

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

RABAH MOUSSA

Spécialité : Sciences Physiques

Option : Physique des matériaux

Intitulée

Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage quaternaire quadratique GaAlAsP par la méthode ab-initio

Soutenue le...../...../2016

Devant le jury composé de :

Président : Houari KHACHAIProfesseur UDL Sidi Bel Abbès

Examineurs : Abdelkader YAKOUBI.....Professeur UDL Sidi Bel Abbès

Rabah KHENATA.....Professeur UMS Mascara

Hadj BALTACH..... Professeur UMS Mascara

Directeur de thèse :Ahmed ABDICHE.....MCA UIK Tiaret

Co-Directeur de thèse :Boucif ABBAR..... Professeur UDL Sidi Bel Abbès

Année universitaire 2016/2017

A tous ceux qui me sont chers, ...

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit n'auraient pas pu être obtenus sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes, que je tiens à saluer. Tous d'abord ce travail a été réalisé au niveau de département de Physique de l'Université de Djillali Liabès de Sidi bel-abbès. Je voulais remercier tous les gens de ce département pour leur qualité d'accueille.

*Je remercie particulièrement monsieur **Ahmed ABBDICHE** directeur de ma thèse de m'avoir soutenu tout au long de mon doctorat et de m'avoir accueilli pendant tous ces années au sein de son organisme. Notamment dans la dernière année qui fut une étape cruciale dans l'achèvement de mes travaux de recherches. Je voudrais également le remercier pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'il m'a accordée. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour ses qualités humaines.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur **Boucif ABBAR**, qui en agissant à titre de co-directeur a fortement enrichi ma formation. Ses conseils et ses commentaires auront été fort utiles.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance au jury de thèse : les examinateurs **Abdelkader YAKOUBI**, **Rabah KHENATA** et **Hadj BALTACH** qui ont accepté de lire le manuscrit dans un délai très court, **Houari KHACHAI** qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, et je leur en suis très reconnaissant.*

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à Rabah RIANE pour ces précieux conseils techniques, pour les discussions très enrichissantes que ce soit scientifique ou autres.

Ses qualités humaines font qu'il ne passe pas inaperçu.

Et au-delà des considérations purement scientifiques, on peut dire que ces années auront été marquées par la bonne humeur et quelques franches rigolades, grâce à tous mes collègues et amis de longue date de l'institut de physique, dont mes camarades (bientôt ex- si ce n'est déjà le cas) docteurs ou futur docteurs qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de réussite.

*Je remercie l'ensemble de l'équipe de simulation de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret pour la bonne ambiance qu'elle sait apporter, **Kouider HADJI**, **Mohamed KHELIL** et **M'hamed GUEMOU** pour m'avoir fait découvrir les joies de l'enseignement ainsi que le laboratoire de physique, et son équipe pour la qualité de son accueil.*

*Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à ma famille adoptive longovicienne pour le soutien moral pendant toute la période de mon doctorat, à tous mes proches et amis dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail. Sans oublier celle qui aura tenté de comprendre ce que j'ai bien pu faire pendant ces années (jusqu'à assister à la soutenance !) mon ange gardien **Anfel HANAÂ**.*

Je remercie mes frères et soeurs ainsi que tous les êtres chers à mon coeur.

Je garde enfin le dernier mot pour mes parents qui malgré la distance qui nous sépare ont toujours été près de mon coeur et qui m'ont fait le cadeau, il y a longtemps, de la curiosité et du plaisir d'apprendre.

Résumé

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons réalisé avec succès une étude théorique sur les alliages III – V de la table périodique, en phase cubique tels que les ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ et $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ ainsi que l’alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ avec leur constituants GaAs, GaP, AlAs et AlP.

Notre travail est basé sur une prédiction théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques à pression ambiante et sous l’effet de pression hydrostatique des matériaux précédents. Pour atteindre cette objective, nous avons utilisé le code de calcul WIEN2k, avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée (FP – LAPW) dans le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (D. F. T). Le potentiel d’échange et de corrélation est traité par les différentes approximations de Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE – GGA), approximation de la densité locale de Perdew et Wang (PW – LDA), Perdew et al (PBEsol – GGA), Wu – Cohen (WC – GGA) en plus l’approche du potentiel modifié de Beck – Johnson (TB – mBJ) a été aussi utilisée.

La dépendance en composition des propriétés structurales, électroniques à savoir le paramètre de maille, le module de compressibilité et l’énergie de gap ont été analysés. Une déviation par rapport à linéarité a été observée pour les paramètres de maille et les modules de compressibilité en fonction de la composition. Les valeurs de la structure de bande des matériaux ont été considérablement améliorées par utilisation de l’approximation récente (TB – mBJ) dont les résultats obtenus sont très proches aux données expérimentales. Cependant, et sous l’effet de la pression hydrostatique nous avons remarqué des transitions entre gap direct et gap indirect dues au changement des positions des bandes permises. Les spectres correspondants aux propriétés optiques montrent un écart vers les énergies élevées avec une augmentation dans leurs amplitudes quand la pression est appliquée. En revanche, à la pression ambiante l’indice de réfraction et la constante diélectrique ont été déterminés par la méthode (FP – LAPW) et avec d’autres modèles théoriques et empiriques qui sont en accord avec l’expérimentale.

Abstract

In this thesis, we have successfully realized a theoretical study of III – V alloys of the periodic table in zinc – blende phase, such as the ternary alloys $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ and the quaternary alloy $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ with their ordered binary compounds GaAs, GaP, AlAs and AlP.

Our work is based on the theoretical prediction of structural, electronic and optical properties at ambient and under the hydrostatic pressure of the materials cited above. To get the main object, we have used the linearized augmented plane wave (FP – LAPW) method implemented in the WIEN2k package, within the density function theory (D. F. T). Where the exchange and correlation potential are treated by main approximations of Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE – GGA), the local density approximation of Perdew and Wang (PW – LDA), Perdew et al (PBEsol – GGA), Wu – Cohen (WC – GGA), in addition the modified Beck-Johnson potential (TB – mBJ) approach is also used.

The composition dependence of structural and electronic properties such as the lattice constant, the bulk modulus and the band gap energy are also analyses. A deviation from the Végard law is observed for the lattice constants and the bulk modulus as function of composition. The band gap energy values of materials have been improved by the use of the recent approximation of (TB – mBJ) where the results are very close with the experimental data. However, a transition from gap direct to gap indirect is observed when the hydrostatic pressure is applied, due to the change of the valence and conduction band positions. The spectrum of optical properties shifts toward the higher energies with small augmentation in their amplitude under the pressure effect.

On the other hand, at the ambient pressure the refractive index and dielectric constant has been determined by (FP – LAPW) method and with other theoretical and empirical modes which are in a good agreement with the experimental results.

ملخص

تطرقنا في هذه الأطروحة إلى دراسة نظرية بنجاح لبعض الخلائط المشكّلة من العناصر III-V للجدول الدوري، و المتبلورة في النظام التكعيبي مثل المركبات الثلاثية : $GaAs_{1-x}P_x$, $Ga_{1-x}Al_xP$, $Ga_{1-x}Al_xAs$, $AlAs_{1-x}P_x$ و الرباعية : $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ و أيضا المركبات الثنائية المشكّلة لها وتضم كل من : GaP , $AlAs$ ، $GaAs$ و AIP .

اعتمدنا في دراستنا هذه على السبق النظري للخواص البنيوية، الإلكترونية و الضوئية في الظروف المثالية و أيضا تحت تأثير الضغط العالي للمركبات المذكورة سلفا. للوصول إلى الهدف المنشود، استعملنا طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً (FP – LAPW) و التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (D. F. T) و النمذجة في الحاسب WIEN2k، من أجل كمون التبادل و التعلق (XC) استعملنا تقريب التدرج المعمّم المسمّى (Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE – GGA)، تقريب الكثافة المحلية (Perdew - Wang (PW – LDA) ، و التقريبين المشتقيين من التدرج المعمّم (PBEsol – GGA)، إضافة إلى تقريب الكمون المعدل المسمّى (Beck-Johnson potential (TB – mBJ) المستعمل أيضا في هذه الدراسة.

إن ارتباط المعامل الستيكوميترى بالخواص البنيوية و الإلكترونية لهذه المواد و مدى تأثيره على ثابت الشبكة، معامل الإنضغاطية و مشتقته و أيضا تأثيره على فجوة الطاقة كان محل دراستنا. فقد بيّنت هاته النتائج التي توصلنا إليها أن علاقة ثابت الشبكة، معامل الإنضغاطية و مشتقته بالمعامل X ليست خطية في غالب الأحيان كما أنّه ثبت و جود انحراف بالنسبة لقانون Vegard لهاته الخصائص الفيزيائية. أمّا بالنسبة لفجوة الطاقة لأنصاف النواقل المتحصّل عليها فقد تم حسابها باستعمال تقريب الكمون المعدل (TB – mBJ) الذي سمح لنا بالحصول على نتائج جيّدة و متوافقة مع الدراسات التجريبية الموجودة حاليا.

تحت تأثير الضّغط (الهيدروستاتيكي)، لاحظنا بأنّ فجوات الطاقة للمواد المدروسة تتغير من فجوة مباشرة إلى فجوة غير مباشرة بسبب التغير اللدّي يطرأ على وضعيات العُصّابة المتلثة (عُصّابة التكافؤ) و العُصّابة الفارغة (عُصّابة نافلة). جميع منحنيات الخصائص الضوئية لاسيّما معامل الانكسار و ثابت العزل الكهربائي منها، بيّنت الدراسة على أنّها تنزاح نحو قيمّ الطاقات العالية مع زيادة ملحوظة في سعتها و هذا تحت تأثير الضغط المطبق. كما أنّ قيمّ كل من معامل الانكسار و ثابت العزل الكهربائي تم إستنتاجها في غياب الضغط بطريقة (FP – LAPW) و عن طريق نماذج تجريبية و نظرية أخرى تتطابق نتائجها مع القيمّ التجريبية المتاحة.

Liste des figures

| Figures | Titre | Page |
|---------------------|--|-----------|
| CHAPITRE I | | |
| Figure (I. 1) | <i>Structure cristalline zinc blende de GaAs et GaP (Xcrsden)</i> | 9 |
| Figure (I. 2) | <i>Représentation bidimensionnelle du cristal de GaAs</i> | 11 |
| Figure (I. 3) | <i>Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées</i> | 12 |
| Figure (I. 4) | <i>Structure de bande fondamentale des semiconducteurs : a) gap direct b) gap indirect.</i> | 14 |
| Figure (I. 5) | <i>Diagramme de la structure de bandes à proximité de l'énergie de gap de GaAs : (a) dans la première zone de Brillouin, (b) : dans l'approximation parabolique au centre de la zone.</i> | 18 |
| Figure (I. 6) | <i>Relation entre la composition x dans le $GaAs_{1-x}P_x$ et le paramètre de maille mesuré de GaAsP, couche épitaxie sur le substrat GaP.</i> | 23 |
| Figure (I. 7) | <i>Paramètre de maille en fonction de la composition des alliages ternaires ; (a) $GaAs_{1-x}P_x$ et (b) $Ga_{1-x}Al_xP$, comparés avec l'expérimentale [41 - 43].</i> | 25 |
| Figure (I. 8) | <i>Energies de gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma-X}$, $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la composition x de $GaAs_{1-x}P_x$ à 300 K.</i> | 26 |
| Figure (I. 9) | <i>Energies de gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma-X}$, $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la composition x de $Ga_{1-x}Al_xP$ à 300 K.</i> | 29 |
| Figure (I. 10) | <i>Energies de gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma-X}$, $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la composition x des systèmes accordés sur différents substrats ; (a) $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y / GaAs$ et (b) $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y / GaP$ à 300 K.</i> | 33 |
| Figure (I. 11) | <i>Relation entre le paramètre de maille et la largeur du gap pour quelques composés semiconducteurs des groupes IV, III-V, II-VI et leurs alliages [62].</i> | 35 |
| Figure (I. 12) | <i>L'énergie totale de AlAs et GaAs en fonction du volume relatif. Le triangle et le carré donne l'énergie des deux structures orthorhombiques.</i> | 36 |
| CHAPITRE II | | |
| Figure (II. 1) | <i>Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.</i> | 53 |
| Figure (II. 2) | <i>Facteurs de perfectionnement $F(s)$ de LDA, PW91, PBE et WC pour la fonctionnelle d'échange et corrélation.</i> | 59 |
| Figure (II. 3) | <i>Division d'une cellule unité en une région I « muffin tin » S_α et une région II interstitielle.</i> | 61 |
| Figure (II. 4) | <i>Algorithme de la méthode APW.</i> | 64 |
| Figure (II. 5) | <i>Les fenêtres d'énergies multiples</i> | 67 |
| Figure (II. 6) | <i>La structure du programme Wien2k [P. Blaha 2001]</i> | 70 |
| CHAPITRE III | | |
| Figure (III. 1) | <i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP obtenue par l'approche de WC-GGA.</i> | 83 |
| Figure (III. 2) | <i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires $GaAs_{1-x}P_x$ et $Ga_{1-x}Al_xP$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) obtenue par les approches de WC-GGA et PBEsol-GGA.</i> | 84 |
| Figure (III. 3) | <i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires $Ga_{1-x}Al_xAs$ et $AlAs_{1-x}P_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) obtenue par les approches de WC-GGA et PBEsol-GGA.</i> | 88 |
| Figure (III. 4) | <i>Diagramme qui montre la formation d'alliage quaternaire et les alliages ternaires à partir des composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP.</i> | 89 |
| Figure (III. 5) | <i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages quaternaires $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ ($x, y = (0.75, 0.5), (0.5, 0.5), (0.25, 0.75)$) obtenue par l'approche de (PBE - GGA).</i> | 91 |

| | | |
|------------------|--|------------|
| Figure (III. 6) | <i>Évolution du paramètre de maille et le module de compressibilité en fonction de la composition des alliages ternaires $GaAs_{1-x}P_x$ et $AlAs_{1-x}P_x$.</i> | 94 |
| Figure (III. 7) | <i>Évolution du paramètre de maille et le module de compressibilité en fonction de la composition des alliages ternaires $Ga_{1-x}Al_xP$ et $Ga_{1-x}Al_xAs$.</i> | 96 |
| Figure (III. 8) | <i>Propriétés structurale d'alliage quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ en fonction des compositions (x, y) ; (a) Paramètre de maille, (b) module de compressibilité.</i> | 98 |
| Figure (III. 9) | <i>Densité d'états (DOS) totale et partielle de GaAs, GaP, AlAs et AlP en phase zinc-blende obtenus par TB-mbJ.</i> | 100 |
| Figure (III. 10) | <i>Densité d'états (DOS) totale et partielle des alliages $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ et $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ en phase zinc-blende par TB-mbJ.</i> | 102 |
| Figure (III. 11) | <i>Densité d'états (DOS) totale et partielle des alliages $Ga_{0.5}Al_{0.5}As_{0.5}P_{0.5}$ en phase zinc-blende par TB-mbJ.</i> | 103 |
| Figure (III. 12) | <i>Structure de bande des composés binaires calculée par TB-mBJ.</i> | 106 |
| Figure (III. 13) | <i>Structure de bande d'alliage ternaire $GaAs_{1-x}P_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ).</i> | 109 |
| Figure (III. 14) | <i>Structure de bande d'alliage ternaire $Ga_{1-x}Al_xP$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ).</i> | 110 |
| Figure (III. 15) | <i>Structure de bande d'alliage ternaire $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ).</i> | 111 |
| Figure (III. 16) | <i>Structure de bande d'alliage ternaire $AlAs_{1-x}P_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) en phase (ZB) obtenue par (TB – mBJ).</i> | 112 |
| Figure (III. 17) | <i>Structure de bande des alliages quaternaires $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ pour concentrations $(x, y) = (0.25, 0.25), (0.5, 0.5), (0.75, 0.75)$ et $(0.25, 0.75)$ par (TB – mBJ).</i> | 115 |
| Figure (III. 18) | <i>les énergies de transition direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages ternaires calculées par l'approche (TB – mBJ).</i> | 120 |
| Figure (III. 19) | <i>les énergies de transition direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages quaternaires calculées par l'approche (TB – mBJ).</i> | 121 |
| Figure (III. 20) | <i>Variation des parties ; (a) réelles, (b) imaginaires et (c) indices de réfractons en fonction de l'énergie pour les composés binaires.</i> | 127 |
| Figure (III. 21) | <i>Variation des parties ; (a, b) réelles, (c, d) imaginaires et (e, f) indices de réfractons en fonction de l'énergie pour les alliages $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ et $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$.</i> | 128 |
| Figure (III. 22) | <i>Variation des parties ; (a) réelle, (b) imaginaire et (c) indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $Ga_{0.5}Al_{0.5}PAs_{0.5}P_{0.5}$.</i> | 129 |
| Figure (III. 23) | <i>Évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction de la pression pour les alliages $GaAs_{1-x}P_x$ et $Ga_{1-x}Al_xP$ aux concentrations $x = 0.0, 0.25$ et 1.0</i> | 134 |
| Figure (III. 24) | <i>Évolution des parties réelles (a, c et e) et parties imaginaires (b, d et f) en fonction de l'énergie des composés binaires GaAs, GaP et de l'alliage ternaire $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ aux valeurs de pression 0GPa, 15GPa et 20GPa.</i> | 139 |
| Figure (III. 25) | <i>Variation des indices de réfraction en fonction de l'énergie des composés binaires (a) GaAs, (b) $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ et (c) GaP aux valeurs de pression 0GPa, 15GPa et 20GPa.</i> | 140 |
| Figure (III. 26) | <i>Évolution des parties réelles (a, c et e) et parties imaginaires (b, d et f) en fonction de l'énergie des composés binaires AlP, GaP et de l'alliage ternaire $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ aux valeurs de pression 0GPa, 5GPa et 25GPa.</i> | 142 |
| Figure (III. 27) | <i>Variation des indices de réfraction en fonction de l'énergie des composés binaires (a) AlP, (b) $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ et (c) GaP aux valeurs de pression 0GPa, 5GPa et 25GPa.</i> | 143 |

Liste des tableaux

| Tableaux | Titre | Page |
|---------------------|---|------------|
| CHAPITRE I | | |
| Tableau (I. 1) | <i>Structure cristalline et paramètre de maille à 300 K pour certain nombre, semiconducteurs des groupes ; IV, III-V et II-V. d : diamant, zb : zinc-blende, h : hexagonale, w : wurtzite, rs : rocksalt (NaCl), or : orthorhombique, rh : rhomboédrique.</i> | 15 |
| Tableau (I. 2) | <i>Paramètres des composés binaires à la température ambiante d'après [26].</i> | 19 |
| Tableau (I. 3) | <i>Systèmes des matériaux avec leurs applications optoélectroniques [31].</i> | 22 |
| Tableau (I. 4) | <i>Paramètre de courbure des alliages ternaires à 300 K d'après [08].</i> | 28 |
| CHAPITRE III | | |
| Tableau (III. 1) | <i>Positions atomiques de l'alliage $GaAs_{1-x}P_x$ dans la structure (ZB).</i> | 78 |
| Tableau (III. 2) | <i>Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des composés binaires GaAs, GaP et leurs alliages ternaire $GaAs_{1-x}P_x$ dans la structure (ZB).</i> | 81 |
| Tableau (III. 3) | <i>Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des composés binaires GaP, AlP et leurs alliages ternaire $Ga_{1-x}Al_xP$ dans la structure (ZB).</i> | 82 |
| Tableau (III. 4) | <i>Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des composés binaires GaAs, AlAs et leurs alliages ternaire $Ga_{1-x}Al_xAs$ dans la structure (ZB).</i> | 86 |
| Tableau (III. 5) | <i>Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des composés binaires AlAs, AlP et leurs alliages ternaire $AlAs_{1-x}P_x$ dans la structure (ZB).</i> | 87 |
| Tableau (III. 6) | <i>Propriétés structurales d'alliage quaternaire quadratique $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$.</i> | 90 |
| Tableau (III. 7) | <i>Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des composés binaires GaAs, AlAs, AlP et GaP en phase (ZB) calculées par la méthode (FP-LAPW).</i> | 105 |
| Tableau (III. 8) | <i>Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages ternaires formés de III – V en phase (ZB) calculées par la méthode (FP-LAPW).</i> | 108 |
| Tableau (III. 9) | <i>Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages ternaires quaternaires en phase (ZB) calculées par la méthode (FP-LAPW).</i> | 114 |
| Tableau (III. 10) | <i>Constante diélectrique ϵ (0) et indice de réfraction n des composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP en phase zinc-blende.</i> | 126 |
| Tableau (III. 11) | <i>Constante diélectrique ϵ (0) et indice de réfraction n des alliages $GaAs_{0.75}P_{0.25}$, $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ et $Ga_{0.5}Al_{0.5}As_{0.5}P_{0.5}$ en phase zinc-blende.</i> | 126 |
| Tableau (III. 12) | <i>Les énergies de gap direct et indirect aux différentes valeurs de pression pour les alliages ternaires $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ et $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ et leurs composés binaires GaAs, GaP et AlP en phase zinc-blende.</i> | 133 |
| Tableau (III. 13) | <i>Les paramètres linéaires de la pression α et β des alliages $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ et $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ et leurs composés binaires GaAs, GaP et AlP en phase zinc-blende.</i> | 137 |

TABLE DE LA MATIÈRE

| | |
|--|------------|
| Remerciements | II |
| Résumé | IV |
| Liste des figures | VII |
| Liste des tableaux | IX |
| Table de la matière | X |
| Introduction générale | 1-4 |
| | |
| Chapitre I ‘Théorie des alliages semiconducteurs III-V à base des phosphides’ | 5 |
| Introduction | 7 |
| I. 1 Paramètres fondamentaux des phosphides III-P | 9 |
| I. 2 Les composés semiconducteurs binaires | 14 |
| I. 3 Les alliages semiconducteurs ternaires | 20 |
| I. 4 Les alliages semiconducteurs quaternaires | 30 |
| I. 5 Effet de pression | 35 |
| Conclusion | 38 |
| Références | 39 |
| | |
| Chapitre II ‘Méthode de calcul’ | 44 |
| Introduction | 45 |
| II. 1 Les débuts de la DFT | 47 |
| II. 2 Théorie de la fonctionnelle de la densité | 47 |
| II. 3 Équations de Kohn et Sham | 51 |
| II. 4 Approximations utilisées | 54 |
| II. 5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées | 60 |
| II. 6. La méthode FP-LAPW | 66 |
| II. 7. Wien2k | 68 |
| Conclusion | 71 |
| Références | 72 |
| | |
| Chapitre III ‘Résultats et discussions’ | 75 |
| III. 1 Introduction | 76 |
| III. 2. Détail de calculs | 77 |
| III. 3. Propriétés structurales | 78 |
| III. 4. Propriétés électroniques | 99 |
| III. 5. Propriétés optiques | 122 |
| III. 6. Effet de pression | 131 |
| Conclusion | 145 |
| Références | 147 |
| | |
| Conclusion générale | 150 |

Les matériaux semiconducteurs III-V sont des corps composés formés à partir de la 3^{ème} colonne et d'un élément de la 5^{ème} colonne de la classification périodique. 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 bande, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande interdite. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphore de gallium GaP entre dans cette catégorie.

L'intérêt pratique des semiconducteurs 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 du type $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, ou quaternaire comme $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$. Précisément ce seront ces trois systèmes pionniers qui retiendront notre attention dans ce mémoire. La motivation est d'ordre technologique. Il s'agit d'ajuster une propriété physique donnée typiquement (la bande interdite ou le paramètre de réseau) entre les valeurs des parents en jouant sur la composition d'alliage x .

Actuellement, les semiconducteurs III-V à base de phosphore font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, que se soit à des fins technologiques, pour leurs éventuelles applications dans le domaine électronique et optoélectronique telles que les diodes lasers et diodes électroluminescentes, photodétecteurs, les lecteurs CD et DVD, les télécommandes, les téléphones portables et autres dispositifs notamment les télécommunications en fibre optique, ou bien sur un plan purement fondamental. En effet, le phosphure de gallium et aluminium GaAlP est utilisé pour la fabrication des diodes électroluminescentes (LEDs) émettrices dans le spectre visible. En outre, le phosphure de gallium et arsenic GaAsP offre la possibilité de construire des hétérojonctions à base des substrats GaAs ou GaP destinés aux cellules photovoltaïques. Le faible désaccord de maille qui atteint 0.3% entre l'alliage ternaire et ses constituants binaires, permet de réaliser des hétérostructures de haute qualité cristalline.

Le phosphore d'aluminium AlP constitue une source d'hydrogène phosphoré, il est utilisé dans la fabrication des semiconducteurs et dans la signalisation maritime. La réaction de ce matériau avec l'eau ou un acide donne l'hydroxyde de phosphine PH_3 , qu'est un gaz très dangereux toxique et inflammable. En plus le phosphore de gallium GaP est employé comme plates forme pour une variété de composants de communications à fibre optique et compris les lasers, les diodes électroluminescentes (LED), les amplificateurs à semiconducteurs, les

modulateurs et les détecteurs photoélectroniques optiques. Dans le même domaine, l'arséniure de gallium GaAs occupe une place prépondérante. Ce semiconducteur constitue en effet le matériau de base de la plupart des dispositifs électroniques ultrarapides, que ce soit en électronique digitale ou dans les applications à très haute fréquence. l'arséniure d'aluminium AlAs est un semiconducteur à gap indirect, il est l'un des plus importants matériaux en électronique et optoélectroniques en raison du fait qu'il est fréquemment incorporé dans les hétérostructures à base de GaAs [1].

E. Marega Jr et al [2], avaient utilisé la technique de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) pour synthétiser la structure GaAs/AlAs (2 nm/2 nm) superréseaux, les propriétés optiques de cette interface sont obtenues à partir du spectre photoluminescence (PL) [3]. Récemment, l'épitaxie par voie chimique (CBE) est élaborée pour construire des composants nanotype à base de GaP, bien que l'hétérojonction formée par GaP-Ga_{0,5}Al_{0,5}P de type cathodique a été réalisée par l'épitaxie en phase liquide (LPE), la structure obtenue est caractérisée par les rayons X et le spectre photoluminescence [4-5]. En 1970, Esaki et al [6], étudiés la structure semiconductrice GaAs-GaAs_{0,5}P_{0,5} superréseaux avec période de 20 nm synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par Blakeslee et Aliotta [7]. D'autre étude expérimentale montre une perfection cristalline du film Al_xGa_{1-x}P sur le substrat GaAs élaboré à la pression atmosphérique par épitaxie en phase vapeur aux Organométalliques (MOVPE), les propriétés optiques déduites par diffraction des rayons X, la technique de spectroscopie Raman, ainsi par le spectre de réflexion [8, 9]. Ces techniques simples et métrisables sont largement utilisées dans le domaine du solide.

De point de vue théorique, M. Othman et al [10], ils ont utilisé la méthode de pseudo potentiel implémenté dans le code CASTEP pour déterminer les propriétés structurales, électronique et optique de l'alliage GaAs_{1-x}P_x. D'autres méthodes qui se trouvent dans la littérature sont employés pour le calcul de la structure de bande des semiconducteurs III-V, par exemple la méthode empirique de pseudo potentiel (EPM), l'approximation du cristal virtuel (VCA) [11-13] et la méthode de liaisons fortes (TP) [14]. Dans le domaine de la structure électronique plusieurs méthodes computationnelles ont été développées pour obtenir une nouvelle classe de l'approche du premier principe, commençant par la résolution complète de la densité d'état fondamentale de la mécanique quantique, avec approximation de la densité locale (LDA) jusqu'à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de Kohn Sham [15].

L'approche du premier principe basée sur la théorie (DFT), elle est reconnue comme un outil véritable de la simulation numérique en sciences des matériaux qui ne cessent de

progresser vers une meilleure prise en compte de la complexité des objets traités. Tous les développements technologiques importants sont nourris de progrès remarquables sur le plan de moyen de calculs mis à la disposition de la communauté scientifique. Nous ne pouvons parler d'outils de simulation sans évoquer l'intérêt particulier porté aux méthodes dites *ab-initio*. Cet intérêt est motivé par leur particularité à ne dépendre d'aucun paramètre ajustable sur des propriétés connues expérimentalement et ne prenant en compte que des caractéristiques de base (masse, nombre de charge, structure atomique,...) des éléments considérés. Ces codes s'appuient, comme nous allons y revenir en détails dans ce mémoire, sur des théories relativement récentes et à pointe comme celle de la fonctionnelle de la densité.

La validité des calculs *ab-initio* actuels est telle que les études expérimentales ne cessent de confirmer des phénomènes n'étant auparavant que des prédictions motivées par un besoin d'optimiser tout en évitant les errements d'une étude systématique et aléatoire.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes *ab-initio* qui fait avancer la physique du solide, elle a valu le prix Nobel à W. Cohen en 1998, et qui fut développée par Hohenberg, Kohn et Sham entre les années 1964-1965. Elle présente l'avantage d'être à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. C'est pour cette raison, elle s'impose aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant, utilisée dans presque tout les domaines de la physique (Physique de la matière condensée, les liquides, les plasmas, l'étude des surfaces et des nanostructures, etc...), même dans la biologie et la chimie. Cette large utilisation intensive de la (DFT) est allée de pair ces dernières années avec la construction des machines massivement parallèles. Pour se fixer les idées, on est aujourd'hui capable de traiter avec des stations de calcul des milliers d'atomes. En utilisant des codes performants sur ces machines.

Différentes approximations sont mises en œuvre en (DFT) dans son application numérique. Parmi elles, la méthode du pseudo potentiel total (FP) couplée avec la méthode des ondes planes linéaires augmentées (LAPW), qui est caractérisée par sa grande précision et la fiabilité de ses algorithmes.

Références

- [1] V. Benaline Sheeba, C. Nirmala Louis, *Chem. Mate. Eng.* **1(4)** (2013) 132-140.
- [2] E. Marega Jr, R.M. Oliveira, C. Ade Souza, H. Arakaki, P.P. González-Borrero, *Microelectronics Journal* **35** (2004) 41–43.
- [3] Y.W. Jung, J.S. Byun, S.Y. Hwang, Y.D. Kim, S.H. Shin, J.D. Song, *Thin Solid Films* **519** (2011) 8027.
- [4] E. Husanu, D. Ercolani, M. Gemmi and L. Sorba, *J. Nanotechnology* **25** (2014) 5.
- [5] H. Kan, H. Katsuno, T. Sukegawa, *J. Cryst. Growth* **46** (1979) 637.
- [6] L. Esaki, L. L. Chang and R. Tsu, *Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys. (Kyoto)* (1970) 551.
- [7] A. E. Blacklee and C. F. Aliotta, *J. Res. Dev.* **14** (1970) 686.
- [8] Z. Zhaochun, H. Baibiao, C. Deliang, *Mater. Sci. Eng. B* **86** (2001) 147–151.
- [9] K. Adomi, N. Noto, A. Nakamura, T. Takenaka, *J. Cryst. Growth* **124** (1992) 570-575.
- [10] M. Othman, E. Kasap, N. Korozlu, *J. Alloys. Compd.* **496** (2010) 230.
- [11] A. R. Degheidy, E. B. Elkenany, *Mater. Chem. Phys.* **143** (2013) 2.
- [12] A. Alahmatry, N. Bouarissa, A. Kamli, *Physica B* **403** (2008) 1990.
- [13] M. Driz, N. Badi, B. Soudini, N. Amrane, H. Abid, N. Bouarissa, B. Khelifa, H. Aourag, *Compu. Mater. Sci.* **2** (1994) 289.
- [14] B. Bouhafis, H. Aourag, M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 4924.
- [15] P. Ziesche, S. Kurth, J. P. Perdew, *Comput. Mater. Sci.* **11** (1998) 122.

CHAPITRE I

THÉORIE DES ALLIAGES SEMICONDUCTEURS III - V À BASE DES PHOSPHIDES

TABLE DE MATIÈRE

| | |
|--|----|
| Introduction | 7 |
| I. 1 Paramètres fondamentaux des phosphides III-P | 9 |
| <i>I.1.1 Structure cristallographique</i> | 9 |
| <i>I.1.2 Liaison covalente dans les alliage III-V</i> | 10 |
| <i>I.1.3 Première zone de Brillouin</i> | 11 |
| <i>I.1.3.1 Les points de haute symétrie</i> | 12 |
| <i>I.1.3.2 Les lignes de haute symétrie</i> | 13 |
| <i>I.1.3.3 Semiconducteur à gap direct et indirect</i> | 13 |
| I. 2 Les composés semiconducteurs binaires | 14 |
| <i>I.2.1 Paramètre de maille</i> | 14 |
| <i>I.2.2 Structure de bandes du GaAs</i> | 17 |
| <i>I.2.3 Structure de bande du GaP</i> | 19 |
| I. 3 Les alliages semiconducteurs ternaires | 20 |
| <i>I.3.1 Notion d'alliage ternaire GaAs_{1-x}P_x</i> | 20 |
| <i>I.3.2. Classification des alliages semiconducteurs</i> | 20 |
| <i>I.3.3 L'intérêt des alliages semiconducteurs</i> | 21 |
| <i>I.3.4 Paramètre de maille des alliages ternaires</i> | 23 |
| <i>I.3.5 Structure de bande du GaAs_{1-x}P_x</i> | 26 |
| <i>I.3.6 Structure de bande du Ga_{1-x}Al_xP</i> | 28 |
| I.4 Les alliages semiconducteurs quaternaires | 30 |
| <i>I.4.1 L'alliage quaternaire Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y</i> | 30 |
| <i>I.4.2. Condition d'accord de maille</i> | 30 |
| <i>I.4.3 Le système Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y / GaAs accordé</i> | 31 |
| <i>I.4.4 Le système Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y / GaP accordé</i> | 32 |
| <i>I.4.5 Conditions de croissance d'un alliage</i> | 34 |
| I.5 Effet de pression | 35 |
| <i>I.5.1 Effet de pression sur le composé binaire GaAs</i> | 37 |
| <i>I.5.1 Effet de pression sur le composé binaire GaP</i> | 37 |
| Conclusion | 38 |
| Références | 39 |

Chapitre I

Théorie des alliages semiconducteurs III - P à base des phosphides

Introduction

Les phosphides III-P présentent un intérêt fondamental pour les applications en électroniques et optoélectroniques et les composants électroniques de haute fréquence fonctionnent dans le domaine spectral bleu et ultra-violet (LEDs, Lasers, photodétecteurs), du fait de leurs exceptionnelles propriétés électroniques, physiques et optiques. C'est en raison du fait que ces matériaux offrent la possibilité d'ajuster la largeur de la bande interdite en changeant la composition de l'alliage. L'un de ces alliages III-V, est le GaAlP qui présente un intérêt important pour les dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans la région visible, car son énergie de gap augmente avec l'augmentation de l'aluminium 'Al' dans l'alliage. Leur constituants binaires GaP et AlP sont des semiconducteurs qui se cristallisent dans la structure zinc-blende (ZB), ils forment une série continue des alliages ternaires comme $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, dont x est une fraction molaire de AlP, le faible désaccord de maille entre les composés binaire GaP et AlP suggère un alliage ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ homogène et l'effet de la distorsion du réseau peut être lui aussi considéré négligeable [1]. Récemment, C. Robert et al [2] ont réalisés avec succès l'hétérojonction laser GaAlP/GaP utilisant l'épitaxie par jet moléculaire de source solide (SSMBE), l'analyse de la structure par diffraction des rayons X (XRD) montre une croissance cohérente de la couche GaAlP sur le substrat GaP et permettre de déterminer ainsi la concentration 'Al' d'alliage plus l'épaisseur de la couche considérée. En outre, l'indice de réfraction en fonction de la composition 'Al' est mesuré à l'aide de la spectroscopie d'ellipsométrie (SE).

Autre alliage III-P plus important dans la technologie des semiconducteurs et les composants électroniques, formé de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ alliage ternaire dont la structure cristalline est du type zinc-blende. L'accroissance par des techniques faciles et métrissables de cet alliage sur substrats GaAs et GaP fait l'objet de nombreux chercheurs dans le domaine électronique et optoélectronique. Le développement d'une photocathode à transmission du type GaAsP/GaAs supère réseaux sur un substrat GaP a été réalisé avec succès par épitaxie en phase vapeur aux métalorganiques (MOVPE) sous faible pression. Les auteurs ont intensivement étudié le changement de la morphologie de la surface des couche GaAsP et la couche GaAs épitaxies

sur le substrat GaP utilisant le microscope à force atomique (AFM), par la suite effet du mécanisme de relaxation de la contrainte avec l'effet de la composition 'P' sur la morphologie de la surface est toujours discuté dans ce fameux travail [3 -7].

La place prépondérante qu'elle occupe ces deux alliages dans le domaine du solide, ainsi le faible coût et rendement élevé qu'ils offrent pour la technologie des semiconducteurs, notamment les LEDS, LASERS et les cellules solaires, nous a orienté vers le choix d'étudier ces matériaux.

L'objet de ce premier chapitre est une présentation aussi simple que possible des concepts de base permettant de comprendre et de traduire par des grandeurs mesurables, les propriétés des électrons dans les semiconducteurs formés des éléments III-V de la classification périodique, notamment l'évolution de leurs propriétés structurales, électroniques et optiques en fonction de la composition x aux conditions normales (équilibre thermodynamique) et sous une perturbation extérieure comme la pression hydrostatique. Pour les alliages ternaires tels que $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et l'alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ qui font l'objet de ce mémoire, certains de leurs propriétés physiques comme le paramètre de maille et l'énergie de gap sont bien déterminé par l'interpolation linéaire entre ses constituants binaires (loi de Végard).

I.1 Paramètres fondamentaux des phosphides III-P

I.1.1 Structure cristallographique

Les semiconducteurs III-V formés à partir de Al, Ga d'une part, P, As d'autre part ont tous une structure de type zinc blende [8]. Leur réseau cristallin peut se décomposer en deux sousréseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V (voir figure (I. 1)). Ces deux sousréseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(\frac{a_0}{4}, \frac{a_0}{4}, \frac{a_0}{4})$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est à dire la longueur de l'arrêt du cube élémentaire. Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire, à partir de laquelle on peut reconstituer le cristal entier par un ensemble de translations, est formée par un atome de chaque type.

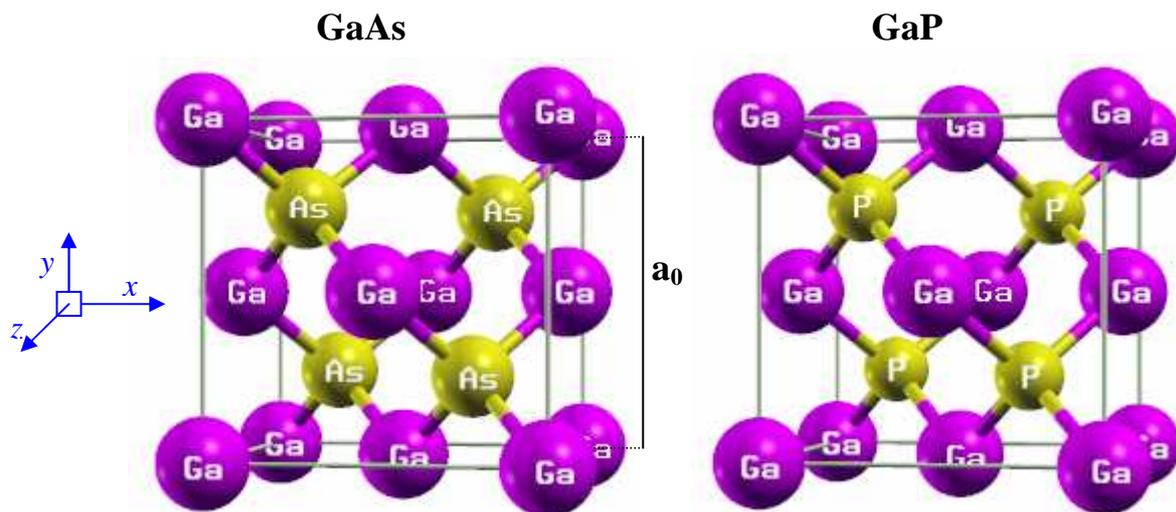


Figure (I. 1). Structure cristalline zinc blende de GaAs et GaP (Xcrysden)

La pluparts des semiconducteurs III – V cristallisent dans la structure zinc blende (ZB) avec le groupe de symétrie ponctuel $F\bar{4}3m$ [9]. D'après la notation internationale d'Herman – Mauguin le premier symbole F représente le type du réseau de Bravais, $\bar{4}$ pour ses invariances par rotation $\frac{2\pi}{4}$ suivie d'une inversion ($\times 3$ axes $\langle 001 \rangle$), 3 pour celles par rotation $\frac{2\pi}{3}$ ($\times 4$ axes $\langle 111 \rangle$) et m pour celles par réflexion ($\times 6$ plans $\{110\}$). Sa notion de Schönflies est T_d pour (tétraèdre), ce groupe de symétrie présente cinq (5) solutions distinctes notées de Γ_1 à Γ_5 [10, 11].

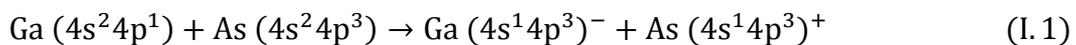
Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand. Ainsi dans le cas structure ternaire de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, l'incorporation d'Aluminium (Al) dans la maille cristalline de GaP augmente le paramètre de maille a_0 de l'alliage. Par contre, et dans le cas d'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, l'incorporation du phosphore (P) dans la maille cristalline de GaAs entraîne l'accroissance du paramètre de maille.

1.1.2 Liaison covalente dans les alliages III-V

Une liaison covalente est formée lorsque deux atomes voisins mettent deux électrons en commun. Un exemple typique est le GaAs qui est un semiconducteur III-V fréquemment utilisé dans les télécommunications. Chaque atome du groupe III est entouré de quatre premiers voisins de type V et inversement. Chaque atome du groupe III contribue donc au moyenne $3/4$ électrons par liaison, tandis que les atomes du groupe V en apportent en moyenne $5/4$. Au total, toutes les liaisons sont donc saturées puisqu'elles contiennent $\frac{3}{4} + \frac{5}{4} = 2$ électrons. On peut également produire des composés ternaires, où les sites III sont partagés par deux types d'atomes du groupe III par exemple ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, ...).

La **figure (I. 2)**, illustre la structure zinc blende de GaAs à l'aide d'une représentation schématique à deux dimensions.

Autrement, dans les composés III-V, Les atomes du groupe III ont trois électrons de valence avec la configuration électronique $s^2 p^1$ des couches externes, par contre les atomes du groupe V contiennent cinq électrons de valence dont la configuration électronique est $s^2 p^3$. Les atomes des deux groupes III et V en communs, ont donc une moyenne de quatre électrons de valence par atome disponibles pour établir des liaisons. On peut constater par la suite que la liaison covalente est formée entre les orbitales hybrides tétraédriques $s^1 p^3$, au titre d'exemple dans le cas de GaAs, la liaison covalente se produit suivant cette équation [9]:



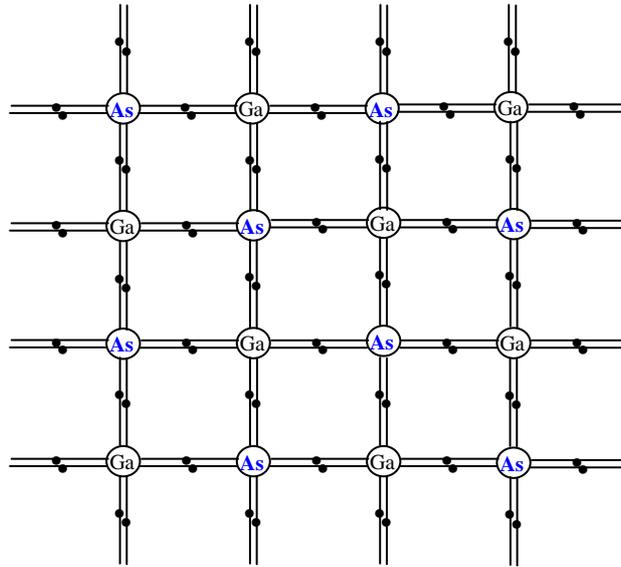


Figure (I. 2). Représentation bidimensionnelle du cristal de GaAs

I.1.3 Première zone de Brillouin

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui le système de coordonnées (énergie – vecteur d’onde) dans le quel on représente les variations de fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l’énergie des états électroniques en fonction du vecteur d’onde \vec{k} caractérisant la propagation de l’onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique). Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représenté sur la **figure (I. 3)**. Elle présente un centre de symétrie Γ à l’origine ($\vec{k}=0$), et un certain nombre axes de symétrie : il existe trois axes équivalents $\langle 100 \rangle$ coupant le bord de la zone de Brillouin aux points X, et quatre axes équivalents $\langle 111 \rangle$, avec les points qui sont correspondants L. Les calculs de la structure de bande des matériaux considérés sont effectués dans la maille primitive de la première zone de Brillouin du réseau réciproque selon les directions de hautes symétries (*voir figure (I. 3)*) [12].

La première zone de Brillouin de la structure zinc blende contient cinq (5) points de haute symétrie qui sont détaillés ci-dessous :

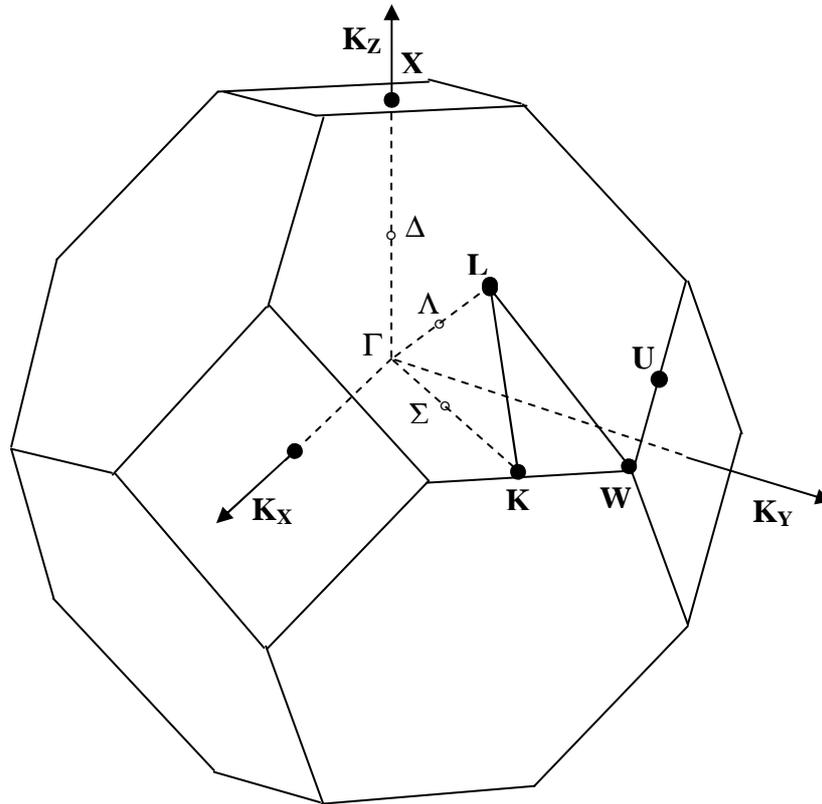


Figure (I. 3). Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées

I.1.3.1 Les points de haute symétrie

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma}(0,0,0)$.

