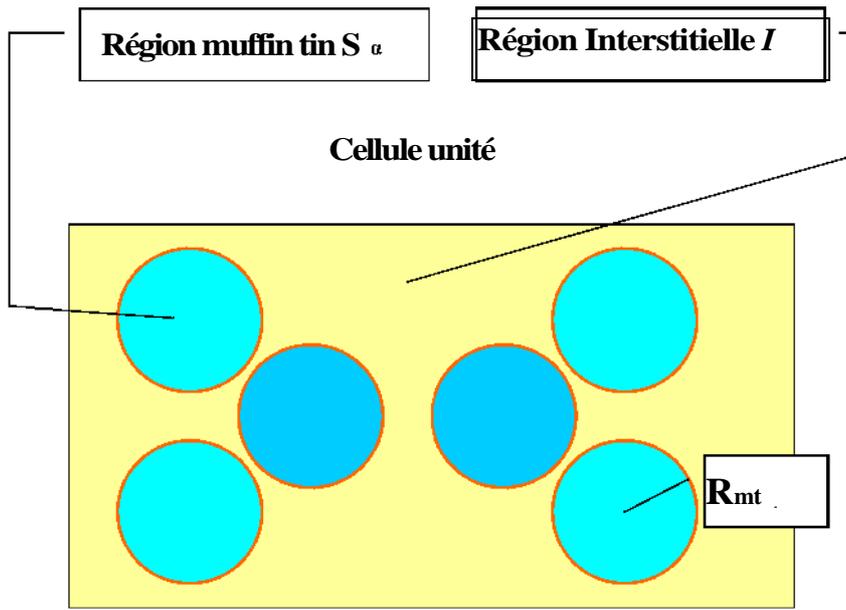


Fig. 2.3: Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S et une région interstitielle I.

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

Définition

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{k}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{k}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.42)$$

Ω représente le volume de la maille primitive, $r' = r - r_\alpha$ soit r_α la position atomique dans la maille primitive, R_{MT}^α est le rayon de la sphère Muffin tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, Y_{lm} représentent des harmoniques sphériques, \vec{k} un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite et \vec{K} , un vecteur du réseau réciproque. u_l^α Sont des solutions numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E . Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites.

Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que $u_l^\alpha(r', E)$ doivent satisfaire pour $\rightarrow \infty$, limite le nombre des énergies E pour lesquelles une solution u_l^α existe. Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque E . Les u_l^α n'ont pas de réalité physique, ils forment ici une base qui n'est pas celle des fonctions propres. Mais comme cette base est malgré tout assez proche de celle des fonctions propres dans cette région du cristal, elle est tout de même très efficace.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome α .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) Y_{lm}(\hat{r}') \quad (2.43)$$

Où j_l est la fonction de Bessel à l'ordre l et $\vec{k} + \vec{K}$ représente la dépendance angulaire du du vecteur $\vec{k} + \vec{K}$. En identifiant cette équation en l et m à (2.42) et ce en R_α qui correspond à la surface de la sphère *muffin tin*, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l^\alpha(\vec{r}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (2.44)$$

Les paramètres, $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont ainsi définis de façon unique même si E reste indéterminé.

L'équation (2.43) contient a priori une infinité de termes. Or ceci induit l'emploi d'une infinité le problème de trouver la bonne coupure (donc le bon l_{\max}). Pour un l_{\max} donné, l'harmonique sphérique correspondante $Y_{l_{\max}, m}$ a au plus $2l_{\max}$ nœuds par sphère α . Pour convertir en nœuds par unité de longueur nous introduisons le rapport $2l_{\max}/(2\pi R_\alpha) = l_{\max}/(\pi R_\alpha)$.

Pour qu'une onde plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de nœuds par unité de longueur. Une onde plane dont la période la plus courte est $2\pi/K_{\max}$ a $2/(2\pi/K_{\max}) = K_{\max}/\pi$ nœuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes (K_{\max}) et pour les fonctions angulaires (l_{\max}) sont de « qualité » comparable si le nombre de nœuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante

$$R_\alpha K_{\max} = l_{\max} \quad (2.45)$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de l_{\max} pour un K_{\max} donné. Une valeur finie de l_{\max} implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère *muffin tin* n'est pas exact mais suffisant. Les rayons des sphères *muffin tin* ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de l_{\max} devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le paramètre E . A priori pour une description correcte des états propres $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ nous devons prendre E égale n aux valeurs propres $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ or c'est justement ce que nous cherchons! Par conséquent nous nous retrouvons contraint à introduire une valeur triviale pour $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ avec laquelle nous construisons la base APW, les éléments de la matrice hamiltonienne ainsi que la matrice de recouvrement. L'équation séculaire est alors déterminée et le $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur

de $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée $E = \varepsilon_{\vec{k}}^{n-1}$. De même, la procédure (cf. Fig. 2.4) est entamée pour la deuxième valeur $E = \varepsilon_{\vec{k}}^{n-2}$ etc. Une fois les $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients $c_{\vec{k}}^{n,\vec{k}}$.

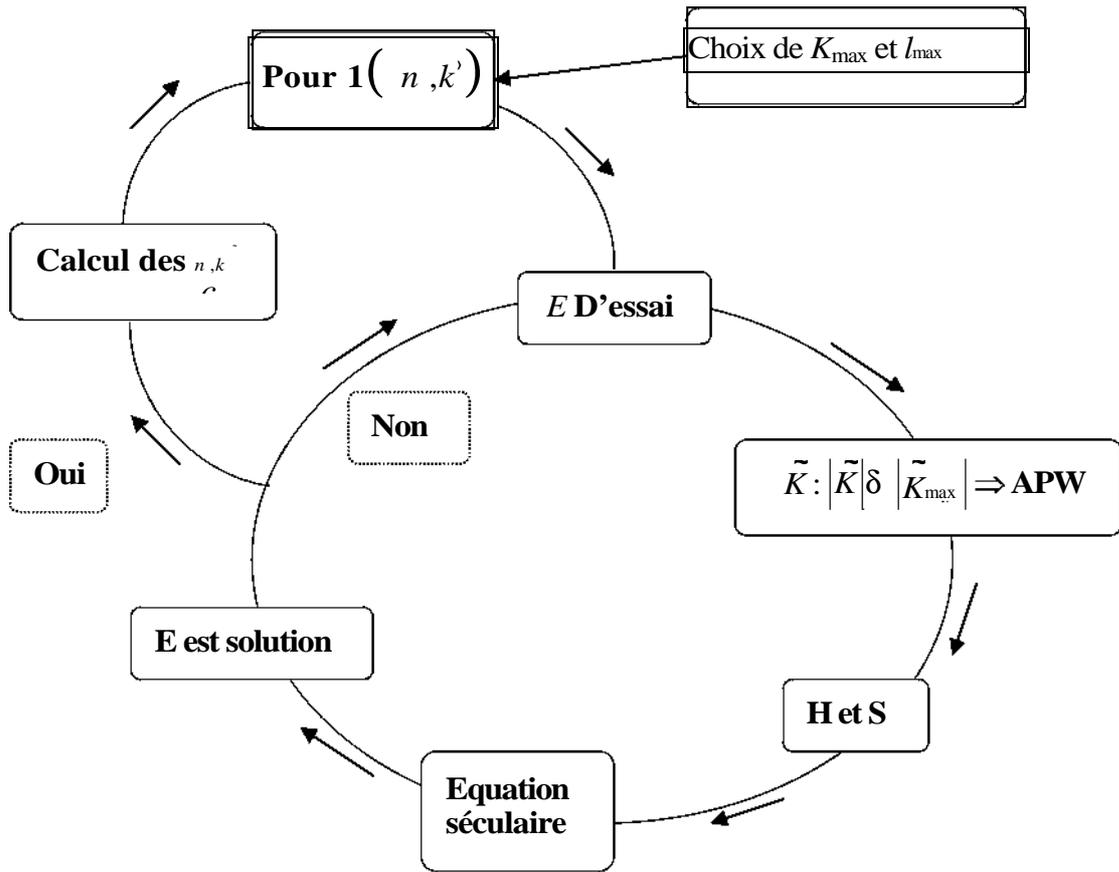


Fig. 2.4: Algorithme de la méthode APW.

Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_l^\alpha(r', E)$ construit en $E = \varepsilon_k^n$ que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un $u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n)$ à l'aide de quantités connues. C'est ce que fait la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). Un u_l^α est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} + O(E_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (2.46)$$

Avec : $\left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} = \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (2.42) pour une E_0 fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.47)$$

Où un nouveau coefficient. $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} (E_0 - \varepsilon_k^n)$ est introduit. Afin de déterminer $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée).

Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (2.43) avec sa dérivée radiale. Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues.

Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère prédominant p ($l=1$). Afin de minimiser $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un E_0 près du centre de la bande p , la différence $E_0 - \varepsilon_k^n$ est alors faible. Nous pouvons répéter ceci pour chaque moment de l (état s -, p -, d - et f) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de E_l^α tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.48)$$

où les E_l^α sont fixés. La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le produit ($R_\alpha^{min} K_{max}$) entre le plus petit rayon *muffin tin* et le K_{max}

2.2.2. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur

de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

$$\psi_{\vec{k}}^{\alpha'}(r) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (2.49)$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome α' . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation $E_{1,l}^{\alpha'}$ et $E_{2,l}^{\alpha'}$ sont définies pour deux états de même l . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement $u_l^{\alpha'}$ sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en \vec{k} et \vec{K} . Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha',LO}$, $B_{lm}^{\alpha',LO}$ et $C_{lm}^{\alpha',LO}$ sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p - et d - sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

2.2.3. La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique

à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW, avec un ensemble d'énergies fixées E_l^α :

$$\psi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.50)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha', lo} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha', lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (2.51)$$

Les deux coefficients, $A_{lm}^{\alpha', lo}$ et $B_{lm}^{\alpha', lo}$ sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère muffin tin (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

2.2.4. La base mixte LAPW/APW+lo

La raison pour laquelle LAPW implique un K_{\max} plus important que celui nécessaire pour APW+lo peut être liée à certains états qui sont difficiles à représenter par la base LAPW. Les exemples les plus fréquents sont :

* Les états de valence d - et f -.

* Les états d'atomes ayant une sphère *muffin tin* relativement petite comparée à celles des autres atomes dans la cellule unité.

Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que par atome, $2l + 1$ orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$, considérablement plus large que la base LAPW. Ce dernier est compensé par le fait qu'un plus petit $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$ est nécessaire pour obtenir de bons résultats. Cependant il serait préférable de n'utiliser ces fonctions de base que lorsqu'elles sont vraiment utiles. Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo : pour tous les atomes α et valeurs l , l'équation (2.47) est utilisée. Mais pour certains atomes $\alpha_0 (r \in S_{\alpha_0})$ et certains l_0 , l'équation (2.50) est utilisée. Les $\psi_{\alpha_0}^{l_0 m}$ correspondantes suivant l'équation (2.51) sont ajoutées à la base des fonctions. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2K [36].

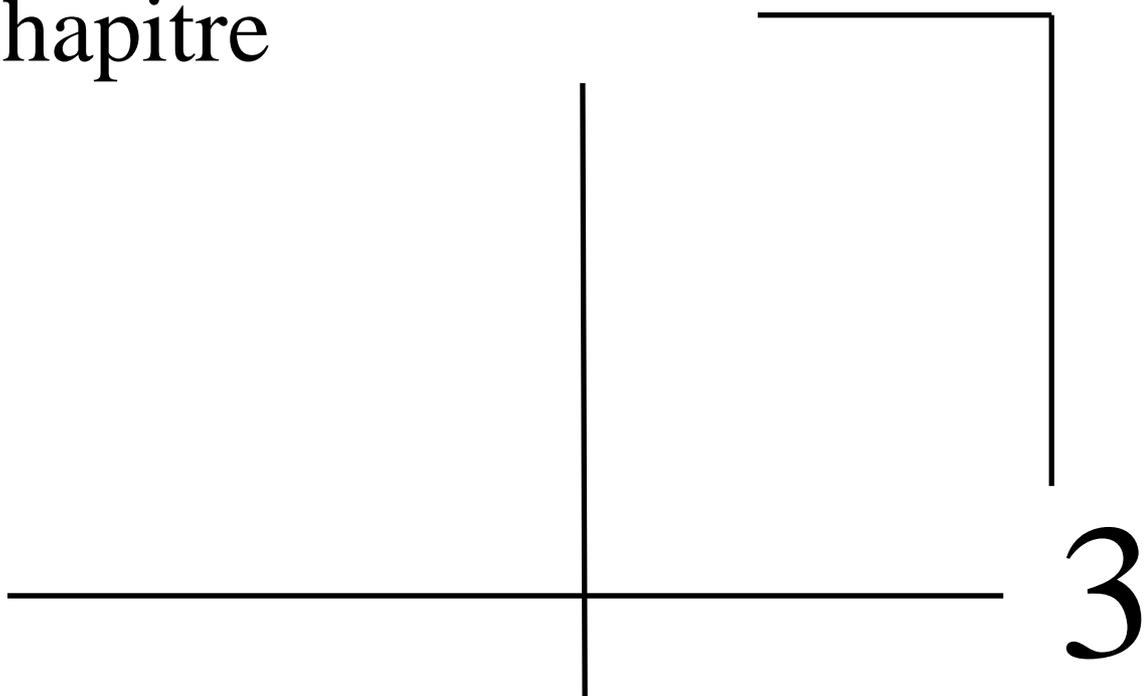
Pour finir, revenons à la définition du potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons. Ce potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* tel que :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_m^l(\omega) & r \in S_{\alpha} \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (2.52)$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

Chapitre



3

Résultats et Discussions

3. Résultats et discussions

3.1. Présentation du matériau étudié

3.1.1. Les alliages quinaires

Les chercheurs se sont intéressés à étudier les alliages quinaires semi-conducteurs III-V pendant plusieurs décennies, parce que leurs largeurs de bandes interdites (Gap) s'étendent largement de l'infrarouge à l'ultraviolet et le paramètre réseau peut être adapté par le contrôle de leur composition. Ils fournissent également la base matérielle pour un certain nombre de technologies commerciales bien établies. Ces alliages multi-composants sont des candidats prometteurs pour applications de nombreuses dispositifs tels que, des composants pour l'électronique rapide et pour une grande longueur d'onde photoniques.

Des progrès continus dans les semi-conducteurs III- V pour l'optoélectronique, qui nécessitent la synthèse d'alliages semi-conducteurs ayant des propriétés structurales, électroniques et optiques spécifiques. Les alliages quaternaires adapté au paramètre réseau du substrat donné offrent de nouvelles possibilités pour réaliser les propriétés des matériaux souhaités et sont très utiles pour réduire les défauts, et champ piézoélectrique. InGaAsP, GaInNAs, AlGaInN etc., alliages quaternaires ont été largement adopté pour ces applications des composants [37-41].

La recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs ayant des propriétés structurales et électroniques pour l'avancement des applications optoélectroniques, tels que couches minces des cellules solaires ou des diodes laser, constitue l'un des défis majeurs en science des matériaux. Les composés semi-conducteurs II-VI et III-V ont longtemps été considérés comme des matériaux prometteurs pour ces applications des dispositifs dans les technologies électroniques et optoélectroniques. Beaucoup de ces semi-conducteurs binaires cristallisent dans une structure cubique zinc blende .

Avant le milieu des années 90 , des études détaillées sur les alliages quinaires étaient rares , bien que d'importants travaux de modélisation a été faite par certains chercheurs [42] .Ils ont développé des techniques pour interpoler des valeurs telles que la constante de réseau , le coefficient de dilatation linéaire thermique et la bande interdite, ainsi que l'expansion de travaux antérieurs sur la recherche de la spinodale dans le diagramme de phase .Les calculs ont été effectués sur une variété d'alliages ,y compris GaInAsSbP , AlGaInAsSb et AlGaInAsP qui présentent des accords de paramètre de réseau importants avec plusieurs substrats III-V couramment utilisés [43].

3.1.2. L'intérêt technologique

Depuis les premiers travaux en 1970 de L. Esaki et R. Tsu [44] sur les couches minces semi-conductrices (GaAs, AlAs, ...) et grâce à l'évolution de la nanotechnologie, la recherche fondamentale sur les propriétés de ces semi-conducteurs et ses applications pour les hétérostructures semi-conductrices III-V a bien avancée.

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. Tel que l'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure des bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphore de gallium entrent dans cette catégorie, ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth, etc. donnent des composés à caractère métallique. On considérera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb), ou d'indium (InP, InAs, InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes.

Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

- ils sont robustes,
- ils possèdent une conductivité thermique élevée
- leur point de fusion est élevé
- ils ont une bande interdite directe

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne.

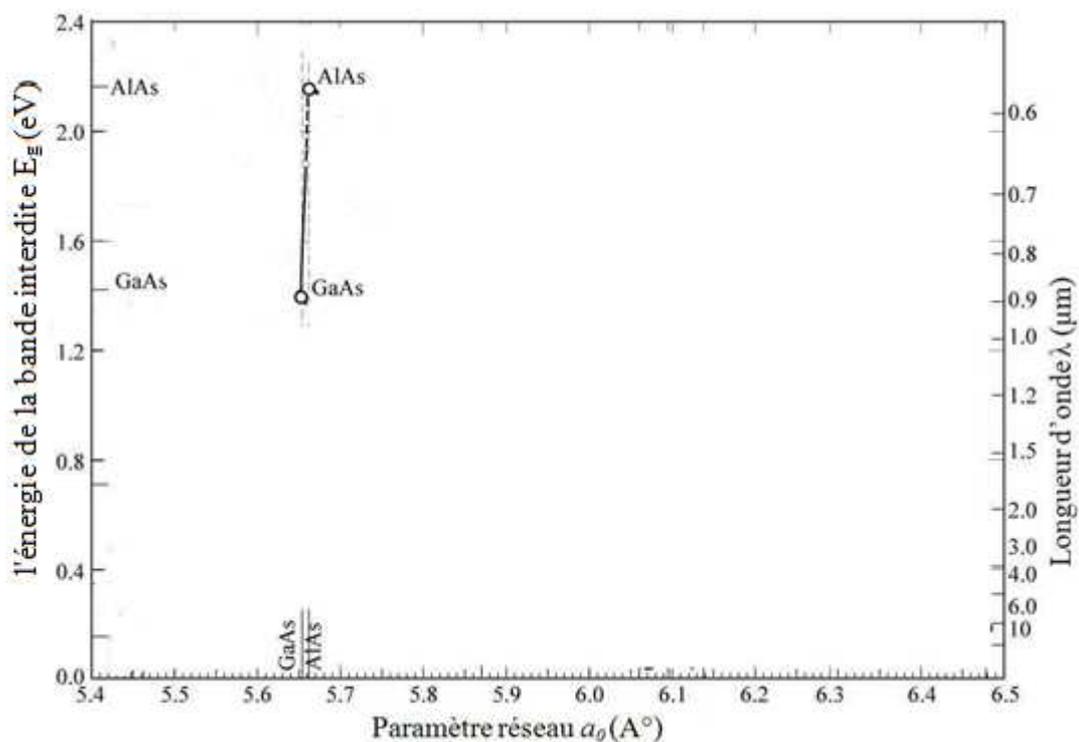


Fig.3.2. Largeur de bande interdite en fonction du paramètre cristallin a pour $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ et les binaires AlAs et GaAs.

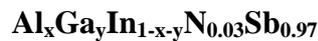
3.1.3. Alliage de nitrure

L'introduction d'azote pour les matériaux III-V tels que GaAs, GaSb, InAs et InSb a été d'un intérêt particulier, [46,47,48-54] en raison de l'effet de réduire la largeur de bande interdite des binaires. L'addition de l'azote se traduit également par une réduction du paramètre réseau de celle du matériau binaire [55] Ceci offre la possibilité d'utilisation des alliages quaternaires et de faire varier à la fois la composition et la constante de réseau de façon indépendante.

L'addition de petites quantités d'azote au semi-conducteurs III-V conduit à un grand degré de courbure de la bande interdite (Gap), par conséquent, une bande interdite (Gap) plus petite, L'étude de L. Buckle et al. montre que l'addition de 1% seulement de l'azote au binaire GaSb conduit à une réduction de la bande interdite (Gap) presque de 0,23 eV [56]. En particulier, les alliages tel que $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ et $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$, ont récemment reçu beaucoup d'attention. La substitution de l'azote par l'arsenic pour quelques pour cent a un effet sur la réduction de la largeur de bande interdite et sur la constante de réseau, ce qui permet la fabrication de l'alliages GaInNAs pour répondre à la plage de longueurs d'onde de la fibre optique de 1,3 à 1,55 µm et de l'adaptation au paramètre réseau du substrat GaAs [57-60]. Notre étude porte sur l'intégration d'azote au quaternaire AlGaInSb pour obtenir le quinaire $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$.

3.2. Résultats et discussions

3.2.1. Propriétés structurales et électroniques des quinaires



3.2.1.1. Méthode de calcul

Les calculs pour les propriétés structurales et électroniques des quinaires $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité implantée dans le code de Wien2k [61,62]. La valeur de l maximale pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques a été limitée à $l_{\text{max}} = 10$. Afin d'atteindre les valeurs propres de l'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développés dans des ondes planes avec un paramètre de coupure de $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 7$ (où K_{MAX} est le vecteur maximale du réseau réciproque, et R_{MT} est le rayon moyen des sphères MT). Le nombre de points k pris en compte dans l'intégration à travers la zone de Brillouin en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack ce qui donne 73 points k dans la zone irréductible de Brillouin, et le processus d'itération est répétée jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal converge à moins de 0,1 mRy [63].

On a utilisé l'approximation LDA (Local Density Approximation) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation et une super-cellule 64 atomes.

Le système se compose de 16 atomes d'Al ($16/32 = 0,5 = 50\%$), 12 atomes de Ga ($12/32 = 0,375 \approx 38\%$), 4 atomes In ($4/32 = 0,125 \approx 12\%$), un atome d'azote ($1/32 = 0,03125 \approx 3\%$) et 31 atomes de Sb ($31/32 = 0,96875 \approx 97\%$).

3.2.1.2. Propriété structurale

Nous avons calculé les propriétés structurales des composés ternaires, quaternaires et quinaires $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ en utilisant (LDA) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation [64]. L'optimisation du volume a été effectuée par minimisation de l'énergie totale par rapport au volume de la maille élémentaire, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [65].