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées, on a donc: $k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0)$, $k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1,0)$ et $k_z = \frac{2\pi}{a}(0,0, \pm 1)$

L : Ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont $k_L = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$

W : Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont :

$$k_W = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 0)$$

Z : Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées $k_Z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$

I.1.3.2 Les lignes de haute symétrie

Plus les points de haute symétrie la première zone de Brillouin possède ainsi trois (3) lignes de haute symétrie sont :

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou bien $k_z = k_x$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone Γ au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

Les énergies des points et des lignes de hautes symétries de GaAs sont mesurés à l'aide de large variété techniques optiques ; la photoluminescence (pour le gap E_0), l'absorption et la réflectivité, et d'autres techniques de modulation qui sont remportés par les auteurs Brozel, et Stillman [13].

I.1.3.3 Semiconducteur à gap direct et indirect

Considérons le gap des différents semiconducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bandes représentées dans la **figure (I. 4)** font apparaître deux cas fondamentaux de semiconducteurs. Les semiconducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en points différents dans l'espace des k et les semiconducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même pont de l'espace k (en centre de la zone de Brillouin en ($k = 0$)).

Dans les semiconducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faibles masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité [14].

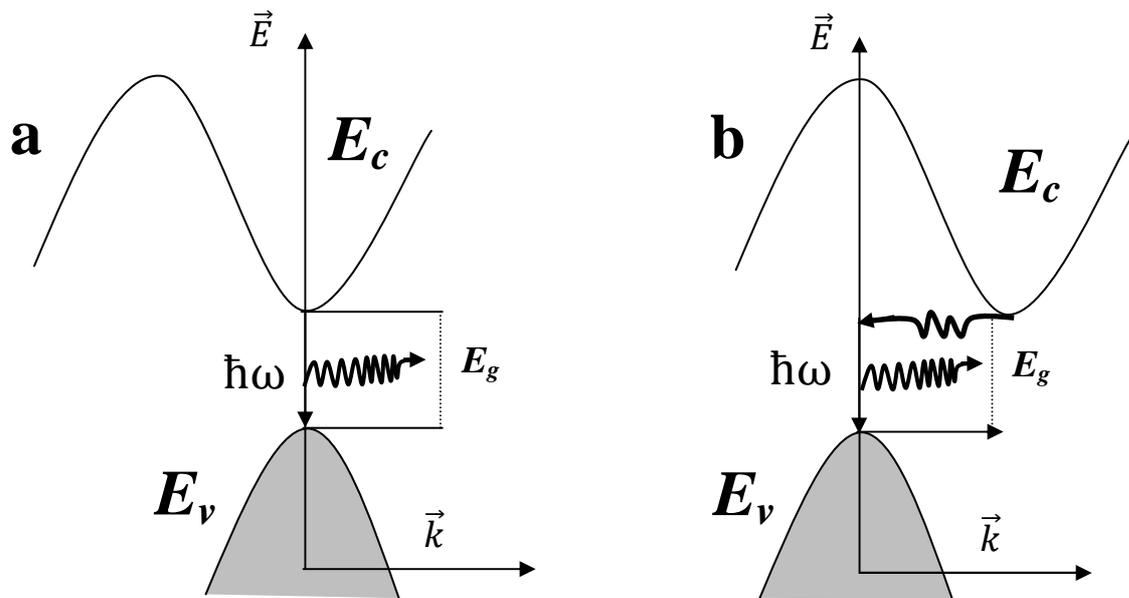


Figure (I. 4). Structure de bande fondamentale des semiconducteurs : a) gap direct b) gap indirect

I.2 Les composés semiconducteurs binaires

I.2.1 Paramètre de maille

Le paramètre de maille ‘a’ dans un cristal, il est équivalent à la distance qui sépare deux atomes voisins. Lorsqu’un atome étranger est introduit dans un réseau cristallin, il provoque en général une variation du paramètre cristallin qui se traduit par une dilatation ou une contraction du réseau, fonction de la taille des atomes.

L’un des défis majeur dans le choix des matériaux pour la fabrication des hétérostructures avait toujours l’illumination des dislocations dues aux contraintes formées par le désaccord de maille entre les couches épitaxiales. L’alliage ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est à gap direct lorsque $x < 0.45$ et le succès récent soutenu par la domination du système $\text{AlGaAs} / \text{GaAs}$ qui est dérivé d’une manière significative de la coïncidence très étroite des paramètres de maille (5.661 \AA et 5.653 \AA) des composés binaires AlP et GaAs , respectivement. Ceci permet d’obtenir une couche mince d’alliage ternaire AlGaAs avec une concentration d’aluminium ‘Al’ peut élevée et raisonnable à être épitaxie sur un substrat GaAs et sans aucune contrainte de dislocation [15].

Tableau (I. 1). Structure cristalline et paramètre de maille à 300 K pour certain nombre, semiconducteurs des groupes ; IV, III-V et II-V. d : diamant, zb : zinc-blende, h : hexagonale, w : wurtzite, rs : rocksalt (NaCl), or : orthorhombique, rh : rhomboédrique [26].

| Système | Matériels | Structure cristalline | a (Å°) | c (Å°) |
|---------|-----------|-----------------------|---------|---------|
| IV | Diamant | d | 3.5670 | |
| | Si | d | 5.4310 | |
| | Ge | d | 5.6579 | |
| | Sn | d | 6.4892 | |
| | 3C-SiC | zb | 4.3596 | |
| | 6H-SiC | h | 3.0806 | 15.1173 |
| III-V | BN | zb | 3.6155 | |
| | BN | h | 2.5040 | 6.6612 |
| | BP | zb | 4.5383 | |
| | BAs | zb | 4.777 | |
| | AlN | h (w) | 3.112 | 4.982 |
| | AlP | zb | 5.4635 | |
| | AlAs | zb | 5.66139 | |
| | AlSb | zb | 6.1355 | |
| | GaN | h (w) | 3.1896 | 5.1855 |
| | GaP | zb | 5.4508 | |
| | GaAs | zb | 5.65330 | |
| | GaSb | zb | 6.09593 | |
| | InN | h (w) | 3.548 | 5.760 |
| | InP | zb | 5.8690 | |
| InAs | zb | 6.0583 | | |
| InSb | zb | 6.47937 | | |
| II-V | BeO | h (w) | 2.6979 | 4.380 |
| | BeS | zb | 4.865 | |
| | BeSe | zb | 5.137 | |
| | BeT | zb | 5.617 | |
| | MgO | rs | 4.203 | |

| | | | |
|------|-------|-----------|--------|
| MgTe | h (w) | 4.548 | 7.390 |
| ZnO | h (w) | 3.2495 | 5.2069 |
| ZnS | h (w) | 3.8226 | 6.2605 |
| ZnS | zb | 5.4102 | |
| ZnSe | zb | 5.6692 | |
| ZnTe | zb | 6.1037 | |
| CdO | rs | 4.686 | |
| CdS | h (w) | 4.1367 | 6.7161 |
| CdSe | h (w) | 4.2999 | 7.0109 |
| CdTe | h (w) | 6.481 | |
| MgO | or | 3.577 (a) | |
| | | 8.681 (b) | |
| | | 2.427 (c) | |
| | | 0.745 (u) | |
| | | | |
| HgS | rh | 4.14 (a) | |
| | | 9.49 (b) | |
| | | 2.292 (c) | |
| | | 0.720 (u) | |
| | | 0.480 (v) | |
| | | | |
| HgSe | zb | 6.084 | |
| HgTe | zb | 6.4603 | |

Le paramètre de maille pour un certain nombre de composés semiconducteurs binaires les plus facilement épitaxiés et qu'ils constituent une base pour construire des alliages ternaires et quaternaires plus complexes, formés par les groupes ; IV, III-V et II-VI, sont regroupés dans le **Tableau (I. 1)** ci-dessus.

1.2.2 Structure de bandes du GaAs

Le composé binaire III – V GaAs est un matériau semiconducteur le plus largement étudié dans la littérature. Ce paragraphe fournit les principales caractéristiques de sa structure de bande. L'arsenic de gallium cristallise dans une structure zinc blende, avec une bande interdite à gap direct 1.42 eV. La **figure (I. 5a)** montre que le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin au point Γ ($\vec{k} = \vec{0}$). Le minimum de la bande de conduction est dégénéré deux fois au point de symétrie Γ_6 , il est séparé par l'énergie E_0 du maximum de la bande de valence, ce dernier est quatre fois dégénéré selon le point de symétrie Γ_8 . D'après la **figure (I. 5b)**, et au voisinage du centre de la zone, la bande de valence la plus élevée est constituée de deux bandes qui se convergent au point Γ_8 , la bande supérieure (grande masse effective) correspond aux trous lourds (HH), et la bande inférieure (faible masse effective) correspond aux trous légers (LH). La bande de valence inférieure correspond à l'éclatement Spin-Off (SO) dont le maximum est observé au point Γ . Elle est séparée de l'énergie Δ_{SO} au point Γ_8 [8, 13 - 14, 16 - 21]. Malgré la complexité de la structure en haut, la bande de conduction représente trois minima, avec un minimum absolu au point Γ , et deux autres minima situés aux points X et L.

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semiconducteur avec un rayonnement électromagnétique et par la suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques. Le gap augmente quand on passe de l'élément IV aux composés III-V et II-VI sur une même ligne du tableau périodique et diminue quand on descend le tableau [14]. L'une des caractéristiques importantes qui est attribuée au GaAs est sa mobilité élevée μ d'électrons provoquée à la suite de sa structure de bande d'énergie comme le montre la figure ci-dessous. Nous pouvons voir que les quelques vallées de la structure de bande sont étroites et certains d'autres eux sont fortement incurvés.

Ces courbes rétrécissent différemment correspondant aux électrons à faible masse effective, alors que les vallées qui sont larges sont caractérisées par des masses effectives plus grandes. Cependant, la mobilité, μ , dépend en général à :

- La concentration de l'impureté, N
- La Température, T
- et il est également inversement proportionnelle à la masse effective d'électrons, m.

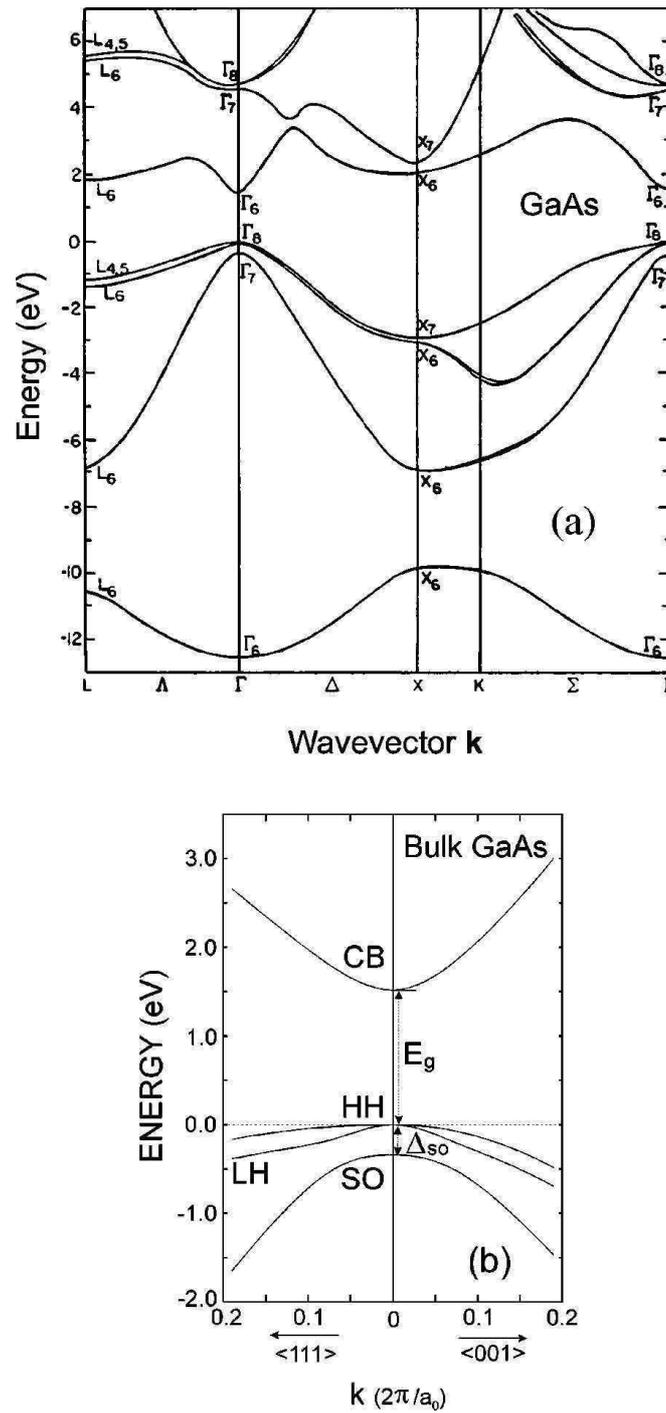


Figure (I. 5). Diagramme de la structure de bandes à proximité de l'énergie de gap de GaAs : (a) dans la première zone de Brillouin, (b) : dans l'approximation parabolique au centre de la zone d'après [8].

1.2.3 Structure de bande du GaP

Le binaire GaP dopé nitrogène a été long temps utilisé comme étant un matériau actif pour les diodes électroluminescentes (LED's) qui fonctionnent dans le domaine visible de longueur d'ondes [8]. GaP est un semiconducteur à gap indirect (avec trois minimums de la bande de conduction aux points (X – L – Γ), le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ tandis que le minimum de la bande de conduction situe au point X [24]. Sa structure de bande elle est semblable de celle du AlAs, avec un minimum de la vallée X au point $k = (0.95,0,0)$. L'énergie de transition indirecte (X – Γ) variée entre 2.338 – 2.350 eV[8, 21].

Expérimentalement, l'énergie de dispersion $E(k)$ de la bande de valence du GaP suivant les points de symétrie ($\Gamma - K - X$), ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) à été déterminé par le processus de la photoémission [22], le résultat obtenu confirme la fiabilité de la méthode du calcul pseudopotentiel [17, 23]. **Tableau (I. 2)** montre la structure cristalline, le paramètre de maille et les énergies de transition de quelques composés binaires avérés importants dans le cadre de ce mémoire.

En pratique ce sont les composés III – V qui sont choisis en raison de leur facilité de fabrication. Le problème est que les seuls composés III – V à avoir un gap dans le visible sont le GaP et le AlAs qui ont tout deux un gap indirect. Le GaAs et l'InP ont un gap direct mais il émettent dans le proche infrarouge. L'idée est alors de fabriquer des alliages ternaires [25]. Les alliages ternaires comme GaAsP, AlGaAs , GaInP et GaAlP peuvent émettent de la lumière dans toute la gamme du spectre visible.

Exemple:



$\left\{ \begin{array}{l} \text{GaP : } 2.26 \text{ eV} \quad \rightarrow \quad \lambda = 0.549 \mu\text{m} \text{ visible mais gap indirect} \\ \text{GaAs : } 1.43 \text{ eV} \quad \rightarrow \quad \lambda = 0.867 \mu\text{m} \text{ IR proche mais gap direct} \end{array} \right\}$
SOLUTION : Alliance ternaire GaAs_{1-x}P_x

Tableau (I. 2). Paramètres des composés binaires à la température ambiante d'après [26].

| Composés binaires | Système et Structure cristalline | Paramètre de maille (Å°) | Energie de gap (eV) | | |
|-------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------|----------------|----------------|
| | | | $E_{\Gamma-\Gamma}$ | $E_{\Gamma-X}$ | $E_{\Gamma-L}$ |
| GaAs | III – V ZB | 5.6533 | 1.43 | 1.91 | 1.72 |
| GaP | III – V ZB | 5.4508 | 2.76 | 2.26 | 2.63 |
| AlP | III – V ZB | 5.4635 | 3.91 | 2.48 | 3.57 |
| AlAs | III – V ZB | 5.66139 | 3.01 | 2.15 | 2.37 |

I.3 Les alliages semiconducteurs ternaires

I.3.1 Notion d'alliage ternaire $GaAs_{1-x}P_x$

L'idée de l'alliage ternaire est de réaliser un composé dans lequel deux éléments de même valence se trouvent ensemble, en une proportion donnée x , liés à l'élément de la valence complémentaire. Dans l'exemple ci-dessus les éléments As et P de valence V sont mélangés et combinés au Gallium de valence III pour donner un nouveau matériau semiconducteur. Le pas du réseau du semiconducteur résultant de cet alliage se voit modifié linéairement en fonction de la proportion de l'alliage, comme indiqué par la formule ci-dessous. Il importe néanmoins que les constantes de réseau des deux composés purs correspondants (de proportions 0 et 1) soient suffisamment proches pour éviter des problèmes de dislocations (cf. pureté cristalline). De même l'énergie du gap de l'alliage et une fonction linéaire de la proportion x des éléments [25].

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment la céramique et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues ont contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs III-V et II-VI [27].

I. 3. 2. Classification des alliages semiconducteurs

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [28]:

- a) Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$:
 $A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF,...

$A^{II}B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe,...

$A^{III}B^V$: les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nutrures des éléments :
Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,.....).

$A^{IV}B^{IV}$: SiC, SiGe,

b) Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$:

$A^{IV}B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe,

c) Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$:

$A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O,

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

d) Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$

e) Alliage ternaire cationique: $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

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

Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y .

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées. Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [29, 30].

f) Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme : $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

g) Les solutions triangulaires dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$ et les solutions purement cationiques

$A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$

Les alliages quaternaires quadratiques ont été les premiers et les plus recherchés et étudiés, particulièrement $Ga_x Al_{1-x} As_y P_{1-y}$, $Ga_{1-x} In_x As_y Sb_{1-y}$. Néanmoins, les alliages triangulaires semblent devenir tous aussi importants. Les critères concernant l'accord des paramètres de maille ainsi que l'identité des structures cristallines des éléments binaires parents restent toujours valables dans le cas des alliages quaternaires.

1.3.3 L'intérêt des alliages semiconducteurs

La fin des années 50 a vu la découverte d'une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs la famille III-V (association d'éléments des colonnes III et V de la classification

de Mendeleïev). Presque simultanément l'idée de constituer des solutions solides de ces composés binaires a surgi. L'extension permettait d'envisager des semiconducteurs dont la bande interdite pouvait prendre toutes les valeurs de 0.18 à 2.42 eV [27].

Les résultats furent longtemps limités aux déterminations de structures de bande et de paramètres de réseau en fonction de la composition. La qualité des matériaux était suffisante et, alors que l'arséniure de gallium (GaAs) passait au stade du développement au début des années 1970, les alliages ternaires restaient au niveau du laboratoire. Seul le composé $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ débouchait dans le domaine des diodes électroluminescentes (visible).

Tableau (I. 3). Systèmes des matériaux avec leurs applications optoélectroniques [31]

| Matériaux | Substrat | Accord de maille | Membres importants | Applications dans l'optoélectronique |
|----------------------------|-------------|--|--|---|
| AlGaAs | GaAs | GaAs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ AlAs | $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ $0 \leq x \leq 0.25$ | Emetteurs et modulateurs: $0.75 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1.1 \mu\text{m}$ |
| GaInAsP / InP | InP | $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ $x = 0.47 y, 0 \leq y \leq 1$ InP | $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ $0.4 \leq x \leq 0.6$ $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ $0 \leq x \leq 0.2$ | Dispositifs optoélectroniques à $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ |
| AlGaInAs / InP | InP | $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ $0 \leq x \leq 1$ $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ | $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ $0.4 \leq x \leq 0.6$ | Dispositifs Optoélectroniques : à $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ |
| AlGaInP | GaAs | GaAs $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ $0 \leq x \leq 1$ | $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ $0 \leq x \leq 0.25$ $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ $0.4 \leq x \leq 0.6$ | Emetteur rouge |
| AlGaAsSb / GaInAsSb / GaSb | GaSb | GaSb $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ $x = 0.12 y, 0 \leq x \leq 1$ $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ $x = 1.1y, 0 \leq x \leq 1$ | | Emetteurs et détecteurs $\lambda \sim 2-3 \mu\text{m}$ |
| GaAsP | GaAs InP | GaAs GaP | GaAsP | LED's visible |

L'apparition des fibres optiques à très faible absorption fut alors à l'origine d'un développement important d'études sur les composés ternaires puis quaternaires de la famille III-V, visant à obtenir des dispositifs optoélectroniques adaptés aux propriétés de ces fibres optiques (*voir Tableau (I. 3)*).

1.3.4 Paramètre de maille des alliages ternaires

L'analyse de la poudre par diffraction des rayons X (XRD) avait montré pratiquement une dépendance linéaire de la composition avec le paramètre de maille de l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ (loi de Végard) [32 - 37]. Une légère déviation positive de la ligne de Végard a été seulement rapportée par [38]. La conformité à la loi de Végard est encore justifier par des mesures de paramètre de maille utilisant la technique de divergence des rayons X de pseudo-Kossel avec le faisceau d'électrons induit [39] ou bien le proton induit [40].

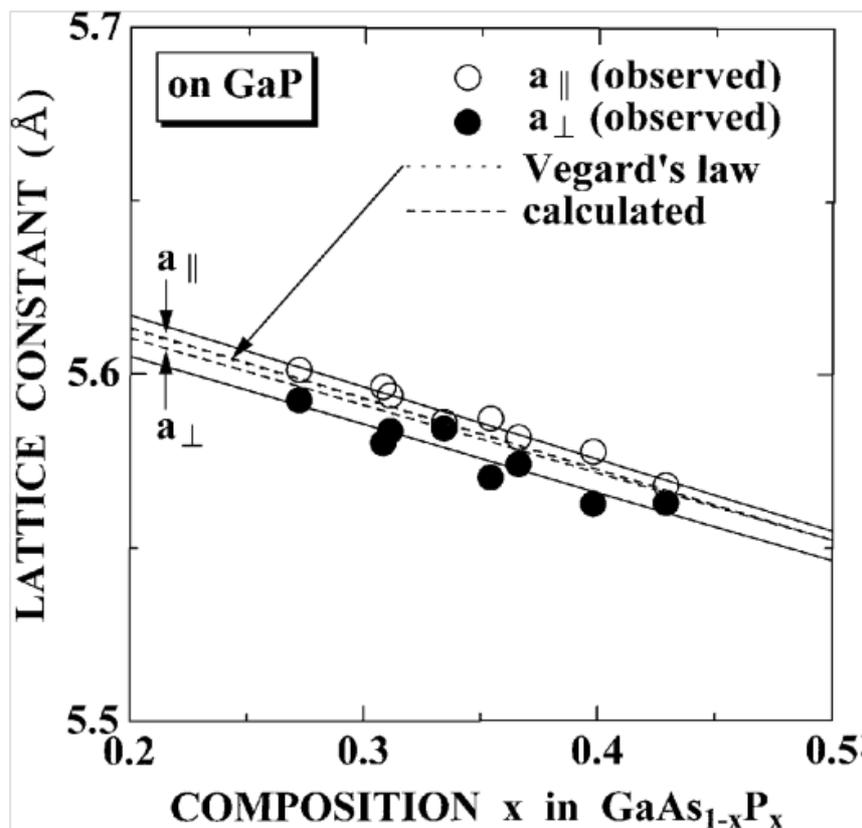


Figure (I. 6). Relation entre la composition x dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et le paramètre de maille mesuré de GaAsP , couche épitaxie sur le substrat GaP d'après [41].

D'autres mesures très précises [39] de la composition pour la solution solide $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ était déterminée par l'analyse de microprobe d'électron et des petites corrections dues aux contraintes ont été faites, calculée depuis la mesure des rayons de courbure et du substrat et la couche mince, un agrément parfait avec la loi de Végard a été obtenu.

K. Nakamura et ses co-auteurs [41] ont déterminé le paramètre de maille de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ternaire développé sur un substrat GaP, ils utilisent la technique de la diffractométrie des rayons de haute résolution. La radiation $\text{CuK}\alpha_1$ (Rigaku, SLX-2000) a été utilisée pour mesurer le paramètre du réseau de la couche épitaxiale. Les paramètres de maille (a_{\perp} et a_{\parallel}) de la couche épitaxiale sont obtenus par mesures de la diffraction des rayons X selon les plans (004) et (115) et suivant les directions [110] et $[\bar{1}\bar{1}0]$, dans les deux cas les résultats sont identiques. La **figure (I. 6)** montre une relation entre la composition de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et le paramètre de maille mesuré de couche GaAsP accordé sur le GaP. La composition x est obtenue par la loi de Végard et le paramètre de maille donné par l'expression suivante :

$$a = \sqrt[3]{a_{\parallel}^2 a_{\perp}} \quad (\text{I. 2})$$

La ligne pointillée sur la **figure (I. 6)** représente la loi de Végard. Les lignes solides désignent le fit du paramètre de maille mesuré. Le paramètre de maille mesuré parallèle à la surface de la croissance a_{\parallel} été un peu long que le paramètre perpendiculaire a_{\perp} dans tous les échantillons, ceci donne lieu à une contrainte de tenseur biaxiale dans la couche GaAsP épitaxie. Le décalage entre la ligne de Végard et le fit du paramètre de maille est due au contrainte de distorsion entre le substrat et l'alliage considéré.

Les valeurs expérimentales du paramètre de maille de l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ avec ces constituants binaires GaAs et GaP déterminées dans l'étude précédente montée en dessus, sont en très bon accord avec la loi de Végard (**figure I.7a**), le paramètre de maille décroît lorsque la composition variée de 0.00 à 1.00. Par contre si l'atome de l'arsenic 'As' avait changé par celle de l'aluminium 'Al' dans l'alliage ternaire, le paramètre de maille croit avec la croissance de la composition x (**figure I.7b**), c'est effet du dopage. Dans les deux cas le paramètre de réseau montre une dépendance linéaire à la composition x .

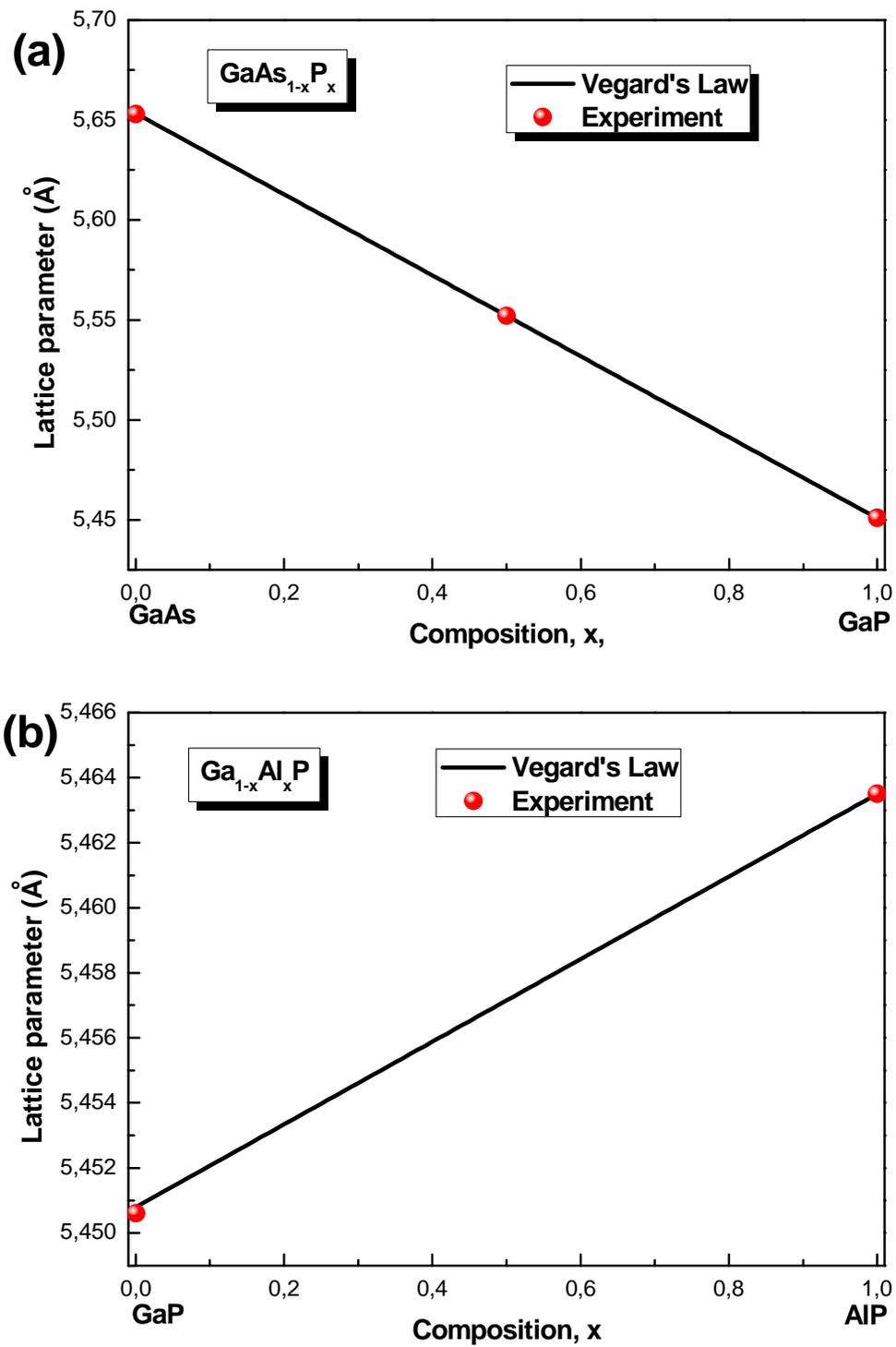


Figure (I. 7a-b) : Paramètre de maille en fonction de la composition des alliages ternaires ; (a) $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et (b) $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, comparés avec l'expérimentale [41 - 43].

Pour les deux alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, le paramètre de maille se fera mieux exprimer par interpolation linéaire entre ses constituants binaires, cette approximation offre la possibilité d'estimer ce paramètre important pour n'importe quel alliage, que se soit ternaire ou quaternaire, il suffit juste varier le coefficient stœchiométrique x de cet alliage.

En général, le paramètre de maille 'a' de l'alliage ternaire peut être calculé à partir de la loi de Végard, qui s'écrit en fonction de la composition sous la forme suivante :

$$a_{\text{alliage}} = x a_A + (1 - x) a_B \quad (\text{I. 3})$$

D'où a_A et a_B sont les paramètres de maille des composés binaires A et B. La loi de Végard est d'accord bien avec la majorité des alliages ternaires III – V.

1.3.5 Structure de bande du $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

L'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ est un matériau à gap direct dans la gamme de composition $0 \leq x \leq 0.48$ à la température ambiante 300 K. Au-delà de $x \sim 0.48$, cet alliage devient à gap indirect lorsque le minimum de la vallée – X traverse en dessous le minimum de la vallée – Γ [26]. Le paramètre de courbure c (bowing parameter) de $E_{\Gamma-\Gamma}$ est calculé par la moyenne des valeurs 0.174 – 0.21 eV obtenus à partir de la littérature [08].

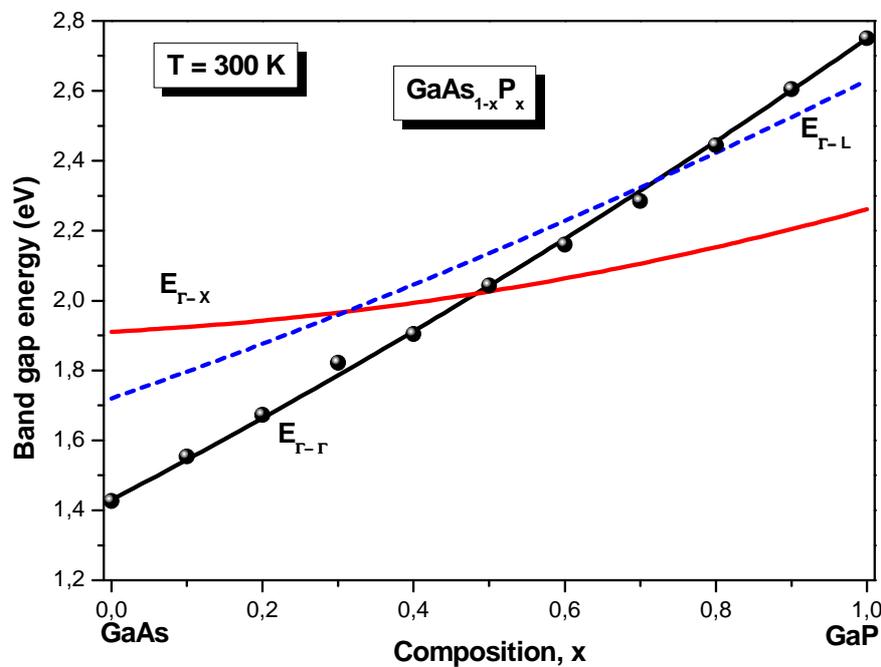


Figure (I. 8). Energies de gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma-X}$, $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la composition x de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ à 300 K.

Le gap direct et indirect de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ sont déterminés typiquement par des mesures de l'électroréflectance (ER) [44] et la photoluminescence (PL) [45], respectivement, et sont tracés sur la **figure (I. 8)**, les points expérimentaux de $E_{\Gamma-\Gamma}$ sont en très bon accord avec l'interpolation linéaire indiquée par **l'équation (I. 4a)**.

La valeur $c = 0.24$ eV de $E_{\Gamma-X}$ recommandée par Vurgaftman et al. [8], obtenue approximativement par la moyenne des valeurs reportées précédemment dans le rang $0.20 - 0.28$ eV . Le même auteur ainsi recommandée la valeur de $c = 0.16$ eV pour la transition $E_{\Gamma-L}$. **Tableau (I. 4)** regroupe les paramètres de courbure pour quelques alliages ternaires suivant les trois transitions Γ , X et L à 300 K.

La figure ci-dessus montre les courbes de variations de l'énergie des gaps direct et indirect de l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ en fonction de la proportion de Phosphore x . On notera que la variation du gap avec x n'est pas strictement linéaire contrairement à la formule approchée ci-dessous (**Équation (I. 5)**). Les trois gaps augmentent néanmoins de manière monotone et quasi-linéaire avec x . Pour des applications à l'affichage dans le visible on utilisera donc des valeurs de x élevées. Néanmoins comme on le voit sur la figure, au delà $x = 0.48$ le gap indirect (direction cristalline X) devient inférieur au gap direct (direction cristalline Γ). Il faudra donc, en principe, se limiter à des valeurs de x inférieurs à 0.48 pour des raisons de limitation de rendement quantique interne de la LED (light emitting diode). Le gap limite correspondant est légèrement inférieur à 2 eV ce qui correspond à l'émission de la lumière rouge - orangé (proche de la limite inférieure de la courbe de sensibilité de l'œil) [25].

La dépendance en composition x de l'énergie de gap de l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ a été déterminée par un fit quadratique convenable, cependant les transitions direct et indirect sont données en (eV) et à la température ambiante par les équations suivantes :

$$E_{\Gamma-\Gamma}(x) = 1.43 + 1.13x + 0.19x^2 \quad (\text{I. 4a})$$

$$E_{\Gamma-X}(x) = 1.911 + 0.11x + 0.24x^2 \quad (\text{I. 4b})$$

$$E_{\Gamma-L}(x) = 1.72 + 0.75x + 0.16x^2 \quad (\text{I. 4c})$$

Ces calculs ont été faites à partir d'une interpolation linéaire entre les constituants binaires de l'alliage ternaire considéré.

Pour plus de détaille sur cette approximation voir S. Adachi [26], le paramètre T de l'alliage ternaire de forme $A_xB_{1-x}C$ peut être dérivé depuis les paramètres (B) de leurs composés binaires selon l'expression :

$$T(x) = x B_{AC} + (1 - x)B_{BC} \equiv a + b x \quad (I. 5)$$

Avec : $a \equiv B_{BC}$ et $b \equiv B_{AC} - B_{BC}$. Certains paramètres des matériaux, présentent une déviation significative depuis la relation montrée dans l'équation (I. 5), puis ils montrent une dépendance approximativement quadratique à la composition x . Le paramètre T de l'alliage ternaire dans ce cas peut être mieux exprimé par la relation suivante :

Tableau (I. 4). Paramètre de courbure des alliages ternaires à 300 K d'après [08].

| Alliages ternaires | Système et Structure cristalline | Paramètre de courbure (eV) | | |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------|-------|------|
| | | Γ | X | L |
| GaAsP | III – V ZB | 0.19 | 0.24 | 0.16 |
| GaAlP | III – V ZB | 0.21 | 0.13 | 0.00 |
| GaAlAs | III – V ZB | 0.127 | 0.055 | 0.00 |
| AlAsP | III – V ZB | 0.22 | 0.22 | 0.22 |

$$T(x) = x B_{AC} + (1 - x)B_{BC} + x(1 - x) C_{AB} \equiv a + b x + c x^2 \quad (I. 6)$$

Avec : $a \equiv B_{BC}$, $b \equiv B_{AC} - B_{BC} + C_{AB}$ et $c \equiv - C_{AB}$. Le paramètre c est dit le paramètre de courbure (bowing parameter) [26].

1.3.6 Structure de bande du $Ga_{1-x}Al_xP$

Le matériau cubique $Ga_{1-x}Al_xP$ a un gap indirect sur toute la gamme de composition. La figure (I. 9) montre la variation des énergies de gap direct et indirect en fonction de la composition x de l'alliage $Ga_{1-x}Al_xP$. Les data expérimentaux de $E_{\Gamma-X}$ ont été obtenues par mesures de l'absorption optique [46]. L'absorption optique à 6 K effectuée par Onton et al [47] fournit un paramètre de courbure $c \sim 0.18$ eV pour la transition indirect, d'autre étude récente

de cathodoluminescence (CL) data obtenue à 14 K [48] donne un faible paramètre de courbure $c \sim 0.13$ eV pour le gap indirect $E_{\Gamma-X}$. En outre, les données expérimentales de $E_{\Gamma-\Gamma}$ ont été déterminés par l'électroréflectance (ER) et ellipsométrie spectroscopique (SE) d'après (Rodríguez et Armelles [49]) et (Choi et al [50]), respectivement. Ces mesures expérimentales confirme eux même l'interpolation linéaire qui est régit par l'équation (I. 7a) ci-après.

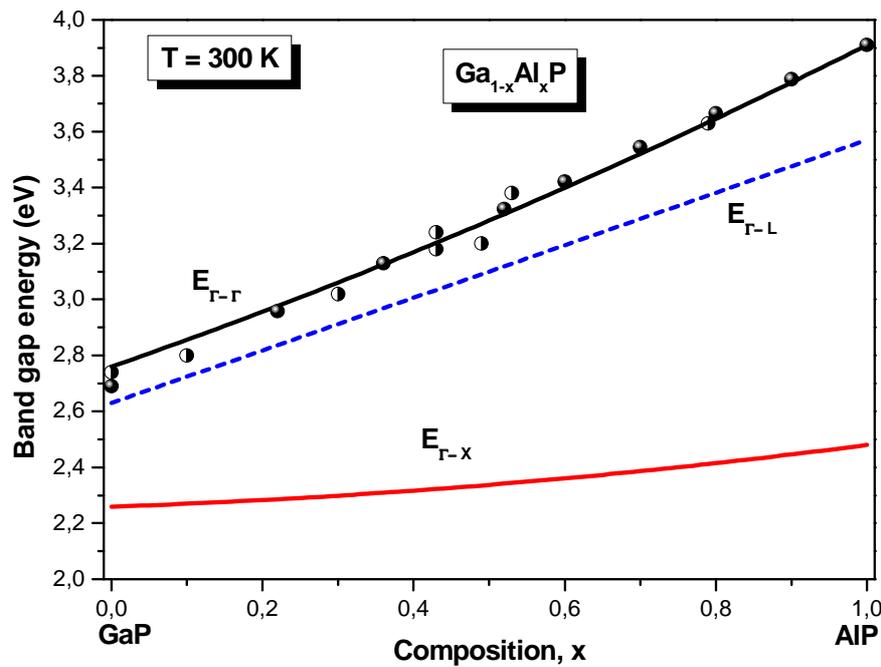


Figure (I. 9) Energies de gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma-X}$, $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la composition x de $Ga_{1-x}Al_xP$ à 300 K.

La variation quadratique des énergies de transition de gap direct et indirect en fonction de la composition x de l'alliage ternaire $Ga_{1-x}Al_xP$ sont exprimées en (eV) et ont les équations ci-dessous :

$$E_{\Gamma-\Gamma}(x) = 2.76 + 0.94x + 0.21x^2 \quad (I. 7a)$$

$$E_{\Gamma-X}(x) = 2.26 + 0.09x + 0.13x^2 \quad (I. 7b)$$

$$E_{\Gamma-L}(x) = 2.63 + 0.94x \quad (I. 7c)$$

I.4 Les alliages semiconducteurs quaternaires

I.4.1 L'alliage quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ est composé de quatre binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP. Dans un schéma d'interpolation linéaire, le paramètre 'Q' du quaternaire peut être obtenu à partir des paramètres des composés binaires par l'expression ci-dessous:

$$Q(x, y) = (1 - x)(1 - y)GaAs + y(1 - x)GaP + x(1 - y)AlAs + xyGaP \quad (I.8)$$

Le système quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ a été épitaxié sur un substrat commerciale $GaAs_{0.61}P_{0.39}$ [51]. Il est peut être considéré comme combinaison des alliages GaAsP et AlAsP avec fraction molaire de phosphore 'P' similaire de celle du substrat utilisé. L'étude optique basée sur la photoluminescence (PL) implique un surprenons large paramètre de courbure de valeur $c = 1.3$ eV pour la transition direct de l'alliage quaternaire [52]. Néanmoins, cette valeur serait considérablement réduite si l'on s'avère que l'approche théorique donne un paramètre de courbure de l'ordre de 0.22 eV du ternaire AlAsP.

I.4.2. Condition d'accord de maille

Lors de l'épitaxie d'un matériau sur un substrat de paramètre de maille différent, il apparaît une contrainte de compression ou de dilatation biaxiale dans la couche épitaxiée, qui s'accompagne d'une accumulation d'énergie élastique. Au delà d'une épaisseur critique, l'énergie élastique emmagasinée devient suffisante pour générer des défauts structuraux qui relaxent partiellement les contraintes dans le cristal. Le matériau tend alors à reprendre son paramètre de maille, et des dislocations apparaissent à l'interface (relaxation plastique). L'épaisseur critique dépend directement de la différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche. La contrainte biaxiale engendre des modifications de la structure de bande des semi-conducteurs. Une telle contrainte peut être décomposée en un terme hydrostatique et une composante de cisaillement. Le premier modifie la largeur de la bande interdite, alors que le cisaillement lève la dégénérescence de la bande de valence entre les trous lourds et légers [53].

La croissance des alliages quaternaires sur des substrats dépend également des coefficients stœchiométriques x et y . En effet x et y sont reliés l'un à l'autre par une relation bien définie suivant le type de substrat utilisé. Dans le cas de l'alliage quaternaire $Ga_xAl_{1-x}As_yP_{1-y}$, en utilisant la loi de Végard, pour déterminer les relations d'ajustement entre les compositions x et y .

1.4.3 Le système $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ / GaAs accordé

Hétérostructure laser formée de GaAlAsP a été élaborée en phase vapeur aux Organométalliques hybrides (H-MOVPE) sur le substrat GaAs et utilisée comme guide d'onde lasers de Ridge avec une fente de $100 \mu\text{m}$ [54]. La diode laser fabriquée émettant de la lumière à la longueur d'onde 850 nm . Pour le même objectif, la même structure semiconductrice GaAlAs:P / GaAs était réalisée par dépôt chimique en phase vapeur aux Organométalliques (MOCVD). Les contraintes mécaniques internes sont compensées par l'introduction du phosphore dans les différentes couches internes de hétérostructure, cette compensation affecte le paramètre de maille de ces couches ce qu'est entraîné une influence sur la valeur de la contrainte mécanique interne de toute hétérostructure laser [55 - 56].

L'étude théorique du système quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ / GaAs accordé est effectuée par S. Adachi [26] dont le but est d'estimer la variation des énergies de gap en fonction de la composition x par l'interpolation linéaire.

L'accord de maille (Lattice-matching) entre l'alliage quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ et le substrat GaAs permet d'établir une relation entre les deux coefficients stœchiométriques x et y qui s'écrit de la forme :

$$y = \frac{0.039 x}{1 - 0.022 x}, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{I. 9})$$

Les énergies de gap direct et indirect varient de façon non linéaire avec la composition et ils sont déterminés par un fit quadratique des courbes des différentes transitions et qui sont tracés sur la **figure (I. 10a)**.

$$E_{\Gamma-\Gamma}(x) = 1.43 + 1.498 x + 0.106 x^2 \quad (\text{I. 10a})$$

$$E_{\Gamma-X}(x) = 1.91 + 0.189x + 0.052 x^2 \quad (\text{I. 10b})$$

$$E_{\Gamma-L}(x) = 1.72 + 0.679x + 0.1x^2 \quad (\text{I. 10c})$$

Des transitions direct indirect du système $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ / GaAs est observées aux points des concentrations 0.34 et 0.40; à la valeur 0.34 la transition est de forme $\Gamma \rightarrow L$, au delà de 0.40 une transition $L \rightarrow X$ qu'est imposée. D'autre point remarquable est celui de la transition $\Gamma \rightarrow X$ à la valeur $x = 0.36$, Ce résultat est parfaitement confirmé avec l'étude théorique de S. Adachi [26]. Aucun point expérimental qui relie la dépendance de x en énergie de gap n'a été trouvé pour ce système.

1.4.4 Le système $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ / GaP accordé

De la même manière, l'accord de maille entre le système quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ et le substrat GaP donne une relation entre x et y défini par l'expression:

$$y = \frac{1 + 0.039x}{1 - 0.022x}, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{I. 11})$$

D'après les courbes de la **figure (I. 10b)** et par un polynôme fit d'ordre deux, les énergies de gap de transition direct et indirect en fonction de la composition ont été déterminées selon les expressions suivantes :

$$E_{\Gamma-\Gamma}(x) = 2.76 + 0.812x + 0.376x^2 \quad (\text{I. 12a})$$

$$E_{\Gamma-X}(x) = 2.26 + 0.094x + 0.317x^2 \quad (\text{I. 12b})$$

$$E_{\Gamma-L}(x) = 2.63 + 0.785x + 0.216x^2 \quad (\text{I. 12c})$$

Le système $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ / GaP accordé a un gap indirect sur toute la gamme de composition $0 \leq x \leq 1$. Le changement du substrat GaAs avec d'autre de GaP dans le système quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ entraîne une augmentation dans les énergies de transitions $E_{\Gamma-\Gamma}$ et $E_{\Gamma-L}$ vers des valeurs plus élevées, ces énergies restent voisines et avec un faible écart sur toute gamme de composition, au même temps l'énergie $E_{\Gamma-X}$ devienne en dessous des deux autres énergies mais avec une faible augmentation énergétique.