A cet effet, les paramètres de structure à l'équilibre, tels que le paramètre réseau, le bulk modulus B et sa dérivée B' ont été affichés dans le tableau 3.1, 3.2 et tableau 3.2 pour les ternaires, quaternaires et quinaires respectivement.

Structures	Groupe d'espace	a(Å)	B(GPa)	B'
$\text{GaN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.02306 ^a , 6.04603 ^b , 5.95 ^c	56.5392 ^a	4.1542 ^a
$\text{InN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.41989 ^a , 6.43254 ^b	47.9905 ^a	4.4025 ^a
$\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.08276 ^a , 6.08064 ^b	58.552 ^a	2.7509 ^a

^a notre travail, ^b notre travail en utilisant la loi de Vegard, ^c référence [66].

Tab.3.1. Paramètre réseau, bulk modulus B et B' calculés des alliages ternaires III-V.

Structures	Groupe d'espace	a(Å)	B(GPa)	B'
$\text{Al}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.38826 ^a , 6.38856 ^b	53.5569 ^a	0.4867 ^a
$\text{Al}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.12264 ^a , 6.12463 ^b	58.5669 ^a	2.5783 ^a
$\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.39209 ^a , 6.38423 ^b	49.2249 ^a	2.4094 ^a
$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.02489 ^a , 6.05035 ^b	51.9233 ^a	1.9425 ^a
$\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.26736 ^a , 6.25659 ^b	51.5504 ^a	4.6284 ^a
$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.25154 ^a , 6.23929 ^b	48.37 ^a	6.6757 ^a
$\text{Ga}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.07356 ^a , 6.09434 ^b	56.6001 ^a	1.5930 ^a
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.05213 ^a , 6.06333 ^b	57.2525 ^a	2.4171 ^a
$\text{Al}_{0.88}\text{Ga}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.08007 ^a , 6.07631 ^b	54.3502 ^a	5.8574 ^a

^a notre travail, ^b notre travail en utilisant la loi de Vegard,

Tab.3.2. Paramètre réseau, bulk modulus B et B' calculés des alliages quaternaires III-V.

Structures	Groupe d'espace	a(Å)	B(GPa)	B'
$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.20075 ^a , 6.19530 ^b	53.5603 ^a	4.0209 ^a
$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.25036 ^a , 6.24361 ^b	52.2706 ^a	4.6477 ^a
$\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.26704 ^a , 6.25227 ^b	50.9499 ^a	4.9898 ^a
$\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.09325 ^a , 6.10732 ^b	56.7612 ^a	4.1750 ^a
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.22358 ^a , 6.20828 ^b	52.9184 ^a	4.6908 ^a
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	215_P-43m	6.10273 ^a , 6.11165 ^b	55.7014 ^a	2.6112 ^a

^a notre travail, ^b notre travail en utilisant la loi de Vegard.

Tab.3.3. Paramètre réseau, bulk modulus B et B ' calculés des alliages quinaires III-V.

En appliquant la loi de Vegard pour les quinaires le paramètre réseau peut être représenté par l'équation suivante :

$$a(x, y, z) = xa(\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}) + ya(\text{GaN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}) + (1 - x - y)a(\text{InN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}) \quad (3.1)$$

$$a(x, y, z) = 6.08276x + 6.02307y + 6.41989z \quad (3.2)$$

Avec :

$$z = 1 - x - y \quad (3.3)$$

L'équation (3.2) devient :

$$a(x, y, z) = -0.33713x - 0.39682y + 6.41989 \quad (3.4)$$

La figure 3.3 représente la variation de paramètre réseau en fonction de la composition (x, y, z) le graphe obtenu est un triangle dont les sommets, les côtés et la surface représentent les alliages ternaires, quaternaires et quinaires respectivement.

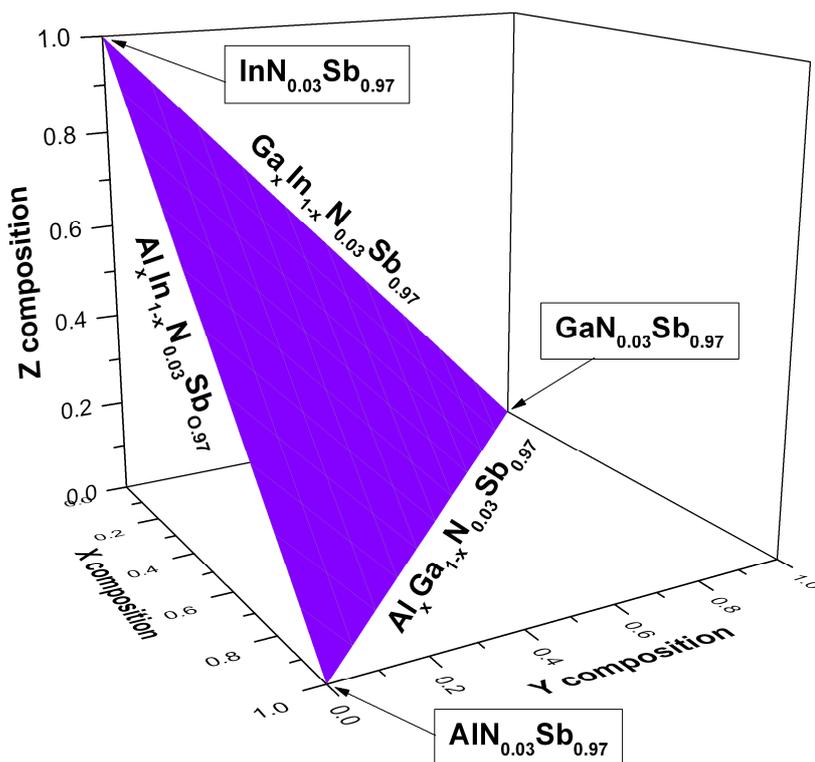


Fig. 3.3. Variation du paramètre a en fonction des compositions (x,y,z) .

3.2.1.3. Propriétés électroniques

3.2.1.3.1. Les ternaires

Le tableau 3.4 montre les alliages ternaires calculés et par manque des données théoriques et expérimentales nous avons utilisé le programme de T.Mei [67] pour calculer les Gaps des ternaires.

L'alliage ternaire (AlNSb) n'est pas inclus dans le programme alors on a utilisé l'équation (loi de Vegard) suivante :

$$E_g(\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}) = 0.03E_g(\text{AlN}) + 0.97E_g(\text{AlSb}) \quad (3.5)$$

Structures	$E_g(\text{eV})$	Nature de Gap E_g
$\text{GaN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.00000 ^a , 0.88970 ^b , 0.2458 ^c	Direct
$\text{InN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.00000 ^a , 0.25200 ^b	Direct
$\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.78967 ^a , 2.48018 ^d	Direct

^a notre travail, ^b notre travail en utilisant le programme [67], ^c référence [66], ^d notre travail en utilisant l'équation (3.5).

Tab.3.4. Les Gaps d'énergies calculés pour les ternaires $\text{GaN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$, $\text{InN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ et $\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$

3.2.1.3.2. Les quaternaires

L'énergie de la bande interdite de l'alliage quaternaire quadratique $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ peut être calculée à partir de l'équation suivante [68]:

$$E_g(x, y) = \frac{E_{g1} + E_{g2}}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (3.6)$$

Avec :

$$E_{g1} = x(1-x)[yE_g(A_xB_{1-x}C) + (1-y)E_g(A_xB_{1-x}D)] \quad (3.7)$$

$$E_{g2} = y(1-y)[xE_g(AC_yD_{1-y}) + (1-x)E_g(BC_yD_{1-y})] \quad (3.8)$$

Où le Gap des alliages ternaires $E_g(A_xB_{1-x}C)$, $E_g(A_xB_{1-x}D)$, $E_g(AC_yD_{1-y})$ et $E_g(BC_yD_{1-y})$ peuvent être exprimés à partir de l'équation suivante:

$$E_g(A_xB_{1-x}C) = xE_g(AC) + (1-x)E_g(BC) + bx(1-x) \quad (3.9)$$

Où b est le paramètre de courbure (bowing)

Les différentes énergies Gap des alliages ternaires $E_g(A_xB_{1-x}C)$, $E_g(A_xB_{1-x}D)$, $E_g(AC_yD_{1-y})$ et $E_g(BC_yD_{1-y})$ pour différente valeur de x et y utilisés dans les équations (3.7) et (3.8) sont calculés en utilisant la référence [67].

Le tableau 3.5 montre les différents Gap d'énergies ternaires calculées à l'aide du programme [67].

Le tableau 3.6 résume les Gaps des quaternaires.

Ternaires	E_g (eV)	Ternaires	E_g (eV)	Ternaires	E_g (eV)
$\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	2.4801 ^a	$\text{Al}_{0.88}\text{Ga}_{0.12}\text{N}$	5.1374 ^b	$\text{Al}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{Sb}$	2.1171 ^b
$\text{InN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.2520 ^b	$\text{Al}_{0.88}\text{Ga}_{0.12}\text{Sb}$	2.1893 ^b	$\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{N}$	1.0949 ^b
$\text{GaN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.8897 ^b	$\text{Al}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{N}$	1.3575 ^b	$\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{Sb}$	0.3071 ^b
$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$	3.5616 ^b	$\text{Al}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{Sb}$	0.5039 ^b	$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$	2.0395 ^b
$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{Sb}$	1.0088 ^b	$\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$	3.0900 ^b	$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Sb}$	0.5235 ^b
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	4.3495 ^b	$\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Sb}$	1.3105 ^b	$\text{Ga}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{N}$	2.9841 ^b
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$	1.5990 ^b	$\text{Al}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{N}$	4.8225 ^b	$\text{Ga}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{Sb}$	0.7399 ^b

^b notre travail en utilisant le programme [67].

Tab.3.5. Les Gaps d'énergies des ternaires en utilisant le programme [67].

Structures	E_g (eV)	Nature de Gap E_g
$\text{Al}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.00000 ^a , 0.53056 ^b	Direct
$\text{Al}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.64049 ^a , 2.20165 ^b	Direct
$\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.00000 ^a , 0.46460 ^b	Direct
$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.11576 ^a , 1.08856 ^b	Direct
$\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.27185 ^a , 1.36611 ^b	Direct
$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.00000 ^a , 0.80017 ^b	Direct
$\text{Ga}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.00000 ^a , 1.02293 ^b	Direct
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.19286 ^a , 1.68495 ^b	Direct
$\text{Al}_{0.88}\text{Ga}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	0.53206 ^a , 2.28142 ^b	Direct

^a notre travail, ^b notre travail en utilisant l'équation (3.6).

Tab.3.6. Les Gaps d'énergies calculés pour les quaternaires.

3.2.1.3.3. Les quinaires

D'une façon générale l'énergie de la bande interdite E_g de l'alliage quinaire de type $A_xB_yC_{1-x-y}D_zE_{1-z}$ peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_g(x, y, z) = xE_g(AD_zC_{1-z}) + yE_g(BD_zE_{1-z}) + (1 - x - y)E_g(CD_zE_{1-z}) \quad (3.10)$$

Avec :

$E_g(AD_zC_{1-z})$, $E_g(BD_zE_{1-z})$ et $E_g(CD_zE_{1-z})$ représente l'énergie de la bande interdite des ternaires.

Dans notre cas : $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N_{0.03}Sb_{0.97}$

$$E_g(x, y) = xE_g(AlN_{0.03}Sb_{0.97}) + yE_g(GaN_{0.03}Sb_{0.97}) + (1 - x - y)E_g(InN_{0.03}Sb_{0.97}) \quad (3.11)$$

L'équation (3.11) devient :

$$E_g(x, y) = 2.22818x + 0.6377y + 0.25200 \quad (3.12)$$

Le tableau 3.7 montre les Gaps pour les quinaires.

Structures	E_g (eV)	Nature de Gap E_g
$Al_{0.12}Ga_{0.5}In_{0.38}N_{0.03}Sb_{0.97}$	0.00000 ^a , 0.83823 ^b	Direct
$Al_{0.12}Ga_{0.38}In_{0.5}N_{0.03}Sb_{0.97}$	0.00000 ^a , 0.76170 ^b	Direct
$Al_{0.38}Ga_{0.12}In_{0.5}N_{0.03}Sb_{0.97}$	0.00000 ^a , 1.17523 ^b	Direct
$Al_{0.38}Ga_{0.5}In_{0.12}N_{0.03}Sb_{0.97}$	0.00000 ^a , 1.41755 ^b	Direct
$Al_{0.5}Ga_{0.12}In_{0.38}N_{0.03}Sb_{0.97}$	0.17226 ^a , 1.44261 ^b	Direct
$Al_{0.5}Ga_{0.38}In_{0.12}N_{0.03}Sb_{0.97}$	0.36105 ^a , 1.60841 ^b	Direct

^a notre travail, ^b notre travail en utilisant l'équation (3.12) de Vegard

Tab.3.7. Les Gaps d'énergies calculés pour les quinaires étudiés

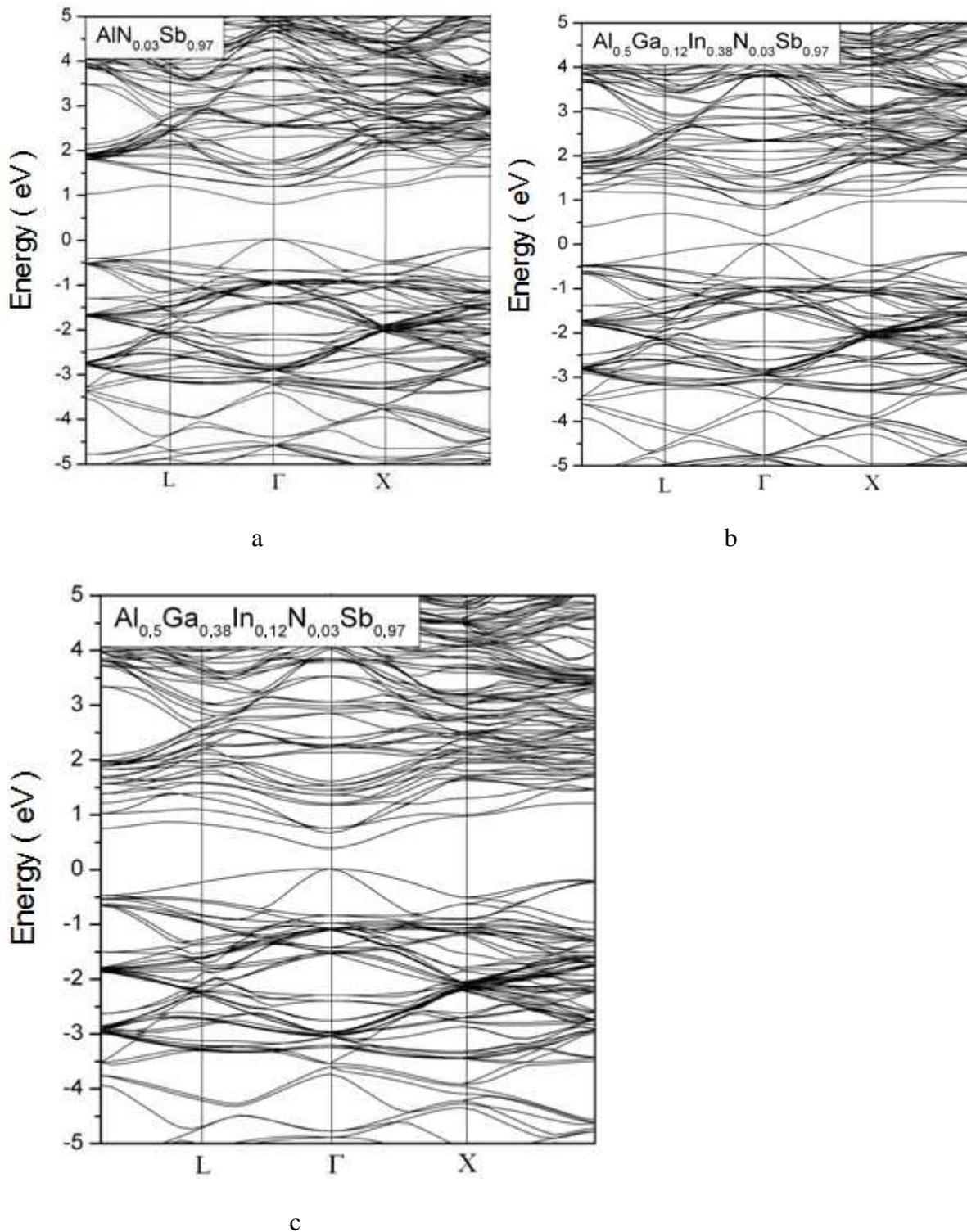


Fig.3.4. Structures de bandes électroniques a) $\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$, b) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$
c) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$

3.2.2. Etude des propriétés structurales, électronique et optiques de l'alliage quinaire $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$

3.2.2.1. Propriétés structurales

La figure 3.5 montre la structure cristalline de $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ qui a une structure cubique simple, ayant un groupe d'espace 215_P-43m, et nous avons calculé les propriétés structurales de cette structure en utilisant l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange de corrélation [64], l'optimisation du volume (figure 3.6.) a été effectuée par minimisation de l'énergie totale par rapport au volume de la maille élémentaire, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [65].

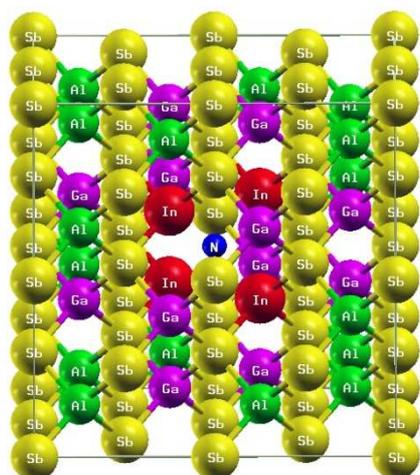


Fig. 3.5. Structure cristalline de quinaire $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$.

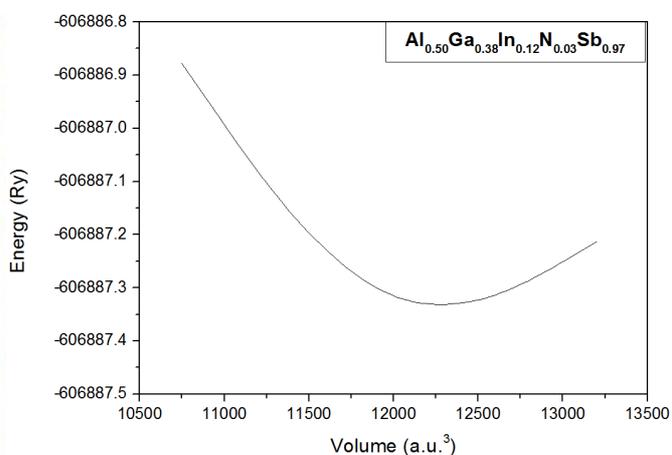


Fig. 3.6. Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

A cet effet, des paramètres de structure à l'équilibre, tels que le paramètre réseau, le bulk modulus B et sa dérivée B' ont été présentés dans le tableau 3.3.

3.2.2.2. Propriété électronique

L'analyse des propriétés électroniques et optiques des solides cristallins nécessite la connaissance de la densité d'états électroniques (DOS). La DOS pour $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ a été calculé en utilisant l'approximation LDA. Comme nous le savons Al, Ga, In, Sb et N ont la configuration d'électrons de valence suivante: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$, $1s^2 2s^2 2p$ et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$, respectivement, Fig. 3.7 affiche la densité d'état totale (DOST). Le calcul de structure de bande donne une bande interdite directe $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ et a été exposé dans la Fig. 3.4 et Table 3.7.

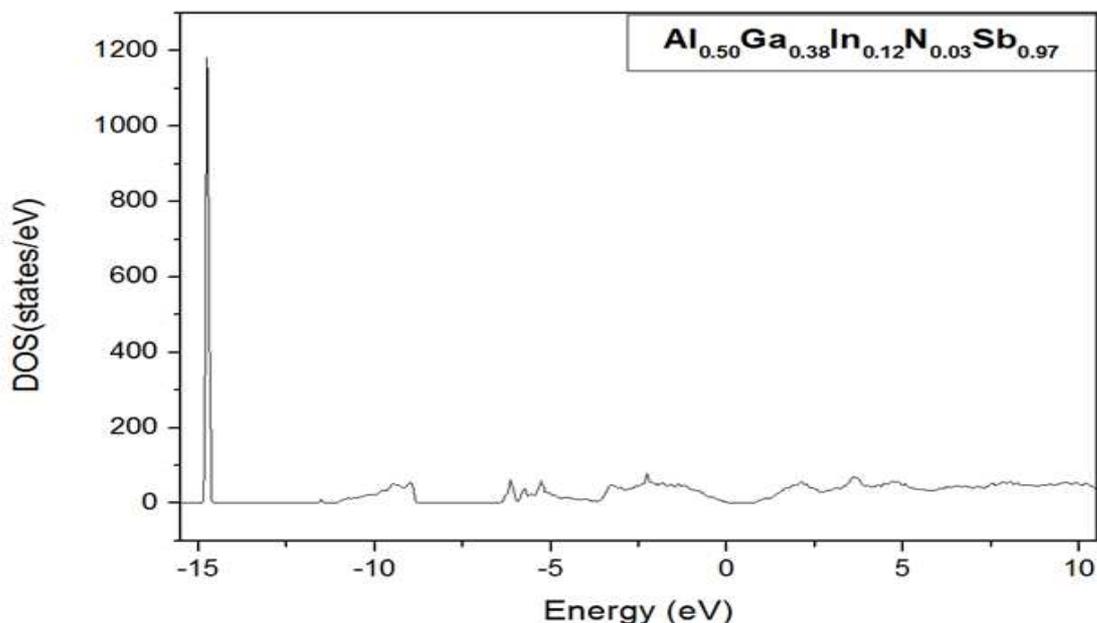


Fig. 3.7. Densités d'états totales

3.2.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ sont déterminées par la fonction diélectrique complexe $\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_1(\omega) + i\mathcal{E}_2(\omega)$ [69], qui décrit, en effet, les caractéristiques de la réponse linéaire du système à un rayonnement électromagnétique, et régit le comportement de propagation d'un rayonnement dans un milieu. La partie imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est calculée à partir des éléments de la matrice des éléments entre les états occupés et inoccupés de la zone de Brillouin [70].

La partie réelle $\mathcal{E}_1(\omega)$ peut être déterminée à partir de $\mathcal{E}_2(\omega)$ à l'aide la Relation de Kramers-Kronig [71]. La connaissance des deux parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique permet le calcul de fonctions optiques importantes, telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, la fonction de conductivité $r(\omega)$, et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ [72].