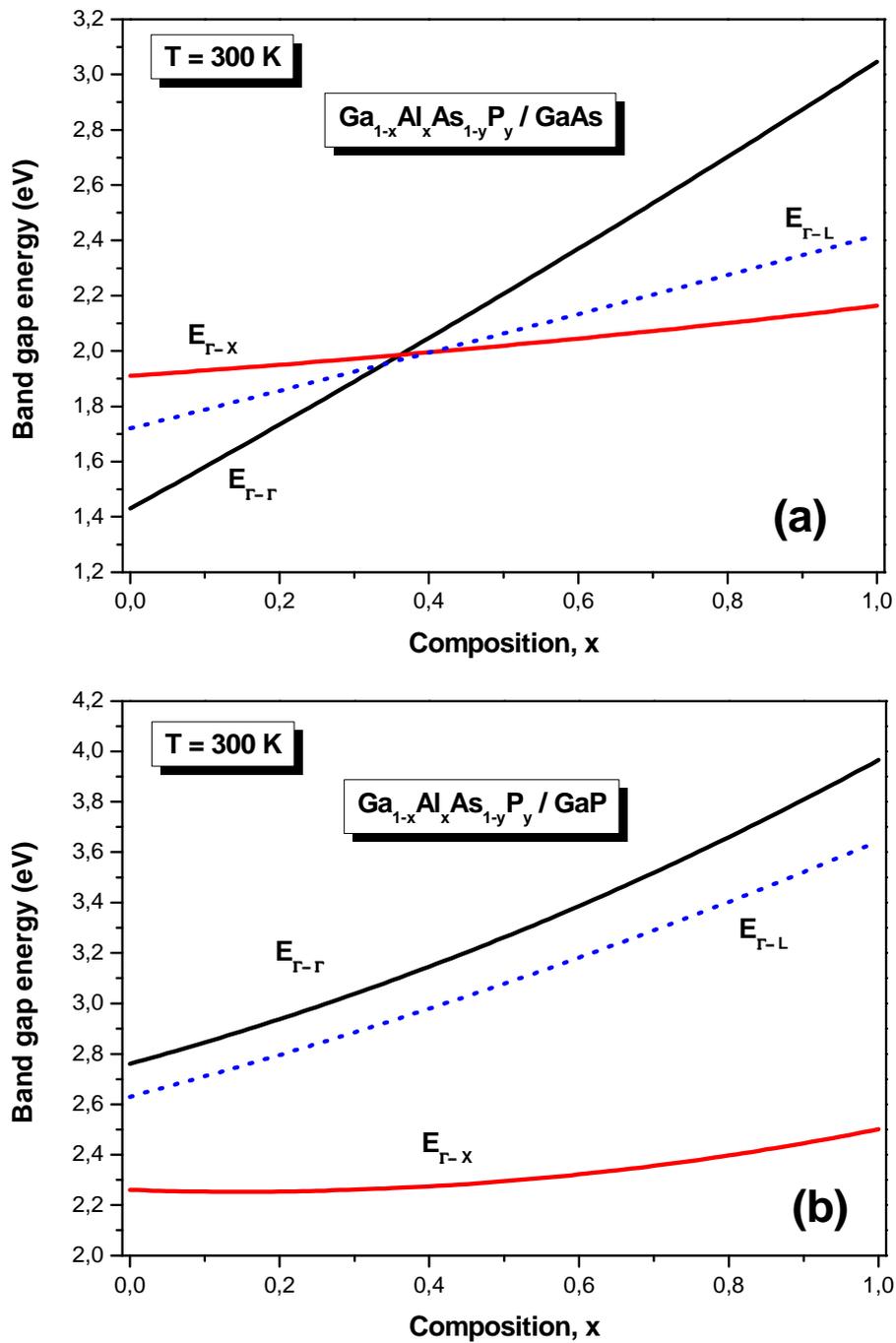


Figure (I. 10a-b) Energies de gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma-x}$, $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la composition x des systèmes accordés sur différents substrats ; (a) $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y / \text{GaAs}$ et (b) $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y / \text{GaP}$ à 300 K.

1.4.5 Conditions de croissance d'un alliage

Le composé binaire GaAs a été utilisé comme substrat pour la croissance des couches ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ [3-4, 6-7] et quaternaires $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ [54 - 56]. Les écarts de maille entre ces alliages et le substrat sont faibles, ce qui permet la croissance sur GaAs. L'arsenic a pour effet de favoriser l'accord de maille dans les couches quaternaires [57]. La **figure (I. 11)** donnant la relation entre la largeur de la bande interdite et le paramètre de maille de certains composés binaires montre que le GaAs est un bon support pour l'épitaxie de GaAsP, et GaAlAsP.

A titre d'exemple à la composition $x = 0.25$, le désaccord entre la couche GaAsP et GaAs est de : 8.9×10^{-3} . Dans le cas de l'alliage quaternaire GaAlAsP avec le substrat GaAs le désaccord paramétrique est de l'ordre : 8.5×10^{-6} pour la même composition. Cette valeur elle est approximativement 1000 fois inférieure de celle obtenue par l'alliage ternaire. En effet, introduction d'aluminium dans la couche GaAsP entraîne un très bon accord de maille entre l'alliage quaternaire résultant et le substrat GaAs.

Le substrat GaP peut être lui aussi utilisé pour l'épitaxie de couches ternaires $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ [58 - 60] et quaternaires $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ [61], avec faibles écarts de maille.

Dans le diagramme de la **figure (II. 11)**, les points du graphe figurent la position des composés binaires stœchiométriques, et les lignes représentent l'évolution du gap E_g et du paramètre cristallin en fonction de la composition des alliages ternaires. certaines lignes présentent des points anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect. ce diagramme est donc important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie sur substrats binaires comme GaAs et ou InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de composition permettant de modifier les propriétés électroniques [25].

Ce diagramme montre qu'il possible d'obtenir des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques varient dans une large gamme spectrale. il existe cependant une contrainte importante pour la fabrication de ces matériaux, qui sont réaliser par la croissance épitaxiale en couches minces sur un substrat binaire. Pour aboutir à une haute qualité cristalline et optimiser la dislocation, les paramètres de réseau entre l'alliage et substrat doivent être très proches.

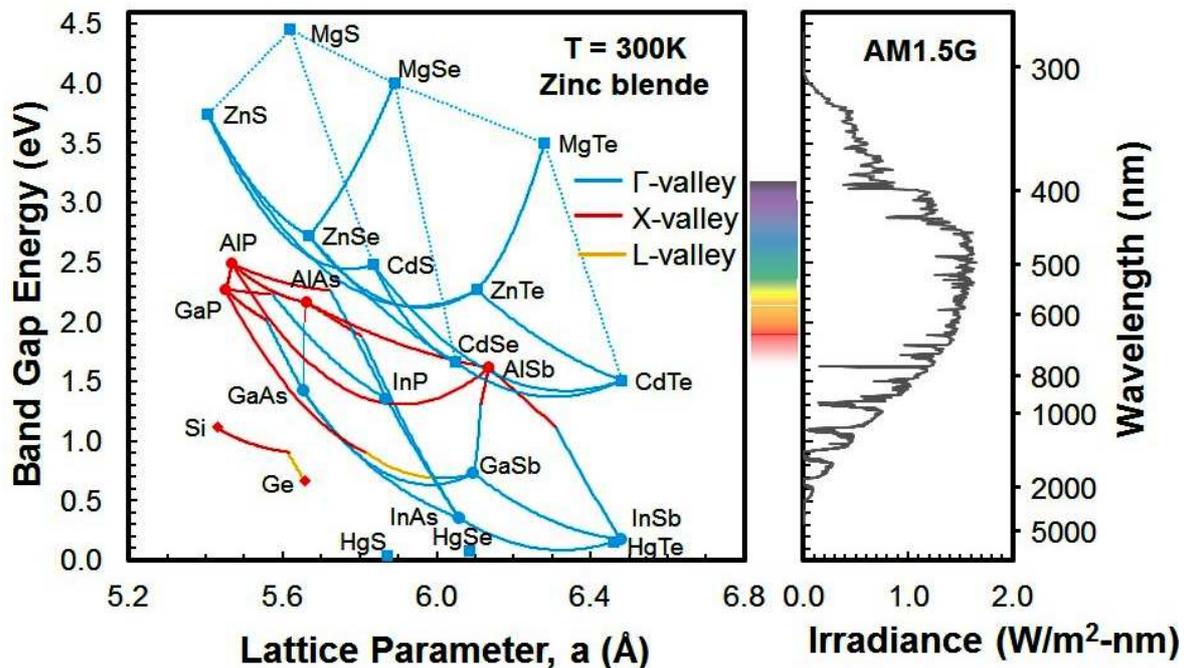


Figure (I. 11). Relation entre le paramètre de maille et la largeur du gap pour quelques composés semiconducteurs des groupes IV, III-V, II-VI et leurs alliages [62].

I.5 Effet de pression

Les matériaux sous hautes pressions se produisent aux centres de planètes et en étoiles, dans les normales et synthétiques explosions. Des hautes pressions peuvent également être appliquées à petits échantillons de laboratoire d'une façon commandée à l'aide des dispositifs comme la cellule à enclumes de diamant (DAC)*. La pression hydrostatique appliqué dans un DAC est un paramètre sans interruption variable ce qui peut être employé pour des études systématiques aux propriétés des solides en fonction de la distance interatomique.

Un des phénomènes intéressants qui peuvent se produire sous l'effet de la pression appliquée c'est le changement brutal de l'arrangement des atomes, c.-à-d., une transition structurale de phase. Les énergies libres de Gibbs des différents arrangements possibles des atomes vont changer une fois comprimés, et à une certaine étape ils deviennent favorables pour que le matériel change le type d'arrangement atomique.

Une transition de phase peut se produire si le changement est discontinu ou continu mais avec un changement de la symétrie cristalline.

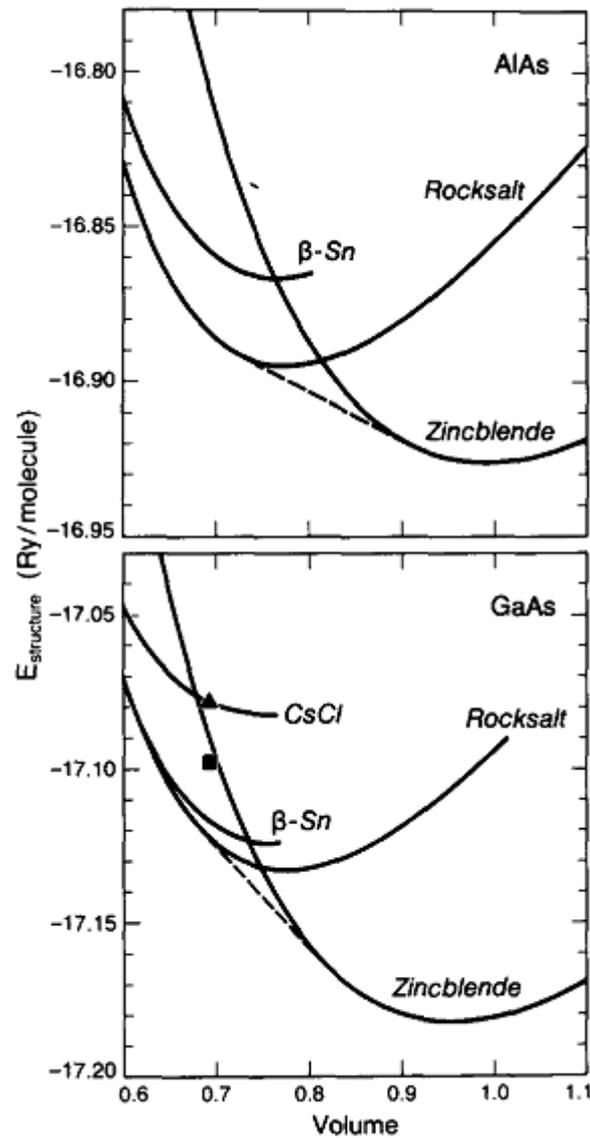


Figure (I. 12). L'énergie totale de AlAs et GaAs en fonction du volume relatif. Le triangle et le carré donne l'énergie des deux structures orthorhombiques d'après [64].

Par exemple la pression réalisée dans un DAC peut mener à une réduction du volume par plus qu'un facteur de 2, causer énorme changements dans la liaison inter-atomique.

Cependant, les propriétés des phases à haute pression peuvent être très différentes de ceux dans des conditions normales [63].

Figure (I. 12) (en dessous), montre la variation de l'énergie totale de GaAs en fonction du volume pour quelle que structures choisis.

Sous l'effet de haute pression, et quand le cristal est comprimé, il subit une transformation structurale de la phase zinc-blende semiconductrice vers la phase NaCl (rocksalt) métallique à la valeur de pression de 160 kbar [64].

A la pression de transition, il y a d'autres structures en concurrence avec la structure NaCl (rocksalt), ces deux phases se trouvent à la même gamme d'énergie, selon l'ordre de précession des calculs. L'une de ces phases c'est β – Sn aux faibles volumes (haute pression) est devenue plus stable que la phase NaCl. Au-delà de cette phase, se trouve la structure NiAs, dans la quelle l'atome Ga remplace l'atome Ni et les atomes de As forment une structure hexagonale compacte.

1.5.1 Effet de pression sur le composé binaire GaAs

Le GaAs se transforme à une phase métallique à la valeur de pression hydrostatique approximative 170 kbar. Récemment une expérience de rayons X à monté que la pression élevée entraîne une phase orthorhombique avec des rapports axial : 1.1, 1.00 et 1.2. Les positions atomiques avec la maille primitive ne sont déterminées, tandis que plusieurs possibilités ont été suggérées [64].

1.5.2 Effet de pression sur le composé binaire GaP

Sous effet de pression, le GaP subit une transformation structurale vers la phase métallique à la valeur 215 kbar. L'expérience récente avait identifié une structure tétragonale de la forme β – Sn. Les calculs qui sont effectués sur le GaP dans les phases zinc-blende, β – Sn et rocksalt, montrent un résultat identique de celui du composé binaire GaAs observé dans **figure (I. 9)**. La seule majeure différence entre eux c'est le paramètre de maille qui est un peu petit. La pression de transition pour la transformation métallique vers rocksalt est de l'ordre 217 kbar, mais la transition vers la phase β – Sn aurait essentiellement la même valeur de pression [64].

*La cellule à enclumes de diamant (DAC) est un instrument fondamental pour l'étude expérimentale des matériaux du manteau et du noyau terrestre. Le domaine de pression et température accessible par cette technique couvre pratiquement tout le domaine de pression et de température que l'on rencontre à l'intérieur de la Terre et des planètes telluriques : pression jusqu'à 500 GPa (5 millions d'atmosphères) et température jusqu'à 5 000 K. La transparence du diamant sur une large bande de longueur d'onde, de l'infrarouge aux rayons X et gamma permet de mesurer in-situ les propriétés des matériaux à haute pression et température variable.

<http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/cellule-diamant.xml>

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté quelques paramètres principaux pour certains matériaux binaires (GaAs, GaP, AlP, AlAs,...), ternaires (GaAsP, GaAlP,...) et quaternaires (GaAsAlP,...) qui font l'objectif de notre travail. Par exemple la connaissance de la structure cristalline et l'énergie de gap de ces composés semiconducteurs est importante car ils jouent un rôle prépondérant dans le phénomène optique même dans le phénomène de transport de la charge entre la bande de valence et la bande de conduction. Actuellement, la technologie des semiconducteurs ne cesse d'utiliser ce type des matériaux (III – V) dans les différents domaines comme (LEDS, LASERS, Cellules solaires, Hétérojonctions,...) parce qu'ils sont formés à partir des techniques de croissance simples et métrisables avec un faible coût.

En outre, les alliages (III – V) sont caractérisés par une fraction molaire x , ce qui permet de d'exprimer n'importe quel paramètre physique en fonction de la composition x , en plus on peut former des séries d'alliages différentes en jouant sur cette composition. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, les paramètres physiques des matériaux étudiés vont changer lorsqu'on change la composition de 0.00 à 1.00, notamment le paramètre de maille et l'énergie de gap. Nous avons brièvement décrit, dans ce paragraphe les théories fondamentales des alliages qui sont largement utilisées dans la littérature, ces différentes théories sont toujours justifiées par des techniques expérimentales ou bien par des expressions empiriques et qui sont utilisées sur une grande échelle des matériaux.

Aujourd'hui, les chercheurs en sciences du solide s'intéressent à une nouvelle classe des matériaux, et pour atteindre ces objectifs beaucoup de gens sont orientés vers des méthodes théoriques en terme du temps, pour prédire les paramètres des matériaux et en suite étudier les différents phénomènes physiques qui ont lieu, parmi ces méthodes théoriques nous avons la théorie du cristal virtuel (VCA), la théorie des liaisons fortes (TB), modèle semiempirique pseudopotentiel,...etc. Une autre forte méthode dite DFT (théorie fonctionnelle de la densité) est devenue au fil des dernières décennies, un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Nous verrons par suite en détail cette méthode théorique que nous avons utilisée dans le cadre de cette étude.

Référence

- [1] N. Badi, H. Abid, B. Soudini, N. Amrane, M. Driz, B. Khelifa and H. Aourag, *Mate. Chem. Phys.* **38** (1994) 243.
- [2] C. Robert, T. Nguyen Thanh, A. Létoublon, M. Perrin, C. Cornet, C. Levallois, J. M. Jancu, J. Even, P. Turban, A. Balocchi, X. Marie, O. Durand, A. Le Corre, *Thin Solid Films* **541** (2013) 87.
- [3] X. Jin, S. Fuchi, Y. Takeda, *J. Cryst. Growth.* **370** (2013) 204-205.
- [4] X. Jin, S. Matsuba, Y. Honda, T. Miyajima, M. Yamamoto, T. Utiyama, Y. Takeda, *Ultramicroscopy*.**130** (2013) 44-45.
- [5] X. Jin, H. Nakahara, K. Saitoh, T. Saka, T. Ujihara, N. Tanaka, Y. Takeda, *J. Cryst. Growth.* **353** (2012) 84-87
- [6] X. Jin, Y. Maeda, T. Sasaki, S. Arai, S. Fuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, *J. Phys : Conference Series* **298** (2011) 1-2.
- [7] X. Jin, Y. Maeda, T. Saka, M. Tanioku, S. Fuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, N. Yamamoto, Y. Nakagawa, A. Mano, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Nakanishi, H. Horinaka, T. Kato , T. Yasue, T. Koshikawa, *J. Cryst. Growth.* **310** (2008) 5040.
- [8] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5815-8573.
- [9] S. Adachi, Properties of Group –IV, III – V and II – VI Semiconductors, *John Wiley & Sons Ltd*, (2005) West Sussex PO19 8SQ, England.
- [10] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, Properties of the thirty-two points groups, *Massachussets Institute of Technology* (1969).
- [11] Siegfried Haussühl, Physical properties of crystals, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, (2007) ISBN: 978-3-527-40543-5, Germany.
- [12] Masood Yousaf, M. A. Saeed, R. Ahmed, M. M. Alsardia, Ahmad Radzi Mat Isa, and A. Shaari, *Commun. Theor. Phys.* **58** (2012) 777–784.
- [13] M. R. Brozel, G. E. Stillman, Properties of Gallium Arsenide, *Third Edition IEE* (1996) ISBN: 0 85296 885 X, London, United kingdom.
- [14] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6^{ème} Edition, (2009) ISBN : 978-2-10-054134-8, Dunod, Paris.
- [15] S. Kasap, P. Capper, *Handbook of electronic and Photonic Materials*, New York, USA. (2006) p 11.

- [16] A. Bechiri, F. Ben makhlouf, N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2002) 507–510.
- [17] M. L. Cohen, T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.* **141** (1966) 789-796.
- [18] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 5753-5765.
- [19] D. Jones, A. H. Lettington, *Solid State Commun.* **7** (1969) 1319-1322.
- [20] David Brust, *Solid State Commun.* **8** (1970) 1725-1727.
- [21] M. Rabah, Y. Al-Douri, M. Sehil, D. Rached, *Mater. Chem. Phys.* **80** (2003) 34–38.
- [22] F. Solal, G. Jezequel, F. Houzay, A. Barski and R. Pinchaux, *Solid State Commun.* **52** (1984) 37-40.
- [23] J. R. Chelikowsky, D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 2786.
- [24] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *Physica B* **403** (2008) 1876-1881.
- [25] Marc Haelterman, Physique des semiconducteurs II, *Phys* **233**, université libre de Bruxelles (1998).
- [26] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors, *John Wiley & Sons Ltd*, (2009) West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom.
- [27] A. Bechiri, Thèse de doctorat d'état, Université de Montouri-Constantine, (2006).
- [28] P. Kiréev, La Physique des semiconducteurs, édition Mir, Moscou (1975).
- [29] F. Aymerich, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 1968.
- [30] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).
- [31] D. Bordel, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon (France), (2007).
- [32] F.A. Pizzarello, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 226-229.
- [33] E. K. Mueller, J. L. Richards, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1233-1241.
- [34] S. A. Abagyan, S. M., Gorodetskii, T. B. Zhukova, A. I. Zaslavskii, A. V. Lishina, V. K. Subashiev, *Sov. Phys.-Solid State.* **7** (1965) 153-157.
- [35] M. J. Rubenstein, *J. Electrochem. Soc.* **112**, (1965) 426-429.
- [36] E. D. Pierron, D. L. Parker, J. B. McNeely, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 4669-4671.
- [37] L. M. Foster, J.E. Scardefield, J. F Woods, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1426-1427.
- [38] V. T. Bublik, S. S. Gorelik, M. G. Shumskii, V. G. Fomin, *Nauchn. Trudy Moskov. Inst. Stali i Splavov.* **83** (1974) 61-69.
- [39] E. L Hall, C. A. Germano, H. M. Berg, *J. Electron. Mater.* **5** (1976) 37-56.
- [40] V. Geist, C. Ascheron, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) 1231-1244.
- [41] K. Nakamura, T. Hashimoto, T. Yasui, M. Yoshimoto and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **40** (2001) 1377.

- [42] S. Kishino : *Adv. X-Ray Anal.* **16** (1973) 367
- [43] P. Becker, P. Seyfried, H. Siegert : *Z. Physik B* **48** (1982) 17.
- [44] A. G. Thompson, M. Cardona, and K. L. Shaklee, *Phys. Rev.* **146** (1966) 601.
- [45] M. G. Craford, R. W. Shaw, A. H. Herzog, and W. O. Groves, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 4075.
- [46] H. Sonomura, T. Nanmori, and T. Miyauchi, *Appl. Phys. Lett.* **24** (1974) 77.
- [47] A. Onton, M. R. Lorenz, J. M. Woodall, and R. J. Chicotka, *J. Cryst. Growth* **27** (1974) 166.
- [48] L. K. Vodop'yanov, V. I. Kozlovskiĭ, and N. N. Mel'nik, *Sov. Phys. Semicond.* **34** (2000) 405.
- [49] J. M. Rodríguez and G. Armelles, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 965.
- [50] S. G. Choi, Y. D. Kim, S. D. Yoo, D. E. Aspnes, D. H. Woo, and S. H. Kim, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 1287.
- [51] W. Meng-Chyi, C. Chyuan-Wei, *J. Electron. Mater.* **21** (1992) 977-981.
- [52] R. D. Burnham, N. Holonyak, Jr., H. W. Korb, H. M. Macksey, D. R. Scifres, J. B. Woodhouse, and Zh. I. Alferov, *Sov. Phys. Semicond.* **6** (1972) 77.
- [53] K. Kassali, Thèse de doctorat d'état, université de Ferhat Abbas-Setif (2004).
- [54] D. A. Vinokurov, V. A. Kapitonov, A. V. Lyutetskiy, D. N. Nikolaev, N. A. Pikhtin, S. O. Slipchenko, A. L. Stankevich, V. V. Shamakhov, L. S. Vavilova, and I. S. Tarasov, *Semicond.* **46** (2012) pp. 1321–1325.
- [55] D. A. Vinokurov, A. V. Lyutetskiy, D. N. Nikolaev, V. V. Shamakhov, K. V. Bakhvalov, V. V. Vasylyeva, L. S. Vavilova, M. G. Rastegaeva, and I. S. Tarasov, *Semicond.* **47**. (2013) pp. 1075–1078.
- [56] V. V. Shamakhov, D. N. Nikolaev, A. V. Lyutetskiy, K. V. Bakhvalov, M. G. Rastegaeva, S. O. Slipchenko, N. A. Pikhtin, and I. S. Tarasov, *Semicond.* **48**. (2014) pp. 373–376.
- [57] M. Mébarki, Thèse de doctorat d'état, Université de Montpellier (1989).
- [58] T. A. Prutskij, V. M. Andreev, V. R. Larionov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **37** (1995) 350.
- [59] M.E. Overberg, G.T. Thaler, R.M. Frazier, R. Rairigh, J. Kelly, C.R. Abernathy, S.J. Pearson, A.F. Hebard, R.G. Wilson, J.M. Zavada, *Solid-State Electron.* **47** (2003) 1549.
- [60] K. Adomi, N. Noto, A. Nakamura, T. Takenaka, *J. Cryst. Growth* **124** (1992) 570.
- [61] Ö. L. Ünsal, B. Gönül, and M. Temiz, *Chin. Phys. B* **23** (2014) 077104-1.

- [62] Cédric Robert. Study of III-V nanostructures on GaP for lasing emission on Si. *Optics / Photonic*. INSA de Rennes, 2013. English.
- [63] A. Mujica, Angel Rubio, A. Muñoz, R. J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 898-863.
- [64] S. Froyen, M. L. Cohen, *Physica 117B & 118B*. (1983) 561-563.

CHAPITRE II

MÉTHODE DE CALCUL

TABLE DE MATIÈRE

| | |
|---|----|
| Introduction | 45 |
| II.1 Les débuts de la DFT | 47 |
| II. 2 Théorie de la fonctionnelle de la densité | 47 |
| <i>II. 2. 1 Le principe de la théorie</i> | 48 |
| <i>II. 2. 2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i> | 50 |
| II. 3 Équations de Kohn et Sham | 51 |
| <i>II. 3. 1 Le cycle autocohérent</i> | 52 |
| II. 4 Approximations utilisées | 54 |
| <i>II.4.1 Les fonctionnels d'échange et de corrélation</i> | 54 |
| <i>II.4.1.1 La fonctionnelle locale : la "LDA"</i> | 54 |
| <i>II.4.1.2 La fonctionnelle du gradient généralisé "GGA"</i> | 56 |
| <i>II.4.1.3 La fonctionnelle de Wu-Cohen GGA (WC)</i> | 57 |
| II.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées | 60 |
| <i>II.5.1. Introduction</i> | 60 |
| <i>II.5.2. La base [L]APW</i> | 60 |
| II. 6. La méthode FP-LAPW | 66 |
| <i>II. 6. 1 Amélioration de la méthode FP LAPW</i> | 66 |
| <i>II. 6. 2 Les fenêtres d'énergies multiples</i> | 67 |
| <i>II. 6. 3 Développement en orbital local</i> | 68 |
| II. 7. Wien2k | 68 |
| Conclusion | 71 |
| Références | 72 |

CHAPITRE II

MÉTHODE DE CALCUL

Introduction

L'équation d'Erwin Schrödinger (1926) s'est révélée extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Durant les décennies qui ont suivi son apparition, les théoriciens chimistes ont travaillé dur pour progresser dans sa résolution. Et, effectivement, des progrès significatifs sont arrivés, les plus remarquables étant, sans doute, ceux de John Pople.

Les chimistes sont parvenus, en résolvant l'équation de Schrödinger, à décrire des molécules qui sortaient de la catégorie ordinaire des assemblages les plus simples. Et, alors que leur nombre d'atomes croissait, les difficultés du calcul augmentaient, de façon exponentielle. Appliquée directement, la méthode de Schrödinger apparaissaient pratiquement limitée à la description d'une poignée de molécules relativement petites, d'un maximum de, peut être, dix atomes. Voilà où en étaient ce qu'on appelle les méthodes traditionnelle qui portaient directement des fonctions d'ondes.

Lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons appelons ce nombre N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. En d'autres termes, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Lorsque le nombre N est grand, cela devient extrêmement difficile, sinon impossible, de visualiser une telle fonction.

Au lieu de travailler avec une fonction d'onde à $3N$ variables, on ne considère que la densité électronique dans l'espace tridimensionnel [1].

L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2], au lieu de travailler avec une fonction d'onde de $3N$ variables, on ne considère que la densité électronique dans l'espace tridimensionnel. Cela est facilement visualisable, il suffit de penser à la densité d'un nuage ; au centre, les gouttelettes de pluie sont plus serrées et la densité du nuage est plus forte qu'à la périphérie. Grâce à cette limitation à trois variables d'espace, la densité se conçoit aisément.

La théorie de la fonctionnelle de la densité montre d'une façon surprenante que l'équation de Schrödinger peut se transformer en une nouvelle formulation qui se définit complètement avec les variables d'espace, que l'on parle de molécules à deux, dix ou cent atomes. La difficulté originelle qui croissait exponentiellement avec le nombre d'atomes n'augmente plus que de façon mesurée lorsqu'on applique le (DFT).

Grâce à elle nous pouvons aujourd'hui aborder des molécules, ou des systèmes de molécules, de plusieurs centaines d'atomes, et cela n'est pas encore terminé.

La notion de densité était utilisée depuis longtemps et de manière très heuristique par les métallurgistes. Ils réalisaient que l'énergie de liaison entre les atomes d'un mélange de plusieurs atomes de métaux différents était profondément influencée par les changements de répartition électronique qui se produisent en leur sein. C'est pour cela que cette notion apparaît importante. Il vint en suite une question très importante qu'aujourd'hui semble naturelle. Que soit dans les alliages ou dans les molécules, les électrons, qui interagissent entre eux et se déplacent dans n'importe quel champ de potentiel externe, vont se stabiliser dans un état fondamental. Une fois dans cet état, ils présenteront une certaine distribution de densité. Si on change le potentiel externe, la densité changera elle aussi. Pour chaque fonction de potentiel, on obtient ainsi une distribution particulière de densité des électrons. La question qui se pose alors de savoir si, à l'inverse, connaissant la distribution électronique, on peut déterminer le potentiel qui lui a donné naissance.

En fait, une réponse positive à ces deux questions signifie l'équivalence de ces deux notions ; la distribution de densité détermine le potentiel de manière unique. La distribution de densité détermine aussi toute la dynamique du système, pas seulement celle de l'état fondamental.

L'évolution de la densité de la fonctionnelle de densité permet, en principe, de reconstituer les mouvements de tous les états excités possibles. Elle caractérise donc entièrement le système, et on peut remplacer la fonction d'onde de Schrödinger par une distribution de densité dans l'état fondamental.

II.1 Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [3] et Fermi [4]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotiv* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [5]. On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

II. 2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [5, 6]. Elle consiste en la transformation du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans **un champ effectif prenant en compte toute les interactions** et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés **exactes** de l'état fondamental d'un système fermé (il ne sera donc pas question de réactions chimiques), formé de noyaux positionnés dans des sites fixés et d'électrons les entourant, sont des **fonctionnelles** de la seule **densité électronique**. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à *donner la vérité*. Elle ne fournit qu'une preuve que des résultats faibles seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre **la densité et l'énergie**. Mais on verra dans la suite de ce chapitre que ce n'est pas une tâche aisée car la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie 'multicorps'. En fait, tout ce que la communauté scientifiques tente de faire depuis une vingtaine d'années est de proposer et de tester des fonctionnelle afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

A titre d'exemple la fonctionnelle originelle de la DFT, la LSDA (local Spin Density Approximation), construite sur la base d'un gaz d'électrons homogène (voir notes en bas de pages) donne de bons résultats pour une grande diversité de systèmes allant depuis les molécules jusqu'aux oxydes magnétique des éléments de transition en passant par les alliages et les intermétalliques. Elle est néanmoins capable de 'rater' les propriétés observées pour des systèmes simples comme la description erronée de l'état fondamental du fer, le magnétisme de certains alliages binaires simples, etc.

Les méthodes *ab initio* appliquent les lois fondamentales de la physique sans utiliser de paramètres ajustables. Parmi ces méthodes, la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [6] permet de réduire considérablement le nombre de variables décrivant l'état fondamental d'un système atomique en reformulant le problème à N corps (électrons + atomes). Aujourd'hui, la DFT constitue la méthode *ab initio* la plus utilisée dans le domaine de la physique du solide, mais aussi en chimie. Pour simplifier, dans la suite nous utiliserons les unités atomiques, c'est-à-dire $\hbar=1$, $e=1$ et $m_e=1$.

II. 2. 1 Le principe de la théorie

En dépit du fait que les méthodes présentées ci-après sont dites *ab initio*, nous verrons qu'elles nécessitent l'utilisation de différentes approximations. La première d'entre elles est l'approximation de "Born-Oppenheimer" (ou approximation adiabatique). Elle permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux : la masse des électrons étant trois ordres de grandeur plus petite que celles des atomes ($m_e/M_a \ll 1$) on peut donc considérer, en première approximation, que les atomes sont fixes par rapport aux électrons. Il est à noter qu'il existe certains cas pour lesquels cette approximation n'est pas valable, en particulier dans le cas où il existe une forte interaction entre les états électroniques et vibrationnels [7]. L'état fondamental de N_e électrons en interactions avec des noyaux (fixes) est caractérisé par son énergie et la fonction d'onde calculé à l'aide du Hamiltonien :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{j < i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II. 1})$$

Les indices i et j décrivent l'ensemble des électrons et l'indice α l'ensemble des noyaux. Dans cette expression les interactions ion-ion ne sont pas reportées, elles correspondent, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, à des termes constants. Le terme $\nabla_{\mathbf{r}_i}$ est l'énergie cinétique des électrons. Le deuxième terme décrit les interactions entre les électrons et les noyaux (qu'on appellera dans la suite V_{ext} - "potentiel extérieur") :

$$V_{ext}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II. 2})$$

avec $v(\mathbf{r}_i) = \frac{Z_{\alpha}}{r_i - R_{\alpha}}$. Le troisième terme correspond aux interactions entre les électrons. Le système est alors décrit par une fonction d'onde $|\psi\rangle$ qui est solution de l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{II. 3})$$

où E est la valeur propre du système (énergie) associée à la fonction d'onde $|\psi\rangle$. Les fonctions d'onde $|\psi\rangle$ sont des fonctions des variables d'espace et du spin (que nous noterons indifféremment x_i). Étant donné que le nombre d'électrons (N_e) dans un système est très grand, la résolution de l'équation de Schrödinger est généralement impossible. L'idée fondatrice de la DFT est de rechercher des solutions non plus de $\psi(\{x_i\}_{i=1, N_e})$, mais de la densité électronique $\rho(r)$ du système qui est définie par :

$$\rho(r) = N_e \int_{spin} \int dr_2 \dots \int dr_{N_e} \psi(\{x_i\}_{i=1, N_e}) \psi^+(\{x_i\}_{i=1, N_e}) \quad (\text{II. 4})$$

Cette approche est autorisée par les 2 théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II. 2. 2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

P. Hohenberg et W. Kohn [6] ont reformulé l'équation de Schrödinger non plus en termes de fonctions d'onde mais au moyen de la densité électronique (approche déjà proposée par Thomas et Fermi [3, 8]). La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui ont été énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn.

Premier théorème Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, $V_{ext}(r)$ est déterminé de manière unique, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho_0(r)$ du système dans son état fondamental (la réciproque étant évidente).

Second théorème Il existe une et une seule fonctionnelle universelle, notée $F[\rho]$, indépendante du potentiel externe V_{ext} . L'énergie de l'état fondamental électronique correspondait au minimum de cette fonctionnelle pour la densité électronique de l'état fondamental. La connaissance de ρ permet de déterminer toutes les observables du système comme le nombre des électrons, l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction des électrons, l'énergie totale...etc. Cela revient à écrire :

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (\text{II. 5})$$

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (\text{II. 6})$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (\text{II. 7})$$

où \hat{T} est l'opérateur "énergie cinétique", \hat{V}_{ext} l'opérateur potentiel extérieur et \hat{W} l'opérateur "potentiel des interactions électroniques". $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle ne dépendant pas du potentiel extérieur appliqué. Nous avons maintenant les outils pour calculer l'énergie de l'état fondamental du système, à partir de la connaissance de la fonctionnelle $F[\rho]$, associé au principe de minimisation de l'énergie sur ρ ($\min E[\rho] = E_{fond}[\rho_0]$).

II. 3 Équations de Kohn et Sham

Sans résoudre l'équation de Schrödinger, on peut donc, en principe, calculer l'énergie de l'état fondamental et la densité de charge du système par toute technique de minimisation appliquée à la fonction $E[\rho]$. Cela peut être fait si on connaît la forme exacte de la fonctionnelle $F[\rho]$. Pour cela, nous allons introduire dans l'expression de $F[\rho]$, *a priori* inconnue, l'expression du terme de Hartree, tenant compte de l'interaction électrostatique classique entre les électrons, et $T_0[\rho]$, défini comme étant l'énergie cinétique d'un système d'électrons non-interagissant de densité $\rho(\mathbf{r})$. Cela conduit alors à :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 8})$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, terme d'échange-corrélation, regroupe finalement la partie inconnue de la fonctionnelle $F[\rho]$, qui tient compte des corrélations électroniques et de la correction "électrons interagissants" à l'énergie cinétique T_0 . L'intérêt de cette décomposition est que T_0 , une fraction non négligeable de l'énergie cinétique, est connue. Il n'existe, cependant, pas d'expression formelle du terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Nous verrons plus loin qu'il en existe uniquement des expressions approchées. Nous avons maintenant tous les éléments nécessaires pour rechercher des solutions. Avec cette définition, il est facile de retrouver le jeu d'équations de *Kohn et Sham* [5] en utilisant le principe variationnel. La contrainte sur le nombre d'électrons dans le système est donnée par :

$$N = \int \rho(r) dr \quad (\text{II. 9})$$

Dans la mesure où l'on va rechercher des solutions de la forme $\rho(r) = \sum |\phi_i(r)|^2$, cela revient à avoir :

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (\text{II. 10})$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. On doit ainsi minimiser (méthode de Lagrange) la fonctionnelle $\Omega[\{\phi_i\}, \{\lambda_{ij}\}]$, donnée par :

$$\Omega[\{\phi_i\}, \{\lambda_{ij}\}] = E[\{\phi_i\}] - \sum_{ij} \lambda_{ij} \left(\int \phi_i^* \phi_j(r) dr \right) - \delta_{ij} \quad (\text{II. 11})$$

Les multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} assurent l'orthonormalité des “orbitales” (qui ici ne sont pas des fonctions d'ondes électroniques, mais seront utilisées comme telles).

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \lambda_{ij}} = 0 \quad (\text{II. 12})$$

On peut montrer alors que la recherche de solutions nous conduit aux équations de type Schrödinger suivantes :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v^{eff} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{II. 13})$$

Où :

$$v^{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 14})$$

Dans la mesure où l'on considère ϕ_i comme des fonctions d'onde monoélectroniques, ϵ_i est alors interprétable comme “l'énergie” associée à ϕ_i . Le théorème de *Kohn-Sham* montre, en effet, que les solutions de (II.13) génèrent la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ désirée.

À ce stade, il ne nous reste plus qu'à résoudre le jeu d'équation (II.13) et (II.14) de façon auto-cohérente en minimisant l'énergie totale du système. L'auto-cohérence est nécessaire car v^{eff} dépend de la solution $\rho(\mathbf{r})$ et donc des $\{\phi_i\}$.

II. 3. 1 Le cycle autocohérent

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
2. Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
3. Calculer la matrice KS.
4. Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.

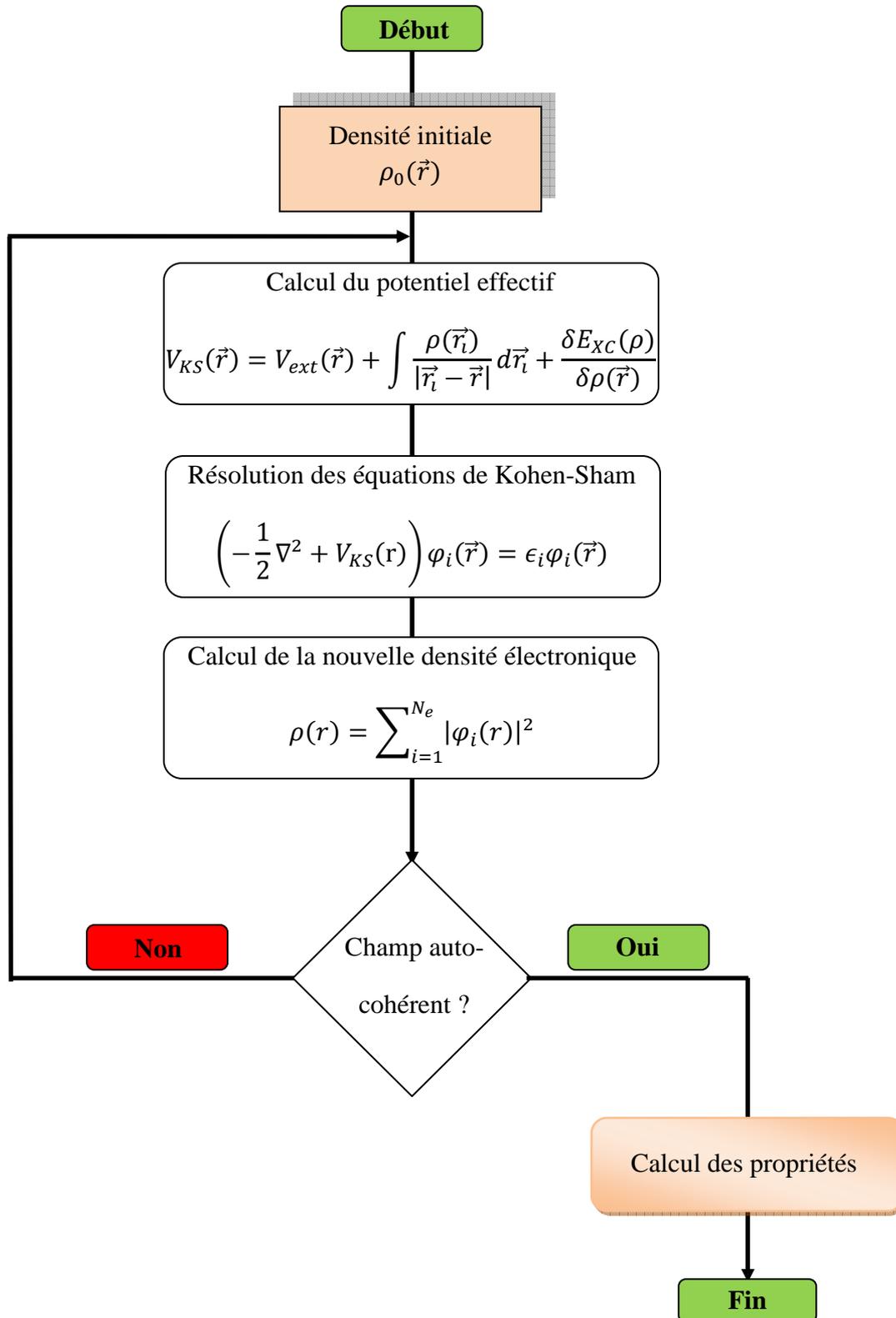


Figure (II. 1). Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul. On peut présenter ce cycle par le schéma de la **figure (II. 1)**, ci-dessus [9].

II. 4 Approximations utilisées

II. 4. 1 Les fonctionnels d'échange et de corrélation

Comme nous venons de le voir, l'expression explicite de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est inconnue. Pour pouvoir utiliser les équations de *Kohn-Sham*, nous devons donc trouver des expressions approchées pour ce terme. Nous allons donc présenter les principales fonctionnelles $E_{xc}[\rho]$ utilisées en physique du solide.

Pour construire une fonctionnelle, différentes méthodes sont envisageables. La première d'entre elle consiste à paramétrer une fonctionnelle sur un grand nombre de données expérimentales connues. La seconde méthode s'affranchit de toutes données expérimentales et se base sur des contraintes universelles que toute fonctionnelle se doit de respecter : la normalisation, la minimisation, le comportement asymptotique, etc. Ainsi la méthode de construction d'une fonctionnelle approchée n'est pas unique ni exacte. Dans le cas où l'on ajuste la fonctionnelle sur des paramètres expérimentaux, elle va dépendre bien sûr du nombre de paramètres utilisés, et surtout de leur exactitude. Le choix de la fonctionnelle se fait donc essentiellement par une comparaison des simulations sur un très grand nombre de systèmes de référence aux données expérimentales associées et du système étudié.

II. 4. 1. 1. La fonctionnelle locale : la "LDA"

La fonctionnelle locale (ou LDA) consiste à supposer que la densité électronique varie peu. On postule alors que pour tout point de l'espace, on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de même densité que dans le solide, chaque point apportant l'énergie d'échange et de corrélation qu'aurait un gaz d'électrons libres dans le modèle du *Jellium*. Cela permet de réécrire le terme d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \quad (\text{II. 15})$$

où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation pour un électron dans un gaz d'électrons homogènes de densité électronique ρ . La dérivée de cette fonctionnelle nous donne le potentiel d'échange corrélation $v_{xc}^{LDA}[\rho]$.

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}[\rho] + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} \quad (\text{II. 16})$$

Nous pouvons séparer l'énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc} en un terme "d'échange" ϵ_x et d'un terme de corrélation ϵ_c :

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho] \quad (\text{II. 17})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est donnée par la fonctionnelle d'échange formulée par Dirac :

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \sqrt[3]{\rho(r)} \quad (\text{II. 18})$$

Ainsi :

$$E_x^{LDA} = \int \rho(r) \cdot \epsilon_x[\rho(r)] d\mathbf{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int (\sqrt[3]{\rho(r)})^4 d\mathbf{r} \quad (\text{II. 19})$$

En ce qui concerne le terme de corrélation, son expression a été établie au moyen de calculs Monte Carlo quantiques (Ceperley [10] et Ceperley-Alder [11]) dont les résultats ont été ensuite interpolés afin d'en obtenir une forme analytique. Il existe ainsi de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telle que, par exemple, celle de Hedin-Lundqvist [12], celle de Perdew-Zunger [13] ou encore celle de Vosko-Wilkes-Nusair [14].

Il est à noter que cette approximation donne de bons résultats même pour des systèmes covalents à forte inhomogénéité de charges. On peut, en effet, montrer qu'elle satisfait à la règle de somme sur le trou d'échange corrélation et que l'énergie peut s'écrire comme une moyenne radiale sur celui-ci. L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour "Local Spin Density Approximation").

L'approche LDA a tendance à surestimer les énergies de liaisons, les structures des molécules (liaisons covalentes) sont relativement bien reproduites. Les forces intermoléculaires faibles (Van-der-Waals) et les liaisons hydrogène sont quant à elles mal reproduites.