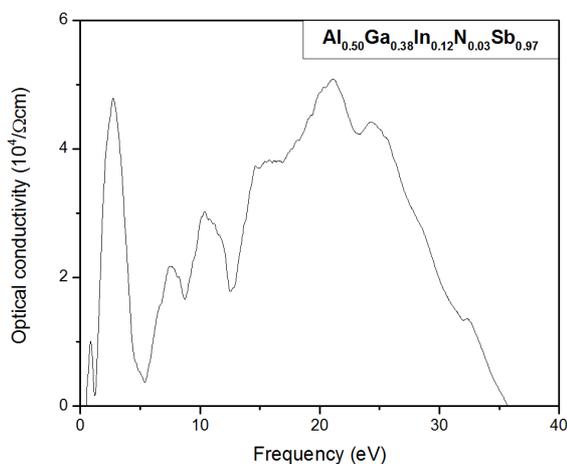


Fig. 3.8. La conductivité en fonction de la fréquence $\sigma(\omega)$

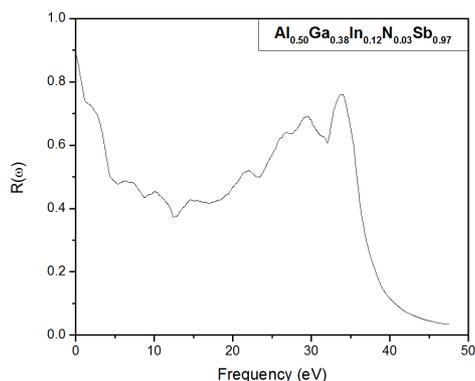


Fig. 3.9. La réflectivité en fonction de la fréquence

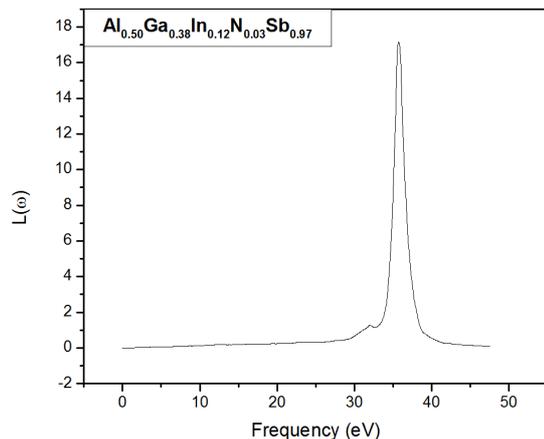


Fig. 3.10. Fonction perte d'énergie $L(\omega)$

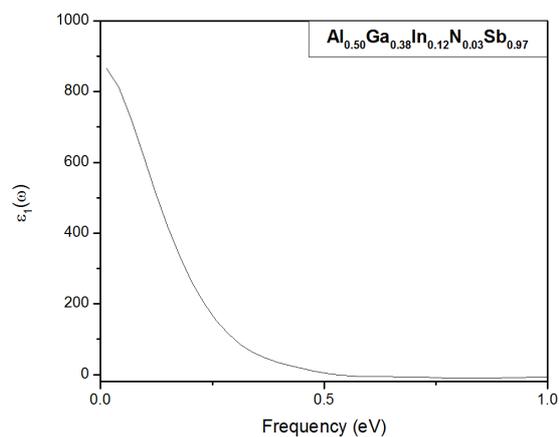


Fig. 3.11. Calcul de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$

La conductivité optique dépendant de la fréquence est également calculée et elle est représentée sur la Fig. 3.8. la conductivité maximale est à 20.13 eV. La figure 3.9 montre les résultats de la fonction de réflectivité $R(\omega)$ la valeur maximale de réflectivité est de 74.4 % et se produit entre la gamme d'énergie de 32 et 33 eV. Comme on peut le voir sur la figure 3.10 les sommets de $L(\omega)$ sont situés à environ 35.74 eV

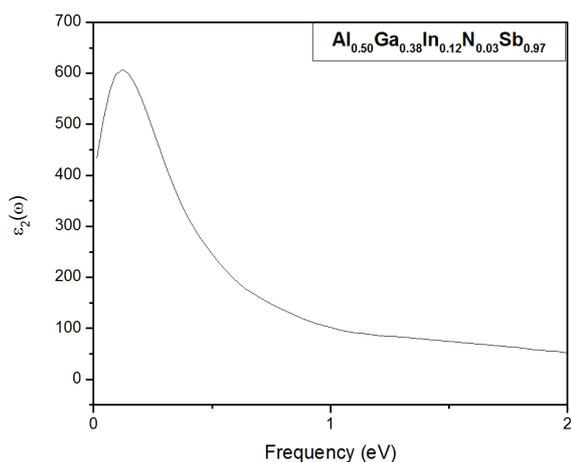


Fig. 3.12. Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$.

La figure 3.11 montre la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ et la figure 3.12 représente le calcul de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique avec un important pic à une valeur de l'énergie de 0.06 eV.

Le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont calculés et sont indiqués sur la figure 3.13 et la figure 3.14 respectivement.

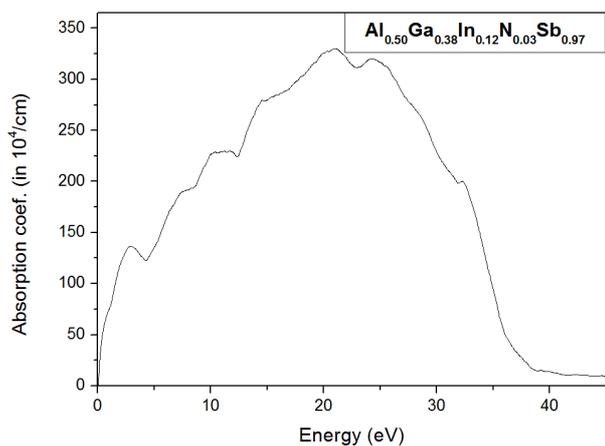


Fig. 3.13. Calcul de coefficient d'absorption.

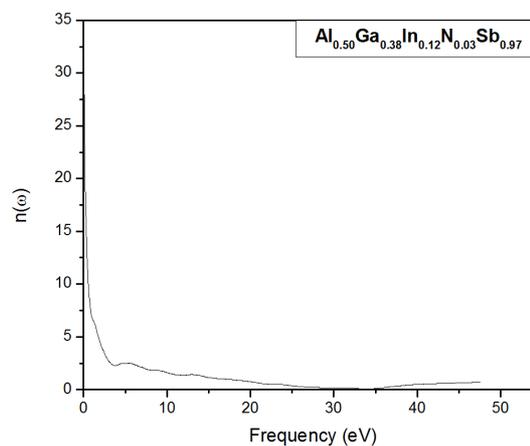


Fig. 3.14. Calcul de l'indice de réfraction $n(\omega)$.

3.2.2.4. Conclusion

Nous avons utilisé la méthode FP- LAPW avec l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation pour déterminer la constante de réseau , le module de compressibilité , la structure de bande électronique et des propriétés optiques telles que les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique , l'indice de réfraction , la réflectivité et la perte d'énergie des électrons de semi-conducteurs quaternaires III - V $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$.

i - Cette structure cristallise dans la structure cubique, les résultats montrent que le paramètre de maille a de très petits écarts par rapport aux prévisions de la loi de Vegard.

ii - En ce qui concerne les propriétés électroniques, les résultats des calculs montrent que le matériau étudié est de type Gap direct et ont, par conséquent, des répercussions importantes sur le domaine de la technologie optoélectronique.

iii - Les parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, de réflexion et le spectre de perte d'énergie des électrons sont calculés. Les constantes diélectriques statiques ϵ et l'indice de réfraction N ont été donnés pour la première fois.

3.2.3. Proposition d'une diode laser à puits quantique

3.2.3.1. Principe de Laser

3.2.3.1.1. Introduction

Parmi les différents types des lasers ; les lasers à semi-conducteurs qui deviennent les éléments clés dans un nombre croissant d'applications, principalement dans la communication par fibre optiques et dans le stockage de données.

Le laser à semi-conducteur permet la transformation directe de l'énergie électrique en énergie lumineuse à partir des mécanismes fondamentaux qui sont :

L'émission spontanée, l'absorption et l'émission stimulée décrite par les relations d'EINSTEIN.

Evidemment, l'originalité de ces transitions confère au laser à semi-conducteur des propriétés particulières, différentes de celles des lasers « à deux niveaux ». Donc, les diodes sont des émetteurs de lumière cohérente très compacts ayant un excellent rendement, le phénomène d'émission stimulée utilisé dans les lasers à semi-conducteurs, il se produit lorsqu'un photon d'énergie approprié interagit avec un électron d'un atome se trouvant dans un état excité. L'électron rejoint alors son état fondamental en émettant un photon de même énergie que le photon incident et en phase avec celui-ci.

Le laser à cascade quantique est un laser à semi-conducteur, pouvant émettre de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain dont le principe d'émission par cascade quantique a été initialement proposé par R.F. Kazarino et R.A. Sursis en 1971 [73].

Depuis lors, de nombreux groupes ont essayé de produire des dispositifs à base sur des modèles similaires. Le premier laser pompé électriquement à $\lambda = 4.2 \mu\text{m}$ a été démontré en 1994 par Faist et al. [74].

3.2.3.1.2. Transitions entre états d'énergie:

On s'intéresse aux principaux processus d'interactions entre un atome à deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 , et un rayonnement électromagnétique.

Ces processus [1,2] sont : l'émission spontanée, l'absorption et l'émission induite. Dans chaque cas ; l'atome subit une modification de son énergie d'une quantité $E_2 - E_1$; alors que le champ perd ou gagne un photon de fréquence $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$.

3.2.3.1.2.1. Emission spontanée:

Dans ce processus un atome effectue « spontanément » une transition d'un état excité E_2 vers un état de moindre énergie E_1 en émettant un quantum d'énergie $h\nu_{21}$ définie par la relation : $h\nu_{21} = E_2 - E_1$

3.2.3.1.2.2. Absorption:

L'absorption d'un photon d'énergie " $h\nu$ " dans la matière peut donner lieu à la transition d'un électron entre un état plein d'énergie E_1 et un état vide d'énergie E_2 tel que :

$$E_2 - E_1 = h \nu_{21} \quad 3.13$$

Dans les semi-conducteurs, les photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite induisent de telles transitions entre les états pleins de la bande de valence et les états vides de la bande de conduction, ce qui est la cause, dans ces matériaux, d'une forte absorption de la lumière dans le visible et le proche infrarouge (absorption fondamentale).

3.2.3.1.2.3. Emission stimulée (induite)

C'est le processus réciproque du précédent. En présence d'un champ ; un photon d'énergie précisément égale à ν_{21} induit un atome à effectuer une transition du niveau supérieur E_2 vers le niveau E_1 : l'atome émet un second photon dont, non seulement la fréquence mais toutes les autres caractéristiques (direction, phase, polarisation...), sont identiques à celle du photon « inducteur ».

Les diagrammes de la figure 3.15 représentent schématiquement ces trois processus :

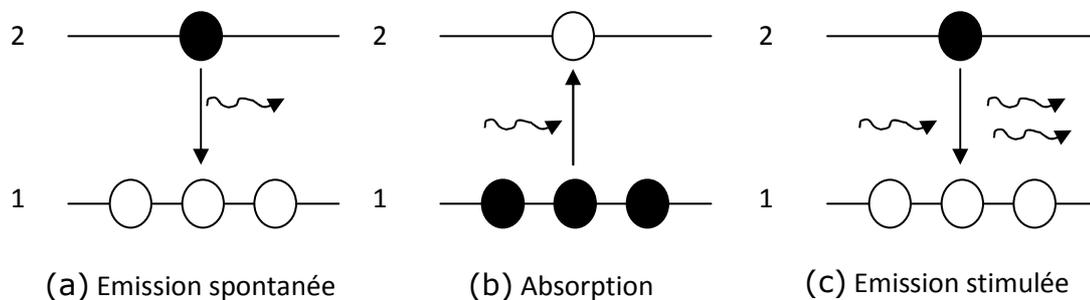


Fig.3.15 : Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie

3.2.3.1.3. Principes physiques de fonctionnement du Laser:

Le laser est une source de rayonnement dans laquelle un photon émis par un atome excité est contraint d'extraire de l'énergie des autres atomes excités, créant par là-même d'autres photons et augmentant aussi l'amplitude du champ électromagnétique original. Il faut donc disposer d'un grand nombre d'atomes excités qui soient susceptibles d'être stimulés.

Donc comme dans tous oscillateur, trois éléments sont donc simultanément nécessaires :

- Un milieu actif,
- Un pompage produisant l'inversion de population,
- Une cavité résonante.

3.2.3.1.3.1. Le milieu active:

C'est un milieu qui possède une structure appropriée de niveau d'énergie discret s'excitant facilement et possédant la capacité de stocker l'énergie reçue de l'extérieur.

L'émission laser se fait à une longueur d'onde déterminée par deux états d'énergie de cette structure, sur une transition où le système présente une émission spontanée correspond à une durée de vie relativement longue du niveau supérieur.

Dans les spectres discrets d'absorption ou d'émission, les raies ne sont jamais strictement monochromatiques.

La raie utilisée dans un laser possède une certaine « largeur spectrale » $\Delta\nu$ déterminée par différents mécanismes atomiques et mesurant la dispersion en fréquence autour de la fréquence centrale.

La probabilité qu'un groupe d'onde d'atomes puissent interagir par absorption ou émission stimulé avec un champ électromagnétique donné, ou la probabilité de produire un champ par émission spontané sur une largeur $d\nu$, sont notées $g(\nu)d\nu$, la fonction $g(\nu)$ étant appelée profil de la raie : cette fonction incorpore tous les mécanismes d'élargissement de la transition. Autour de la fréquence centrale ν_0 de la raie, la fonction $g(\nu)$ est étalée sur une largeur de l'ordre de $\Delta\nu$.

Afin de distinguer différents profils de raie, les élargissements sont classés en homogène et inhomogène. Dans une raie homogène, tous les atomes possèdent la même fréquence centrale ν_0 et le même profil de raie e résonance ; l'élargissement d'une raie d'un milieu gazeux par les collisions est un exemple d'élargissement homogène. En revanche, si le milieu contient des classes d'atomes présentant différentes fréquences de résonance ou différents profils de raie pour la même transition, l'élargissement est dit inhomogène. Dans ce cas, le milieu présente une réponse spectrale plus large que celle de chaque classe atomique prise séparément .La raie résultant de l'agitation thermique des atomes (par rapport a une onde incidente le milieu comprend des clases d'atomes absorbants différemment en raison de l'effet Doppler), celle provenant des dislocation d'un cristal, ou la raie observé dans un mélange d'isotope sont autant de raies élargies de façon inhomogène.

3.2.3.1.3.2. Le pompage: création d'une inversion de population:

Dans un semi-conducteur, les énergies électroniques autorisées sont réparties en bandes d'énergie bien déterminées. Entre ces bandes se trouvent des valeurs de l'énergie interdite à tout électron. La bande pleine, dont l'énergie électronique autorisée est la plus élevée est la bande de valence. Les états partiellement occupés ou même inoccupés de la bande voisine d'énergie supérieure forment la bande de conduction du solide.

La différence entre l'énergie du sommet de la bande de valence et celle du bas de la bande de conduction, s'appelle écart énergétique E_g .

La figure 3.15 montre les positions des niveaux respectifs d'énergie en fonction de la constante de propagation k des électrons dans différents types de semi-conducteurs.

Pour établir une inversion de population comme dans tout laser, le rapport des populations des états occupés à celle des états inoccupés proches du minimum de la bande de conduction doit être plus grand que celui du rapport similaire des populations des états supérieurs de la bande de valence (figure 3.16.e).

Cette situation qui ne peut exister que sous des conditions de déséquilibre thermodynamique caractérise un semi-conducteur doublement dégénéré.

Lorsque une onde électromagnétique de fréquence ν se propage dans un semi-conducteur, elle ne peut induire des transitions que vers les états inoccupés : dans les figures (b), (c), (d), ces états étant situés au-dessus des états occupés ; il y a absorption. Ce n'est pas le cas du système doublement dégénéré : les fréquences ν telles que :

$$E_{FC} - E_{FV} > h\nu > E_g \quad 3.14$$

Cette condition est donc la condition nécessaire et suffisante pour que l'émission stimulée se produise au sein d'un semi-conducteur.

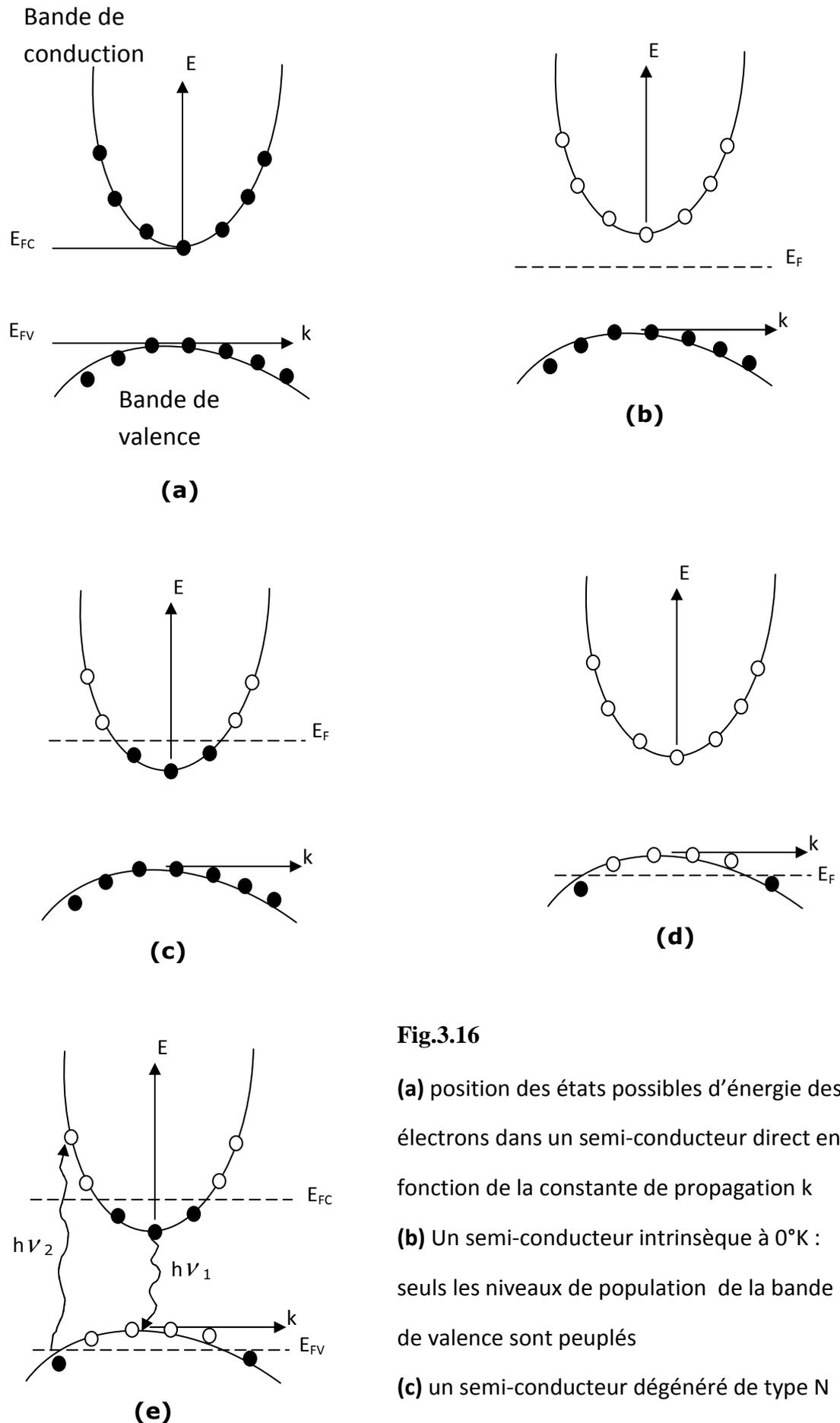


Fig.3.16

(a) position des états possibles d'énergie des électrons dans un semi-conducteur direct en fonction de la constante de propagation k

(b) Un semi-conducteur intrinsèque à 0°K : seuls les niveaux de population de la bande de valence sont peuplés

(c) un semi-conducteur dégénéré de type N

(d) un semi-conducteur dégénéré de type P

(e) un semi-conducteur doublement dégénéré

3.2.3.1.3.3. La cavité résonante (le résonateur) :

Nous avons considéré que le milieu actif est un milieu ayant la possibilité d'amplifier, lors de son passage, un rayonnement de fréquence appropriée introduit dans le milieu lui-même. Tel quel ce milieu ne peut devenir le siège d'une oscillation électromagnétique. Dans la plupart des lasers, le gain du milieu actif est faible, il est alors nécessaire de forcer la lumière à effectuer des allers et retours dans le milieu actif de manière à obtenir une amplification suffisante.

Le dispositif de rétroaction généralement obtenu par un jeu de deux miroirs forme ce qu'on appelle une cavité ou encore un résonateur.

L'association du milieu amplificateur à une cavité est représentée schématiquement par la figure 3.17.

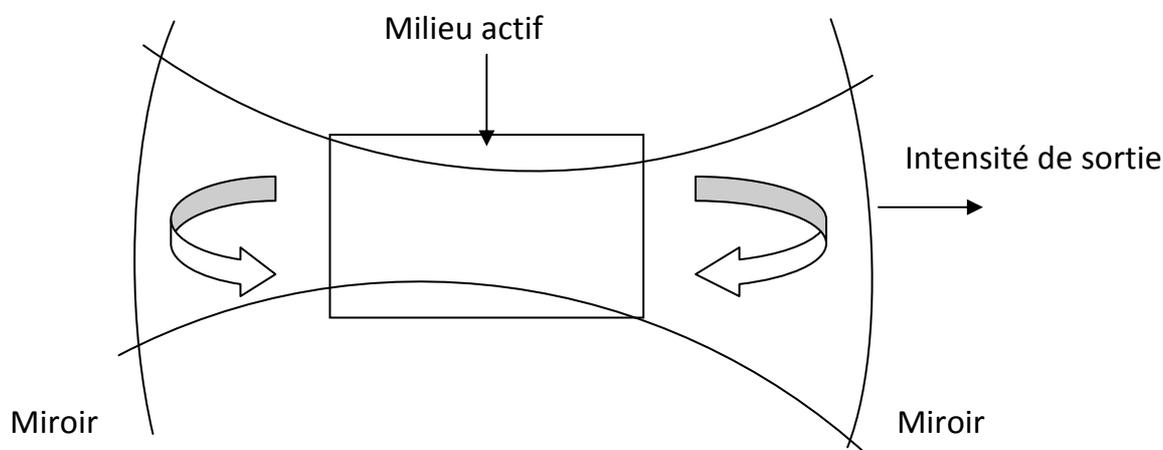


Fig.3.17 : Représentation schématique d'un
Oscillateur optique

L'exemple type de cavité est l'interféromètre de Pérot-Fabry formé de deux miroirs plans. L'intensité d'un rayonnement est résonante pour certaines longueur d'onde (d'où le terme résonateur).