II. 4. 1. 2. La fonctionnelle du gradient généralisé : "GGA"

L'approche LDA se fonde sur le modèle du gaz d'électrons homogène et suppose donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels ont une variation spatiale de la densité électronique (systèmes inhomogènes). Les méthodes dites GGA ("Generalized Gradient Approximation"), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient ($\Delta\rho$ et $\Delta^2\rho$) et à corriger ainsi les défauts de la LDA. Finalement, il a été proposé d'introduire un terme qui corrige la LDA. Par exemple, Perdew et Wang ont proposé la correction :

$$\epsilon_x(PW91) = \epsilon_x(LDA) f(u) \quad (\text{II. 20})$$

Où $u = \frac{|\Delta\rho|}{\rho^3}$ est une variable appelée gradient de la densité.

De manière générale, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. Les unes sont de nature empirique, elles consistent en une interpolation numérique de résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [15], PW (Perdew-Wang) [16] ou bien encore mPW ("modified

Perdew-Wang”) [17]. Les autres ont été construites sur la base des principes de la mécanique quantique. Les fonctionnelles d’échange B88 (Becke88) [15], P (Perdew86) [18] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [19] sont construites de cette manière.

Comparé à l’approximation LDA, les énergies de liaisons sont réduites (plus proches de l’expérience).

Les longueurs de liaisons sont agrandies et les distances des liaisons hydrogène sont raccourcies (et bien mieux décrites).

Dans les années 1990, de nouvelles fonctionnelles ont été proposées afin d’améliorer les résultats fournis par les méthodes GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations de laplacien de la densité. Elles améliorent la précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais introduisent des problèmes au niveau de la stabilité des résultats numériques. Un des exemples de fonctionnelle m-GGA est la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [20].

II. 4. 1. 3 La fonctionnelle de Wu-Cohen GGA (WC)

Récemment, Wu et Cohen [21], ont proposés une nouvelle fonction GGA de l’énergie d’échange et corrélation. Cette fonction, était utilisée en combinaison avec la fonctionnelle PBE d’énergie de corrélation. Une amélioration significative avoir été montré par rapport aux LDA, PBE et TPSS, notamment dans les paramètres géométriques et les modules de compressions des solides. Les auteurs, ont également prouvé, que leur fonctionnelle est aussi bien performant que l’approximation PBE, pour l’énergie cohésive des solides. Ainsi il est mieux convenable que TPSS pour l’énergie de surface de Jellium. Tandis qu’il présent une faiblesse pour l’énergie d’échange exacte de Hartree-Fock, dans le cas des atomes des gaz rares. La fonctionnel WC est une approximation intéressante, généralement par le fait que c’est une fonctionnel de GGA, facilement implémentée et informatisée d’une manière efficace, sans aucun d’autre paramètre ajustable.

En convenance, nous donnerons uniquement la partie d’échange E_x qui représente la majeure partie de l’énergie d’échange et corrélation. L’énergie d’échange et corrélation pour la fonctionnel GGA s’écrite sous la forme :

$$E_x^{GGA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F(s(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 21})$$

Avec $C_x = 4/3 (3/\pi)^{1/3}$ et $F(s)$ facteur de perfectionnement d'où $s = |\nabla\rho|/(2\rho k_F)$ et $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$. Pour cette notation, l'approximation LDA correspond à $F^{LDA}(s) = 1$, ce qui le fonctionnel exact pour un gaz homogène d'électrons.

L'ancienne approximation PW91 [16] de fonctionnel GGA considérée dont le facteur de perfectionnement d'échange est :

$$F^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645 s \operatorname{arcsinh}(7.7956 s) + (0.2743 - 0.1508 e^{-100 s^2}) s^2}{1 + 0.19645 s \operatorname{arcsinh}(7.7956 s) + 0.004 s^4} \quad (\text{II. 22})$$

PW91 est le fonctionnel standard le plus ancien de GGA, il est remplacé par la suite PBE, qui donne des résultats similaires, mais il a très simple expression analytique d'échange nommé :

$$F^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k} s^2} \quad (\text{II. 23})$$

Où $k = 0.804$ et $\mu = 0.21951$, ce facteur devrait être équivalent à : $\mu = \frac{\pi^2}{3} (0.037526)$ dans le cas de l'approximation PBEsol. Récemment, Wu Cohen ont proposé autre PBE comme modification fonctionnelle de l'énergie d'échange :

$$F^{WC}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{x}{k}} \quad (\text{II. 24})$$

D'où $k = 0.804$ et :

$$x = \frac{10}{81} s^2 + \left(\mu - \frac{10}{81}\right) s^2 e^{-s^2} + \ln(1 + cs^2) \quad (\text{II. 25})$$

Avec $\mu = 0.21951$ et $c = 0.0079325$.

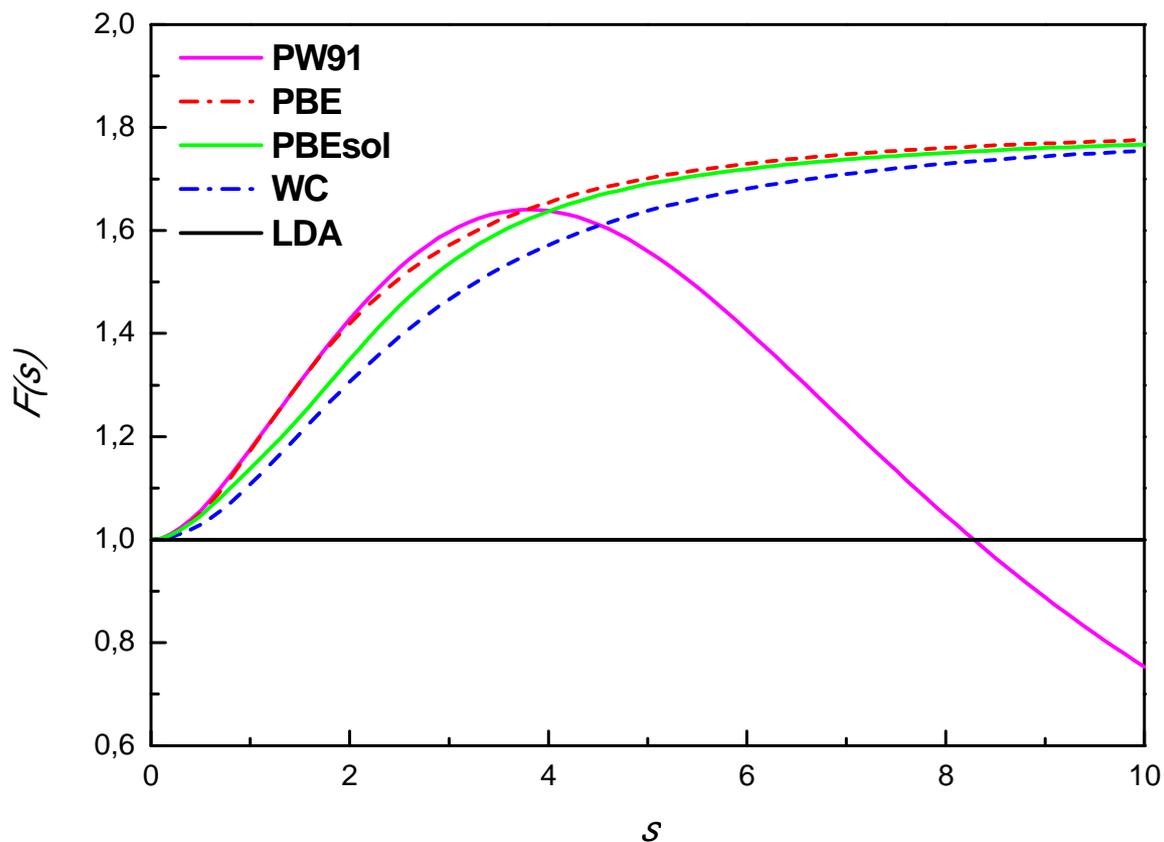


Figure (II. 2). Facteurs de perfectionnement $F(s)$ de LDA, PW91, PBE et WC pour la fonctionnelle d'échange et corrélation.

Figure (II. 2), nous pouvons constater que pour les faibles valeurs $s \simeq 4.0$, le facteur de perfectionnement de WC est légèrement petit que les autres approximations PW91, PBE, et PBEsol. En outre et pour les valeurs élevées de s , les facteurs de PBE, PBEsol et WC sont très proche l'un par rapport à l'autre, l'approximation PBEsol reste au milieu entre PBE et WC mais elle est plus voisine de l'approximation PBE que WC. Cependant, le facteur de PW91, atteint la valeur zéro après avoir passer par un maximum à la valeur $s \simeq 3.8$. Il est noté par Wesolowski *et al.* et Zhang *et al.* que dans la description des interactions non-covalentes, le comportement du fonctionnel d'échange joue un rôle important dans la large région de s (faible et large gradient densité) [22].

II. 5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II. 5. 1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de coeur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de coeur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de coeur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur sont ainsi éliminés (méthode du pseudopotentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [23].

II. 5. 2. 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 coeur). 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 [24], 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 et 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.

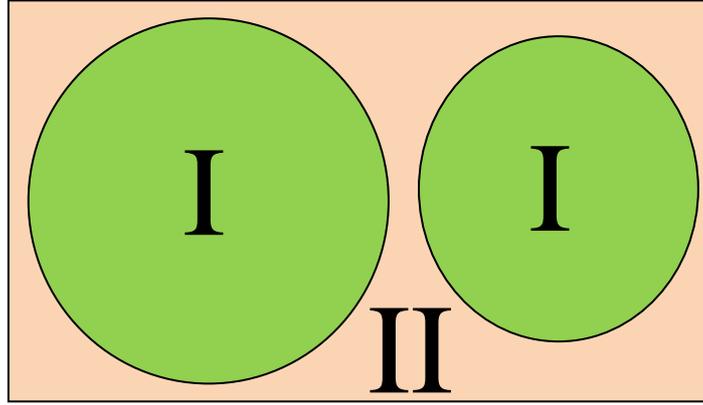


Figure (II. 3). Division d'une cellule unité en une région I « muffin tin » S_α et une région II interstitielle.

Dans la méthode APW ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (**voir Figure (II. 3)**) dans lesquels différentes bases sont utilisées: des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle. 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.

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} U_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \text{Exp}[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & r \in II \end{cases} \quad (\text{II. 26})$$

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{G} 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 $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}}$ 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 $r \rightarrow \infty$, 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 .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l (|\vec{k} + \vec{G}| |\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k} \hat{+} \vec{G}) Y_{lm}(\hat{r}') \quad (\text{II. 27})$$

Où j_l est la fonction de Bessel à l'ordre l et $\vec{k} \hat{+} \vec{G}$ représente la dépendance angulaire du vecteur $\vec{k} + \vec{G}$. En identifiant cette équation en l et m à (II – 26) et ce en \vec{R}_α qui correspond à la surface de la sphère *muffin tin*, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} U_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l (|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} \hat{+} \vec{G}) \quad (\text{II. 28})$$

Les paramètres $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}}$ sont ainsi définis de façon unique même si E reste indéterminée. L'équation (II – 27) contient a priori une infinité de termes. Or ceci induit l'emploi d'une infinité de $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}}$. En pratique nous introduisons une coupure à un certain l appelé l_{max} . Se pose alors 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 $2\pi/G_{max}$ a $2/(2\pi k_{max}) = G_{max}/\pi$ nœuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes (G_{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.

$$R_\alpha G_{max} = l_{max} \quad (\text{II. 29})$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de $\max l$ pour un $\max G$ 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 $\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ nous devons prendre E égale 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 $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur de $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$. De même, la procédure (cf. Fig. II-3) est entamée pour la deuxième valeur $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$ etc. Une fois les $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$.

Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $U_l^\alpha(r', E)$ construit en $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un $U_l^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n)$ 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 :

$$U_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = U_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \underbrace{\frac{\delta U_l^\alpha(r', E)}{\delta E} \Big|_{E=E_0}}_{U_l^\alpha(r', E_0)} + (E_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (\text{II. 30})$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (II. 30) pour une E_0 fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

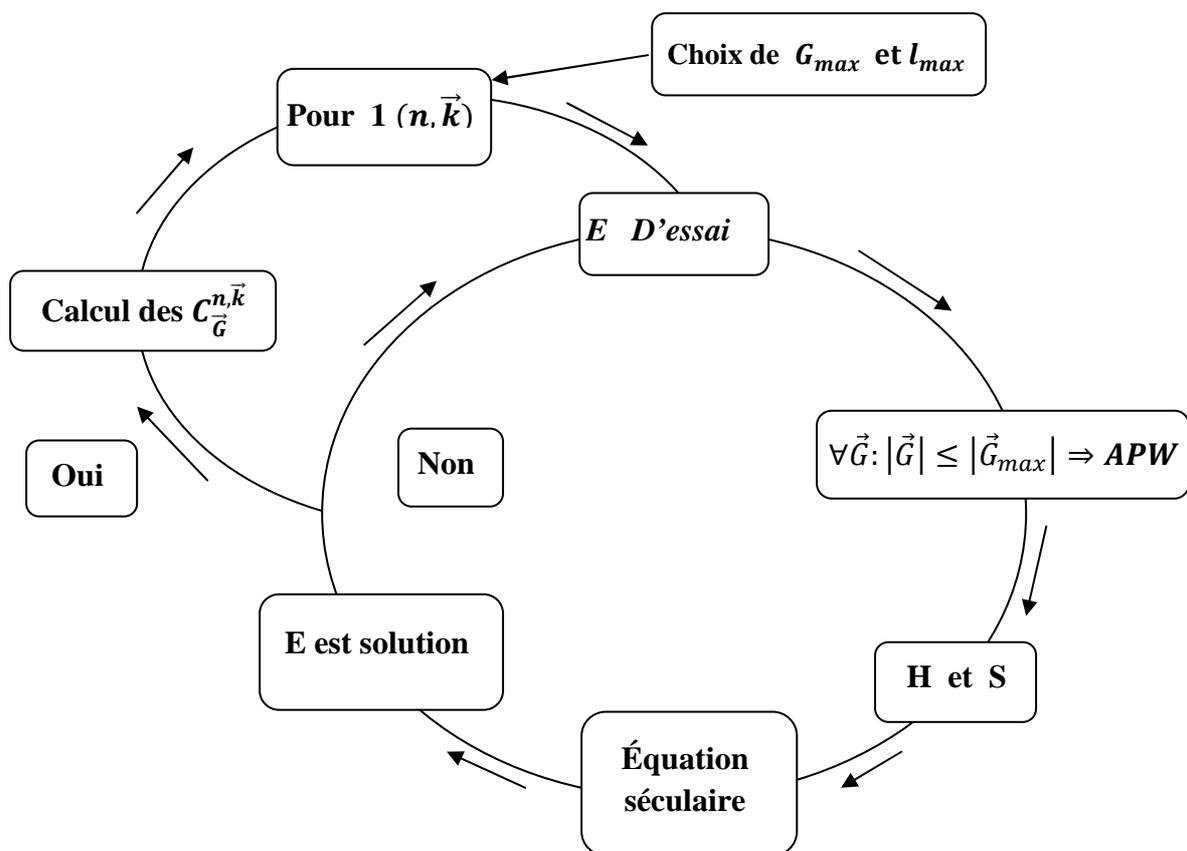


Figure (II. 4). Algorithme de la méthode APW.

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} U_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \dot{U}_l^\alpha(r', E_0)) Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \text{Exp}[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & r \in II \end{cases} \quad (\text{II. 31})$$

Où un nouveau coefficient $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} = A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} (E_0 - \varepsilon_k^n)$ est introduit. Afin de déterminer $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$ 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 (II – 27) 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 $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$, 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 l (états $s-, p-, d-$ et f) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de E_l^α tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} U_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \dot{U}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \text{Exp}[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & r \in II \end{cases} \quad (\text{II. 32})$$

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} .

On résume quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- 1- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes aux points k est obtenue par une simple diagonalisation. Par contre dans la méthode APW, l'énergie est calculée pour chaque bande.

- 2- Le problème de l'asymptote dans la méthode LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- 3- La base de la méthode LAPW est plus flexible car il y a plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW.

II. 6. La méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (2001)) [23], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(r)$ et la densité de charge $r(r)$ sont décrits par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [25]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de coeur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwarz [26], basé sur la méthode FP-LAPW.

II. 6. 1 Amélioration de la méthode FP LAPW

L'utilisation de la méthode FP-LAPW nous permet d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_1 [27]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_1 au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_1 n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie.

On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales 4f [28, 29], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [30, 31, 32]. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-cœur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Pour traiter cette situation, il existe deux moyens:

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II. 6. 2 Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie [29]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la FIG.III.4. Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $U'_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » [33] entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

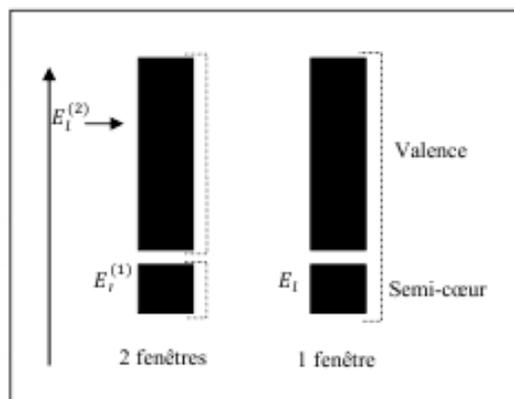


Figure (II. 5). Les fenêtres d'énergies multiples

II. 6. 3 Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [34], Perta [35], smrka [36] et Evans [37] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 33})$$

Où: C_{lm} sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II. 7. Wien2k

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW *Wien2k*. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de coeur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de coeur, de semi-coeur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La **figure (II. 6)** résumé le fonctionnement et la structure de *Wien2k*. Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie E pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de coeur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états).

Un paramètre essentiel est $R_{min} K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{min} K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale....) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes,...

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [23]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la **figure (II. 6)**.

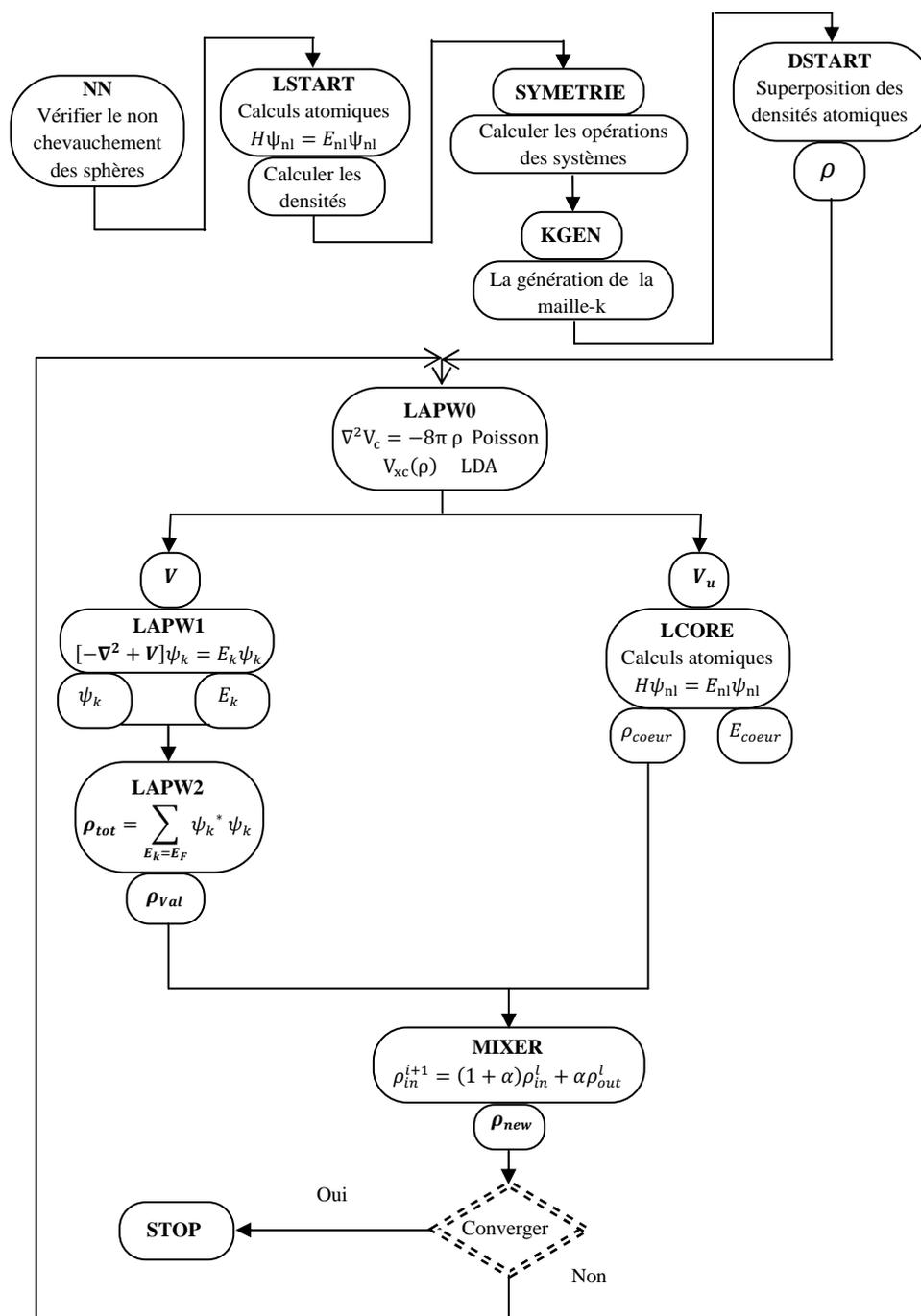


Figure (II. 6). La structure du programme Wien2k [P. Blaha 2001]

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le formalisme de la DFT et les approches qui ont été utilisées au cours de ce travail. La théorie DFT a été soigneusement écrite, nous avons montré aussi la base (FP-LAPW) sur laquelle a été construite la théorie DFT. Nous avons présenté les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées couramment actuellement (LDA, GGA, mBj...), l'approche des pseudo-potentiels, les zones de Brillouin et de maillage de l'espace réciproque ont été aussi discutés. En plus, le code de calcul Wien2k utilisé dans le cadre de cette thèse a été brièvement discuté avec ses algorithmes et ses programmes nécessaires qui sont mis en jeu.

Dans le chapitre suivant nous discuterons en détail des différents choix et critères de convergence utilisés dans le cadre de cette thèse. En fin, dans la dernière partie de ce chapitre nous avons présenté succinctement les méthodes de calculs des fréquences, appliquées sur différents composés binaires, et alliages ternaires et quaternaires.

Références

- [1] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689 (1989).
- [2] U. Von Barth, *Physica Scripta.*, **T109**, 9-39 (2004).
- [3] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [4] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [5] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [7] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, and C. N. R Rao
Phys. Rev. Lett. **99**, 136803 (2007).
- [8] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [9] E. BETRANHANDY, thèse de doctorat , L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I, (2005).
- [10] D. Ceperley, *Phys. Rev. B* **18**, 3126 (1978).
- [11] D. Ceperley and B. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [12] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **4**, 2064 (1971).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [16] Y. Wang and J. P. Perdew *Phys. Rev. B* **44**, 13 298 (1991).
- [17] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [19] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [20] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1995).
- [21] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, (2006).
- [22] Y. Zhao and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.* **128**, 184109 (2008).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An
Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties
(Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [24] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**: 151, 1937.
- [25] H.L. Skriver, the LMTO method, Springer, Berlin (1984)
- [26] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [27] O. K. Andersen: *Phys. Rev.* **B12**. 3060 (1975).
- [28] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [29] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).

- [30] D.J. Singh Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [31] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- [32] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [33] Fouad EL HAJ HASSAN, Thèse de doctorat, Université de Metz, (2000).
- [34] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [35] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [36] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [37] G.R. Evans, M.I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671(1987).

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

TABLE DE MATIÈRE

| | |
|---|-----|
| III. 1. Introduction | 76 |
| III. 2. Détail de calculs | 77 |
| III. 3. Propriétés structurales | 78 |
| <i>III. 3. 1 Propriétés structurales d'alliage GaAs_{1-x}P_x</i> | 79 |
| <i>III. 3. 2 Propriétés structurales d'alliage Ga_{1-x}Al_xP</i> | 80 |
| <i>III. 3. 3 Propriétés structurales d'alliage Ga_{1-x}Al_xAs</i> | 85 |
| <i>III. 3. 4 Propriétés structurales d'alliage AlAs_{1-x}P_x</i> | 85 |
| <i>III. 3. 5 Propriétés structurales d'alliage Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y</i> | 89 |
| <i>III. 3. 6 Comparaison entre les résultats structuraux</i> | 93 |
| <i>III. 3. 6. 1. Les alliages ternaires GaAs_{1-x}P_x et AlAs_{1-x}P_x</i> | 93 |
| <i>III. 3. 6. 2. Les alliages ternaires Ga_{1-x}Al_xP et Ga_{1-x}Al_xAs</i> | 95 |
| <i>III. 3. 6. 3. L'alliage quaternaire Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y</i> | 97 |
| III. 4. Propriétés électroniques | 99 |
| <i>III. 4. 1 La densité d'état (DOS)</i> | 99 |
| <i>III. 4. 1. 1. Composés binaires</i> | 99 |
| <i>III. 4. 1. 2. Alliages ternaires</i> | 101 |
| <i>III. 4. 1. 3. Alliages quaternaires</i> | 101 |
| <i>III. 4. 2 L'énergie de gap</i> | 104 |
| <i>III. 4. 2. 1. Composés binaires</i> | 104 |
| <i>III. 4. 2. 2. Alliages ternaires</i> | 107 |
| <i>III. 4. 2. 3. Alliages quaternaires</i> | 116 |
| <i>III. 4. 3 Les énergies de transitions</i> | 117 |
| III. 5. Propriétés optiques | 122 |
| <i>III. 5. 1. Fonction diélectrique</i> | 122 |
| <i>III. 5. 2. L'indice de réfraction</i> | 123 |
| <i>III. 5. 3. Résultats et discussions</i> | 124 |
| III. 6. Effet de pression | 131 |
| <i>III. 6. 1. Effet de pression sur les propriétés électroniques</i> | 132 |
| <i>III. 6. 2. Effet de pression sur les propriétés optiques</i> | 138 |
| <i>III. 6. 2. 1. Alliages ternaires GaAsP</i> | 138 |
| <i>III. 6. 2. 2. Alliages ternaires GaAlP</i> | 141 |
| Conclusion | 145 |
| Références | 147 |

Introduction

Le présent chapitre a rendu compte de prédire les propriétés physiques des alliages semiconducteurs ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, relier avec leurs constituants binaires GaAs, GaP et AlP. Dans le cadre de cette étude, nous avons employé la méthode (FP – LAPW) décrit en détail dans le paragraphe précédent, cette méthode théorique est largement utilisée pour déterminer avec précision les différentes propriétés physiques des solides.

Récemment, les chercheurs en technologies des semiconducteurs ne cessent de développer des nouveaux matériaux convenables pour les applications photoniques et optoélectroniques, les composés binaires GaAs, GaP et AlP se sent des semiconducteurs de base car ils entrent dans plusieurs domaines expérimentaux, en plus ils forment la majorité des composants électroniques qu'on utilise dans la vie quotidienne [1, 2]. Grâce a ces composés binaires on peut former une série infinie d'alliages ternaires ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$,...) et quaternaires ($\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}_{1-x}\text{P}_x$,...) il suffit de varier la composition de ces alliages.

D'autres modèles théoriques ont été proposés dont le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux matériaux. Les propriétés structurales, électroniques et optiques des solides sont largement mises à profit pour réalisation de nouveaux dispositifs et différentes appareils de mesure. Les propriétés physiques des composés binaires GaAs, GaP et AlP sont suffisamment connus, en revanche peu de résultats sont disponibles pour les alliages semiconducteurs ternaires ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$,...) et quaternaires ($\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}_{1-x}\text{P}_x$,...). C'est pour cette raison nous avons orienté notre choix vers ce genre de matériaux, pour déterminer avec précision leurs propriétés physiques en utilisant la théorie de la (D.F.T).

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$,...) et quaternaires ($\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}_{1-x}\text{P}_x$,...) sont déterminer par différentes approximations, les résultats obtenus sont discutés et comparés avec l'expérimental et avec d'autre modèles théoriques disponibles dans la littérature. L'analyse de ces résultats montre que les propriétés physiques sont corrélées direct aux propriétés électroniques, mais ils sont étroitement liées aux propriétés structurales.

III. 2. Détail de calculs

Les calculs que nous avons effectués sont basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP – LAPW) qui conduit à la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT), ces méthodes sont implémentées dans le code WIEN2k [3-5]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par trois approximations différentes, qui sont l'approximation de la densité locale (LDA) de Perdew – Wang, l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE – GGA) [6], et l'approximation de Wu – Cohen (WC – GGA) [7]. Ces formalismes sont utilisés pour calculer les propriétés structurales, dont le but est d'enrichir et de comparer les différents résultats obtenus. Il est tenu en compte, que l'approche (GGA) surestime le paramètre de maille et sous-estime les énergies de gap, par contre l'approximation (LDA) sous-estime le paramètre de maille et les énergies de gap, mais elle surestime le module de compression. Réciproquement, les valeurs de paramètre de maille, les énergies de gap et le module de compression calculés par l'approche WC – GGA, sont intermédiaires entre les autres approximations (PBE – GGA) et PW – LDA. Cependant, toutes les approximations citées en dessus sous-estiment d'une manière dramatique les énergies de gap, par contre le développement récent de la méthode de Tran – Blaha basée sur le potentiel modifié de Becke – Johnson (TB – mBJ) paramétrée de Koller et al [8, 9], c'est une méthode idéale et convenable pour calculer les propriétés électroniques des matériaux. La cellule unitaire est divisée en deux régions, la première est constituée de sphères qui ne chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} , la deuxième est la région interstitielle. Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères *Muffin-tin* avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} \times k_{max} = 8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT (k_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Les valeurs des rayons ont été fixées à $R_{MT}(\text{Ga}) = 2.1$ a.u., $R_{MT}(\text{As}) = 2.2$ a.u., $R_{MT}(\text{P}) = 1.7$ a.u., $R_{MT}(\text{Al}) = 1.8$ a.u. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental. Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale soit stable à 10^{-5} Ry. L'énergie qui sépare les états de valence et ceux du cœur a été prise égale à - 6 Ry. La configuration électronique de valence des atomes utilisés est ; Ga ($4s^2 3d^{10} 4p^1$), As ($4s^2 3d^{10} 4p^3$), P ($3s^2 3p^3$) et Al ($3s^2 3p^1$).

III. 3. Propriétés structurales

Cette partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent. Elle consiste à optimiser le paramètre du réseau à l'équilibre a , le module de compressibilité B des alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ pour différentes concentrations allant de 0 à 1 par un pas de 0.25. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , nous avons remplacé dans l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ un, deux et trois atomes de l'Arsénique, respectivement, par P pour obtenir la concentration voulue. Cependant, et dans le cas du ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ les atomes de Gallium ont été remplacés par Al. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Le **tableau (III. 1)** résume les positions atomiques de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, choisi comme un exemple de la structure cristalline de Zinc – Blende (ZB).

Tableau (III. 1) : Positions atomiques de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ dans la structure (ZB).

| x | Atomes | Positions Atomiques |
|------|--------|---|
| 0.25 | Ga | (0 0 0), ($\frac{1}{2}$ 0 0), (0 $\frac{1}{2}$ 0), (0 0 $\frac{1}{2}$) |
| | As | ($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$), ($\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$), ($\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$) |
| | P | ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) |
| 0.50 | Ga | (0 0 0), ($\frac{1}{2}$ 0 0), (0 $\frac{1}{2}$ 0), (0 0 $\frac{1}{2}$) |
| | As | ($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$), ($\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$) |
| | P | ($\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$), ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) |
| 0.75 | Ga | (0 0 0), ($\frac{1}{2}$ 0 0), (0 $\frac{1}{2}$ 0), (0 0 $\frac{1}{2}$) |
| | As | ($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$) |
| | P | ($\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$), ($\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$), ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) |

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [10] donnée par:

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

Où E , V_0 , B_0 et B'_0 sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP et leurs alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ sont présentées dans les **figures (III. 1) et (III. 2)**. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{tot}(V)$ avec **l'équation (III. 1)** d'état de Murnaghan. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité calculés par les méthodes (PBE – GGA), (WC – GGA), (PBEsol – GGA) et (PW – LDA) relatifs aux alliages $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ sont reportés dans les **tableaux (III. 2) et (III. 3)**.

III. 3. 1 Propriétés structurales d'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

Les propriétés structurales d'alliage ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et ses constituants binaires GaAs et GaP sont regroupé dans le **tableau (III. 2)**. Nos résultats sont confrontés avec d'autres études théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature, un bon accord à été obtenu avec eux. L'analyse des résultats calculés par les trois approximations confirme le comportement éventuel de l'approche (PBE – GGA), qui surestime le paramètre de maille et sousstime le module de compressibilité, effectivement les paramètres de maille qui suivent sont surestimés depuis (PBE – GGA) de 1.00%, 0.86% et 0.34% par rapport aux résultats expérimentaux, pour les matériaux GaAs, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et GaP, respectivement. Cependant, le module de compressibilité est sous estimé par 15.68% dans le cas du composé binaire GaAs. En outre d'autres auteurs ayant démontré cette caractéristique de l'approximation (PBE – GGA), et ils confirment en plus nos résultats **[11 – 13]**. L'approximation (PW – LDA) sousstime le paramètre cristallin et le module de compressibilité au même temps par rapport à celles trouvés expérimentalement, en effet le pas du réseau est sousestimé à partir de (PW – LDA) par 0.88%, 0.84% et 1.02% pour le GaAs, $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et GaP, respectivement.

Le module de compressibilité lui aussi est sousestimé par 4.58% pour le GaAs. H. Baaziz *et al* [14] avaient obtenus des valeurs très proches de celles que nous avons calculées par l'approximation (PW – LDA) à la valeur de composition ($x = 0$) correspondante au composé binaire GaAs. La recherche pour des valeurs plus proches de ceux de l'expérience, nous a conduits à utiliser d'autre approximation comme celle de (WC – GGA), les valeurs de paramètre de maille déterminé par cette approche sont intermédiaires entre ceux des deux autres approximations (PBE – GGA) et (PW – LDA), nous avons constaté que ces valeurs obtenus par (WC – GGA) sont exactes vis-à-vis de l'expérimentale, et ils montrent une concordance parfaite avec les travaux de S. Adachi et K. Nakamura *et al* [15, 16], et sont raisonnables avec d'autres résultats théoriques récemment publiés [17 – 19], en ce qui concerne les matériaux ternaires, nous avons présenté uniquement notre résultats en raison du fait qu'aucune étude n'a été reportée pour ces alliages, exception le paramètre de maille du ternaire GaAs_{0.5}P_{0.5}, donc ce travail représente une prédiction théorique pour ce type d'alliages dans phase zinc – blende. En général (WC – GGA) est une approximation qui donne des résultats moyennes des autres approximations (PBE – GGA) et (PW – LDA).

III. 3. 2 Propriétés structurales d'alliage Ga_{1-x}Al_xP

Le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression des composés binaires GaP et AlP avec leurs alliages ternaire Ga_{1-x}Al_xP, ont été calculés en utilisant les approximations (PBE – GGA), (PBEsol – GGA) et (PW – LDA), les résultats sont montrés dans le **tableau (III. 3)**. La comparaison de nos résultats avec les données expérimentales, nous a permis de rencontrer le comportement bien connu de l'approximation (PBE – GGA) qui surestime le paramètre de maille par 0.51% et 0.36% pour GaP et AlP, respectivement. En revanche, le même paramètre est sousestimé par l'approche (PW – LDA) de 1.02% et 0.64% pour GaP et AlP, respectivement. L'approximation (PBEsol – GGA) donne des valeurs exactes moyennes de deux autres approches (PBE – GGA) et (PW – LDA). Il est clair que la dernière approximation joue le même rôle que l'approximation de (WC – GGA) utilisée précédemment. Nous avons observé le bon accord entre nos résultats et les données expérimentales données depuis les références [16, 20], et sont raisonnables avec d'autres études théoriques [18, 19, 21]. Les résultats que nous avons trouvés pour les alliages ternaires Ga_{1-x}Al_xP ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) sont les premiers publiés qui attendent une confirmation expérimentale.

Tableau (III. 2) : Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des composés binaires GaAs, GaP et leurs alliages ternaire GaAs_{1-x}P_x dans la structure (ZB).

| Composition x à l'atome P | Paramètres | Présent travail | | | Autres cal. | Exp. |
|--|------------|-----------------|--------|--------|---|---|
| | | PBE-GGA | WC-GGA | PW-LDA | | |
| GaAs | a (Å) | 5.710 | 5.660 | 5.603 | 5.58 ^a | 5.653 ^b , 5.6533 ^c |
| | B (GPa) | 64.92 | 68.68 | 73.469 | 74.53 ^a , 75.5 ^d | 77.00 ^a |
| | B' | 4.352 | 4.540 | 4.841 | 4.49 ^d | |
| GaAs _{0.75} P _{0.25} | a (Å) | 5.660 | 5.610 | 5.557 | | |
| | B (GPa) | 68.68 | 72.61 | 76.82 | | |
| | B' | 4.472 | 4.665 | 4.472 | | |
| GaAs _{0.5} P _{0.5} | a (Å) | 5.600 | 5.554 | 5.505 | | 5.552 ^b |
| | B (GPa) | 72.62 | 76.28 | 80.84 | | |
| | B' | 4.583 | 4.894 | 4.583 | | |
| GaAs _{0.25} P _{0.75} | a (Å) | 5.540 | 5.490 | 5.451 | | |
| | B (GPa) | 76.62 | 81.10 | 84.78 | | |
| | B' | 4.710 | 4.383 | 4.343 | | |
| GaP | a (Å) | 5.470 | 5.430 | 5.395 | 5.43 ^c | 5.451 ^b , 5.4508 ^c |
| | B (GPa) | 81.76 | 86.51 | 89.836 | 91.15 ^c , 88.19 ^d | |
| | B' | 4.481 | 3.849 | 4.407 | 3.6 ^c , 4.5 ^d | |

^aRéf. [17] CASTEP avec (LDA). ^bRéf. [16] Diffraction des rayons, ^cRéf. [18] (FP – LMTO) avec (LDA). ^dRéf. [19] Approximation du cristal virtuel avec le désordre effectif. ^eRéf. [15] Calcul de la moyenne.

Tableau (III. 3) : Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des composés binaires GaP, AlP et leurs alliages ternaire $Ga_{1-x}Al_xP$ dans la structure (ZB).

| Composition x en Al | Paramètres | Présent travail | | | Autres cal. | Exp. |
|---|------------|-----------------|------------|---------|---|--|
| | | PBE-GGA | PBEsol-GGA | PW-LDA | | |
| GaP | a (Å) | 5.479 | 5.441 | 5.395 | 5.43 ^a | 5.451 ^c , 5.450 ^d |
| | B (GPa) | 81.762 | 85.419 | 89.087 | 91.15 ^a , 88.19 ^b | |
| | B' (GPa) | 4.481 | 4.544 | 4.322 | 3.6 ^a , 4.5 ^b | |
| Ga _{0.75} Al _{0.25} P | a (Å) | 5.482 | 5.448 | 5.405 | | |
| | B (GPa) | 81.998 | 85.516 | 89.332 | | |
| | B' (GPa) | 4.287 | 4.643 | 4.313 | | |
| Ga _{0.5} Al _{0.5} P | a (Å) | 5.484 | 5.455 | 5.414 | | |
| | B (GPa) | 82.477 | 85.816 | 89.516 | | |
| | B' (GPa) | 4.142 | 4.503 | 4.4.443 | | |
| Ga _{0.25} Al _{0.75} P | a (Å) | 5.486 | 5.462 | 5.423 | | |
| | B (GPa) | 83.243 | 86.091 | 89.822 | | |
| | B' (GPa) | 4.235 | 4.384 | 4.010 | | |
| AlP | a (Å) | 5.487 | 5.468 | 5.432 | 5.45 ^a , 5.502 ^e | 5.467 ^d |
| | B (GPa) | 84.597 | 86.654 | 90.104 | 86.30 ^a | |
| | B' (GPa) | 3.998 | 4.169 | 3.749 | 4.144 ^a | |

^aRéf. [18] (FP – LMTO) avec (LDA). ^bRéf. [19] Approximation du cristal virtuel avec le désordre effectif. ^cRéf. [16] Diffraction des rayons. ^dRéf. [20] Valeurs recommandées. ^eRéf. [21] (PP-PW) avec (PBE - GGA).

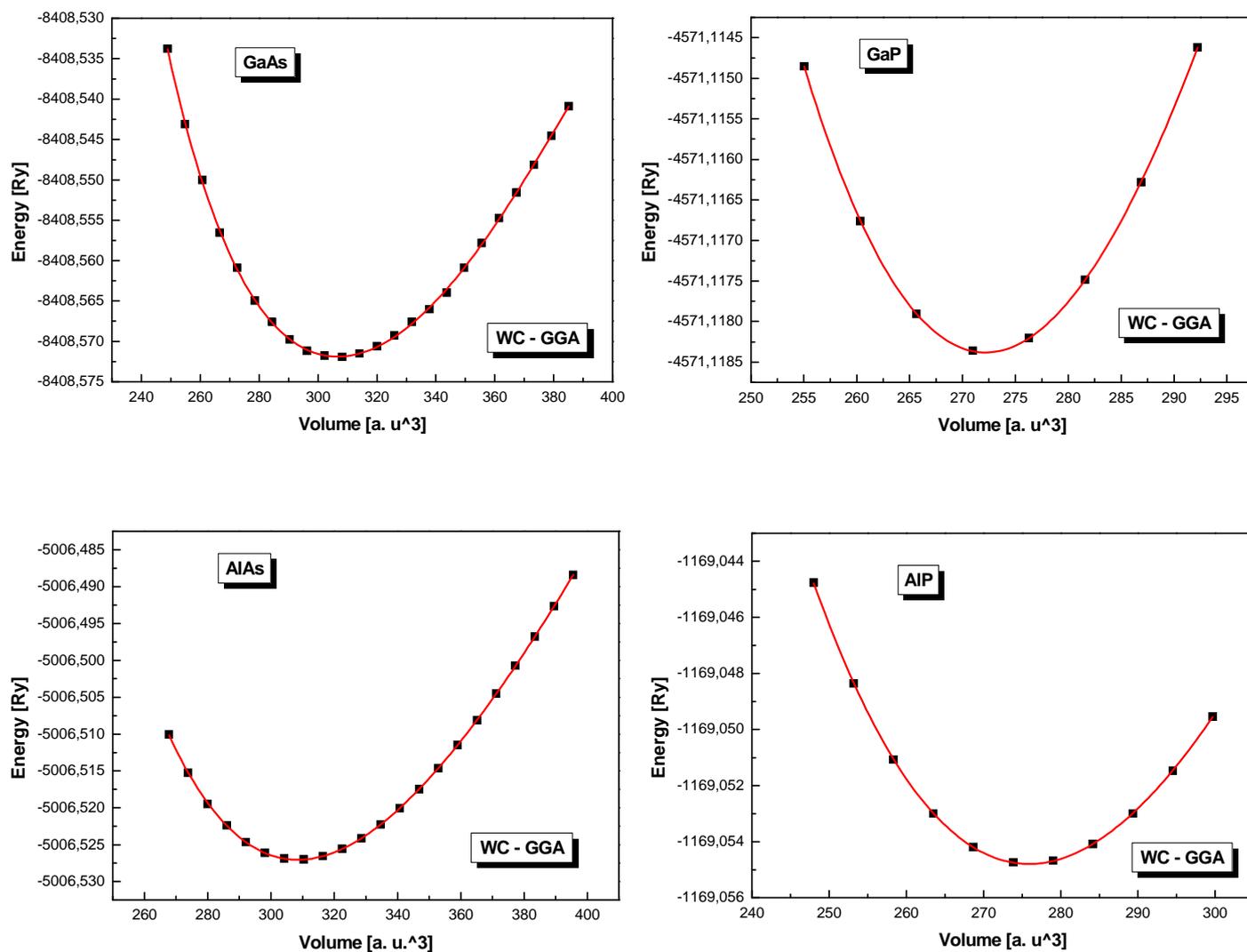


Figure (III. 1) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP obtenue par l'approche de WC-GGA.

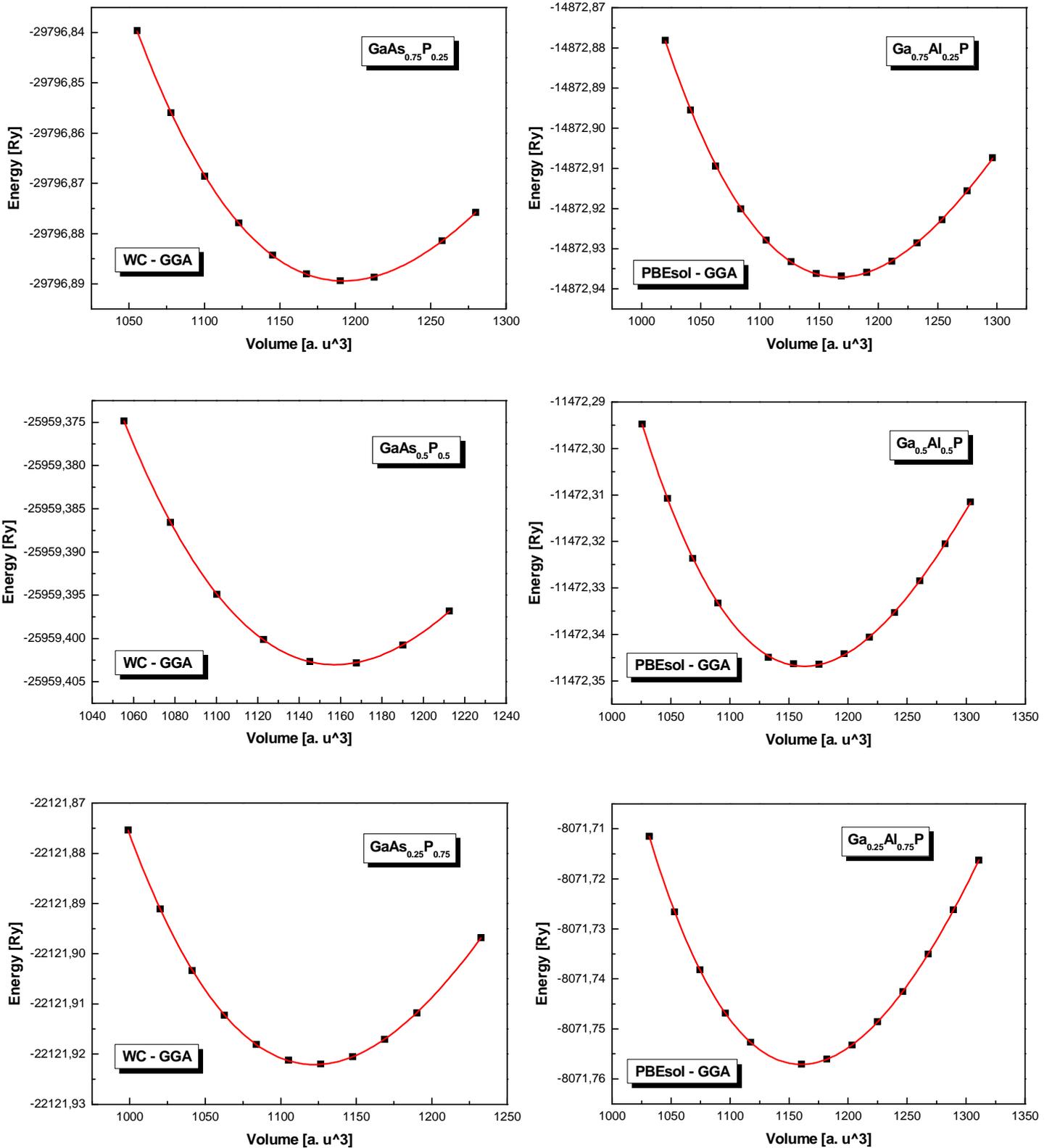


Figure (III. 2) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) obtenue par les approches de WC-GGA et PBEsol-GGA.