****Remarque :**

Si les deux miroirs d'un Pérot-Fabry ne sont pas parfaitement parallèles, la lumière ne reste pas confinée dans la cavité et les pertes sont en général bien trop élevées pour obtenir l'oscillation laser.

La condition de résonance d'une telle cavité est $n \cdot \frac{\lambda}{2} = 1$;

Où, λ : la longueur d'onde de résonance, n est un entier quelconque.

3.2.3.2. Les hétérostructures

En microélectronique, une double hétérostructure consiste en la juxtaposition de deux hétérostructures. Elle présente un intérêt tout particulier pour la réalisation de sources laser à semi-conducteur.

Dans le cadre des homojonctions n-p, du fait du non confinement des porteurs, on observe un rendement faible et un courant de seuil élevé de quelques kA/cm². En utilisant une double hétérojonction avec une succession de zone N, P, N. La zone P est définie comme la zone active (ZA). Cette zone active est caractérisée par un domaine favorisant la recombinaison des paires électrons-trous. En choisissant judicieusement la composition des alliages, on assure dans la zone P un confinement électronique des porteurs et un confinement optique des photons par la variation d'indice au niveau des jonctions. la figure 3.14 montre les différentes structures à puits quantiques à confinement séparé SCH et à gradient d'indice GRINSCH.

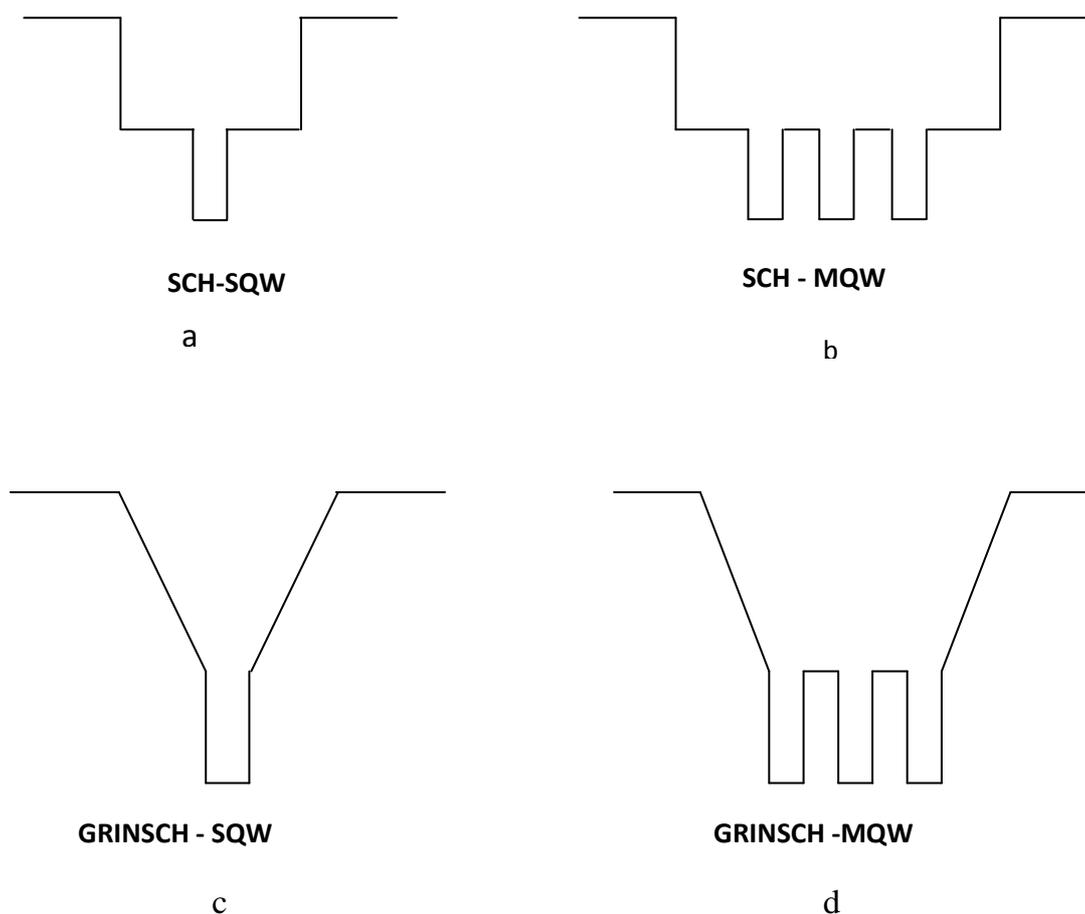


Fig.3.18. Représentation schématique des structures a) SCH-SQW b) SCH-MQW c) GRINSCH-SQW d) GRINSCH-MQW

3.2.3.3. Étude d'une diode laser à base de $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$

Nos calculs sont basés sur une prédiction d'une hétérostructure Laser à confinement séparé (SCH) avec un seul puits quantique QW qui se compose d'une couche de gaine (cladding layers) $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$, un puits quantique (QW) $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$, qui est qui convient mieux en tant que couche active incorporé dans un guide d'ondes $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ (couches de barrière)

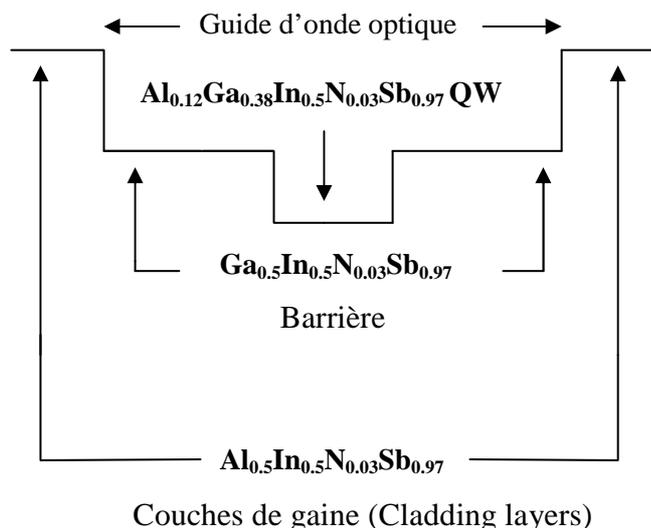


Fig.3.19. Schéma d'une structure à puits quantique étudié (QW).

Le schéma du système étudié QW est présenté dans la Fig. 3.15 la différence entre les Gaps d'énergies de $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ est suffisante pour confiner les porteurs dans la couche active, et la différence d'indice de réfraction entre $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ et $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ pour confiner la lumière.

Structures	$a(\text{\AA})$	$E_g(\text{eV})$
$\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	6.26736 ^a , 6.25659 ^b	0.27185 ^a , 1.36611 ^b
$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	6.25154 ^a , 6.23929 ^b	0.00000 ^a , 0.80017 ^b
$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	6.25036 ^a , 6.24361 ^b	0.00000 ^a , 0.76170 ^b

^a notre calcul, ^b notre calcul en utilisant la loi de Vegard

Tab.3.8. Paramètre réseau et Gaps d'énergie des matériaux qui composent la structure.

Le tableau 3.8 montre les paramètres des différents matériaux qui composent la structure étudié.

Pour réaliser des hétérostructures $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}/\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}/\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ avec des pièges d'interface négligeables, les paramètres réseaux entre les matériaux doivent être étroitement adaptés [75]. Car ces pièges deviennent des centres de recombinaisons non radiatives qui font la qualité du matériau à se dégrader [76]. Nous allons étudier le désaccord de maille entre les matériaux qui composent le puits quantique donnés par :

1- $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}/\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$

$$\frac{\Delta a}{a_{\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}}} = \frac{a_{\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}} - a_{\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}}}{a_{\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}}} 100\% = 0.25\%$$

2- $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}/\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$

$$\frac{\Delta a}{a_{\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}}} = \frac{a_{\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}} - a_{\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}}}{a_{\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}}} 100\% = 0.018\%$$

- Le désaccord de maille entre la structure $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ est presque de 0.25 % et entre la structure $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ et $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.5}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ est de 0.018 % les résultats trouvés indiquent que le désaccord de maille est faible on peut conclure qu'il y a adaptation réseau entre les structures étudiées.

- La longueur d'onde d'émission d'une diode laser est donnée par:

$$\lambda = \frac{1.24}{E_g}$$

λ :longueur d'onde en μm

E_g : le gap en eV

la longueur d'onde trouvée est autour de $\lambda=1.62 \mu\text{m}$.

donc la diode laser étudiée produire de la lumière dans l'infrarouge.

Conclusion générale

Dans la première partie de cette thèse nous avons réalisé une série de calculs ab-initio avec une approximation de la densité locale (LDA), par une étude premiers principes appliquée à une supercellule de 64 atomes afin de prédire les propriétés structurales et définir les propriétés électroniques des ternaires, quaternaires et quinares $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$

A cet effet, les calculs de ses propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le bulk modulus B, et sa dérivée B' et les propriétés électroniques tels que largeur de bande interdite ont été poursuivis.

Par manque des données théorique et expérimentales nous avons comparées nos résultats des paramètres réseaux avec la loi Vegard et structure de bande avec le programme de T.Meier.

Les structures se cristallisent en cubique simple (groupe d'espace : 215_P-43m) les paramètres de maille, sont en bon accord avec la loi de Vegard.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, les principaux ternaires $\text{GaN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ $\text{InN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ et $\text{AlN}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ sont calculés avec le programme de T.Meier, et on a comparé les structures de bandes des quinares $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ avec la loi de Vegard qui est en fonction des principaux ternaires, il existe une différence entre les valeurs calculées dans le sens où la méthode LDA sous-estime la largeur de bande interdite.

Par conséquent, les résultats des calculs montrent que tous les matériaux étudiés sont de type à bande interdite directe et ont, par conséquent, l'impact significatif sur le domaine de la technologie optoélectronique.

Dans la seconde partie les propriétés optique de l'alliage quinaire $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ sont calculées en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation LDA : la conductivité optique $\sigma(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, ont été calculés pour la première fois.

En conclusion, ce travail de thèse a donc permis d'ouvrir un certain nombre de perspectives aussi bien théoriques qu'expérimentales, en particulier l'étude des propriétés de transport tel que conductivité électrique (résistivité) et mobilité des porteurs..etc.