III. 3. 3 Propriétés structurales d'alliage $Ga_{1-x}Al_xAs$

Les propriétés structurales d'alliage ternaire $Ga_{1-x}Al_xAs$ associée de leurs composés binaires GaAs et AlAs sont calculer grâce aux approximations (PBE – GGA), (WC – GGA) et (PW – LDA), les résultats obtenus sont montés dans le **tableau (III. 4)**. Les différents paramètres des matériaux considérés sont trouvés par fit convenable des énergies en fonction du volume donnés par les **équations (III. 1) et (III. 2)** ci-dessus, les courbes que nous avons déterminé sont montés sur la **figure (III. 3)**. Récemment, Bakhtiar Ul Haq *et al* [22], ont étudié les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques d'alliage ternaire $Ga_{1-x}Al_xAs$ pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) à l'aide de la méthode (FP – LAPW + lo), les résultats structurales déterminés par cette méthode sont raisonnable avec ceux que nous avons obtenus à partir de la méthode (FP - LAPW). Il est clair que les paramètres de maille donnés par la méthode (FP – LAPW + lo) variées entre les deux approximations (PBE – GGA) et (PW – LDA) de la méthode (FP - LAPW). L'approximation (WC – GGA) donne des valeurs moyennes des autres approximations que nous avons utilisées dans le calcul des propriétés structurales. Nos résultats sont en accord avec les travaux trouvés [12, 15 – 17, 19, 22 – 23]. En revanche, et pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) aucun résultat expérimental a été remporté dans la littérature pour ces alliage.

III. 3. 4 Propriétés structurales d'alliage $AlAs_{1-x}P_x$

On se basant sur l'équation d'état de Birch – Murnaghan [10], le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression d'alliage ternaire $AlAs_{1-x}P_x$, ont été déterminé par la méthode (FP – LAPW). F. Annane *et al* [12], ont étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de cet alliage ternaire à l'aide de la méthode (FP – LAPW + lo), la comparaison des résultats structurales déterminer à partir des deux méthodes précédentes, montrent qu'ils sont en très bon concordance, (**voir le tableau (III. 5)**). Nous avons constaté que l'approximation (PBE – GGA) ne sera pas changée, quand tant change la méthode (FP – LAPW) par celle de (FP – LAPW + lo), c'est-à-dire, qu'elle donne les même résultats. Il on est de même, l'approche (PBEsol – GGA) donne des valeurs plus exactes et proches de l'expérimentale, en plus ils se trouvent entre les autres valeurs obtenus par les approximations (PBE – GGA) et (PW – LDA).

Tableau (III. 4) : Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des composés binaires GaAs, AlAs et leurs alliages ternaire $Ga_{1-x}Al_xAs$ dans la structure (ZB).

| Composition x en Al | Paramètre | Présent travail | | | Autres cal. | Exp. |
|--------------------------|-----------|-----------------|-------------|-------------|---|--|
| | | PBE – GGA | WC – GGA | PW – LDA | | |
| GaAs | a (Å) | 5.710 | 5.660 | 5.603 | 5.58 ^a | 5.653 ^b , 5.6533 ^c |
| | B (GPa) | 64.92 | 68.683 | 73.469 | 74.53 ^a , 75.5 ^d | 77.00 ^a |
| | B' | 4.352 | 4.540 | 4.841 | 4.49 ^d | - |
| $Ga_{0.75}Al_{0.25}As$ | a (Å) | 5.871 | 5.793 | 5.731 | 5.742 ^c , 5.828 ^c | |
| | B (GPa) | 54.132 | 60.320 | 64.632 | 52.402 ^c , 56.04 ^c | |
| | B' | 4.329 | 4.423 | 4.894 | - | |
| $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ | a (Å) | 5.851 | 5.783 | 5.724 | 5.737 ^c , 5.821 ^c | |
| | B (GPa) | 56.582 | 61.949 | 65.621 | 54.434 ^c , 56.35 ^c | |
| | B' | 4.742 | 4.259 | 4.877 | - | |
| $Ga_{0.25}Al_{0.75}As$ | a (Å) | 5.835 | 5.774 | 5.717 | 5.731 ^c , 5.809 ^c | |
| | B (GPa) | 58.313 | 62.456 | 66.176 | 60.808 ^c , 58.49 ^c | |
| | B' | 4.613 | 4.505 | 4.730 | - | |
| AlAs | a (Å) | 5.707 | 5.672 | 5.628 | 5.731 ^f , 5.726 ^f | 5.66 ^g |
| | B (GPa) | 69.118 | 71.560 | 75.187 | 67.732 ^f , 68.272 ^f | 82 ^g |
| | B' | 4.226 | 4.618 | 4.388 | 3.891 ^f , 3.851 ^f | - |

^aRéf. [17] CASTEP avec (LDA).

^bRéf. [16] Diffraction des rayons.

^cRéf. [22] (FP-LAPW + lo) avec (PBE – GGA) et (PW – LDA).

^dRéf. [19] Approximation du cristal virtuel avec le désordre effectif.

^eRéf. [15] D'après la littérature.

^fRéf. [12] (FP – LAPW) avec (PBE – GGA) et (PW – GGA).

^gRéf. [23] Expérimentale.

Tableau (III. 5) : Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des composés binaires AlAs, AlP et leurs alliage ternaire $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ dans la structure (ZB).

| Composition x en P | Paramètre | Présent travail | | | Autres cal. | Exp. |
|-------------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------|---|-------------------|
| | | PBE – GGA | PBEsol – GGA | PW – LDA | | |
| AlAs | a (Å) | 5.727 | 5.679 | 5.628 | 5.731 ^a , 5.726 ^a | 5.66 ^d |
| | B (GPa) | 67.542 | 71.23 | 75.187 | 67.732 ^a , 68.272 ^a | 82 ^d |
| | B' | 4.762 | 3.854 | 4.388 | 3.891 ^a , 3.851 ^a | - |
| $\text{AlAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ | a (Å) | 5.673 | 5.623 | 5.580 | 5.672 ^a | |
| | B (GPa) | 70.272 | 74.472 | 77.901 | 70.494 ^a | |
| | B' | 4.563 | 4.449 | 4.246 | 4.093 ^a | |
| $\text{AlAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ | a (Å) | 5.618 | 5.572 | 5.531 | 5.618 ^a | |
| | B (GPa) | 74.439 | 78.171 | 81.604 | 74.96 ^a | |
| | B' | 4.564 | 4.441 | 4.274 | 4.036 ^a | |
| $\text{AlAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$ | a (Å) | 5.563 | 5.520 | 5.481 | 5.563 ^a | |
| | B (GPa) | 78.124 | 82.152 | 85.406 | 78.445 ^a | |
| | B' | 4.215 | 3.723 | 4.233 | 4.284 ^a | |
| AlP | a (Å) | 5.505 | 5.468 | 5.432 | 5.45 ^b , 5.502 ^c | 5.47 ^d |
| | B (GPa) | 81.977 | 86.654 | 90.104 | 86.30 ^b | 86 ^d |
| | B' | 4.178 | 4.169 | 3.749 | 4.144 ^b | - |

^aRéf. [12] (FP – LAPW) avec (PBE – GGA) et (PW – GGA).

^bRéf. [18] (FP – LMTO) avec (LDA)

^cRéf. [21] (PP-PW) avec (PBE - GGA).

^dRéf. [23] Expérimentale.

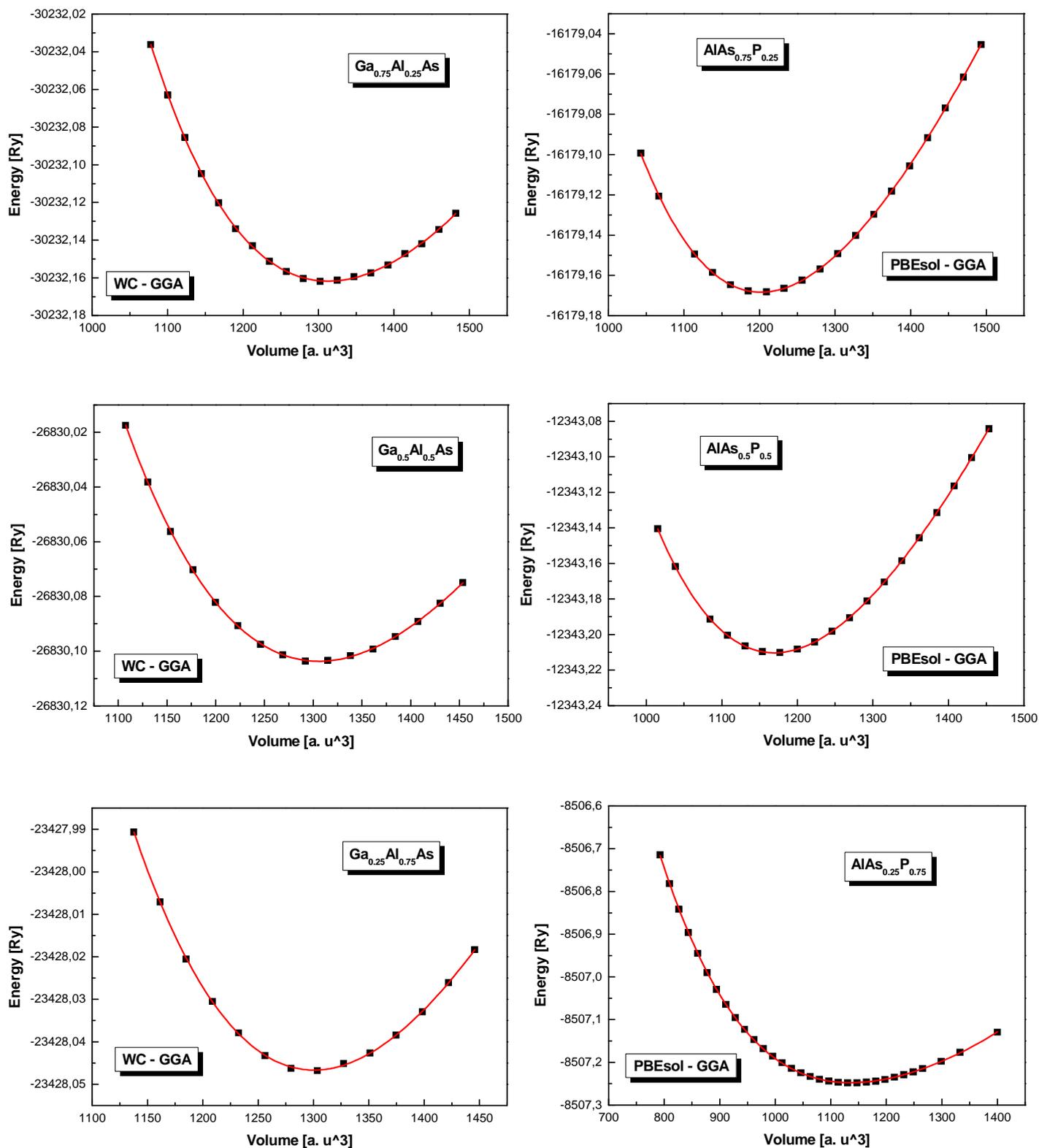


Figure (III. 3) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires $Ga_{1-x}Al_xAs$ et $AlAs_{1-x}P_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) obtenue par les approches de WC-GGA et PBEsol-GGA.

III. 3. 5 Propriétés structurales d'alliage $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$

Dans le but d'étudier l'alliage quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$, nous avons commencé par l'étude des composés binaires qui forment quatre alliages ternaires, ces derniers donnent naissance eux même à un alliage quaternaire. D'une part, les composés binaires sont obtenus par la variation d'une seule composition x entre 0 et 1.0 des alliages ternaires, d'autre part, la variation simultanée des deux compositions x et y d'alliage quaternaire engendre quatre alliages ternaires. Donc les propriétés physiques d'alliage quaternaire sont proportionnelles aux propriétés physiques des alliages ternaires et des composés binaires. Le diagramme de la **figure (III. 4)**, nous donne une relation entre l'alliage quaternaire, ternaires et les composés binaires.

Dans ce paragraphe, les propriétés structurales d'alliage quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ ont été calculées par les approximations (PBE – GGA) et (PW – LDA), les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans le **tableau (III. 6)** ci – dessous.

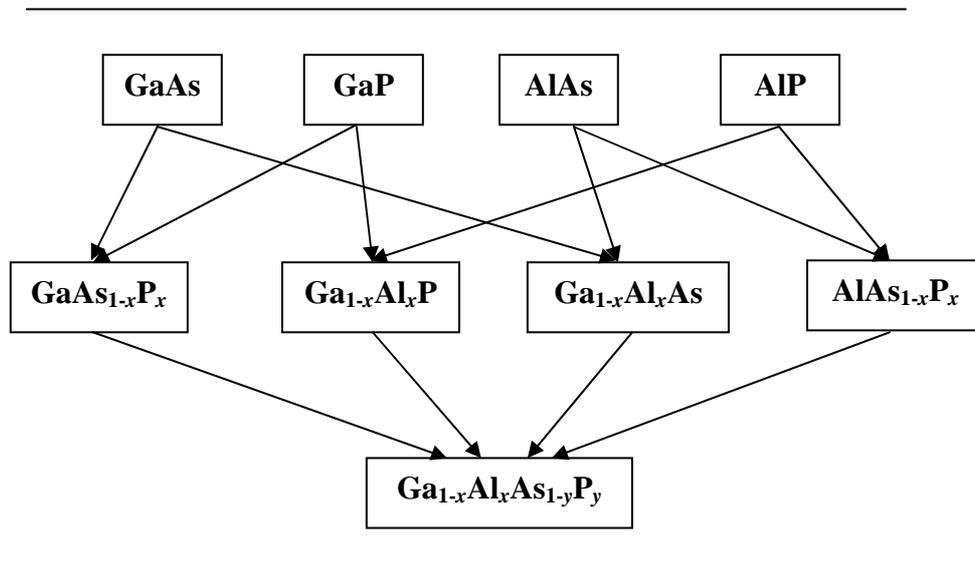


Figure (III. 4). Diagramme qui montre la formation d'alliage quaternaire et les alliages ternaires à partir des composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP.

Tableau (III. 6) : Propriétés structurales d'alliage quaternaire quadratique $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$.

| Composition x en Al Composition y en P | Paramètre | Présent travail | | Moyenne | Autres |
|---|-----------|-----------------|----------|---------|--------|
| | | PBE – GGA | PW – LDA | | |
| $Ga_{0.25}Al_{0.75}As_{0.25}P_{0.75}$ | a (Å) | 5.572 | 5.482 | 5.527 | - |
| | B (GPa) | 77.132 | 86.573 | 81.852 | - |
| | B' | 4.231 | 4.534 | 4.382 | - |
| $Ga_{0.25}Al_{0.75}As_{0.5}P_{0.5}$ | a (Å) | 5.631 | 5.535 | 5.583 | - |
| | B (GPa) | 73.778 | 83.338 | 78.558 | - |
| | B' | 4.159 | 4.643 | 4.401 | - |
| $Ga_{0.25}Al_{0.75}As_{0.75}P_{0.25}$ | a (Å) | 5.688 | 5.586 | 5.637 | - |
| | B (GPa) | 70.027 | 79.649 | 74.838 | - |
| | B' | 4.252 | 4.673 | 4.462 | - |
| $Ga_{0.5}Al_{0.5}As_{0.25}P_{0.75}$ | a (Å) | 5.577 | 5.478 | 5.527 | - |
| | B (GPa) | 75.853 | 86.865 | 81.359 | - |
| | B' | 4.262 | 4.672 | 4.467 | - |
| $Ga_{0.5}Al_{0.5}As_{0.5}P_{0.5}$ | a (Å) | 5.636 | 5.531 | 5.583 | - |
| | B (GPa) | 72.300 | 83.572 | 77.936 | - |
| | B' | 4.443 | 4.781 | 4.612 | - |
| $Ga_{0.5}Al_{0.5}As_{0.75}P_{0.25}$ | a (Å) | 5.694 | 5.583 | 5.638 | - |
| | B (GPa) | 68.589 | 79.821 | 74.205 | - |
| | B' | 4.456 | 4.796 | 4.626 | - |
| $Ga_{0.75}Al_{0.25}As_{0.25}P_{0.75}$ | a (Å) | 5.581 | 5.472 | 5.526 | - |
| | B (GPa) | 74.648 | 87.128 | 80.888 | - |
| | B' | 4.486 | 4.837 | 4.661 | - |
| $Ga_{0.75}Al_{0.25}As_{0.5}P_{0.5}$ | a (Å) | 5.641 | 5.527 | 5.584 | - |
| | B (GPa) | 71.166 | 83.735 | 77.45 | - |
| | B' | 4.477 | 4.902 | 4.689 | - |
| $Ga_{0.75}Al_{0.25}As_{0.75}P_{0.25}$ | a (Å) | 5.700 | 5.578 | 5.639 | - |
| | B (GPa) | 67.363 | 79.794 | 73.578 | - |
| | B' | 4.526 | 4.864 | 4.695 | - |

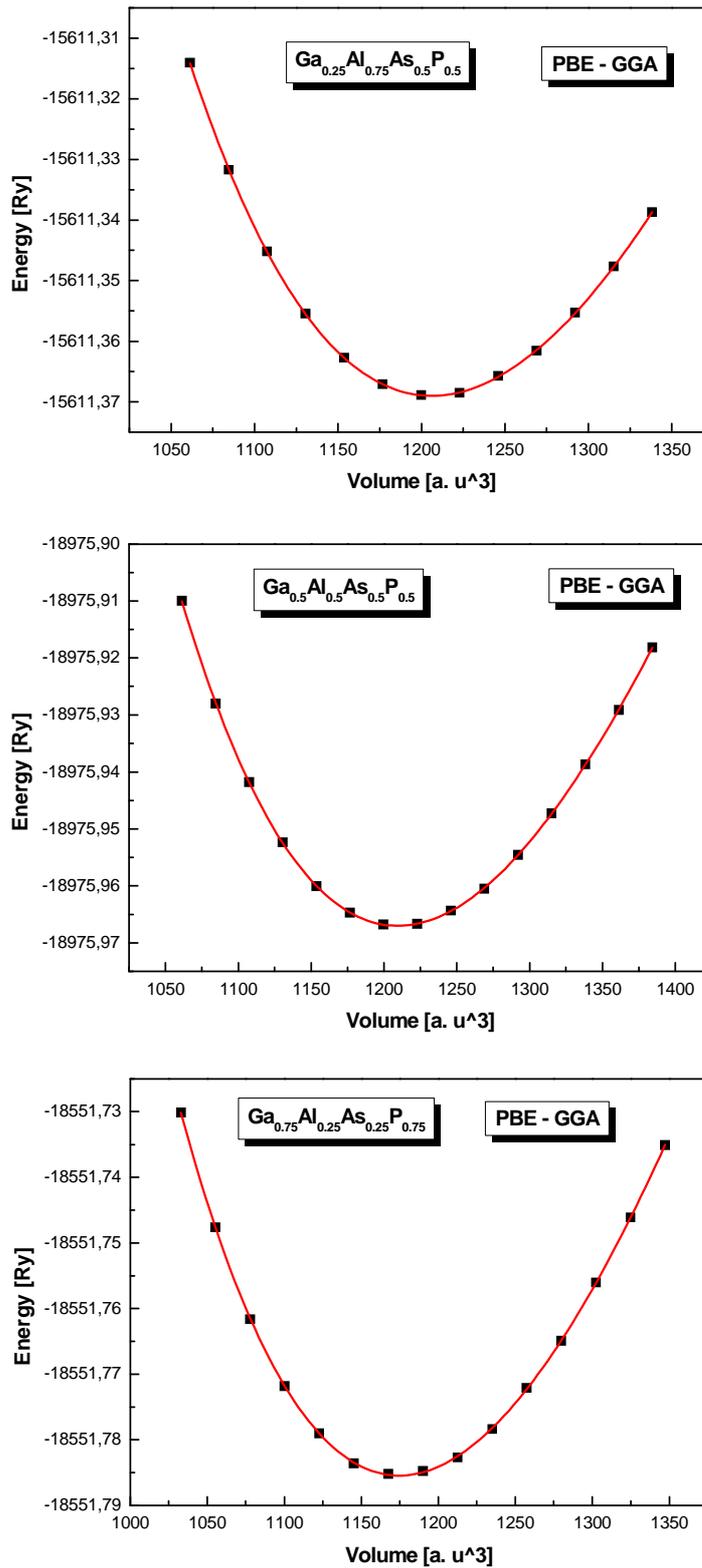


Figure (III. 5) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages quaternaires $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ (x, y) = (0.75, 0.5), (0.5, 0.5), (0.25, 0.75) obtenue par l'approche de (PBE – GGA).

Figure (III. 5), représente la variation d'énergie totale en fonction du volume de quels que alliages quaternaires choisis pour les compositions $(x, y) = (0.75, 0.5)$, $(0.5, 0.5)$ et $(0.25, 0.75)$ en utilisant (PBE – GGA). En ce qui concerne ce matériau $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ quaternaire qu'est l'objectif principal de cette thèse, n'a jamais été étudié auparavant que se soit théoriquement ou bien expérimentalement, alors que la présente étude par la théorie fonctionnelle de la densité (D. F. T) représente une prédiction théorique pour cet alliage quaternaire.

Pour confronté les résultats du **tableau (III. 6)**, nous avons calculé la moyenne des valeurs obtenue par les deux approximations (PBE – GGA) et (PW – LDA), nous remarquons que les paramètres de maille sont surestimés par l'approche (PBE – GGA) et sont sousestimés par l'approximation (PW – LDA) par rapport aux valeurs moyennes. A titre d'exemple, le paramètre de maille est surestimé par (PBE – GGA) de 0.86%, 0.95% et 1.00%, par contre le pas de réseau est sousestimé par (PW – LDA) de 0.86%, 0.93% et 0.97% pour les quaternaires $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, respectivement.

A l'opposé du paramètre de maille, le module de compressibilité des alliages quaternaires sont sousestimés par l'approximation (PBE – GGA), et sont surestimés par l'approche (PW – LDA). Une sousestimation de module de compressibilité a été observée par (PBE – GGA) de 6.08%, 7.23% et 7.71%, et une surestimation par les même valeurs 6.08%, 7.23% et 7.71% observé par (PW – LDA), pour les alliages quaternaires précédents $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, respectivement.

A notre connaissance, il n'existe pas de donnée expérimentale ou bien de calcul théorique pour les propriétés structurales d'alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ à part les nôtre, donc nos résultats sont à utilisés comme références.

III. 3. 6 Comparaison entre les résultats structuraux

III. 3. 6. 1. Les alliages ternaires $GaAs_{1-x}P_x$ et $AlAs_{1-x}P_x$

Figure (III. 6a-d), illustre la variation du paramètre cristallin et le module de compressibilité en fonction de la composition x allant de 0 à 1 des alliages $GaAs_{1-x}P_x$ et $AlAs_{1-x}P_x$, les courbes observées sur les **figures (III. 6a-b)** qui correspondent aux paramètres cristallins des alliages considérés variée presque linéairement en fonction de la concentration, ils montrent également une concordance entre la méthode de calcul (D. F. T) et la loi de Végard [24], cette loi se n'est qu'une approche qui permette d'observer soit des déviations positives ou bien des déviations négatives par rapport à la linéarité. Effectivement, pour un alliage ternaire $AB_{1-x}C_x$, son paramètre du réseau s'écrit sous la forme suivante :

$$a(AB_{1-x}C_x) = x a_{AC} + (1 - x)a_{AB} \quad (III. 3)$$

Où a_{AC} et a_{AB} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et AB, respectivement. Nous verrons par la suite que cette formule n'est plus applicable que pour certains types d'alliages, en raison du fait que la relation entre le paramètre de maille et la composition x n'est pas toujours linéaire.

Pour l'alliage $GaAs_{1-x}P_x$, nous constatons une faible déviation par rapport à la loi de Végard, donc la dépendance en composition du paramètre de maille s'exprime par un simple fit quadratique qui régit par un polynôme d'ordre deux ci – après :

$$a(AB_{1-x}C_x) = x a_{AC} + (1 - x)a_{AB} - x (1 - x)b \quad (III. 4)$$

Où le paramètre de courbure b (*bowing parameter*), calculé par la déviation de l'interpolation linéaire (*Approximation du cristal virtuel*) entre les composés binaires GaAs et GaP [25]. A l'aide de **l'équation (III. 4)** avec les résultats du **tableau (III. 2)**, le paramètre de courbure b trouvé de l'alliage $GaAs_{1-x}P_x$ est négatif de valeurs ; $- 0.047$, $- 0.031$ et $- 0.025$ obtenus par les approximations (PBE – GGA), (WC – GGA) et (PW – LDA), respectivement.

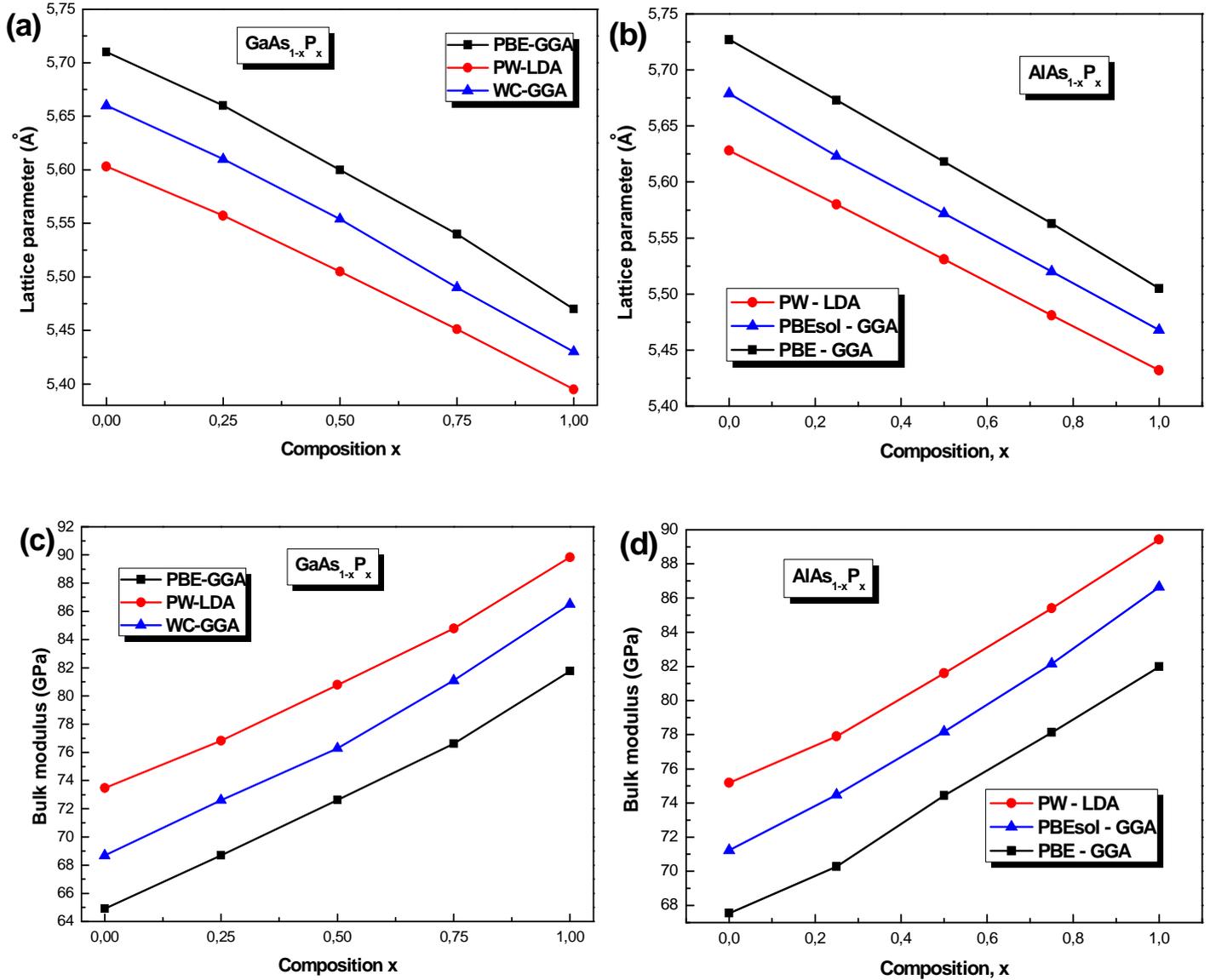


Figure (III. 6a-d) : Évolution du paramètre de maille et le module de compressibilité en fonction de la composition des alliages ternaires GaAs_{1-x}P_x et AlAs_{1-x}P_x.

Le changement de l'atome de Gallium (Ga) par celui de l'Aluminium (Al) dans l'alliage ternaire précédent donne naissance à un d'autre alliage $AlAs_{1-x}P_x$ dont les propriétés physiques sont différentes. Nous remarquons que le paramètre de réseau de cet alliage varie linéairement avec la composition x , et il obéit à la loi de Végard (**Figure (III. 6b)**). Cette caractéristique est observée avec les trois approximations utilisées (PBE – GGA), (PBEsol – GGA) et (PW – LDA), ainsi le même comportement a été justifié par les calculs de F. Annane et ses co-auteurs [12].

Les paramètres de cristallins des alliages ternaires considérés se décroissent avec la croissance du dopant 'P' dans l'alliage. En revanche, le module de compression augmente avec l'augmentation de l'atome dopant 'P'. Ce comportement structural est dû à la faible taille ionique de l'atome 'P' en comparant avec l'atome 'As' [25].

La petite déviation par rapport à la linéarité observée dans le paramètre de réseau est caractérisée par le paramètre de courbure b , elle est essentiellement due au faible désaccord de maille entre l'alliage ternaire et leurs constituants binaires (*le cas du ternaire $GaAs_{1-x}P_x$*).

III. 3. 6. 2. Les alliages ternaires $Ga_{1-x}Al_xP$ et $Ga_{1-x}Al_xAs$

Le paramètre cristallin ' a ' et le module de compressibilité ' B ' des alliages ternaires $Ga_{1-x}Al_xP$ et $Ga_{1-x}Al_xAs$ sont déterminés par les différentes approximations du potentiel d'échange et corrélation, les résultats obtenus sont montrés dans la **figure (III. 7a-d)**. Le paramètre de maille de l'alliage $Ga_{1-x}Al_xP$ montre une variation linéaire avec la composition identique à la loi de Végard, le très faible désaccord des paramètres de maille des composés binaires GaP et AlP (5.479 et 5.487, respectivement) en font des candidats parfaits d'un point de vue technologique pour la fabrication des hétérostructures. En effet, le paramètre cristallin varie très peu avec la concentration x en Aluminium (avec $0 < x < 1$), ce qui signifie que les interfaces entre des alliages de différentes concentrations n'ont que très peu de défauts et présentes donc un faible désaccord [26, 27]. Exception, pour cet alliage le paramètre de maille et module de compressibilité se croissent à la fois avec la croissance de la concentration.

Cependant, le paramètre de maille et le module de compressibilité d'alliage ternaire $Ga_{1-x}Al_xAs$ montrent une déviation considérable par rapport à la linéarité, cette déviation est justifiée par le paramètre de courbure ' b ' donné par l'**équation (III. 4)**.

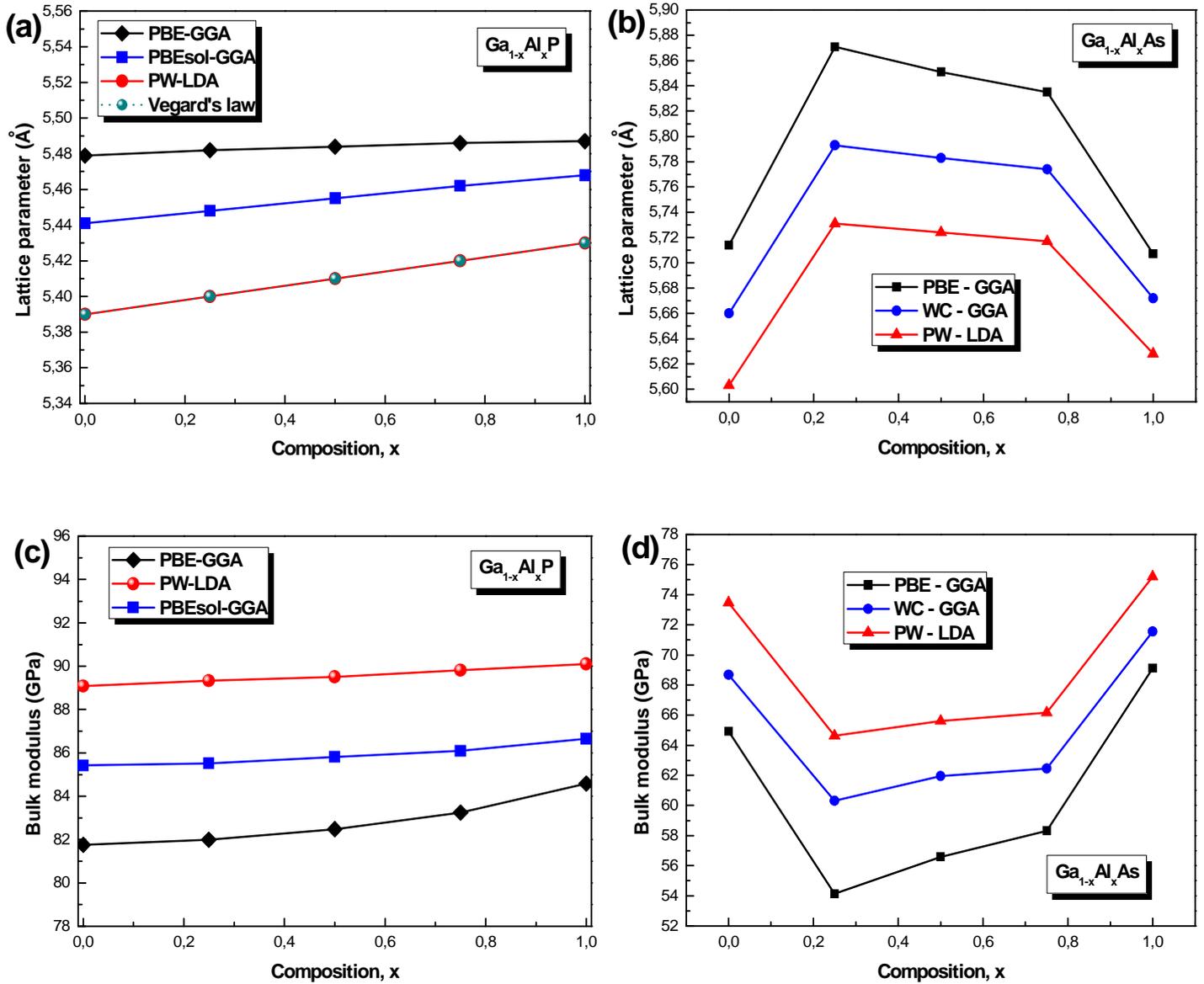


Figure (III. 7a-d) : Évolution du paramètre de maille et le module de compressibilité en fonction de la composition des alliages ternaires $Ga_{1-x}Al_xP$ et $Ga_{1-x}Al_xAs$.

Les valeurs de paramètre de courbure déterminées pour l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ sont – 0.646, – 0.536 et – 0.496 obtenues depuis les approches (PBE – GGA), (WC – GGA) et (PW – LDA), respectivement.

III. 3. 6. 3. L'alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$

Figure (III. 8a-b), donne la variation de paramètre de maille et le module de compressibilité en fonction des compositions x , y de l'alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$. Les paramètres sont calculés par approximation (PBE – GGA), nous remarquons que le pas de réseau décroît avec l'accroissance de la concentration y (**Figure (III. 8a)**), par contre le module de compressibilité croît avec l'accroissance de même concentration (**Figure (III. 8b)**).

Des séries de différents alliages quaternaires sont obtenues par la variation mutuelle des compositions x en (Al) et y en (P), effectivement pour chaque concentration de x correspondante à trois concentrations de y nous aurons trois (03) alliages quaternaires différents, au total il a y eu neuf (09) alliages quaternaires dont les propriétés structurales sont regroupés dans le **tableau (III. 6)**. Nous observons que pour la concentration $x = 1.0$ le paramètre cristallin varié linéairement avec la concentration y (loi de Végard) c'est le même comportement envisagé pour l'alliage ternaire $\text{AlAs}_{1-y}\text{P}_y$ décrit précédemment. Tandis que l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ s'impose lorsque la composition de l'Aluminium est nulle ($x = 0$).

Un accord de maille parfait à été observé entre l'alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ et le substrat ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ obtenu à la concentration ($y = 1$), c'est-à-dire le désaccord de maille est nul (**Figure (III. 8a)**). Par la suite, nous pouvons donc construire des hétérojonctions parfaitement accordées sous forme $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y / \text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$.

Le désaccord de maille entre un alliage Q et un substrat T peut déterminer par une simple équation s'écrite [28]:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{|a_Q - a_T|}{a_Q} \quad (\text{III. 5})$$

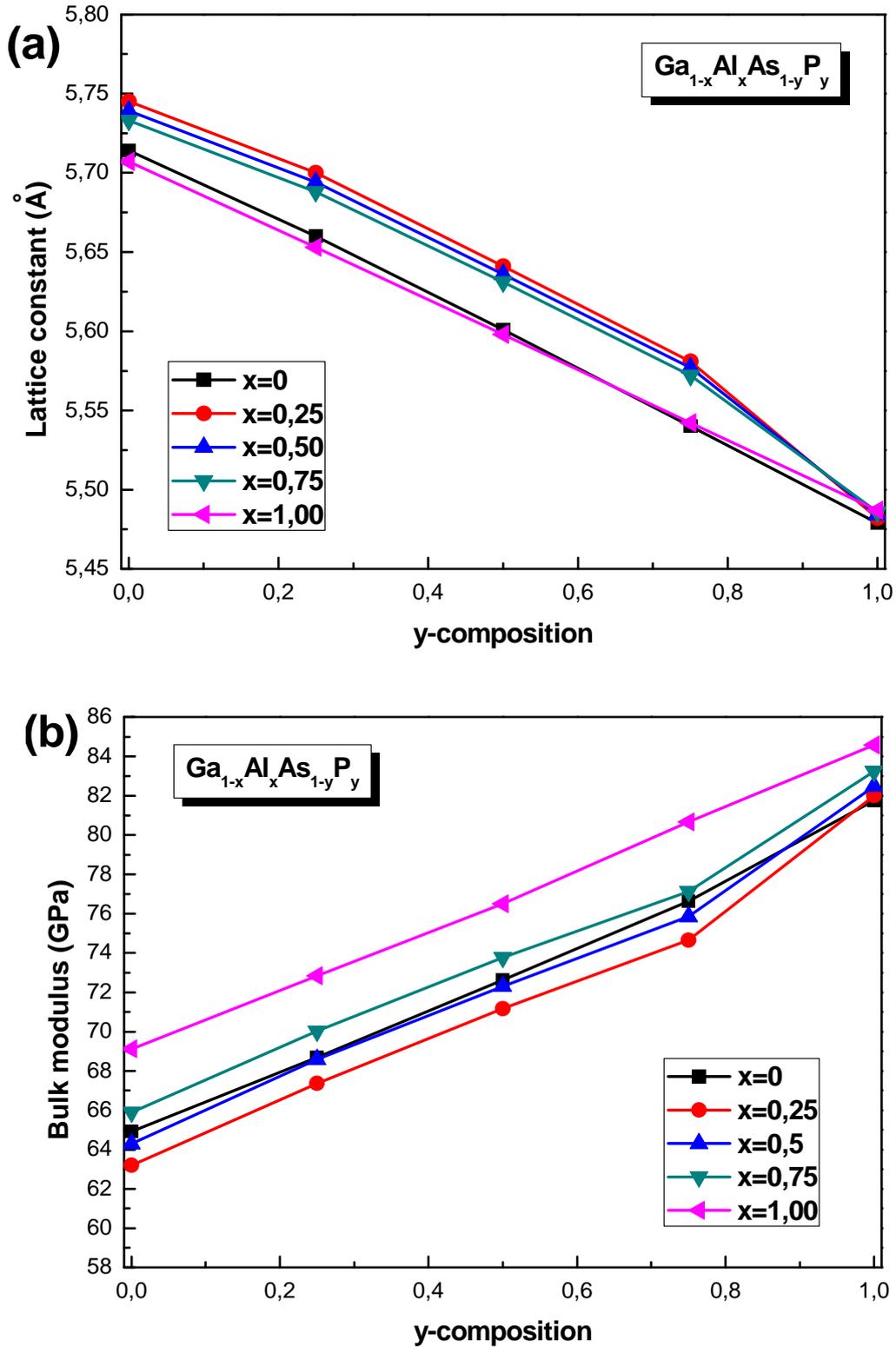


Figure (III. 8a-b) : Propriétés structurale d'alliage quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ en fonction des compositions (x, y) ; (a) Paramètre de maille, (b) module de compressibilité.

Au titre d'exemple pour les concentrations $(x, y) = (0.5, 0.5)$, le désaccord de maille entre l'alliage quaternaire $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ (5.583 \AA) et les substrats $\text{AlAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ (5.572 \AA), $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ (5.554 \AA) est de l'ordre 0.2%, 0.5%, respectivement.

III. 4. Propriétés électroniques

III. 4. 1 La densité d'état (DOS)

III. 4. 1. 1 Composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP

La densité d'état totale et partielle (DOS) des alliages binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP (Zinc-blende) à l'équilibre est exposée à la **figure (III. 9a-d)**, Nous pouvons distinguer à partir de l'origine des énergies, deux régions de valences importantes appelées : VB1 et VB2 et deux régions de conduction dite : CB1 et CB2 se trouvent après le gap énergétique de chaque composé.

Le cas de GaAs, la première région de valence VB1 est composée principalement par les états As-4s avec une faible contribution des états Ga-3d, la seconde région de valence VB2 est dominée par les états As-4p et Ga-4s. Les états 4s et 4p des atomes Ga et As participent essentiellement à la première région de conduction CB1 avec une contribution visible des états 3d des atomes Ga et As, les états Ga-4p, As-4p et As-3d contribuent à la deuxième région de conduction CB2. Ces résultats sont confirmés récemment par plusieurs auteurs [29 – 30].

Pour le GaP, les états P-3s contribuent à la première région de valence VB1, tandis que la seconde région de valence VB2 est dominée par les états Ga-4s et P-3p. La première région de conduction CB1 est dominée par la contribution mixte des états Ga-4s, Ga-4p, P-3s et P-3p, cependant la seconde région de conduction CB2 est prédominante par les états Ga-4p, P-3p.

Dans le binaire AlP, les états P-3s contribuent à la première région de valence VB1, la deuxième région de valence VB2 est originelle des états Al-3s et P-3p avec une contribution remarquable des états Al-3p. La première région de conduction CB1 est prédominante par les états 3s et 3p des atomes Al et P, la seconde région de conduction CB1 est originelle des états Al-3p et P-3p.

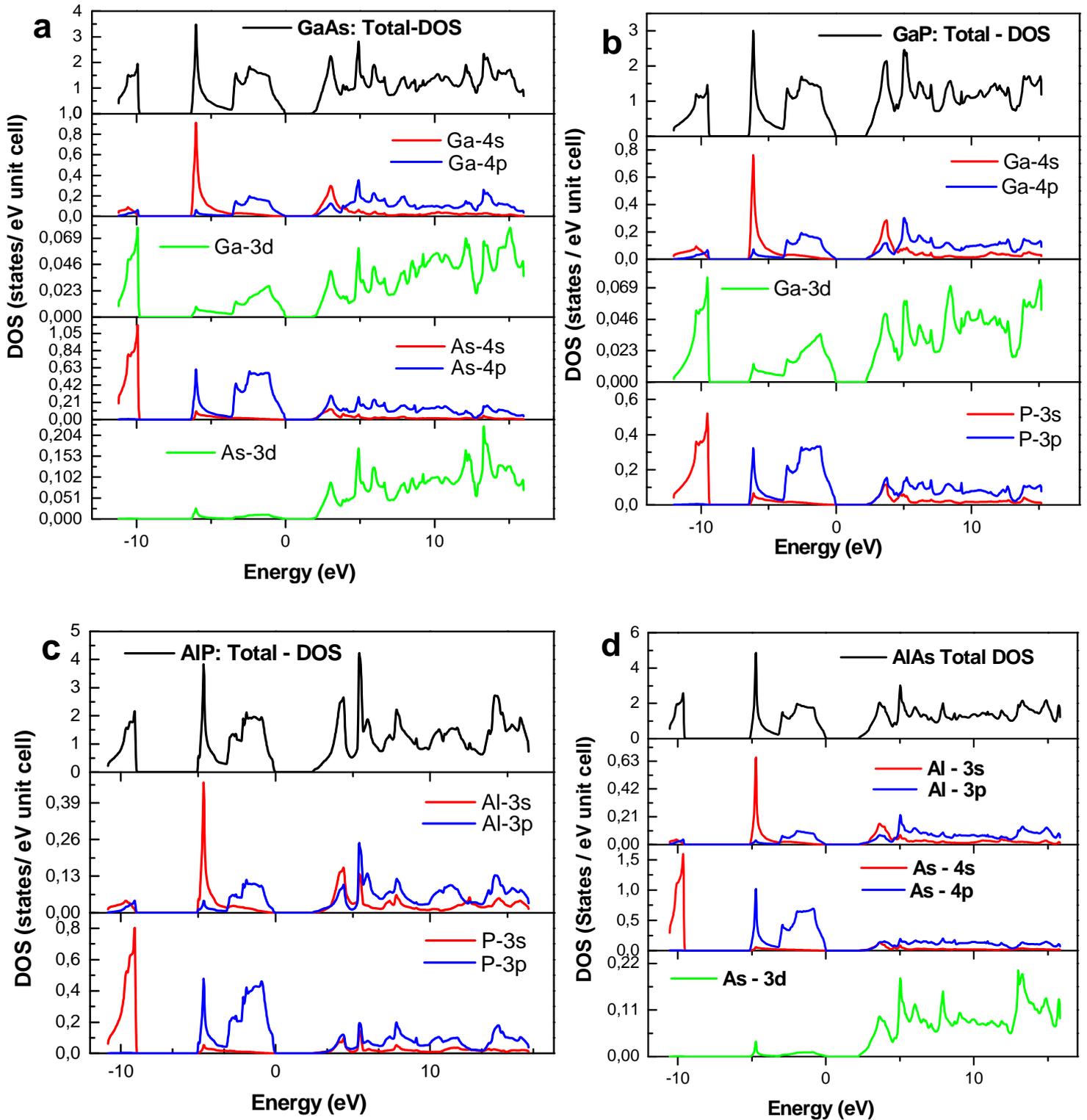


Figure (III. 9a-b) : Densité d'états (DOS) totale et partielle de GaAs, GaP, AlAs et AlP en phase zinc-blende obtenus par TB-mbJ.