Références bibliographiques

- [1] M. Weyers, M. Sato and H. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 L853 (1992)
- [2] M. Weyers, M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 62 1396 (1992)
- [3] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 1273 (1996)
- [4] Sophia Antipolis, 06560 Valbonne; Les nitrures d'éléments III-V, Centre de recherche sur l'hétéro épitaxie et ses applications (CRHEA), UPR 10 CNRS.
- [5] Daniel Steigerwald, Serge Rudaz, Heng Liu, R.Scott Kern, Werner Götz and Robert Fletcher, *Jom.* 49, 18 (1997).
- [6] Henry Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, (Masson, 1987).
- [7] S. M. SZE, *Physics of Semiconductor Devices*, (John Wiley & Sons, 1981).
- [8] C. Kittel, *Introduction a la physique de l'état solide*, (Dunode, 1972).
- [9] Gerald Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, (Les éditions de physique, 1988).
- [10] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [11] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc.* B63, 167, (1950).
- [12] N. M. Ravindra, *Infrared physics*, 21, 283 (1981).
- [13] P. J. L. Hervé and L.K.J. Vandamme, *Infrared phys., Techno.*35, 609 (1994).
- [14] W. Sellmeier, *Annalen der Physik und Chemie* 219, 272 (1871).
- [15] David R. Penn, *Phys. Rev.* 128, 2093 (1962).
- [16] S.Adachi, *Phys Rev. B*, 39, 12612 (1989).
- [17] Bhadari. C. M and Rowe. D. M, *Thermal Conduction in Semiconductors* (New York, Wiley, 1988).
- [18] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 53, 5863 (1982).
- [19] R. R. Reddy and S. Anjaneyulu, *Phys. Stat. Sol. (b)* 174, 91 (1992).
- [20] V. Gopal, *Infrared Phys.* 22, 255 (1982).
- [21] Abeles, F., *Optical Properties of Solids*, (Amsterdam, North-Holland Publ. Co., (1972).
- [22] M.A.Salem, *chinese journal of physics*, 41,288 (2003)
- [23] François Poitou, *Détermination de l'énergie au joint de grains par calculs ab initio et application à un modèle Monte Carlo de croissance cristalline*, DEA Science des Matériaux, Lille, (Juin 2000).
- [24] Toulouse J. (2005), Extension multi déterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée, Thèse, Université de Pierre et Marie Curie.
- [25] Giret Y. et Hirel P. *Graphite et nanotubes de carbone : introduction aux calculs de structure de bandes électronique*, Université de Rennes 1. (2004)
- [26] K. Wolfram, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, (Wiley, 2001).
- [27] De Vito D.A., Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique, (thèse, Université de Genève 2003)

- [28] M. B. Kanoun, *First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetic Magnetism in AlN :Mn and GaN :Mn systems*, (Thèse, Université d'Abou Bakr Belkaid 2004)
- [29] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods (2004).
- [30] Djellouli B., Etude des propriétés physiques de matériaux réfractaires (TiC,ZrC,Tin,ZrN) dans la formalisme DFT-LMTOASA et DFT-FPLMTO(2002).
- [31] Martin R. M., *Electronic Structure Basic Theory and Particul Methods*, Cambridge, 642 pages. (2004)
- [32] Singh D.J. and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, (Springer, pages. 2006).
- [33] R. S. Gilles, *ab-initio calculations of electronic structure and properties of some perovskite oxide: high-Tc superconductors and magnetic materials*, These, Université de Geneve. (1998)
- [34] D. Marx and J. Hutter, *ab initio molecular dynamics, Theory and Implementation* (2001)
- [35] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 151, (1937).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital's Program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2. 2001)
- [37] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J.M. Olson, S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1221(1999).
- [38] Masahiko Kondow, Kazuhisa Uomi, Atsuko Niwa, Takeshi Kitatani, Seiji Watahiki, and Yoshiaki Yazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35,1273 (1996)
- [39] Siew Li Tan, Wai Mun Soong, Shiyong Zhang, JoShien Ng, John P. R. David, *Proc. SPIE* 8256, 82561E(2012).
- [40] J. J. Wierer, D. A. Steigerwald, M. R. Krames, J. J. O'Shea, M. J. Ludowise, G. Christenson, Y.-Shen, C. Lowery, P. S. Martin, S. Subramanya, W. Gotz, N. F. Gardner, R. S. Kern, S. A. Stockman, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3379 (2001).
- [41] M. F. Schubert, J. Xu, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. H. Kim, S. Yoon, S. M. Lee, C. Sone, T. Sakong and Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* 93, 041102 (2008).
- [42] I. V. Rubtsov and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem. A* 101, 6138 (1997).
- [43] T. Onda and R. Ito, *J. Cryst. Growth* 83, 353 (1987).
- [44] L. Esaki et R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.* 14, 61, 1970 .
- [45] Redha AOUATI, *Etude de l'interaction électron-matière des nanostructures de l'arséniure de gallium*, (Thèse, Université Mentouri Constantine 2011).
- [46] P. H. Jefferson, L. Buckle, D. Walker, T. D. Veal, S. Coomber, P. A. Thomas, T. Ashley, and C. F. McConville, *Physica Status Solidi (RRL) –Rapid Research Letters* 1, 104-106 (2007).
- [47] T. D. Veal, L. F. J. Piper, S. Jollands, B. R. Bennett, P. H. Jefferson, P. A. Thomas, C. F. McConville, B. N. Murdin, G. W. Smith, and L. Buckle, *Applied Physics Letters* 87, 132101 (2005).
- [48] Y. Lin, *Thin Solid Films* 368, 249-252 (2000).
- [49] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, K. Hosomi, and T. Mozume, *Solid-State Electronics* 41, 209–212 (1997).
- [50] Q. X. Zhao, S. M. Wang, M. Sadeghi, a. Larsson, M. Friesel, and M. Willander, *Applied Physics Letters* 89, 031907 (2006).
- [51] A. Lindsay, E. O'Reilly, A. Andreev, and T. Ashley, *Physical Review B* 77, 1-10

- (2008).
- [52] S. Sakai, *Journal of Crystal Growth* 189-190, 471-475 (1998).
- [53] M. Hao, *Journal of Crystal Growth* 189-190, 481-484 (1998).
- [54] Y. H. Zhang, P. P. Chen, H. Yin, T. X. Li, and W. Lu, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43, 305405 (2010).
- [55] L. Buckle, S. D. Coomber, T. Ashley, P. H. Jefferson, D. Walker, T. D. Veal, C. F. McConville, and P. A. Thomas, *Microelectronics Journal* 40, 399-402 (2009).
- [56] L. Buckle, B.R. Bennett, S. Jollands, T.D. Veal, N.R. Wilson, B.N. Murdin, C.F. McConville and T. Ashley, *J. Cryst. Growth* 278, 188 (2005).
- [57] M. Weyers, M. Sato and H. Ando, "Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy layers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L853-L855 (1992)
- [58] H. Naoi, Y. Naoi and S. Sakai, "MOCVD growth of InAsN for infrared applications", *Solid-State Electron.*, 41, 319-321 (1997)
- [59] K. Uesugi, N. Morooka and I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 1254-1256 (1999)
- [60] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz and C. Nauka, *Phys. Rev., B* 62, 4211-4214 (2000)
- [61] Dreizler and E. K.U. Gross, *Density Functional Theory*, (Berlin: Springer, 1990).
- [62] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [63] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *phys. Rev. B.* 13, 5188 (1976).
- [64] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [65] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [66] A. Belabbes, M. Ferhat and A. Zaoui, *Appl. Phys. Lett.* 88, 152109 (2006).
- [67] T. Mei, *J. App. Phys.* 101, 013520 (2007).
- [68] S. Kasap and P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, (New York: Springer, 2006), pp. 737.
- [69] Reshak AH, S. Auluck, *Phys Rev B* 68:125101(2003).
- [70] Okoye CMI, *J. Phys. Condens. Matter*, 15:5945(2003).
- [71] M. O'Donnell, Jaynes ET, Miller JG, *J. Acoust. Soc. Am.* 69,696(1981)
- [72] Hassan MA, Hogarth CA, *J. Mater. Sci.* 23, 2500(1988). doi:10.1007/BF01111908
- [73] Kazarinov, R.F; Suris, R.A. (April 1971). "Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice". *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* 5 (4): 797–800.
- [74] Faist, Jerome, Federico Capasso, Deborah L. Sivco, Carlo Sirtori, Albert L. Hutchinson, and Alfred Y. Cho (April 1994). "Quantum Cascade Laser" (abstract). *Science* 264 (5158): 553–556. [Bibcode](#):1994Sci...264..553F. [doi](#):10.1126/science.264.5158.553. PMID 17732739. Retrieved 2007-02-18.
- [75] S.M. Sze *Physics of Semiconductor Devices* (2nd ed.) WIE Willey, New York (1981)
- [76] W. Lu, R.P. Champion, C.T. Foxon, E.C. Larkins *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010), p. 1029

Abstract: The theoretical studies have been fundamental in the development of new materials and new devices for diverse industrial applications. With advanced ab-initio method, it is now feasible to access a database of crystal structure and use computer software to obtain interesting properties in the case in which experimental measurements are absent. In this reason we have attempt to determine the structural, electronic properties for new materials based on Nitride ‘N’ and antimony ‘Sb’ using the full potential augmented plane waves method within the density functional theory DFT, with local density approximation (LDA), which is implemented in the Wien2K code. Firstly, we present theoretical study of structural and electronic properties of the ternary Antimony Nitride (III-NSb) and quinary $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$. The parameter lattice, the bulk modulus B and its pressure derivative B’ are predicted. We note that the parameters lattices are in excellent agreement with the Vegard’s law; regarding electronic properties such as band gap have been pursued, the result shows that there is a difference between the calculated values in the sense that the LDA method underestimates the band gap. Secondly, the optical properties of $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ have been investigated; the dielectric function, refraction index, reflectivity, conductivity function, and energy-loss spectra were obtained and analyzed on the basis of electronic band structures and density of states.

Keywords: FP-LAPW; Local density approximation; Quinary alloys; Semiconductors III-V.

Résumé: Les études théoriques ont joué un rôle fondamental dans le développement des nouveaux matériaux et des nouveaux dispositifs pour diverses applications industrielles. Avec le développement des méthodes ab initio, il est maintenant possible d'accéder à une base de données d'une structure cristalline et utiliser un logiciel pour obtenir des propriétés intéressantes dans le cas où des mesures expérimentales sont absentes. A cet effet, nous avons tenté de déterminer les propriétés structurales, électroniques des nouveaux composés à base de Nitrure ‘N’ et Antimoine ‘Sb’, en utilisant la méthode des ondes plane augmentée au sein de la théorie de fonctionnelle de la densité DFT, qui est implémenté directement dans le code Wien2K. Tout d'abord, nous présentons l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques des ternaires (nitrure et antimoine) (III-NSb) et quinaire $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$. Le paramètre de réseau, le bulk modulus B et sa dérivée B' sont prédits. Nous notons que les paramètres réseaux sont en excellent accord avec la loi de Vegard; en ce qui concerne les propriétés électroniques telles que structure de bande ont été poursuivies, le résultat montre qu'il existe une différence entre les valeurs calculées dans le sens que la méthode LDA sous-estime la largeur de bande interdite. En second lieu, les propriétés optiques de l'alliage $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.12}\text{N}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ ont été étudiés; la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, réflectivité, la conductivité optique, et les spectres de perte d'énergie ont été obtenues et analysées sur la base des structures de bandes électroniques et la densité d'états.

Mots-clés : FP-LAPW; Approximation densité locale; Alliages Quinaire; Les semi-conducteurs III-V.