En ce qui concerne le AlAs, la première région de valence VB1 est constituée par les états As-4s, la seconde région de valence VB2 est dominée par les états Al-3s et As-4p. Les états Al-3s, Al-3p, As-4s, As-4p et As-3d ont contribuent à la première région de conduction CB1, les états Al-3p, As-4p et As-3d participent en particulier à la deuxième région de conduction CB2.

III. 4. 1. 2 Alliages ternaires

Nous avons représenté sur la **figure (III. 10a-b)** la densité d'états totale et partielle des alliages ternaires GaAs_{0.75}P_{0.25} et Ga_{0.75}Al_{0.25}P, le même comportement (DOS) a été rencontré avec quatre régions distinctes, deux régions de valences VB1, VB2 et deux régions de conceptions CB1 et CB2 qui sont séparés par l'énergie de gap Eg.

Pour l'alliage ternaire GaAs_{0.75}P_{0.25}, la première région de valence VB1 est dominée par les états As-4s, P-3s, la seconde région de valence VB2 est essentiellement composée par les états Ga-4s, As-4p, P-3p avec une contribution considérable des états As-3d. La première bande de conduction CB1 est originelle des états Ga-4s, Ga-4p, As-4p avec une faible contribution des états As-3d et P-3p, tandis que les états Ga-4p, As-4p, As-3d ont contribué à la deuxième région de conduction CB2.

La première région de valence VB1 d'alliage Ga_{0.75}Al_{0.25}P est dominée principalement par les états P-3s avec une faible contribution des états Ga-4s et Ga-4p, la seconde région de valence VB2 est composée par les états Ga-4p, Al-3s et P-3p. La première région de conduction CB1 est constituée par mixture des états Ga-4s, Ga-4p, Al-3s, Al-3p et une faible contribution des états P-3p. Les états Ga-4s, Al-3p, P-3p contribuent à la seconde région de conduction CB2.

III. 4. 1. 3 Alliage quaternaire

Figure (III. 11) montre la densité d'état totale et partielle d'alliage quaternaire (DOS) Ga_{0.5}Al_{0.5}As_{0.5}P_{0.5}. Les quatre régions distinctes (VB1, VB2, CB1, CB2) sont observées avec des amplitudes et échelles différentes ça dépend à la nature d'hybridation de chaque atome. La première région de valence VB1 est originelle des états 4s et 3s des atomes As et P, la seconde région de valence VB2 est dominée principalement par les états 4s et 3s des atomes Ga et Al respectivement, avec une contribution remarquable des états Al-3p, As-4p, P-3p. La première région de conduction est composée par mixture des états Al-3s, Al-3p, As-4p et P-3p

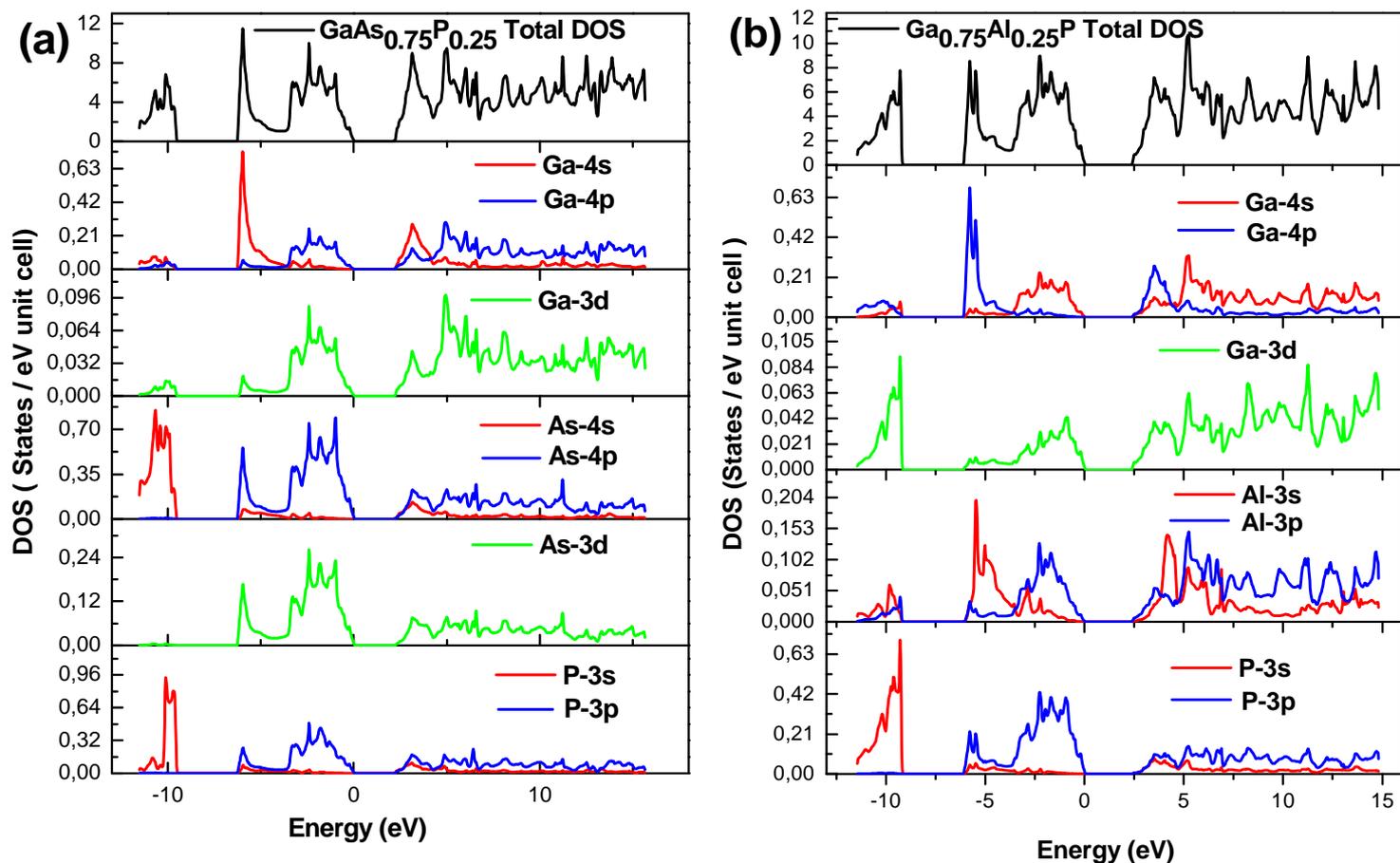


Figure (III. 10a-b) : Densité d'états (DOS) totale et partielle des alliages $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ en phase zinc-blende par TB-mbJ.

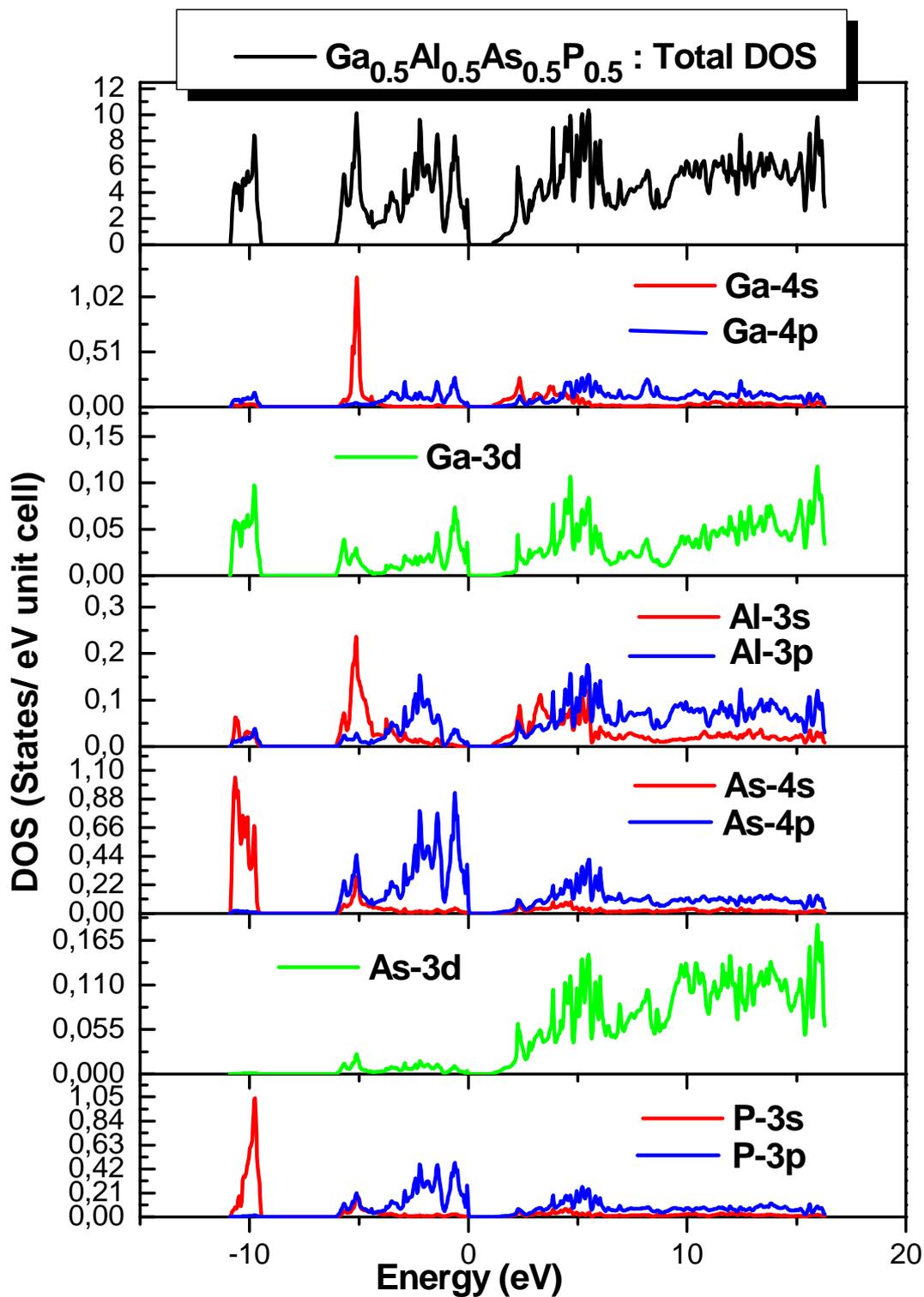


Figure (III. 11) : Densité d'états (DOS) totale et partielle des alliages $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ en phase zinc-blende par TB-mbJ.

avec une faible contribution des états $Ga-3d$ et $As-3d$. Les états $Al-3p$ et $As-3d$ ont contribuent à la deuxième région de conduction CB2.

III. 4. 2 L'énergie de gap

L'un des paramètres le plus important dans l'étude des matériaux est le gap énergétique en vue de son rôle prépondérant dans l'interaction entre l'onde et la matière, car il est relie directement à la longueur d'onde de fonctionnement des composants électroniques. En effet la connaissance de cette quantité permet de déterminer la nature du matériau par la suite le domaine de leur application comme dispositif électronique ou bien optoélectronique. Donc nous pouvons élargir le domaine d'utilisation de n'importe quel alliage semiconducteur en faisant varier l'énergie de gap en fonction de la composition. Motivé par cette raison, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires $GaAs_{1-x}P_x$, $Ga_{1-x}Al_xP$, $AlAs_{1-x}P_x$, $Ga_{1-x}Al_xAs$ ainsi l'alliage quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ en tenant compte les paramètres de maille optimisés pour chacun des alliages considérés.

III. 4. 2. 1. Composés binaires

Tous d'abord, nous avons déterminé les énergies de gap des composés binaires GaAs, AlAs, AlP et GaP dont les résultats sont rassemblés dans le **tableau (III. 7)**. Les structures de bandes ont été calculées selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin d'une maille cubique et sont illustrés dans les **figures (III. 12a-d)**. Pour confronté nos résultats avec l'expérimental les énergies de gap sont calculés par les approximations suites (PBE – GGA), (PW – LDA) et (TB – mBJ) nous constatons que la dernière approche donne des meilleurs valeurs proches de ceux obtenus expérimentalement.

Les semiconducteurs se caractérisent par une bande interdite dite le gap, qui est défini par la distance qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction, comme l'énergie maximale de la bande de valence se trouve au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X, ces composés sont des semiconducteurs à gap indirect. Donc les composés binaires GaP, AlAs et AlP possèdent donc un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Mais concernant le composé binaire GaAs est à gap direct parce que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même point Γ .

Tableau (III. 7) Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des composé binaires GaAs, AlAs, AlP et GaP en phase (ZB) calculées par la méthode (FP-LAPW).

| Composition x en P | Énergie de gap (eV) | Présent travail | | | Autres calculs | Expérimental |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------|--------|--------|---|---------------------------------------|
| | | PBE-GGA | PW-LDA | TB-mBJ | | |
| GaAs | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 0.912 | 1.140 | 1.390 | 1.42 ^a , 1.4224 ^b | 1.42 ^c , 1.43 ^d |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.566 | 1.346 | 2.126 | 1.82 ^a , 1.8222 ^b | 1.911 ^d |
| AlAs | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 2.064 | 2.403 | 2.856 | 2.486 ^l | 3.14 ⁿ |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.481 | 1.365 | 2.156 | 2.349 ^l | 2.153 ⁿ |
| AlP | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 3.058 | 3.230 | 3.609 | 3.681 ^e , 3.044 ^f | 3.62 ⁿ , 3.36 ^k |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.439 | 1.422 | 1.903 | 2.711 ^e , 2.691 ^e , 1.636 ^f , 1.47 ^j | 2.52 ^k , 2.45 ^m |
| GaP | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 2.012 | 2.176 | 3.148 | 2.80 ^a , 2.8081 ^b | 2.76 ^d |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.679 | 1.434 | 2.219 | 2.24 ^a , 2.249 ^b | 2.261 ^d |

^aRéf. [19] Approximation du cristal virtuel avec le désordre effectif.

^bRéf. [31] Approximation du cristal virtuel avec le désordre effectif.

^cRéf. [32] Diffraction des rayons X.

^dRéf. [15] Calcul de la moyenne.

^eRéf. [33] (LASTO) méthode d'orbitale de type-Slater augmentée et linéarisée.

^fRéf. [21] (PP-PW) avec (PBE - GGA).

^jRéf. [18] (FP - LMTO) avec (LDA).

^kRéf. [20] Valeurs recommandées.

^lRéf. [12] (FP - LAPW) avec (EV - GGA).

ⁿRéf. [34] Photoluminescence (excitonic gap) et transmission.

^mRéf. [35] D'après la dépendance en température.

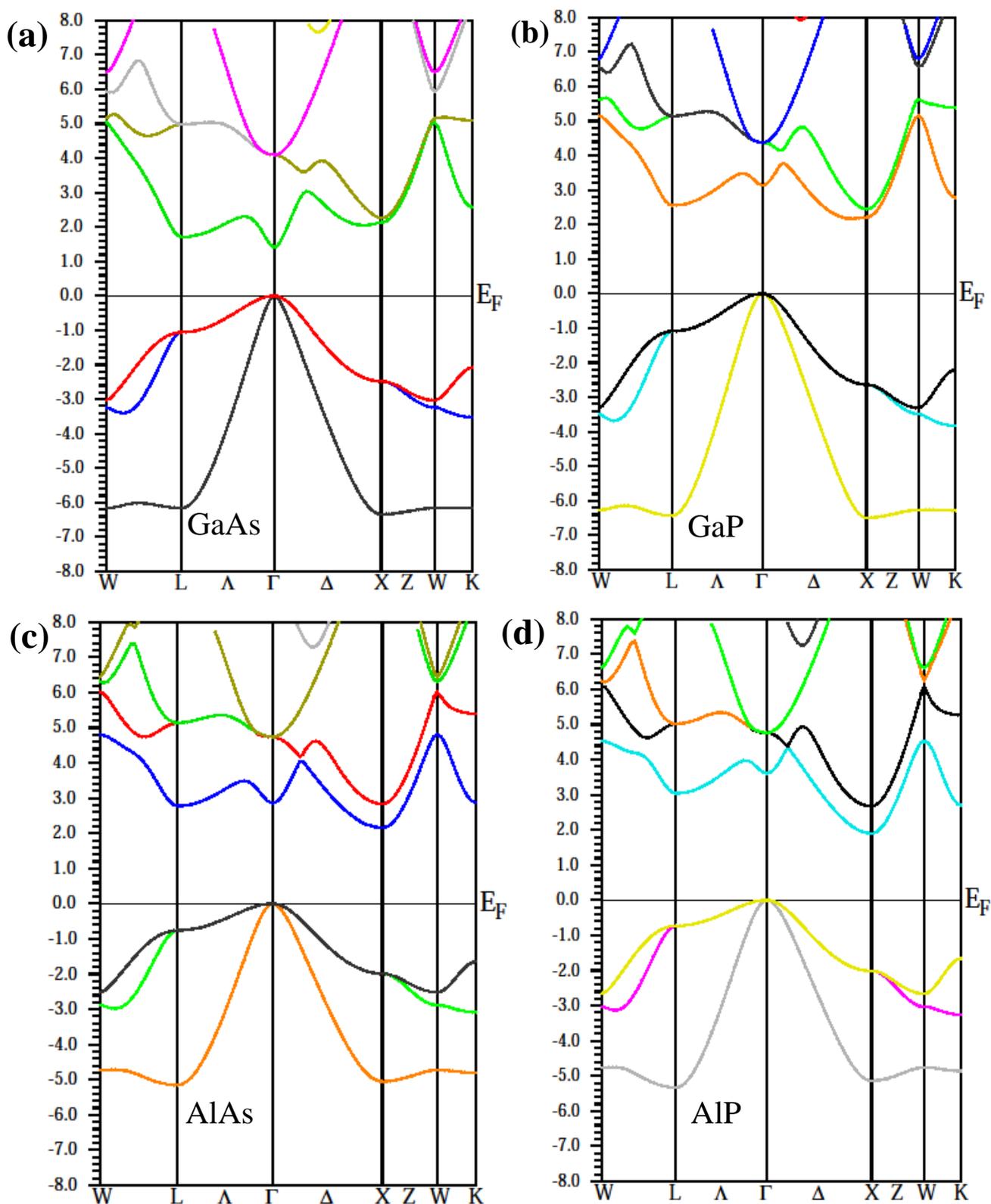


Figure (III. 12a-d) : Structure de bande des composés binaires calculée par TB-mBJ.

Nous constatons que les résultats déterminés par (PBE – GGA) et (PW – LDA) sont sousestimés par rapport à l’expérience, ce qui prévisible et attendu, étant donné que les méthodes basées sur le formalisme DFT adoptent ce comportement. La défaillance de la théorie fonctionnelle de la densité relative aux gaps est récemment résolue avec l’apparence de l’approximation (TB – mBJ) [8] qui nous permette de calculer les énergies de gap avec précision et plus proche de l’expérience. En utilisant cette dernière approximation le gap énergétique des composés binaires, a été amélioré et les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et avec d’autres travaux théoriques disponibles dans la littérature. Il est clair que la méthode de l’approximation du cristal virtuel (VCA) [19, 31] avec la méthode d’orbitale de type-Slater augmentée et linéarisée (LASTO) [33] jouent le même rôle que la méthode (TB – mBJ) dans le calcul d’énergie de gap car ils donnent des valeurs similaires, plus précises et proches de l’expérience.

Figure (III. 12a-d) montrent les structures de bandes des composés binaires (a) ; GaAs, (b) ; GaP, (c) ; AlAs et (d) ; AlP en phase zinc-blende calculées par l’approximation (TB – mBJ).

III. 4. 2. 2. Alliages ternaires

Les énergies de transition directe $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirecte $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages ternaires GaAs_{1-x}P_x, Ga_{1-x}Al_xP, Ga_{1-x}Al_xAs et AlAs_{1-x}P_x ont été calculée par des différentes approximations (PBE – GGA), (PW – LDA) et (TB – mBJ). Les résultats obtenus de l’énergie de gap sont comparés avec quelles que valeurs théoriques rencontrés dans la littérature et sont regroupés dans le **tableau (III. 8)**. En raison du fait que le maximum de la bande valence et minimum de la bande de conduction se trouvent au même point de haute symétrie Γ , donc les alliages obtenus sont des semiconducteurs à transition directe (gap direct). Les valeurs des énergies de gap direct et indirect montrent une légère augmentation lorsque l’atome P se déplace vers les concentrations 0.25, 0.5 et 0.75 dans les alliages GaAs_{1-x}P_x et AlAs_{1-x}P_x.

En outre, les valeurs des énergies de transition directe $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ pour ces mêmes alliages ternaires sont très proches notamment pour ceux qui sont déduites par les deux approches (PW – LDA) et (TB – mBJ), ceci est justifier par le nombre identique des électrons de valence

des atomes Ga et Al par ce qu'ils appartiennent à la même colonne de la classification périodique. On conclure que le changement d'atome Ga par celui d'Al produit des propriétés électroniques presque similaires dans le cas des alliages ternaires considérés $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$. Nos résultats déterminés à l'aide de l'approximation (TB – mBJ) pour l'alliage $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ sont en concordance avec les valeurs obtenues par l'approximation du cristal virtuel (VCA) [19, 31]. En plus les énergies des gaps déterminés par l'approche (EV – GGA) [12] pour l'alliage ternaire $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ sont proches de ceux que nous avons obtenus par la méthode (TB – mBJ).

De la même manière les énergies de gap d'alliage ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ sont calculées pour les compositions $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , une amélioration considérable de l'énergie de gap a été observé par l'approche (TB – mBJ) par rapport aux approximations (PBE – GGA) et (PW – LDA), ces résultats uniques sont considérés comme prédiction théorique pour cet alliage ternaire en attendant une confirmation expérimentale. En ce qui concerne l'alliage ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, le gap énergétique augment avec l'accroissance de la composition x .

Le caractère métallique d'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ est observé aux concentrations $x = 0.25$ et 0.50 , où l'énergie de gap des matériaux considérés est nulle, ce résultat est produit par les deux approximations (PBE – GGA) et (PW – LDA), par contre (TB – mBJ) donne des semiconducteurs sur toute la gamme de compositions x . Le seul résultat de l'énergie de gap direct pour ce matériau calculé par la méthode (FP – LAPW + lo) [22], il est raisonnable avec notre résultat obtenu par (TB – mBJ).

Figures (III. 13a-c) - (III. 16a-c), illustrent la structure de bande d'énergie des quatre alliages ternaires pour les concentrations $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , ces structures sont déterminées par l'approximation (TB – mBJ) avec un calcul auto-cohérent et en tenant compte le paramètre de maille optimisé.

Tableau (III. 8) Les énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages ternaires formés de III – V en phase (ZB) calculées par la méthode (FP-LAPW).

| Composition x en P et Al | Énergie de gap (eV) | Présent travail | | | Autres calculs | Expérimental |
|--|---------------------------------|-----------------|--------------|--------|---|--------------|
| | | PBE-GGA | PW-LDA | TB-mBJ | | |
| GaAs _{0.75} P _{0.25} | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.164 | 1.323 | 1.895 | - | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.108 | 1.958 | 2.600 | - | |
| GaAs _{0.5} P _{0.5} | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.427 | 1.366 | 2.174 | 2.19 ^c , 2.0803 ^d | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.139 | 1.973 | 2.642 | 2.03 ^c , 1.9629 ^d | |
| GaAs _{0.25} P _{0.75} | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.636 | 1.403 | 2.215 | - | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.210 | 2.036 | 3.676 | - | |
| Ga _{0.75} Al _{0.25} P | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.685 | 1.462 | 2.294 | - | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.349 | 2.188 | 2.907 | - | |
| Ga _{0.5} Al _{0.5} P | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.644 | 1.426 | 2.278 | - | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.549 | 2.397 | 3.116 | - | |
| Ga _{0.25} Al _{0.75} P | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.654 | 1.457 | 2.300 | - | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.642 | 2.514 | 3.232 | - | |
| Ga _{0.75} Al _{0.25} As | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 0.000 | 0.000 | 1.527 | 0.953 ^b | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 0.843 | 0.880 | 2.628 | - | |
| Ga _{0.5} Al _{0.5} As | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 0.000 | 0.000 | 1.777 | 0.989 ^b | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.190 | 1.237 | 2.839 | - | |
| Ga _{0.25} Al _{0.75} As | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 0.146 | 0.256 | 1.954 | 1.296 ^b | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.635 | 1.706 | 2.918 | - | |
| AlAs _{0.75} P _{0.25} | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.517 | 1.358 | 2.191 | 2.388 ^a (1.525) ^a | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.661 | 2.576 | 3.249 | - | |
| AlAs _{0.5} P _{0.5} | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.543 | 1.377 | 2.227 | 2.446 ^a (1.562) ^a | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.727 | 2.625 | 3.310 | - | |
| AlAs _{0.25} P _{0.75} | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.585 | 1.407 | 2.261 | 2.513 ^a (1.599) ^a | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.803 | 2.692 | 3.389 | - | |

^aRéf. [12] (FP-LAPW) avec EV-GGA (PBE-GGA). ^bRéf. [22] (FP-LAPW+lo) avec mBJ

^cRéf. [19] Approximation du cristal virtuel. ^dRéf. [31] Approximation du cristal virtuel.

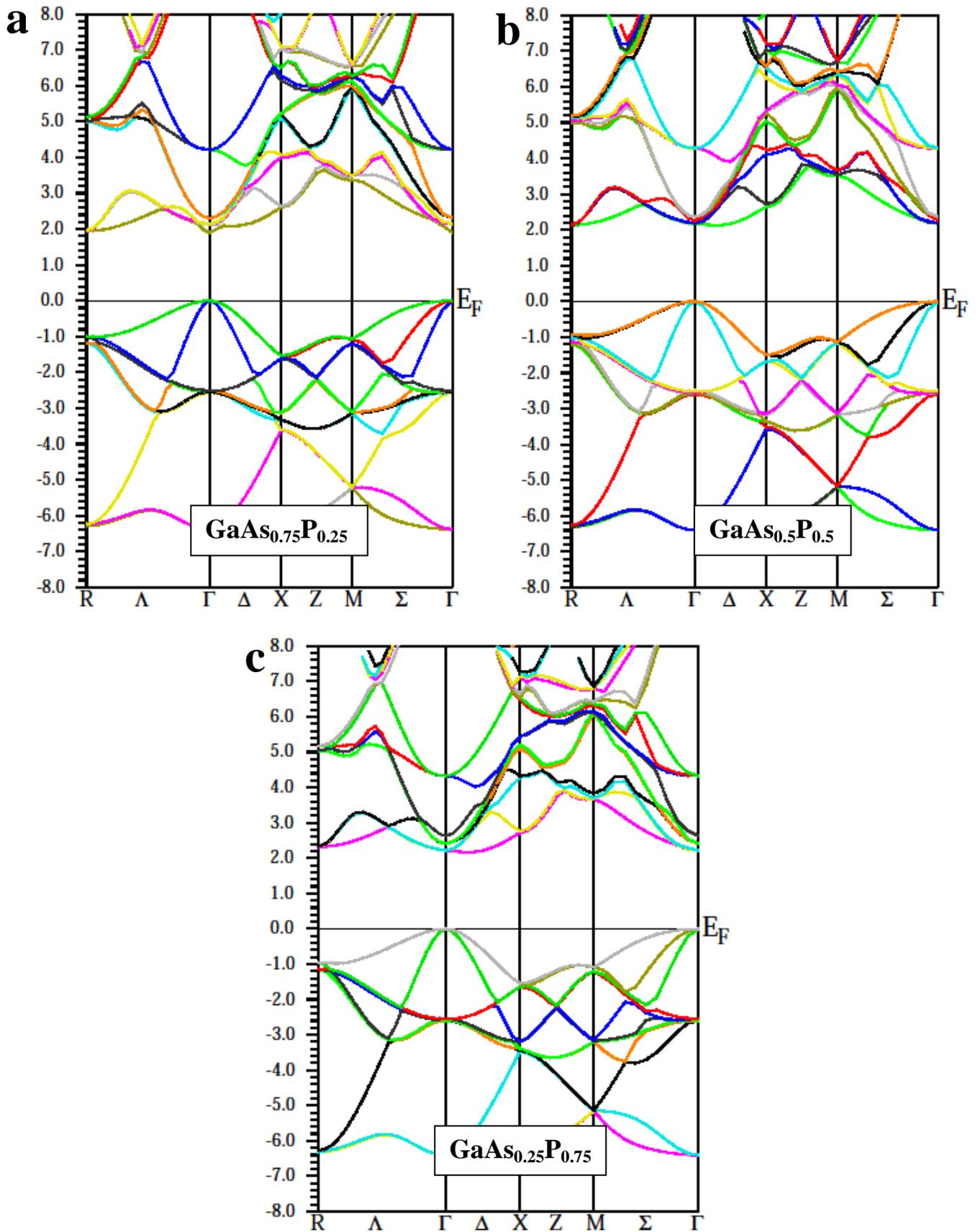


Figure (III. 13a-c) : Structure de bande d'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) en phase (ZB) obtenue par (TB - mBJ).

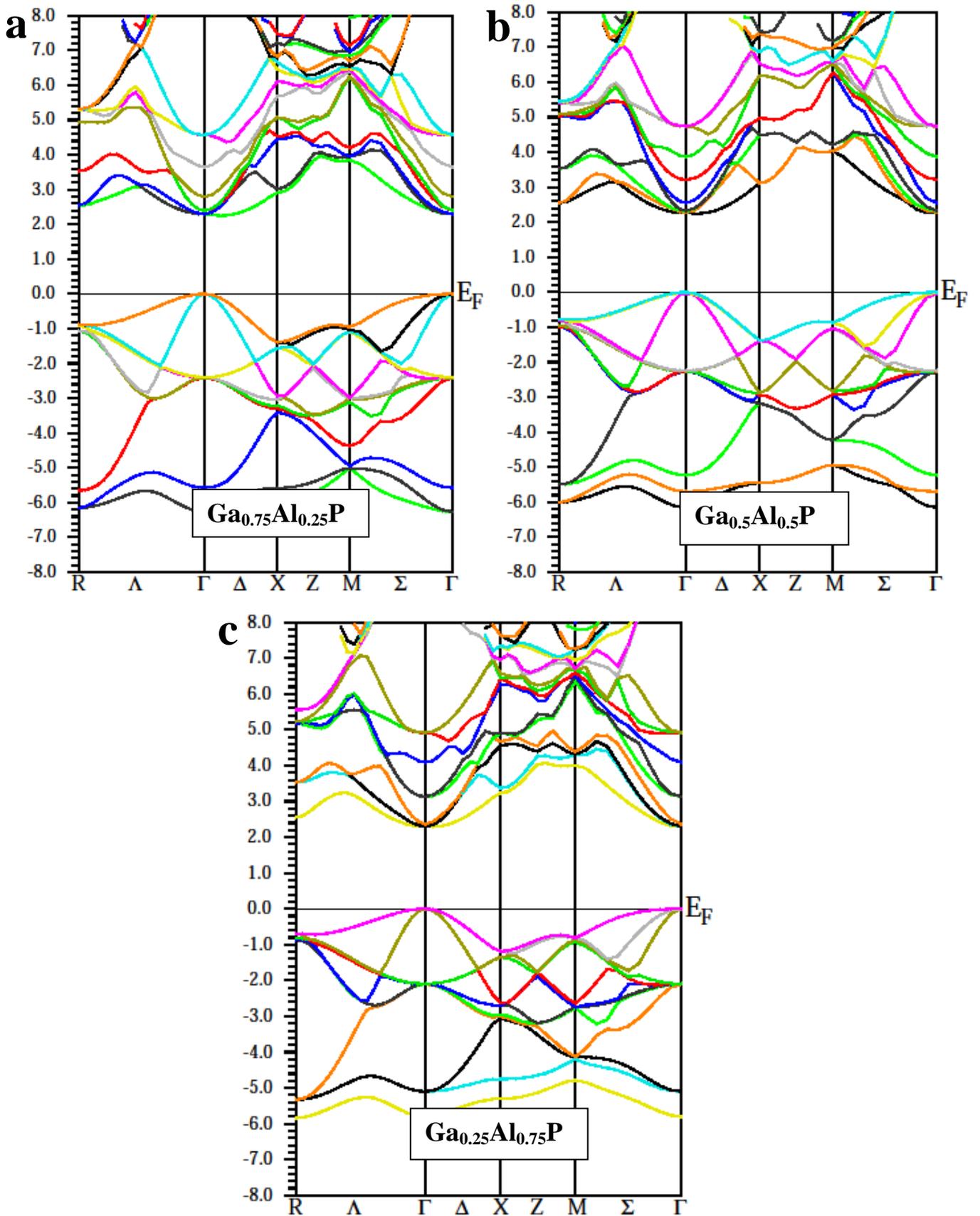


Figure (III. 14a-c) : Structure de bande d'alliage ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) en phase (ZB) obtenue par (TB - mBJ).

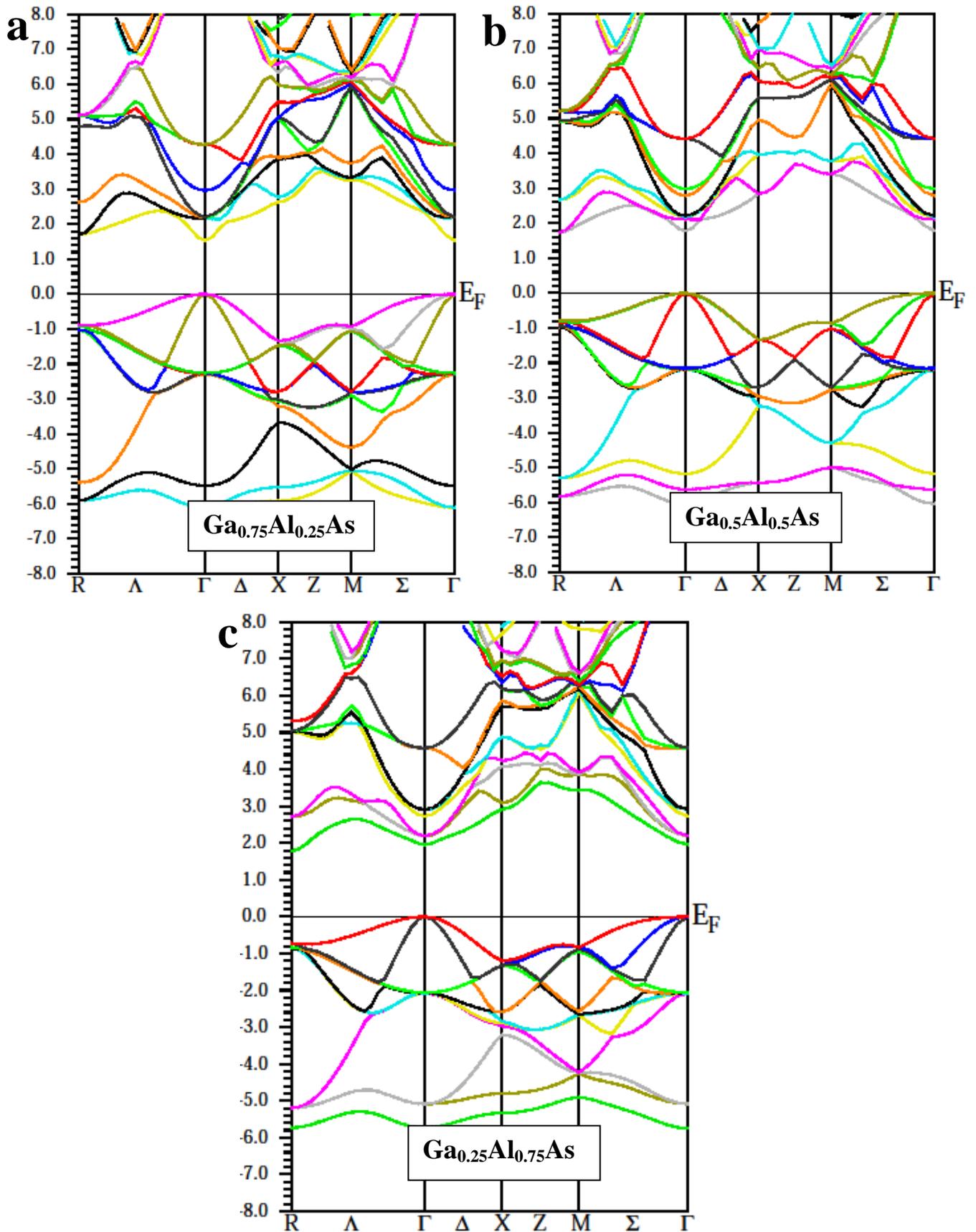


Figure (III. 15a-c) : Structure de bande d'alliage ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) en phase (ZB) obtenue par (TB - mBJ).

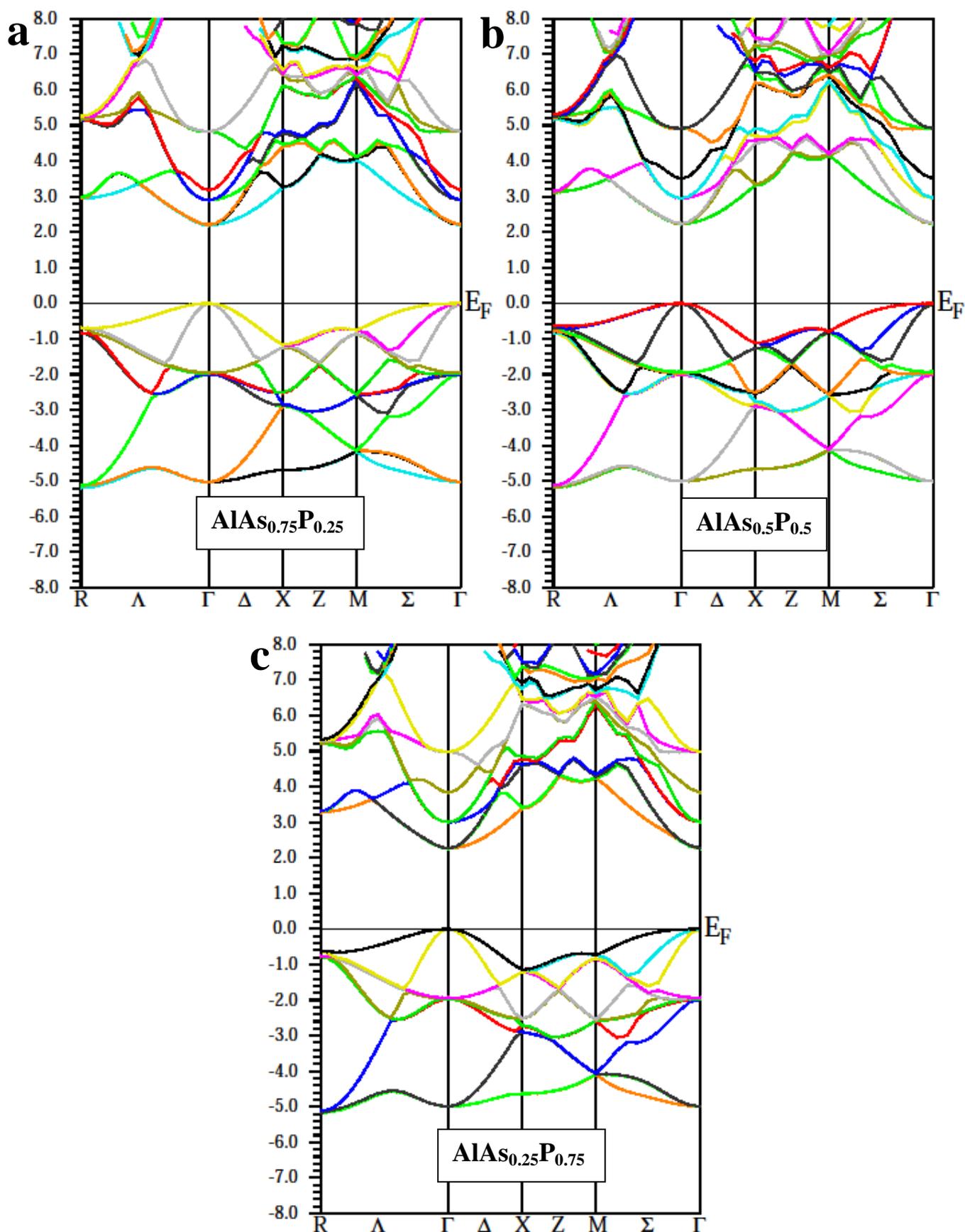


Figure (III. 16a-c) : Structure de bande d'alliage ternaire $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) en phase (ZB) obtenue par (TB - mBJ).

III. 4. 2. 3. Alliages quaternaire

Les structures de bande d'énergie des alliages quaternaires $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ sont déterminées par les deux approximations (PBE – GGA) et (TB – mBJ), les valeurs des énergies de transition directe et indirecte sont regroupées dans la **table (III. 9)**. La variation simultanée des compositions (x, y) donne une série des alliages quaternaires, dont les quels chaque atome dopant 'Al' et 'P' variés par les trois concentrations 0.25, 0.50 et 0.75. Nous avons constaté que pour une concentration fixe du dopant P à 75% et avec des concentrations de l'ordre de 50% et 75% d'aluminium 'Al', les valeurs de gap direct des deux alliages quaternaires considérés sont identiques et les valeurs de gap indirect eux même sont très proches. D'autres valeurs équivalentes de l'énergie de gap sont observées quand l'atome P est fixé à la concentration 50% avec les mêmes concentrations d'aluminium précédentes.

En conclure pour les deux cas précédents que l'introduction d'une faible quantité d'Aluminium (25%) a un effet minime sur les énergies de gap de l'alliage quaternaire. En plus les alliages quaternaires $Ga_{0.25}Al_{0.75}As_{0.75}P_{0.25}$ et $Ga_{0.75}Al_{0.25}As_{0.5}P_{0.5}$ ont la même transition directe.

L'analyse des résultats du **tableau (III. 9)** nous ramènent à dire que tous les alliages quaternaires étudiés sont des semiconducteurs à transition directe (gap direct), car les énergies de transition directe sont inférieures par rapport aux énergies de transition indirecte.

Figures (17 a-d), représentent quelles que structures de bande d'énergie des alliages quaternaires obtenus aux compositions $(x, y) = (0.25, 0.25), (0.5, 0.5), (0.75, 0.75)$ et $(0.25, 0.75)$, ces structures sont calculées par l'approche (TB – mBJ) en tenant compte le paramètre de maille optimisé.

L'étude de cet alliage quaternaire $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ par la théorie fonctionnelle de la densité (D.F.T) donne les seuls résultats uniques que nous avons montrés dans le cadre de cette thèse et aucun résultat théorique ou expérimental n'a été reporté.

Tableau (III. 9) Les énergies de gap direct $E_{\Gamma\rightarrow\Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma\rightarrow X}$ des alliages quaternaires en phase (ZB) calculées par la méthode (FP-LAPW).

| Compositions (x, y) | Énergie de gap (eV) | Présent travail | | Expérimental |
|--|---------------------------------|-----------------|--------|--------------|
| | | PBE-GGA | TB-mBJ | |
| Ga _{0.25} Al _{0.75} As _{0.25} P _{0.75} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.641 | 2.299 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.572 | 3.157 | |
| Ga _{0.25} Al _{0.75} As _{0.5} P _{0.5} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.596 | 2.203 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.499 | 3.075 | |
| Ga _{0.25} Al _{0.75} As _{0.75} P _{0.25} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.562 | 2.096 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.431 | 3.001 | |
| Ga _{0.5} Al _{0.5} As _{0.25} P _{0.75} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.638 | 2.294 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.482 | 3.049 | |
| Ga _{0.5} Al _{0.5} As _{0.5} P _{0.5} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.609 | 2.205 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.408 | 2.965 | |
| Ga _{0.5} Al _{0.5} As _{0.75} P _{0.25} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.486 | 1.989 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.357 | 2.905 | |
| Ga _{0.75} Al _{0.25} As _{0.25} P _{0.75} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.679 | 2.343 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.299 | 2.862 | |
| Ga _{0.75} Al _{0.25} As _{0.5} P _{0.5} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.506 | 2.090 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.232 | 2.779 | |
| Ga _{0.75} Al _{0.25} As _{0.75} P _{0.25} | $E_{(\Gamma\rightarrow\Gamma)}$ | 1.268 | 1.788 | |
| | $E_{(\Gamma\rightarrow X)}$ | 2.175 | 2.708 | |

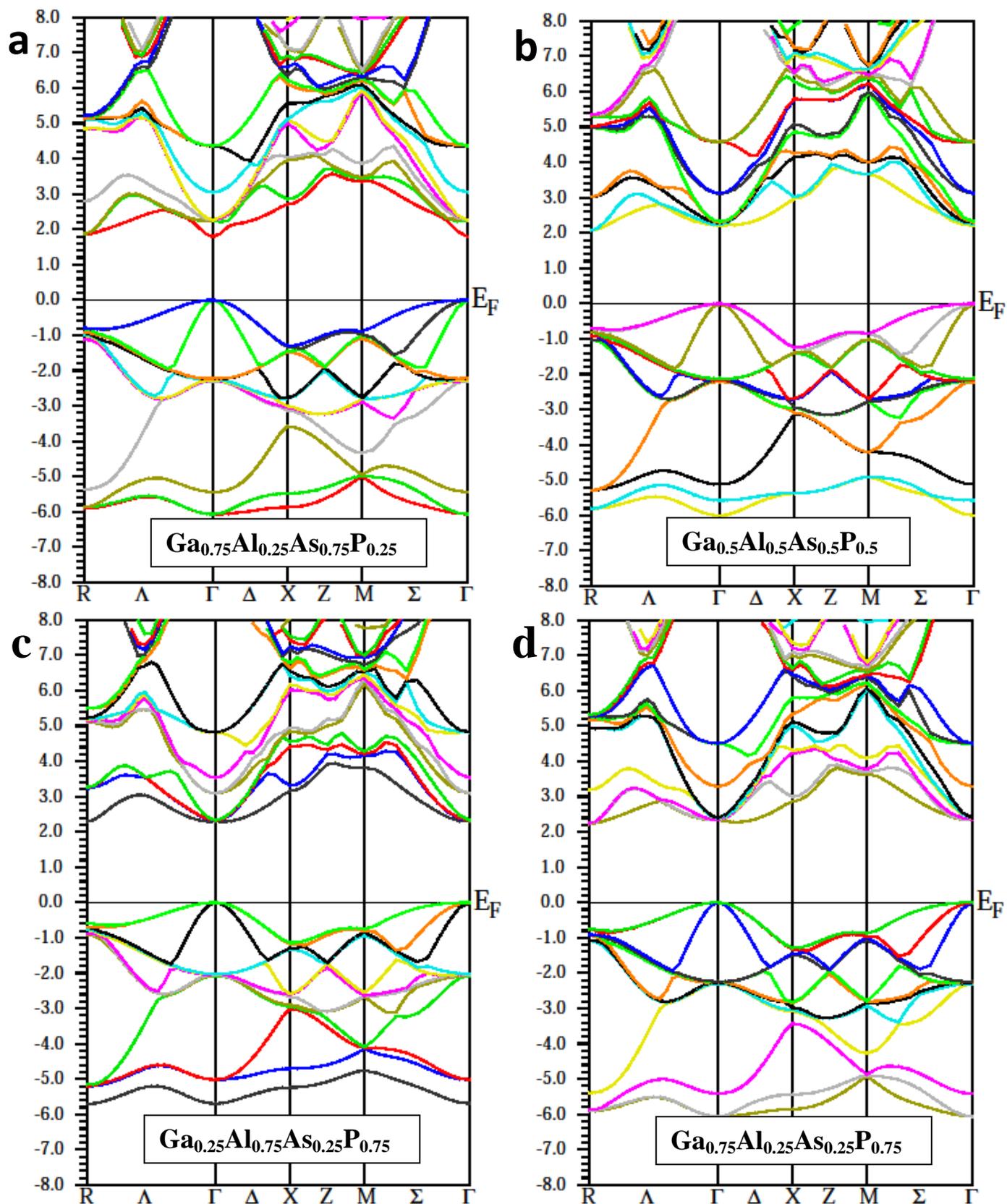


Figure (III. 17a-d) : Structure de bande des alliages quaternaires $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ pour concentrations $(x, y) = (0.25, 0.25)$, $(0.5, 0.5)$, $(0.75, 0.75)$ et $(0.25, 0.75)$ par (TB - mBJ).

III. 4. 3 Les énergies de transitions

Figures (III. 18a-d) illustrent la variation des gaps énergétiques des alliages ternaires (a) GaAs_{1-x}P_x, (b) AlAs_{1-x}P_x, (c) Ga_{1-x}Al_xAs et (d) Ga_{1-x}Al_xP en fonction de la composition variée de 0.0 à 1.0, ces résultats sont déterminés par l'approximation (TB – mBJ).

L'évolution des énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ en fonction de la composition x des alliages ternaires montre une variation non linéaire obéissant à un fit quadratique sous forme :

$$E = E_0 + ax + bx^2 \quad (\text{III. 6})$$

Où b est le paramètre de courbure (*bowing parameter*) qui représente le désordre du gap énergétique. Les résultats correspondants aux différentes courbes des **figures (III. 18a-d)** régissent aux équations ci-dessous :

TB – mBJ :

$$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(x) = 1.484 + 0.819x + 0.708x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(x) = 1.985 + 3.802x - 3.302x^2 \end{cases} \quad (\text{III. 7})$$

$$\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(x) = 2.887 - 3.955x + 4.578x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(x) = 2.140 + 5.732x - 5.881x^2 \end{cases} \quad (\text{III. 8})$$

$$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(x) = 1.437 - 0.321x + 1.665x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(x) = 2.083 + 3.180x - 3.040x^2 \end{cases} \quad (\text{III. 9})$$

$$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(x) = 3.162 - 4.602x + 4.966x^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(x) = 2.146 + 4.598x - 4.723x^2 \end{cases} \quad (\text{III. 10})$$

En utilisant les **équations (III. 7), (III. 9)**, les valeurs de paramètres de bowing déduites de la transition directe sont 0.708 et 1.665, tandis que les valeurs -3.302 et -3.040 sont obtenus de la transition indirecte pour les alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, respectivement. D'après les **figures (III. 18-a, c)** un changement de gap direct-indirect a été observé aux concentrations $x \geq 0.884$ et $x \geq 0.90$ pour les alliages $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, respectivement. À la transition indirecte le minimum de conduction de la vallée X travers en dessous le minimum de conduction de la vallée Γ , et vis-vers-ça à la transition directe.

Récemment, l'étude d'ellipsometrie sur l'alliage GaAsP produite un paramètre de bowing du gap direct de l'ordre 0.54 eV [20, 36]. Suivant l'étude de Bugajski et al [37], $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ devient à gap indirect à partir de la composition $x > 0.45$, à la température 0 K. Cette valeur de transition est en concordance avec celle obtenue par l'approximation du cristal virtuel (VCA), où le gap indirect a été observé à $x > 0.46$ [38]. B.U. Haq et al [22] ont employé la procédure développée par Bernard et Zunger (1987) pour déterminer le paramètre de bowing d'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, les valeurs de bowing trouvées 1.830, 1.282, et 0.248 sont déterminés par les approximations LDA, GGA et mBJ, respectivement. La transition à gap indirect de cet alliage commence à la valeur de concentration $x \approx 0.37$ selon l'étude de H. Aourag et ses co-auteurs [39].

Les paramètres de courbures déduites à partir des **équations (III. 8), (III. 10)** de transition directe sont 4.578 et 4.966, et de transition indirecte sont -5.881 et -4.723 pour les ternaires $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, respectivement. Nous avons remarqué une intersection double entre les gaps énergétiques montrés sur les **figures (III. 18-b, d)**, effectivement et à l'intérieur de la gamme de composition $0.085 \leq x \leq 0.840$ l'alliage $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ est à gap direct, par contre et à l'extérieure de cette intervalle de composition il est devenu à gap indirect. Il en est de même que pour l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, la-où il est à gap direct entre les compositions $0.127 \leq x \leq 0.822$, en revanche, il est à gap indirect en d'hors cette gamme de concentrations.

F. Annane et al [12] avaient déterminé le paramètre de bowing d'alliage $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ à l'aide des approches EV – GGA, PBE – GGA. Les valeurs de bowing de la transition directe sont 0.051 et 0.023 obtenus avec EV – GGA, PBE – GGA, respectivement. Dans le contexte Vurgaftman et Mayer [20] supportent la valeur recommandée de bowing 0.22 pour les trois transitions X, Γ et L.

Pour l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ les paramètres de bowing recommandés pour le gap direct indirect sont 0.0 et 0.13, respectivement [20]. La comparaison de nos résultats que se soit pour le paramètre de bowing ou bien pour la transition directe-indirecte des alliages ternaires étudiés dans ce paragraphe, montre un désaccord avec l'expérimental et les études théoriques rencontré dans la littérature. Ce désagrément peut être justifié par le potentiel d'échange et corrélation sur le quel est construit le formalisme (TB – mBJ), ainsi le désaccord de maille entre les alliages ternaires avec leurs constituants binaires qu'est mis en jeu [25].

Figures (III. 19a-b) représentent les énergies des gaps (a) directs $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et (b) indirects $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages quaternaires obtenus pour les concentrations $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 en Aluminium 'Al', la concentration y en phosphore 'P' supposée variante sur la gamme de 0.00 à 1.0. Nous avons employé **équation (III. 6)** dont le but est de déterminer les énergies des gaps des alliages quaternaires $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ et $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ en fonction de la composition y , les résultats correspondants aux énergies des transitions directes et indirectes de ces alliages sont donnés par les équations ci-après :

TB – mBJ :

$$\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}_{1-y}\text{P}_y \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(y) = 1.495 + 1.600y - 0.764y^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(y) = 2.626 + 0.351y - 0.066y^2 \end{cases} \quad (\text{III. 11})$$

$$\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{1-y}\text{P}_y \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(y) = 1.763 + 1.189y - 0.666y^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(y) = 2.838 + 0.249y + 0.029y^2 \end{cases} \quad (\text{III. 12})$$

$$\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}_{1-y}\text{P}_y \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(y) = 1.949 + 0.692y - 0.334y^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(y) = 2.918 + 0.322y - 0.009y^2 \end{cases} \quad (\text{III. 13})$$

Des faibles paramètres de bowing négatifs observés pour le gap direct qui sont -0.764 , -0.666 et -0.334 , et les valeurs -0.066 , 0.029 et -0.009 sont pour le gap indirect des quaternaires $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ et $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, respectivement.

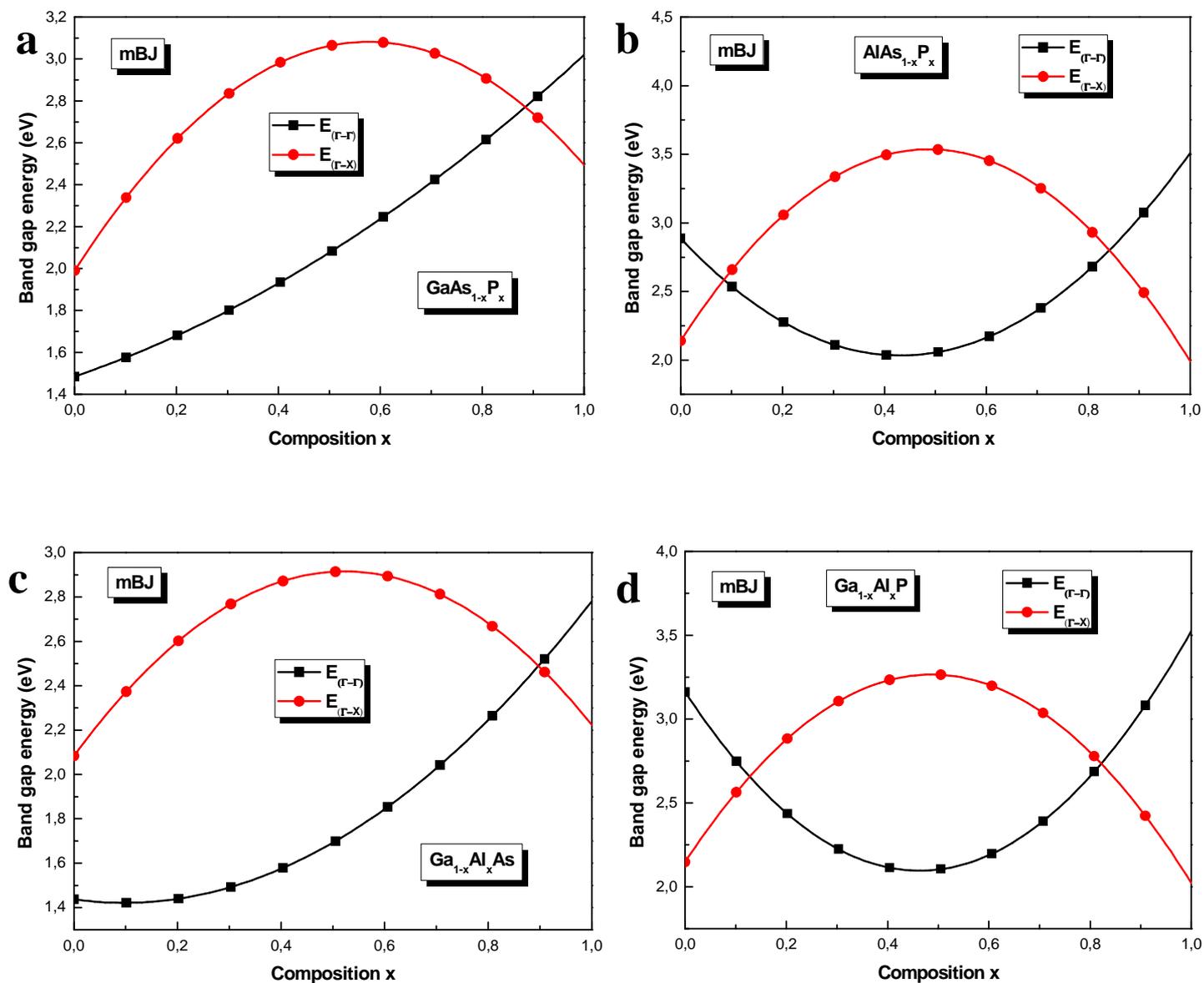


Figure (III. 18a-d) : les énergies de transition direct $E_{\Gamma\to\Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma\to X}$ des alliages ternaires calculées par l'approche (TB – mBJ).

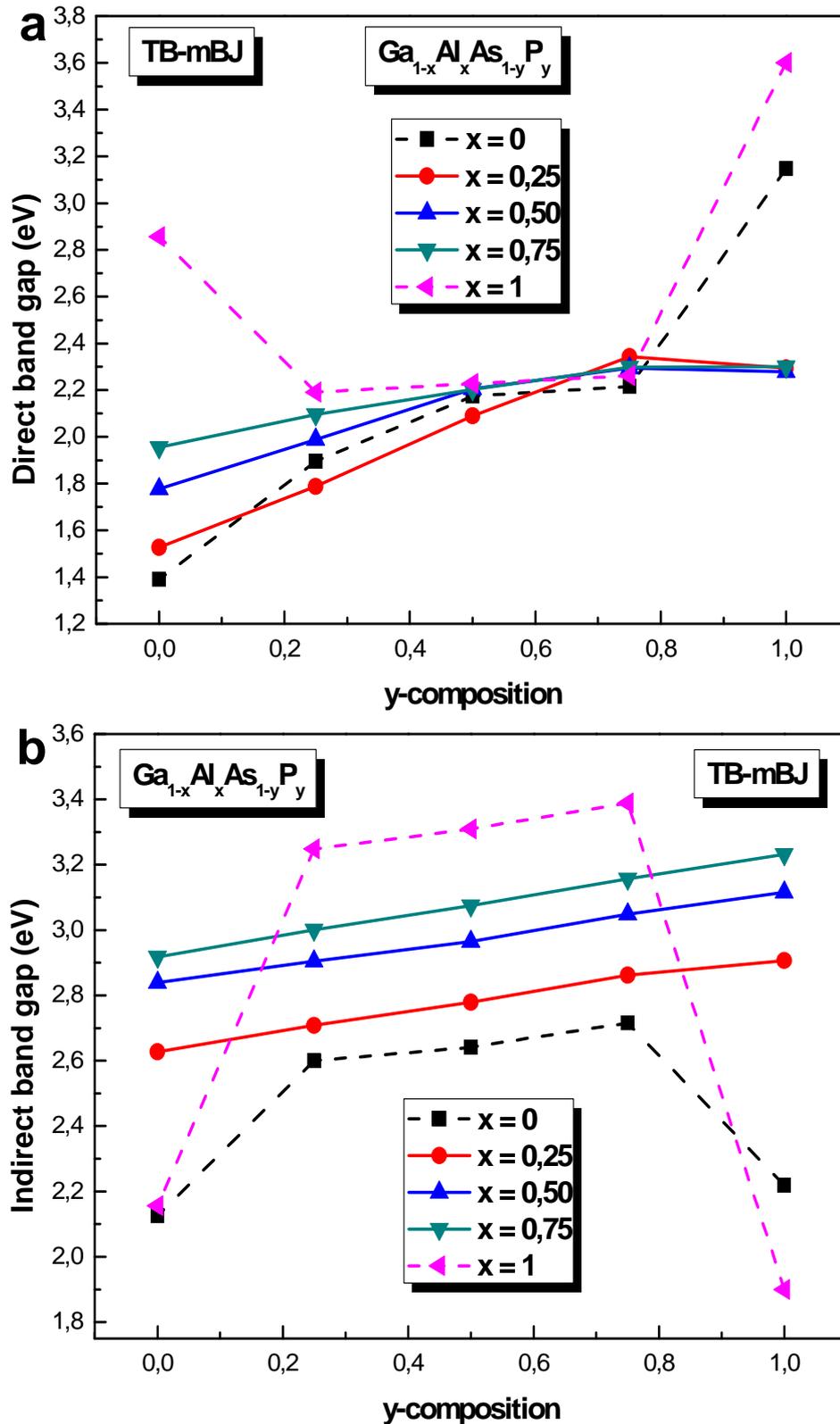


Figure (III. 19a-b) : les énergies de transition direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ des alliages quaternaires calculées par l'approche (TB - mBJ).

III. 5. Propriétés optiques

La physique des semiconducteurs consiste à étudier les propriétés optiques des matériaux en vue de leurs rôles primordiaux dans la technologie des composants électroniques et optoélectroniques. Les propriétés optiques se manifestent pendant l'interaction entre l'onde électromagnétique et la matière, c'est-à-dire quand le semiconducteur soumis à une perturbation extérieure telle que la lumière. Beaucoup de phénomènes optiques ont lieu lorsque le matériau est parcouru par une radiation lumineuse, tels que l'absorption, réflexion, réfraction, diffusion, transmission et émission... et pour mieux comprendre ces phénomènes nous allons étudier par la suite la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, puis nous verrons le lien existant entre la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, ainsi que l'indice complexe à travers les équations de Kramers – Kronig.

III. 5. 1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique s'écrit de la forme $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, elle permet de d'écrire les propriétés optiques des milieux pour toutes photons d'énergie, $E = \hbar\omega$ où la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de cette fonction diélectrique dépend de la fréquence, et elle est liée directement à la structure de bande électronique et peut être déterminée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés aux ceux qui sont vides en utilisant l'expression suivante [40] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (\text{III } 14)$$

L'intégrale s'effectue sur la première zone de Brillouin, les éléments du moment dipolaire sont donnés par $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e\nabla | u_{vk} \rangle$, d'où e est un vecteur potentiel qui exprime le champ électrique. L'élément matriciel $M_{cv}(k)$ est un produit, représente la transition directe entre les états de la bande de valence $u_{vk}(r)$ et les états de la bande de conduction $u_{ck}(r)$. Le terme énergétique $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ c'est l'énergie correspondante à cette transition.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ se dérive depuis la partie imaginaire de la fonction diélectrique par la transformation de Kramers – Kronig selon la relation suivante :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III } 15)$$

Où ω est la fréquence, P est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

III. 5. 2. L'indice de réfraction

Une autre grandeur complexe importante liée à la fonction diélectrique est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction qui est donné par la relation :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III } 16)$$

Quand la fréquence s'annule ($\omega = 0$), **l'équation (III. 16)** se simplifier par: $n(0) = \varepsilon^{1/2}(0)$.

La connaissance de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique est importante pour puisse déterminer l'indice de réfraction. D'autres modèles théoriques et empiriques sont largement utilisés pour estimer l'indice de réfraction, parmi ces modèles nous nous intéresserons dans le cadre de cette étude aux modèles suivants :

1. L'expression proposée par Ravindra et al **[41]** :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{III. } 17)$$

Avec : $\alpha = 4.084$ et $\beta = 0.62$

2. La relation empirique de Herve et Vandamme **[42]** :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (\text{III. } 18)$$

Avec : $A = 13.6$ eV et $B = 3.4$ eV

3. Reddy et Nazeer ont proposé une relation empirique sous forme [43] :

$$n = -\ln \{0.102 \Delta\chi^*\} \quad (\text{III. 19})$$

Où le terme d'électron-négativité, $\Delta\chi^*$ est directement lié au gap : $\Delta\chi^* = 0.2688 \Delta E_g$.

III. 5. 3. Résultats et discussions

Les propriétés optiques des alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, ainsi l'alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, avec leurs constituants binaires sont calculées par (FP – LAPW). Le potentiel d'échange et corrélation est traité par les approximations (TB – mBJ) dans le cas des binaires et les ternaires, en revanche il a été traité aussi par (PW – LDA) dans le cas d'alliage quaternaire. Nous avons utilisé un calcul auto-cohérent avec les paramètres de maille optimisés pour chaque alliage semiconducteur, les différentes constantes optiques des composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP sont regroupés dans le **tableau (III. 10)**. L'indice de réfraction n avec la constante diélectrique $\varepsilon(0)$ sont calculés par la méthode (FP – LAPW) et avec d'autres modèles théoriques et empiriques largement utilisés pour estimer les paramètres optiques, il est clair que ces modèles interviennent explicitement le gap énergétique des matériaux, nous avons utilisé dans ce cas le gap déterminé auparavant par l'approximation (TB – mBJ). La comparaison de nos résultats avec d'autres études théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature, montre une concordance raisonnable avec la méthode (FP – LAPW) et les modèles théoriques de Ravindra, Herve et Reddy [41 - 43].

Figure (III. 20a-c), représente les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ainsi les indices de réfractifs en fonction de l'énergie des composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP. Nous constatons que la partie imaginaire possède un pic majeur qui se trouve entre deux autres petits bosses, les pics majeurs des composés binaires GaAs, GaP et AlP et AlAs se situent aux points des énergies 4.20 eV, 4.47 eV, 4.50 eV et 4.72 eV, respectivement, avec un écart remarquable dans leurs amplitudes vers les énergies élevées, ces résultats sont illustrés dans la **figure (III. 20b)**. Par la suite les premiers points critiques (à droite) se produisent aux valeurs 2.38 eV, 3.19 eV, 3.96 eV pour le GaAs, GaP et AlAs, respectivement. Les premiers points critiques se correspondent à la transition optique directe entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction au point Γ .

Nous remarquons que ce premier point critique est complètement disparu dans le cas du composé AlP. Les deuxièmes points critiques (à gauche) se trouvent après le pic principal dans le spectre aux énergies 5.64 eV, 5.75 eV, 5.57 eV et 5.86 eV pour les composés binaires GaAs, GaP, AlP, et AlAs, respectivement.

D'après la **figure (III. 20a)**, les spectres des parties réelles de la fonction diélectrique s'augmentent avec l'augmentation de l'énergie du photon à l'extérieur des régions délimitées par (2.02, 4.50 eV), (2.79, 4.80 eV), (3.82, 4.88 eV), et (3.71, 5.02 eV) pour les composés GaAs, GaP, AlP et AlAs, respectivement. Par contre et à l'intérieur des mêmes régions précédentes, les parties réelles se décroissent avec l'évolution de l'énergie du photon. La première région elle est correspondante à la dispersion normale, tandis que la seconde région est dite de dispersion anormale. Nous remarquons également que les spectres de la fonction diélectrique ont la même topologie.

Figure (III. 20c), illustre l'évolution du spectre de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les quatre composés binaires GaAs, GaP, AlP et AlAs. Les valeurs de l'indice de réfraction obtenues à la fréquence nulle $n(\omega = 0)$ sont regroupées dans le **tableau (III. 10)**. Les indices de réfractons 3.76, 3.24, 2.90 et 2.76 des composés binaires GaAs, GaP, AlP et AlAs, respectivement, sont déterminées par la méthode (FP – LAPW) et par différents modèles théoriques et empiriques que nous avons discuté avant. Les résultats sont également en concordance avec d'autres études théoriques et expérimentales disponible dans la littérature **[17, 42-45]**.

Pour le GaAs, le premier pic principal du spectre $n(\omega)$ est localisé à la valeur énergétique de 2.08 eV avec une magnitude de 4.56, le deuxième pic majeur de magnitude 4.11 est observé à l'énergie 3.98 eV, juste après de cette valeur la magnitude du spectre de l'indice de réfraction décroît rapidement vers les valeurs des énergies élevées, après avoir passé par un petit pic à la valeur 5.6 eV, les spectres des autres composés binaires restants ont la même topologie que le GaAs. Cependant, les deux majeurs pics de GaP sont obtenus aux énergies 2.81 eV et 4.34 eV qui correspondent aux indices $n = 4.52$ et 4.38 dans le spectre, respectivement. Par la suite le petit pic de magnitude 2.06 est observé à l'énergie 5.72 eV. Le composé binaire AlP ne possède qu'un seul pic majeur à la valeur 4.23 eV de magnitude 5.03, et le faible pic de magnitude 2.48 est localisé à la valeur d'énergie 5.48 eV. En ce qui concerne le binaire AlAs les pics principaux sont obtenus aux énergies 3.74 eV et 4.50 eV avec les magnitudes 4.30 et 4.63, respectivement. Le pic minime de magnitude 2.26 est observé à la valeur énergétique 5.80 eV.

Tableau (III. 10) Constante diélectrique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction n des composés binaires GaAs, GaP, AlAs et AlP en phase zinc-blende.

| Matériaux | | Présent travail | | | | Autres résultats. |
|-----------|---------------|-----------------|--------|-----------|--------|--|
| | | FP-LAPW | Reddy. | Ravindra. | Herve. | |
| GaAs | n | 3.76 | 3.68 | 3.51 | 3.30 | 3.30 ^a , 3.81 ^c |
| | \mathcal{E} | 14.13 | 13.60 | 12.38 | 10.94 | 10.90 ^{a, b} , 13.40 ^c |
| GaP | n | 3.24 | 2.89 | 2.83 | 2.70 | 2.91 ^a |
| | \mathcal{E} | 10.53 | 8.39 | 8.04 | 7.31 | 8.40 ^a , 9.10 ^b |
| AlAs | n | 2.764 | 2.87 | 2.80 | 2.68 | 2.829 ^b , 2.57 ^b , 2.74 ^b |
| | \mathcal{E} | 7.644 | 8.24 | 7.86 | 7.19 | 8.2 ^g |
| AlP | n | 2.90 | 2.47 | 2.18 | 2.33 | 2.22 ^d , 2.38 ^b , 2.51 ^e , 2.65 ^b , 2.49 ^b |
| | \mathcal{E} | 8.41 | 6.14 | 4.78 | 5.43 | 9.8 ^f |

^a Réf. [42], ^b Réf. [43], ^c Réf. [17], ^d Réf. [44], ^e Réf. [45], ^f Réf. [46], ^g Réf. [47]

Tableau (III. 11) Constante diélectrique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction n des alliages $GaAs_{0.75}P_{0.25}$, $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ et $Ga_{0.5}Al_{0.5}As_{0.5}P_{0.5}$ en phase zinc-blende.

| Matériaux | | Présent travail | | | | Autres résultats. |
|-----------------------------------|---------------|-----------------|--------|-----------|--------|-------------------|
| | | FP-LAPW | Reddy. | Ravindra. | Herve. | |
| $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ | n | 3.45 | 3.44 | 3.36 | 3.14 | - |
| | \mathcal{E} | 11.96 | 11.86 | 11.30 | 9.88 | - |
| $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ | n | 3.20 | 3.07 | 3.04 | 2.85 | - |
| | \mathcal{E} | 10.24 | 9.45 | 9.23 | 8.15 | - |
| $Ga_{0.5}Al_{0.5}As_{0.5}P_{0.5}$ | n | 2.792 | 2.805 | 2.716 | 2.624 | - |
| | \mathcal{E} | 7.798 | 7.872 | 7.381 | 6.887 | - |

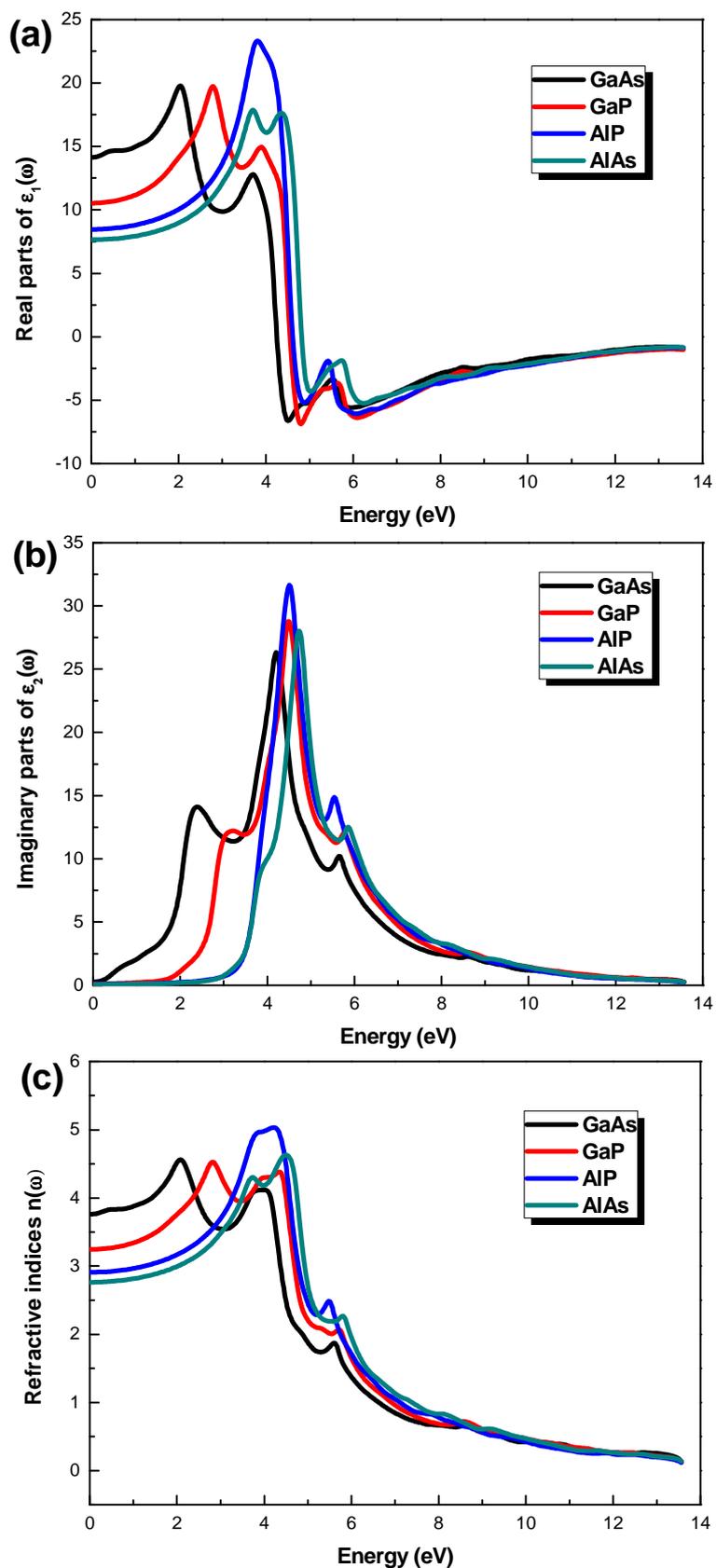


Figure (III. 20a-c) : Variation des partie ; (a) réelles, (b) imaginaires et (c) indices de réfractions en fonction de l'énergie pour les composés binaires.

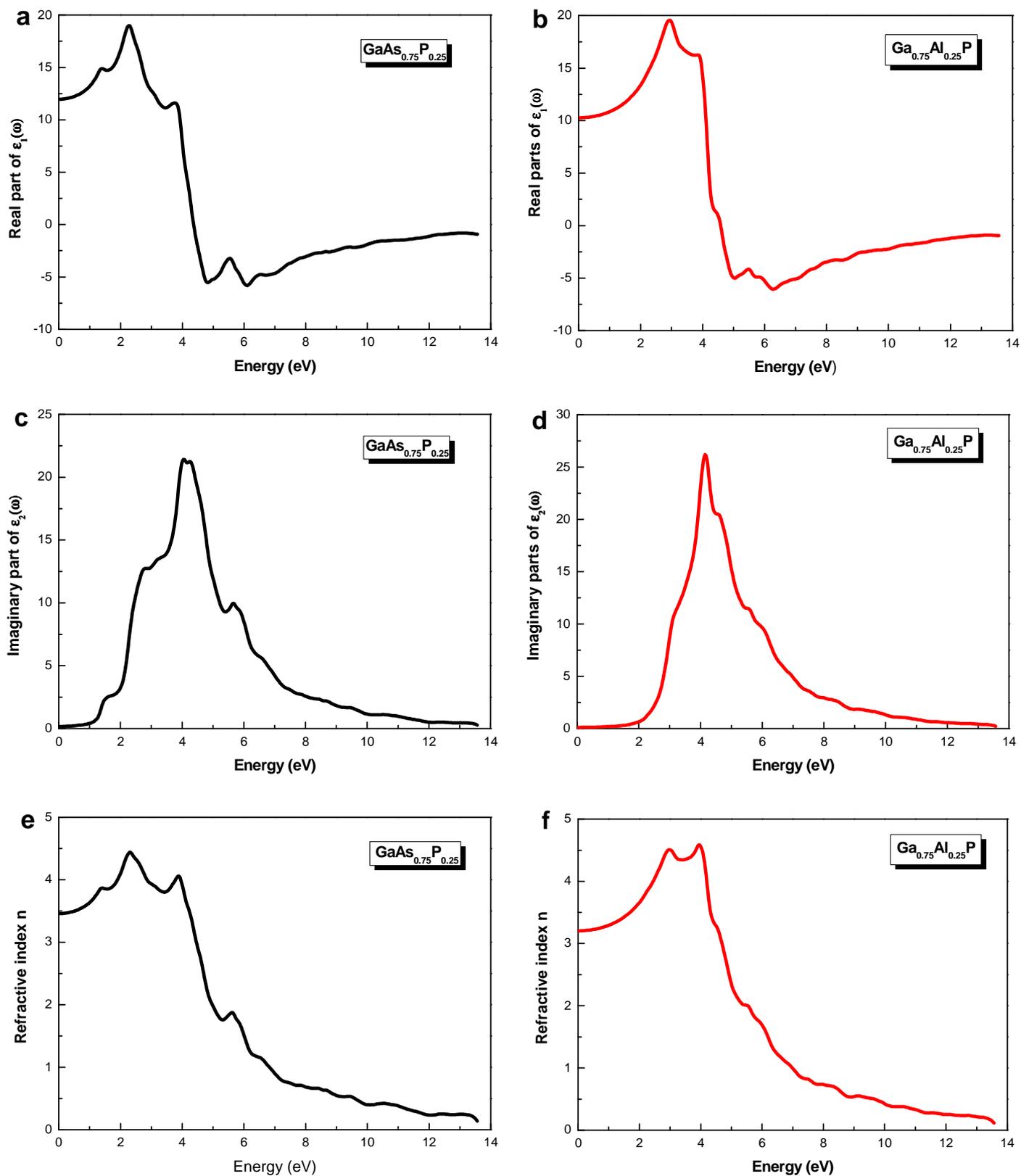


Figure (III. 21a-f) : Variation des parties ; (a, b) réelles, (c, d) imaginaires et (e, f) indices de réfractions en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$.

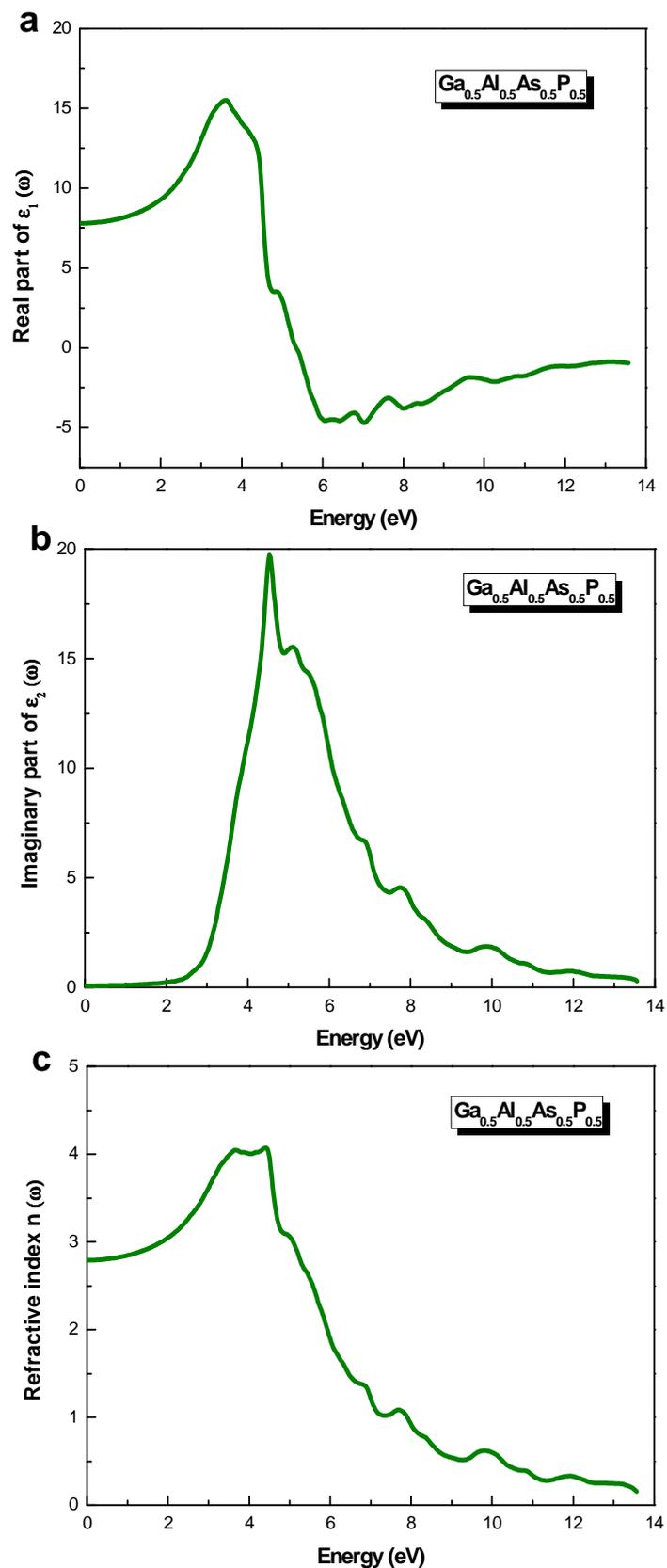


Figure (III. 22a-c) : Variation des parties ; (a) réelle, (b) imaginaire et (c) indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.

Figure (III. 21a-f), montre l'évolution des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique avec les indices de réfraction dans la gamme d'énergie (0,0 – 14 eV) pour les alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$. Les résultats extraits depuis les spectres de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction sont donné par le **tableau (III. 11)**. Depuis les **figures (III. 21c-d)**, les spectres des parties imaginaires présentes des points critiques aux énergies 2.81 eV et 3.19 eV pour les alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$, respectivement, ces points correspondent à la transition optique directe du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction selon le point Γ . Le principal pic est observé aux points énergétiques 4.04 eV et 4.14 eV pour l'alliage $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$, respectivement. Le deuxième point critique se trouve à la valeur 5.64 eV et 5.56 eV pour les mêmes alliages, respectivement.

Dans les **figures (III. 21a-b)**, les spectres de la partie réelle se croissent avec l'accroissance de l'énergie du photon à l'extérieur de la région délimité par (2.27, 4.83 eV) et par (2.92, 5.02 eV) pour les alliages $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$, respectivement. En revanche et à l'intérieur de ces régions les parties réelles se décroissent avec l'augmentation de l'énergie.

Les indices de réfraction sont également calculés pour les alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$, les résultats sont illustrés dans les **figures (III. 21e-f)**, les deux majeurs pic ont été localisé aux énergies 2.3 eV, 3.87 eV relatifs aux magnitudes $n = 4.43$ et 4.06 pour le $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$. Ces pic principaux sont observés aux points 2.8 eV et 3.96 eV avec magnitudes de 4.50 et 4.58 pour le $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$. Après le deuxième pic principal le spectre de $n(\omega)$ décroît d'une manière dramatique avec l'accroissance de l'énergie du photon. Dans cette région un petit pic a été enregistré aux valeurs 5.62 eV et 5.53 eV qui correspondent aux magnitudes 1.87 et 2.00 pour les alliages $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$, respectivement.

Nos résultats obtenus pour les constantes optiques sont considérés comme les premiers publiés [25, 26] pour les alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$, en vue qu'aucune étude théorique ou expérimental n'a été trouvé.

Les propriétés optiques d'alliage quaternaire $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ sont également calculées, nous avons constaté que les spectres de partie réelle, imaginaire et celui de l'indice de réfraction ont la même topologie que celle des alliages ternaires étudiés précédemment.

Les spectres de la partie réelle et imaginaire ainsi le spectre de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon d'alliage quaternaire $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ sont illustrés sur les **figures (III. 22a-c)**. Les paramètres optiques déduits à partir de ces courbes et qui sont calculés par modèles théoriques différents sont montrés dans **le tableau (III. 11)**.

Figure (III. 22a) montre la variation de la partie réelle en fonction de l'énergie, le spectre décroît en fonction de l'accroissement de l'énergie du photon à l'extérieur dans la région délimitée par (3.60, 6.08 eV), par contre et à l'intérieur de la même région le spectre augmente en fonction de l'augmentation de l'énergie.

Le spectre de la partie imaginaire est donné par **la figure (III. 22b)**, le pic principal est localisé à la valeur d'énergie 4.53 eV, après ce point un petit pic est observé à la valeur 6.89 eV. Nous avons remarqué que le premier point critique n'existe pas pour cet alliage quaternaire.

Le spectre de l'indice de réfraction d'alliage quaternaire est illustré sur **la figure (III. 22c)**, deux pics principaux sont observés aux valeurs énergétiques 3.66 eV et 4.42 eV correspondent aux magnitudes 4.04 et 4.07, respectivement. Après le deuxième pic l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de l'énergie du photon, dans cette région nous constatons un faible pic à la valeur 7.71 eV de magnitude 1.08.

III. 6. Effet de pression

Récemment, l'étude des matériaux sous effet de pression hydrostatique est devenue un sujet très important et plus attractif, en principe il est contribué au développement des travaux théoriques et expérimentaux à la fois. La pression est un paramètre continu qui peut être utilisé dans les études systématiques des propriétés du solide en fonction de la distance interatomique, en générale le phénomène le plus important qui se produit sous effet d'une pression appliquée est le changement soudain dans l'arrangement des atomes dans le cristal, par exemple la transition de phase structurale est une résultante qui due au changement du type d'arrangement atomique. La pression élevée peut engendrer une réduction dans le volume de maille élémentaire et par conséquent provoque des changements énormes dans la liaison interatomique [48-50].

III. 6. 1. Effet de pression sur les propriétés électroniques

Lorsque le matériau est soumis à une pression hydrostatique, leurs propriétés électroniques vont changer d'une manière sensible. La pression entraîne une modification du volume et par conséquent le paramètre de la maille élémentaire, ce changement affecte la largeur de la bande interdite et par la suite la position des bandes permises. La variation du paramètre de maille en fonction de la pression hydrostatique est donnée par l'expression suivante [51]:

$$a(P) = a(0) \left[1 + \left(\frac{B'}{B} \right) P \right]^{-\frac{1}{3B'}} \quad (\text{III. 20})$$

Où B est le module de compressibilité, B' sa première dérivé par rapport à la pression, $a(P)$ c'est le paramètre de maille en fonction de pression et $a(0)$ le paramètre de maille à la pression nulle.

La dépendance de la pression aux énergies des gaps principales est régit par la relation empirique ci-dessous [51]:

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (\text{III. 21})$$

D'où $E_g(0)$ en eV, représente l'énergie de gap à la pression nulle. P c'est la pression en GPa, α et β représentent le premier et le second coefficient de pression, respectivement. Nous avons également évoqué dans le présent travail l'étude des propriétés électroniques sous l'effet de la pression hydrostatique dans la gamme (0.0 – 25 GPa) pour les alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ ainsi que leurs constituent binaires GaAs, GaP et AlP. Les résultats obtenus par la méthode (FP - LAPW) avec l'approximation (PBE – GGA) sont montés dans le **tableau (III. 12)**. Les valeurs des énergies de gap indirect $E_{\Gamma \rightarrow X}$ diminuent sur toute la gamme de pression (0.0 – 25 GPa) pour tous les matériaux considérés, avec une exception pour le composé AlP à la valeur 5 GPa. En revanche, les valeurs des énergies de gap direct $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ s'accroissent avec l'accroissance de la pression appliquée dans le cas des composés binaires GaAs, GaP et AlP, ces valeurs d'énergie diminuent pour l'alliage $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ et ils ne se décroissent qu'après la valeur 5 GPa dans le cas du ternaire $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ sur la même gamme de pression.

Tableau (III. 12) Les énergies de gap direct et indirect aux différentes valeurs de pression pour les alliages ternaires $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ et $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ et leurs composés binaires $GaAs$, GaP et AlP en phase zinc-blende.

| Composition x en P et Al, | Énergie de gap (eV) | Pression hydrostatique P (GPa) | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| GaAs | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 0.912 | 1.435 | 1.803 | 2.170 | 2.472 | 2.722 |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.566 | 1.437 | 1.281 | 1.208 | 1.126 | 1.046 |
| $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.164 | 1.431 | 1.332 | 1.239 | 1.157 | 1.082 |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.108 | 2.059 | 2.009 | 1.957 | 1.909 | 1.862 |
| GaP | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 2.012 | 2.459 | 2.793 | 3.123 | 3.393 | 3.624 |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.679 | 1.563 | 1.428 | 1.360 | 1.287 | 1.213 |
| $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 1.685 | 1.579 | 1.486 | 1.404 | 1.331 | 1.265 |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.349 | 2.313 | 2.275 | 2.238 | 2.201 | 2.164 |
| AlP | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 3.058 | 3.73 | 4.114 | 4.442 | 4.735 | 4.793 |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.439 | 1.515 | 1.419 | 1.331 | 1.249 | 1.175 |

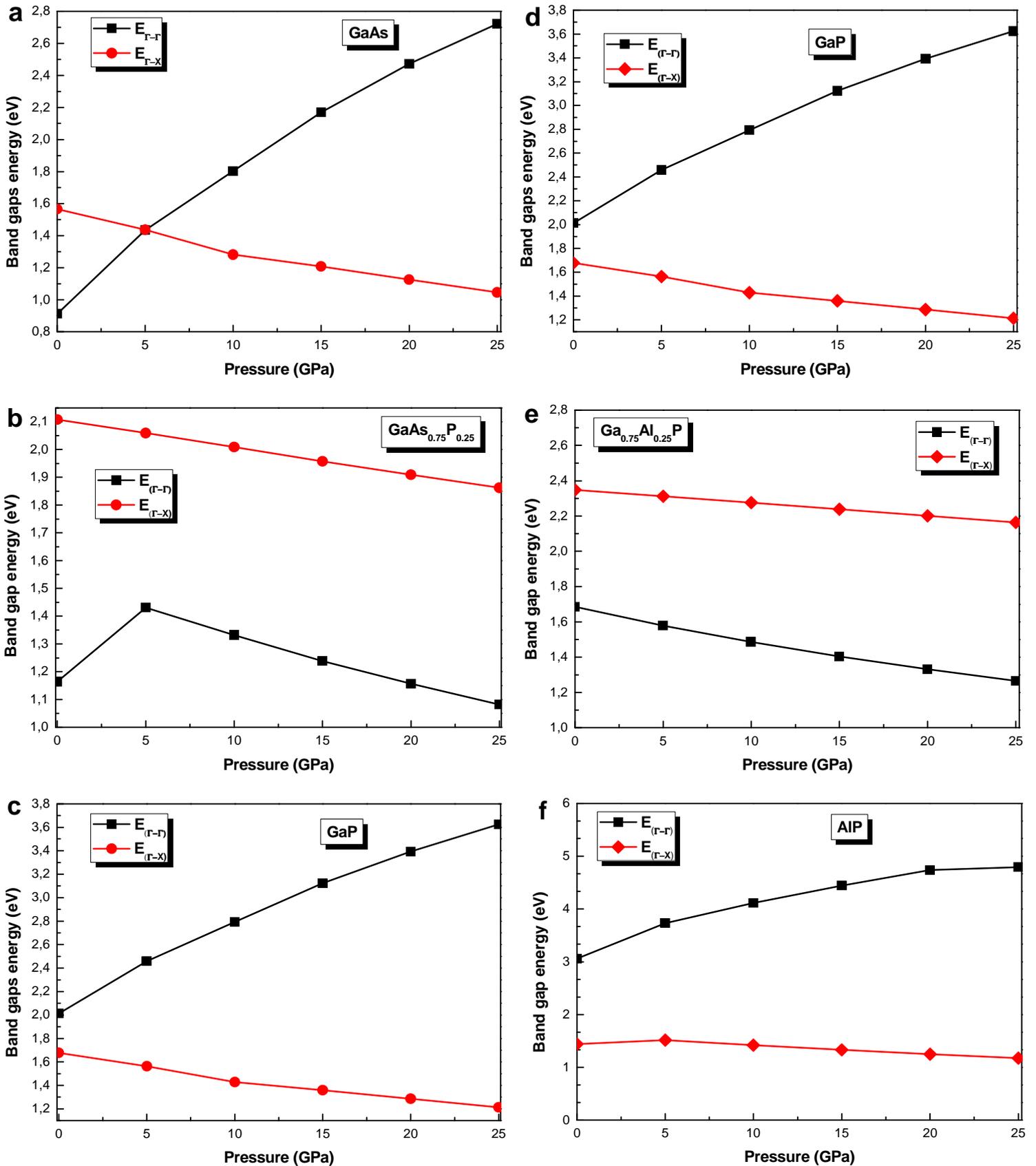


Figure (III. 23a-f) Évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction de la pression pour les alliages $GaAs_{1-x}P_x$ et $Ga_{1-x}Al_xP$ aux concentrations $x = 0.0, 0.25$ et 1.0

Les résultats du **tableau (III. 12)** précédent sont illustrés sur les **figures (III. 23a-f)**, dont le but principal est de comprendre l'effet de pression sur les propriétés électroniques, nous avons calculé le pas du réseau d'après équation (III. 20) pour chaque valeur de pression appliquée, en suite les valeurs des énergies de gap direct et indirect sont déterminés par l'approche (PBE – GGA) à partir d'un calcul autocohérent. Nous avons également observé deux cas distingués de l'effet de pression sur les matériaux semiconducteurs considérés, le premier cas c'est que la pression appliquée décale les niveaux des énergies vers le haut au point de symétrie Γ , dans le deuxième cas les niveaux énergétiques se décalent vers le bas au point de symétrie X. Comme il est montré par la **figure (III. 23a)**, le composé binaire GaAs montre une transition de gap d'un semiconducteur direct à un semiconducteur indirect commence à la valeur de pression 5 GPa, cependant les semiconducteurs GaP et AlP restent de gap indirect sur toute la gamme pression appliquée, ces résultats sont donnés par les **figures (III. 23c-d)**, **(III. 23f)** pour les binaires GaP et AlP respectivement. Nous observons clairement sur la **figure (III. 23e)** que l'alliage ternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ reste un semiconducteur de gap direct dans la gamme de pression (0.0 – 25 GPa), la même caractéristique a été enregistré pour l'alliage semiconducteur $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ de la **figure (III. 23b)**, mais ce gap direct augment jusqu'à la valeur de pression 5 GPa et après il diminue sur le reste des valeurs de pression. Cette déviation du gap direct peut être justifié qu'il y un changement de phase possible pour ce matériau à cette valeur de pression 5 GPa.

En utilisant **équation (III. 21)**, les énergies de gap direct et indirect en fonction de la pression obéissant à fit quadratique régit par les équations suivantes :

Pour le composé GaAs, la fonction quadratique qui fit les énergies des gaps est donnée par les expressions :

PBE – GGA

$$\text{GaAs} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(P) = 0.912 + 0.102 P - 1 \times 10^{-3} P^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(P) = 1.566 - 0.03 P + 3.816 \times 10^{-4} P^2 \end{cases} \quad (\text{III. 22})$$

Dans le cas d'alliage ternaire $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, les énergies des gaps en fonction de la pression sont obtenus par un fit quadratique de la forme ci-dessous :

PBE – GGA

$$\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(P) = 1.231 + 0.0217 P - 11.7 \times 10^{-4} P^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(P) = 2.108 - 0.01 P + 0.128 \times 10^{-4} P^2 \end{cases} \quad (\text{III. 23})$$

En ce qui concerne le binaire GaP le fit des énergies des gaps en fonction de la pression est un polynôme donné par les relations suivantes :

PBE – GGA

$$\text{GaP} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(P) = 2.012 + 0.089 P - 9.965 \times 10^{-4} P^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(P) = 2.108 - 0.01 P + 0.128 \times 10^{-4} P^2 \end{cases} \quad (\text{III. 24})$$

Les énergies des gaps en fonction de la pression de l'alliage ternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ sont déterminés par un fit quadratique donné par :

PBE – GGA

$$\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(P) = 1.684 - 0.02170 P + 2.00 \times 10^{-4} P^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(P) = 2.349 - 0.0017 P - 0.007 \times 10^{-4} P^2 \end{cases} \quad (\text{III. 25})$$

Le binaire AlP leurs énergies de gap direct et indirect en fonction de la pression sont obtenues par un fit quadratique qui régit par les équations suivantes :

PBE – GGA

$$\text{AlP} \begin{cases} E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(P) = 3.082 + 0.130 P - 24.50 \times 10^{-4} P^2 \\ E_{\Gamma \rightarrow X}(P) = 1.470 - 0.021 P - 5.00 \times 10^{-4} P^2 \end{cases} \quad (\text{III. 26})$$

Les différentes équations des énergies de gap direct et indirect obtenues pour les composés binaires GaAs, GaP, AlP et les alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ permettes de

déterminer les coefficients de pression de chaque matériau, les résultats que nous avons trouvé sont regroupé dans le **tableau (III. 13)** ci-après.

Tableau (III. 13) Les paramètres linéaires de la pression α et β des alliages $GaAs_{0.75}P_{0.25}$ et $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$ et leurs composés binaires $GaAs$, GaP et AlP en phase zinc-blende.

| Énergie de gap (eV) | Coefficients de pression | | | | | |
|--|---------------------------------|--------------------|--|---|--------------------|--|
| | α (10^{-2} eV / GPa) | | | β (10^{-4} eV / GPa ²) | | |
| | Présent calc. | Exp. | Autres calc. | Présent calc. | Exp. | Autres calc. |
| GaAs | | | | | | |
| $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 10.2 | 10.08 ^f | 10.06 ^a | - 10 | -14 ^f | -16.83 ^b |
| $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | -3 | -1.35 ^f | -1.5 ^a | 3.816 | - | 3.69 ^a |
| GaAs_{0.75}P_{0.25} | | | | | | |
| $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 2.175 | - | - | - 11.5 | - | - |
| $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | - 1 | - | - | 0.128 | - | - |
| GaP | | | | | | |
| $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 9.0 | 9.7 ^c | 9.01 ^d , 9.23 ^e | - 10 | - 35 ^c | 10.2 ^d , - 15.87 ^e |
| $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | -1.0 | - 2.4 ^c | - 1.2 ^d , - 2.35 ^e | 0.13 | - 4.8 ^c | 2.87 ^e |
| Ga_{0.75}Al_{0.25}P | | | | | | |
| $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | - 2.17 | - | - | 2 | - | - |
| $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | - 0.17 | - | - | - 0.007 | - | - |
| AlP | | | | | | |
| $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 13 | - | 6.01 ^d | - 24.5 | - | 20.8 ^d |
| $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | - 2.1 | - | - 1.2 ^d | -5 | - | - |

^aRéf. [53] Méthode de pseudopotentiel empirique (EPP).

^bRéf. [52]

^cRéf. [54] Expérimentale

^dRéf. [55] Méthode de pseudopotentiel empirique (EPP).

^eRéf. [56] (FP – LAPW) avec GGA.

^fRéf. [57] Expérimentale

La comparaison de nos valeurs des coefficients de pression avec les études théoriques et expérimentales des autres auteurs, montre une concordance raisonnable [53-55, 57]. Il arrive que certaines valeurs s'écartent par rapport à nos résultats par le fait que la méthode de calcul et la gamme de pression choisies ne sont pas toujours les mêmes.

III. 6. 2. Effet de pression sur les propriétés optiques

III. 6. 2. 1. Alliages ternaires GaAsP

La fonction diélectrique a été étudiée sous effet de pression et les figures (III. 24a-f), (III. 25a-c) montrent la variation des parties réelles, parties imaginaires et les indices de réfraction des composés binaires GaAs, GaP et leurs alliages ternaires $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ sous différentes valeurs de pression 0 GPa, 15 GPa et 20 GPa. Les spectres obtenus de la fonction diélectrique sont comparés avec quelques données expérimentales disponibles seulement pour les composés binaires GaAs et GaP [58]. Quand la pression augmente les courbes des parties réelles dans les figures (III. 24a, c, e) montrent un faible décalage vers les valeurs des énergies élevées, tandis que ces spectres sous l'effet de pression élevée ont une forme semblable à celle observée à la pression ambiante. Il est clair que dans la région intermédiaire où les courbes des parties réelles se décroissent avec l'augmentation de l'énergie du photon, les pics à droite qui se trouvent après le pic principal du composé binaire GaP et de l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, ont un changement significatif dans leurs formes qui réduites à des petits bossages vis-à-vis le composé binaire GaAs.

D'autre part les parties imaginaires de la fonction diélectrique illustrées dans les figures (III. 24b, c, d), sont constituées par un pic principal qui se trouve au milieu des deux autres petits pics ou bossages, apparemment la structure du pic principal n'a pas été changée sauf qu'elle est décalée approximativement par 0.5 eV vers les énergies élevées avec une augmentation remarquable dans son amplitude. En outre les premiers points critiques (bosses à gauche) des matériaux GaP et $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ sont beaucoup changés sous l'effet de pression appliquée, et les deuxièmes points critiques (bosses à droite) des matériaux précédents restent généralement à la même position avec une légère augmentation dans leurs amplitudes.

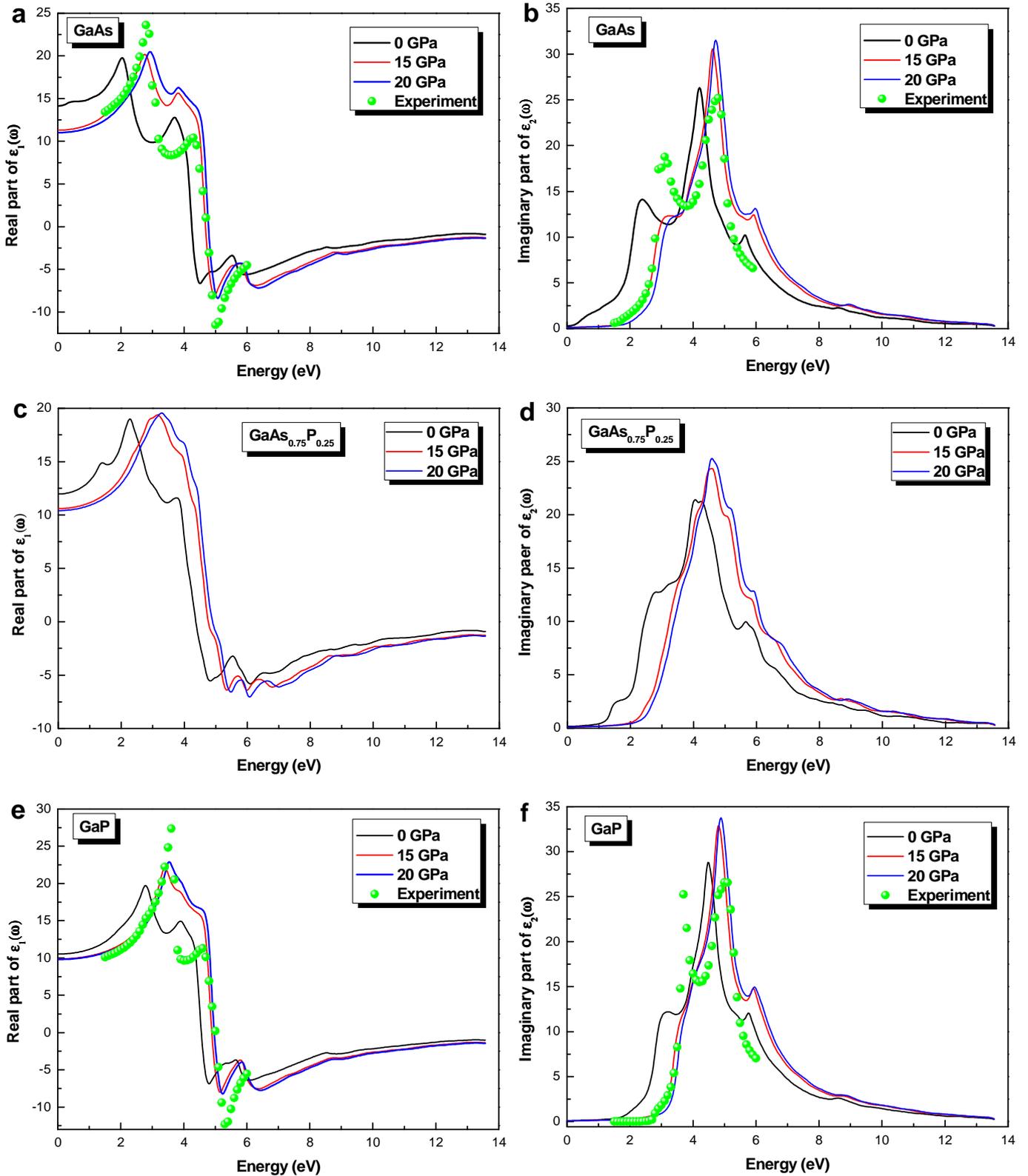


Figure (III. 24a-f) Évolution des parties réelles (a, c et e) et parties imaginaires (b, d et f) en fonction de l'énergie des composés binaires GaAs, GaP et de l'alliage ternaire GaAs_{0.75}P_{0.25} aux valeurs de pression 0GPa, 15GPa et 20GPa.

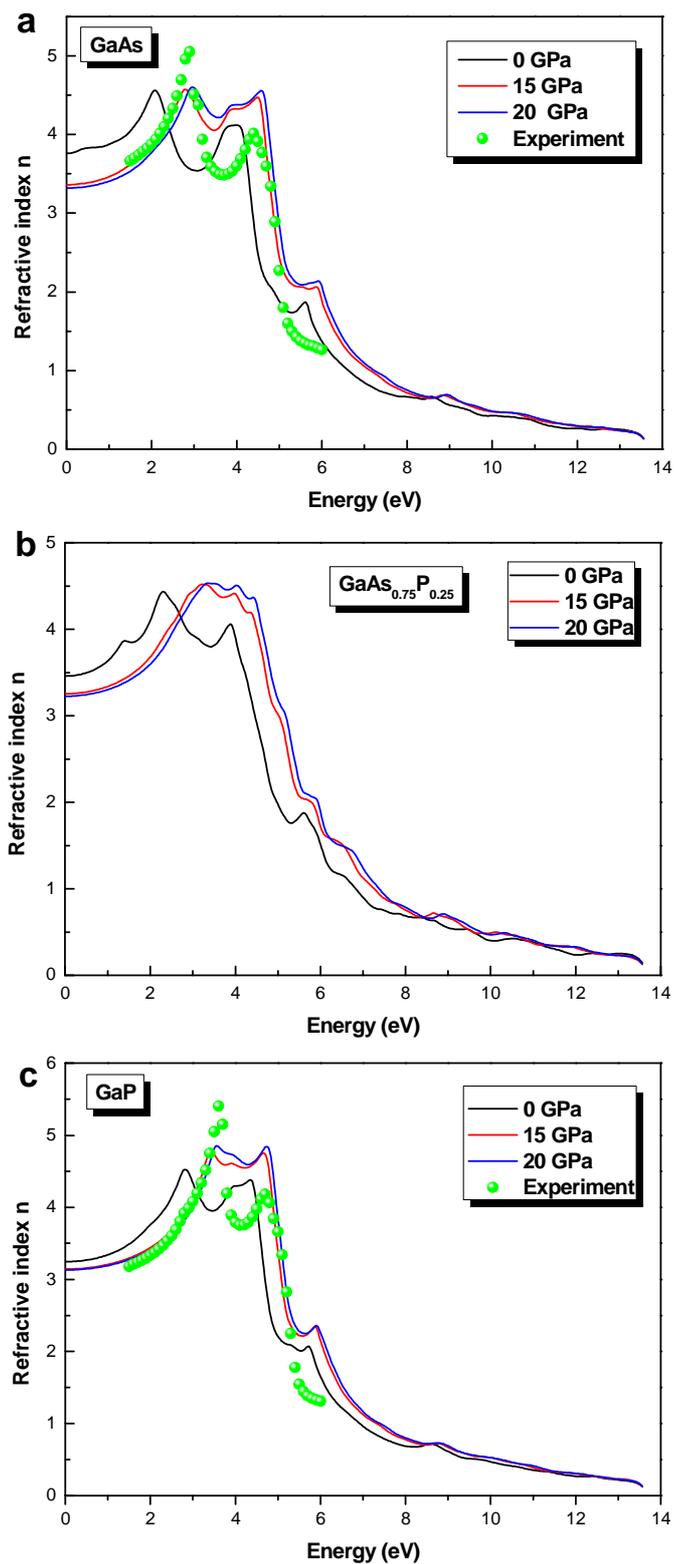


Figure (III. 25a-c) Variation des indices de réfraction en fonction de l'énergie des composés binaires (a) GaAs, (b) GaAs_{0.75}P_{0.25} et (c) GaP aux valeurs de pression 0GPa, 15GPa et 20GPa.

La disparition des bosses sous effet de haute pression au voisinage du pic principal dans les parties imaginaires de la fonction diélectrique pour le composé binaire GaP et l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ est exprimée par élément matriciel de la transition optique [59]. La pression élevée appliquée sur ces matériaux pousse la bande de valence vers les faibles énergies, par contre le minimum de la bande de conduction est poussé vers les énergies élevées, ce qui entraîne par conséquent un changement dans l'énergie de gap dû à la transition entre gap direct et gap indirect, en plus une augmentation de l'énergie de gap. Cet effet provoque ainsi un changement de transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction et par la suite un changement de la transition optique direct à une transition indirect.

Nous avons également calculé l'indice de réfraction des composés binaires GaAs, GaP et de l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ solutions solides à la pression ambiante et élevée, les résultats obtenus sont tracés sur les figures (III. 25a-c). Nous observons que les courbes des indices de réfraction sont décalées vers les valeurs des énergies élevées avec une légère augmentation dans leurs amplitudes a été enregistré pour les matériaux GaP et $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$. Cette variation est proportionnelle à l'incorporation du phosphore 'P' dans le composé binaire GaAs par des concentrations différentes plus l'effet de pression qui change les bandes des énergies de gap et affecte par la suite les énergies de transitions de chaque matériau.

La comparaison de nos résultats des indices de réfraction avec les valeurs expérimentales trouvés pour les binaires GaAs et GaP montre une concordance raisonnable notamment pour des valeurs élevées de pression 15 GPa et 20 GPa qui correspondent aux faibles énergies. En revanche aucun résultat théorique ou expérimental n'a été reporté dans la littérature sur les propriétés optiques de l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, donc notre travail est considéré comme étant une prédiction théorique pour ce matériau.

III. 6. 2. 2. Alliages ternaires GaAlP

Les propriétés optiques de l'alliage ternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ relie avec ses composés binaires AlP et GaP sont aussi étudiés par la méthode (FP – LAPW) dont potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation (PBE – GGA).

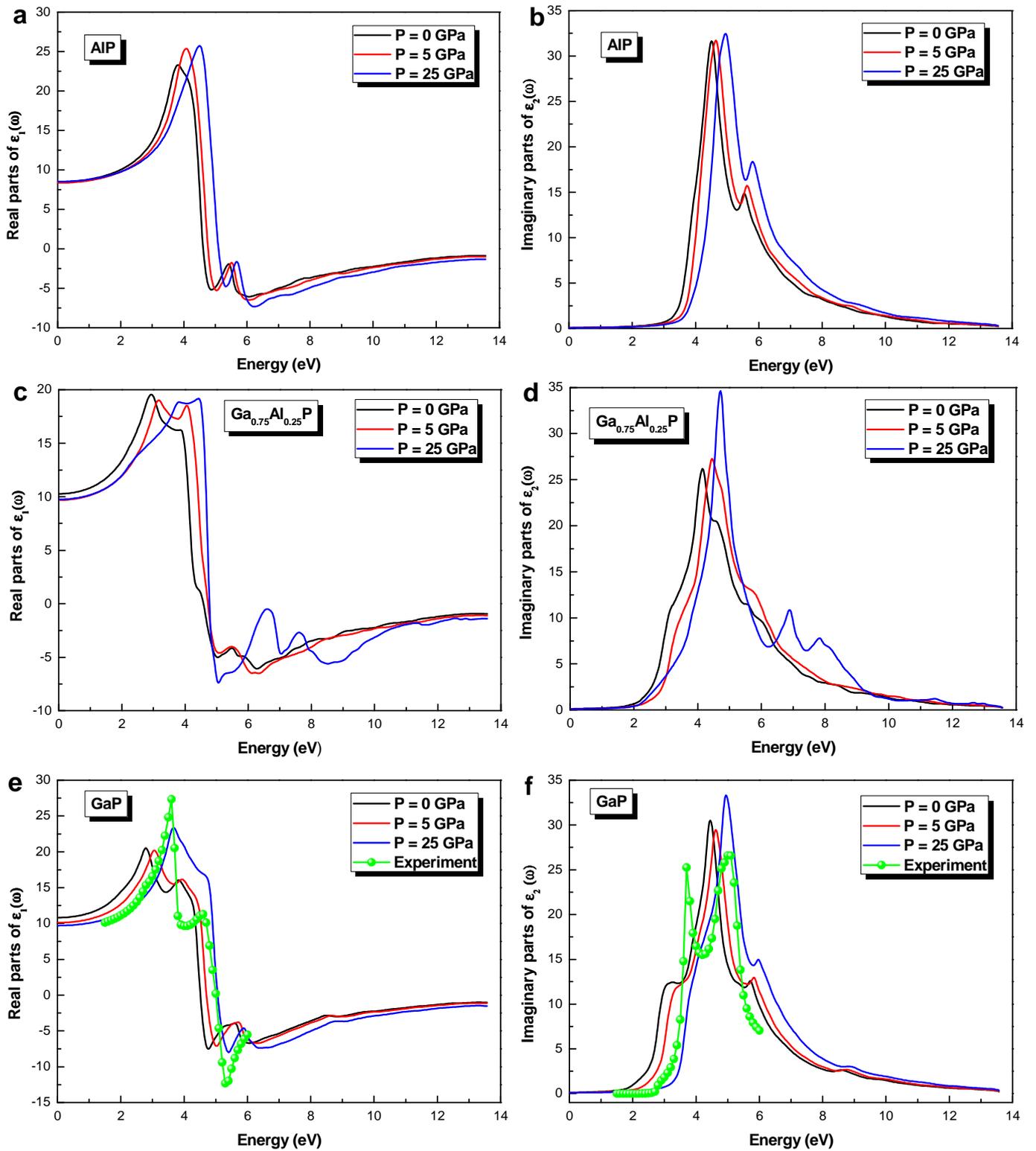


Figure (III. 26a-f) Évolution des parties réelles (a, c et e) et parties imaginaires (b, d et f) en fonction de l'énergie des composés binaires AIP, GaP et de l'alliage ternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ aux valeurs de pression 0GPa, 5GPa et 25GPa.

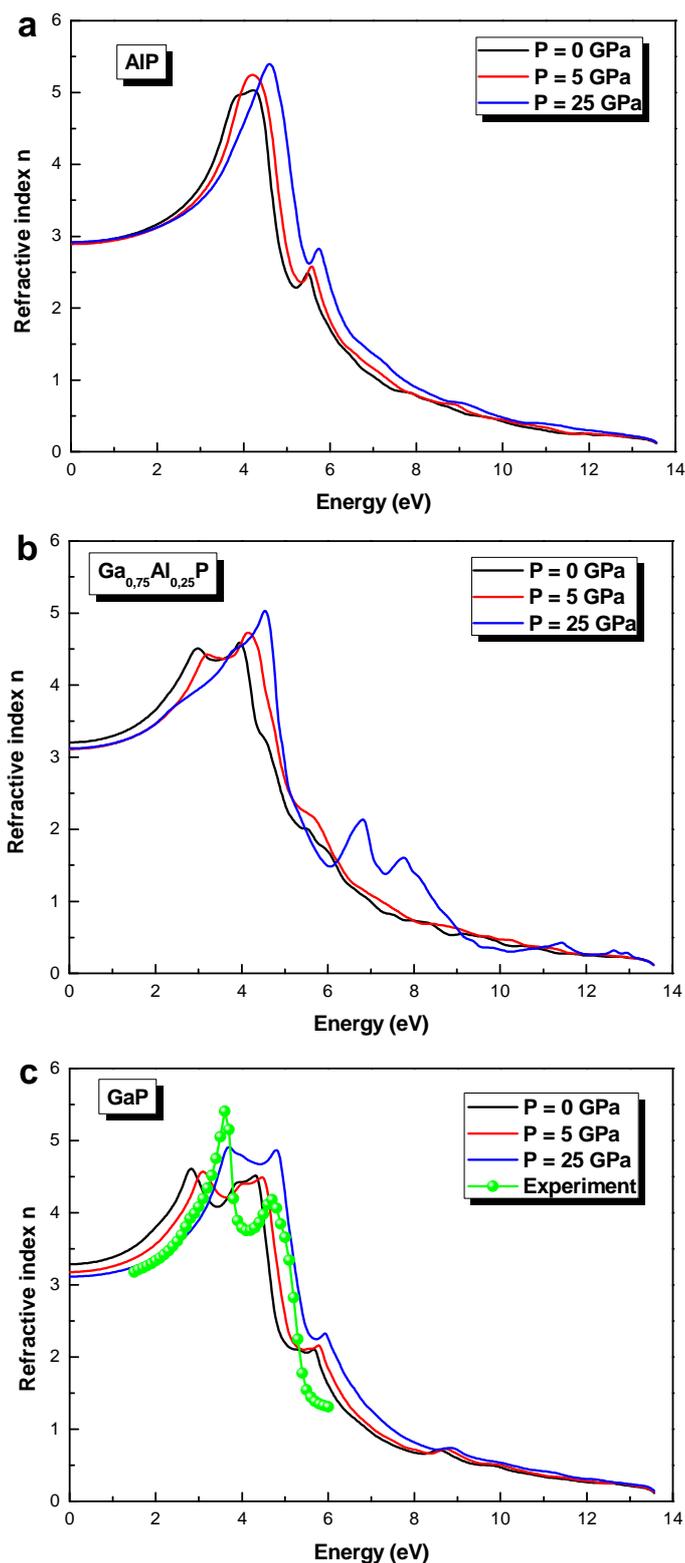


Figure (III. 27a-c) Variation des indices de réfraction en fonction de l'énergie des composés binaires (a) AIP, (b) $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ et (c) GaP aux valeurs de pression 0GPa, 5GPa et 25GPa.

Figures (III. 26a, c, e) sont les courbes des parties réelles des composés binaires AIP, GaP et de l'alliage ternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ obtenus aux valeurs de pression 5 GPa, 25 GPa et à la pression ambiante. Nous constatons que les spectres sous effet de pression sont décalés vers les valeurs d'énergies élevées avec une légère augmentation dans leurs amplitudes. Lorsque la pression est appliquée, les courbes des parties réelles se coïncident et ils restent presque identiques dans une région énergétique étroite variée entre (0 – 2.5 eV) approximativement, ceci pour le composé binaire AIP et l'alliage ternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$. Pour le GaP ces courbes sont poussés en dessous mais avec un faible écart.

Les parties réelles du composé binaire AIP dans la **figure (III. 26a)**, ne possèdent qu'un seul pic principal d'amplitudes différentes par rapport aux autres matériaux étudiés dans la région énergétique entre 3.5 et 4.5 eV, effectivement cette caractéristique a été démontré par les études expérimentales récentes effectuées par les auteurs Hwang [33] et Jung [60] sur le même composé AIP. Ce résultat est valable ainsi pour le binaire GaP mais juste à la valeur de pression 25 GPa.

Les parties imaginaires de la fonction diélectrique sont illustrés dans les **figures (III. 26b, d, f)**. En général les spectres obtenus sont décalés vers les valeurs des énergies élevées avec une augmentation dans leurs amplitudes. Les amplitudes des premiers pics à gauche sont affaiblies quand la pression augment de 0.0 à 25 GPa, tandis que ces premiers pics ne sont pas observés dans le cas du composé binaire AIP. Par la suite nous avons représentés sur les **figures (III. 27a-c)** les indices de réfraction des matériaux AIP, $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ et GaP en fonction de l'énergie. Nous avons constaté l'existence d'un pic unique pour le composé AIP dans la région entre 3.5 et 4.6 eV aux différentes valeurs de pressions. En revanche nous voyons clairement l'existence de deux pics voisins pour le binaire GaP et le ternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ dans la région d'énergie 2.7 à 5 eV, sous effet de pression les pics vont poussés aux valeurs énergétiques élevées avec une légère augmentation dans l'amplitude a été enregistré.

La comparaison des différents spectres optiques avec les courbes des données expérimentales d'Aspnes [58] obtenus pour le composé binaire GaP, montre une bonne concordance notamment en terme de positionnement des pics soit dans la partie réelle, imaginaire ou bien l'indice de réfraction pour le même composé.

La disparition des pics dans la partie réelle, imaginaire et l'indice de réfraction dans le cas du composé binaire AIP peut être justifiée par l'absence des états électroniques d dans chaque atome constituant le composé (voir la *figure (III. 9c)*), si l'on compare avec les autres binaire GaAs, AlAs et GaP où les états 3d des atomes Ga et As ont participé aux différentes transitions optiques inter-bandes.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ et de l'alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ainsi que leurs constituants binaires les composés GaAs, GaP, AlAs et AIP. Effet des concentrations x , y sur propriétés physiques est clairement observé aux valeurs 0.0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1.0. Pour ces concentrations le paramètre de maille présente une faible déviation par rapport à la linéarité, exception pour l'alliage ternaire $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ où le pas de réseau obéit parfaitement à la loi de Végard. Les spectres de la densité d'état (DOS) montrent les différentes contributions des états; s, p, d relatives à la couche externe de chaque atome mis en jeu, nous avons remarqué depuis la densité d'état l'absence des états d dans le composé AIP qui n'ont contribué par conséquent au DOS total. Analyse de la structure de bande électronique à une pression nulle montre que le composé GaAs est un semiconducteur à gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$), tandis que les binaires GaP, AIP et AlAs sont des semiconducteurs à gap indirect ($X \rightarrow \Gamma$). Cependant tous les alliages ternaires et quaternaires obtenus à partir de ces composés binaires sont aussi des semiconducteurs à gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$).

Les alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ sont devenus des semiconducteurs à gap indirect ($X \rightarrow \Gamma$) aux concentrations élevées $x \approx 0.88$ et 0.90 , respectivement. Par contre des doubles transitions du gap direct à gap indirect a été enregistré aux faibles concentrations 0.08, 0.12 et aux concentrations élevées 0.84 et 0.82 pour les alliages ternaires $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, respectivement. Les propriétés optiques nous ont permis de déterminer la constante diélectrique et l'indice de réfraction des composés binaires, ternaires et quaternaire en utilisant la méthode (FP – LAPW) comparée avec quelques modèles empirique et théorique largement utilisés dans la littérature. Nos résultats sont en très bon accord avec autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Les propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ sont aussi étudiés sous l'effet de pression hydrostatique dans la gamme 0.0 à 25 GPa. Le composé binaire GaAs est devenu à gap indirect à la valeur de pression 5 GPa, tandis que les autres binaires GaP, AlP et AlAs conservent la même nature du gap indirect ($X \rightarrow \Gamma$) sur toute la gamme de pression. En ce qui concerne les alliages ternaires $\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.25}\text{P}$ et $\text{GaAl}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ le gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) est observé sur toutes les valeurs de pression d'une part. D'autre part, les énergies de transition directe des composés binaires s'augmentent en fonction des valeurs élevées de pression, par contre les énergies de transition indirecte des mêmes composés binaires se décroissent en fonction de la pression. Nous avons constaté que ces énergies de transition directe et indirecte des alliages ternaires montrent une décroissance quand la pression hydrostatique augment.

Les courbes des spectres optiques obtenus en fonction de la pression pour les matériaux étudiés dans le cadre de ce mémoire sont décalées vers les valeurs des énergies élevées avec une augmentation considérable dans leurs amplitudes. Dans le même contexte nous avons remarqué la disparition de quelques pics des fonctions optiques ceci est due essentiellement à l'effet de pression appliquée.

Références

- [1] Xiuguang Jin, Shingo Fuchi, Yoshikazu Takeda, *J. Crystal Growth* **370** (2013) 204–207.
- [2] C. Robert, T. Nguyen Thanh, A. Létoublon, M. Perrin, C. Cornet, C. Levallois, J. M. Jancu, J. Even, P. Turban, A. Balocchi, X. Marie, O. Durand, A. Le Corre, *Thin Solid Films* **541** (2013) 87.
- [3] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 266 (2003).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 403 (1990).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbital program for calculating crystal properties (Vienna University of Technology: Vienna, 2001).
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [7] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B.* **73**, 1 (2006).
- [8] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1 (2009).
- [9] D. Koller, F. Tran, and B. Plaha, *Phys. Rev. B* **85**, 1–8 (2012).
- [10] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 5390.
- [11] F. El Haj Hassan, A. Breidi, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Pagès, *J. Alloys Compd.* **499** (2010) 81.
- [12] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, *Comput. Mater. Sci.* **50** (2010) 275.
- [13] A. Bentouaf, M. Ameri, R. Mebsout, D. Hachemane, *Am. J. Condens. Matter Phys.* **25** (2012) 128.
- [14] H. Baaziz, Z. Charifi, Ali Hussain Reshak, B. Hamad, Y. Al-Douri, *Appl. Phys. A* **106** (2012) 689.
- [15] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III– V and II–VI Semiconductors, (Wiley: New York, 2009), p 17.
- [16] K. Nakamura, T. Hashimoto, T. Yasui, M. Yoshimoto, and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **40**, (2001) 1377.
- [17] M. Othman, E. Kasap, and N. Korozlu, *J. Alloys. Compd.* **496**, (2010) 230.
- [18] M. Merabet, S. Benalia, D. Rached, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, A.H. Reshak, and M. Rabah, *Superlattices Microstruct.* **49**, (2011) 135.
- [19] A. R. Degheidy and E.B. Elkenany, *Mater. Chem. Phys.* **143**, (2013) 2.

- [20] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5828.
- [21] A. Bouhemadou, M. A. Ghebouli, B. Ghebouli, M. Fatmi, S. Bin-Omran, E. Uc-gun and H. Y. Ocak, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16** (2013) 718.
- [22] B. U. Haq, R. Ahmed, F. El Haj Hassan, R. Khenata, Mohd Khalid Kasmin, Souraya Goumri-Said. *Sol. Energy* **100**, (2014) 3.
- [23] K. H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Semi-Conductor, Intrinsic Properties of Group IV Elements and III – V , II – VI and I – VII Compounds, Landolt-Bornstein New Series, Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, 1982.
- [24] L. Vegard, *Z. Phys.* **5** (1921) 17.
- [25] R. Moussa, A. Abdiche, B. Abbar, M. Guemou, R. Riane, G. Murtaza, Saad Bin Omran, R. Khenata, F. Soyalp, *J. Electon. Mater.* **44**, (2015) 4686.
- [26] R. Moussa, A. Abdiche, R. Khenata, D. P. Rai, W. K. Ahmed, S. Bin. Omran, G. Murtaza, and F. Soyalp, *Mater. Res. Express* **2** (2015) 3.
- [27] H. Kan, H. Katsuno and T. Sukegawa, *J. Cryst. Growth* **46** (1979) 640.
- [28] S. M. Sze, Physics of semiconductors devies, *John Wiley & Sons, USA* (2007) 57.
- [29] A. Abdiche, H. Abid, R. Riane, A. Bouaza, *Physica B* **405** (2010) 2314.
- [30] M. Guemou, B. Bouhafis, A. Abdiche, R. Khenata, Y. Al Douri, S. Bin. Omran, *Physica B* **407** (2012) 1297.
- [31] A. R. Degheidy, A. S. Elabsy, and E. B. Elkenany, *Superlattices Microstruct.* **52**, 340 (2012).
- [32] D. S. Jiang, L. F. Bian, X. G. Liang, K. Chang, B.Q. Sun, S. Johnson, and Y.H. Zhang, *J. Cryst. Growth* **268**, 339 (2004).
- [33] S. Y. Hwang, T. J. Kim, Y. W. Jung, N. S. Barange, H. G. Park, J. Y. Kim, Y. R. Kang, Y. D. Kim, S. H. Shin, J. D. Song, C. T. Liang, Y. C. Chang, *J. Alloys Compd.* **587** (2014) 363.
- [34] B. Monemar, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5711.
- [35] M. R. Lorenz, R. Chikotka, G. D. Pettit, P. J. Dean. *Solid State Commun.* **8** (1970) 693.
- [36] K. J. Kim, M. H. Lee, J. H. Bahng, K. Shim, B. D. Choe, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 3696.
- [37] M. Bugajski, A. M. Kontkiewicz, H. Mariette, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 7105.
- [38] A. Alahmary, N. Bouarissa, and A. Kamli, *Phys. B* **403**, 1990 (2008).
- [39] H. Aourag, M. Ferhat, B. Bouhafis, N. Bouarissa, A. Zaoui, N. Amrane, B. Khelifa, *Comput. Mater. Sci.* **3** (1995) 396.
- [40] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* **175**, (2006) 1.
- [41] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, *Phys. Status Solidi B* **93** (1979) K155.

- [42] P. J. L. Herve, L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* **35**. (1994) 611.
- [43] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, D.V. Raghuram, *Opt. Mater.* **10** (1998) 98.
R. R. Reddy and Y. Nazeer Ahammed, *Infrared Phys. Technol.* **36** (1995) 826.
R. R. Reddy, M. Ravi Kumar, T. V. R. Rao, *Infrared Phys.* **34** (1993) 99–102.
- [44] V. Kumar and J. K. Singh, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **48** (2010) 572.
- [45] M. Anani, C. Mathieu, S. Lebid, Y. Amar, Z. Chama and H. Abid, *Comput. Mater. Sci.* **41** (2008) 572.
- [46] B. Monemar, *Solide state commun.* **8**. (1970) 1295.
- [47] S. Perkowitz, R. Sudharsanan, S. S. Youm, T. J. Drummond, *Solid state commun.* **62** (1987) 654.
- [48] G. J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.* **64** (2001) 485.
- [49] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz and R. J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 864.
- [50] H. R. Jappor, M. A. Abdulsattar and A. M. Abdul-lettif, *Open Condens. Matter Phys. J.* **3** (2010) 1.
- [51] S. Adachi, Properties of Group- IV, III -V and II-VI Semiconductors (New York: Wiley, 2005) (Chapter 2).
- [52] P. E. V. Camp, V. E. V. Doren, J. T. Devreese, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 9906.
- [53] H. Abid, N. Badi, B. Soudini, N. Amrane, M. Driz, M. Hammadi, H. Aourag, and B. Khelifa, *Mater. Chem. Phys.* **38**, 165 (1994).
- [54] S. Ves, K. K. Strössner, C. K. Kim and M. Cardona, *Solid State Commun.* **55** (1985) 327.
- [55] H. Kalai, B. Khelifa, N. Badi, H. Abid, N. Amrane, B. Soudini and H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* **39** (1995) 181.
- [56] S. S. Parashari, S. Kumar and S. Auluck, *Physica B* **403** (2008) 3083.
- [57] A. R. Goni, K. Syassen, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **41** (1987) 10104.
- [58] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 997.
- [59] Y. Al-Douri and A. H. Reshak, *Appl. Phys. A* **104**, (2011) 1164.
- [60] Y. W. Jung, J. S. Byun, S. Y. Hwang, Y. D. Kim, S. H. Shin, J. D. Song, *Thin Solid Films* **519** (2011) 8029.

Nous avons réalisé dans le cadre de cette thèse une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et optiques à la pression ambiante et sous l'effet de pression hydrostatique, des alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ et $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ ainsi que l'alliage quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ avec leurs constituants GaAs , GaP , AlAs et AlP . Ces matériaux se cristallisent dans la structure dite zinc-blende. Les calculs ont été effectués en employant la méthode *ab-initio* des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP - LAPW) qui se base sur la formalisation de la théorie fonctionnelle de la densité (D. F. T).

La première étape principale de ce travail est consacrée à la détermination des propriétés structurales à l'équilibre où le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression ont été obtenus à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Les résultats obtenus montrent que le paramètre cristallin des alliages ternaires cubiques $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ et $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ varie d'une façon linéaire en fonction de la composition x , par conséquent un accord parfait entre la loi de Vegard et la formalisation de la théorie fonctionnelle de la densité (D. F. T) a été établi. Tandis que le module de compressibilité de ces alliages montre une faible déviation par rapport à la linéarité. Dans ce contexte, le paramètre de réseau et le module de compressibilité des autres alliages tels que les ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ et le quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ montrent toujours des déviations par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD). Nous avons confronté ces résultats par la comparaison avec d'autres études théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

La deuxième partie de ce travail est réservée aux calculs des propriétés électroniques des différents alliages avec leurs constituants binaires, effectivement nous avons déterminé la structure de bande et la densité électronique d'état (DOS) des matériaux considérés. Le résultat important que nous avons obtenu dans ce cas là est celui de l'énergie de gap qui a été calculée par la méthode récente de TB-mBJ dont les valeurs du gap de chaque matériau semiconducteur sont clairement améliorées et sont en concordance avec les résultats expérimentaux. Exception du binaire GaAs qui est un semiconducteur à transition directe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$), les autres composés binaires GaP , AlP et AlAs possèdent un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$). Tous les alliages ternaires et quaternaires formés à partir de ces composés binaires montrent une transition directe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) selon le point de haute symétrie Γ . Le paramètre de bowing correspond à l'énergie de gap, il est important et positif dans les alliages ternaires, mais il est faible et négatif dans le cas des alliages quaternaires.

Dans la troisième étape, nous avons calculé les propriétés optiques des semiconducteurs obtenus. La fonction diélectrique et l'indice de réfraction sont déterminés en utilisant la méthode (FP-LAPW) comparée avec d'autres modèles théoriques et empiriques largement utilisés dans le calcul des propriétés optiques. Les résultats trouvés sont en très bon accord avec d'autres travaux expérimentaux rencontrés dans la littérature.

L'étape finale de cette étude fait intervenir l'effet de pression sur les propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x\text{P}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$. Sous effet de pression hydrostatique, le semiconducteur GaAs subit une transition du gap direct à gap indirect qui commence à valeur 5 GPa. Les autres composés binaires et les alliages ternaires restent à la même nature du gap sur toute la gamme de pression choisie. Pour les spectres de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction, quand la pression est appliquée nous avons observé un écart des courbes vers les valeurs des énergies les plus élevées avec une augmentation dans leur amplitude.

ANNEX A

Publications Internationales:

Ab initio investigation of structural, electronic and optical properties of cubic GaAs_{1-x}P_x ternary alloys under hydrostatic pressure.

Journal of Electronic Materials **44** (2015) 1-18.

R. Moussa, A. Abdiche, B. Abbar, M. Guemou, R. Riane, Saad Bin Omran, R. Khenata and F. Soyalp

Studying structural, electronic and optical properties of zinc-blende Ga_{1-x}Al_xP at normal and under pressure by means of first principle.

Mater. Res. Express **2** 105904 (2015) 1-16.

R. Moussa, A. Abdiche, R. Khenata, D. P. Rai, W. K. Ahmed, S. Bin Omran, G. Murtaza and F. Soyalp.

First principle study of structural and electronic properties of cubic quaternary B_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y alloys.

Solid State Communications **206** (2015) 56–64.

A. Abdiche, R. Riane, M. Guemou, R. Khenata, **R. Moussa**, G. Murtaza, S. BinOmran.

First-Principle Study of the Structural, Electronic, and Optical Properties of Cubic InN_xP_{1-x} Ternary Alloys under Hydrostatic Pressure.

Z. Naturforsch. 2016; aop.

I. Hattabi, A. Abdiche, **R. Moussa**, R. Riane, K. Hadji, F. Soyalp, Dinesh Varshney, S. V. Syrotyuk and R. Khenata

Publications nationales:

Quaternary alloy GaInAsSb for renewable energy; modelling and simulation of band offsets.

Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 **Ghardaïa** (2014) 35 – 40.

R. Moussa, A. Abdiche, B. Abbar, M. Khelil, M. Guemou, M. Larbi et R. Riane.

ANNEX B

Communications Internationales :

- *«Optical properties of the cubic GaAs_{0.75}P_{0.25} ternary alloy for LED's applications».*
Journées de l'Année Internationale de la lumière (JAIL'2015)
15-16 Avril 2015, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf (USTO-MB), Oran – Algérie (Oral)
R. Moussa, A. Abdiche, R. Riane, M. Guemou, B. Abbar, S. Bin Omran, R. Khenat.
- *«Quaternary Alloy for Renewable Energy».*
The 3rd International Seminar on New and Renewable Energies (SIENR'2014).
13 et 14 Octobre 2014, Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, Ghardaïa – Algérie. (Poster)
R. Moussa, A. Abdiche, M. Khelil, K. Hadji, M. Guemou, B. Abbar
- *«Type II Heterojunctions in the GaInAsSb/GaSb System for Laser Diodes».*
3rd International Conference on Optics Photonics and their Applications:
(ICOPA'2013) Algiers.
December 9-11, 2013, Houari Boumediène University of sciences and Technology (USTHB), Algiers, Algeria. (Poster)
Rabah Moussa, Djamel Boukredimi and Mohamed Mébarki
- *«Electrical properties of the GaAlAsSb/GaSb heterojunctions for lasers and photodetectors application».*
The 2nd International Conference on Electronics & Oil: From Theory to Applications (ICEO'13).
March 05-06, 2013, Kasdi Merbah University – Ouargla, Algeria. (Poster)
Rabah Moussa, Djamel Boukredimi and Mohamed Mébarki
- *«Modeling of structure epitaxial III-V based on GaSb substrate: Application for photodetection».*
2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables (SIENR12).
15 – 17 Octobre 2012, unité de recherche appliquée en Energies Renouvelables, URAER Ghardaïa, Algérie.
R. Moussa, D. Boukredimi, M. Mébarki.

Communications Nationales:

- *«First principle investigation of optical properties of zinc blende GaAlP at normal and under hydrostatic pressure: applications for LEDs».*
WORKSHOP'15 Physique du Rayonnement et ses Applications.
03 – 04 Novembre 2015, Université des sciences et de la Technologie d'Oran. (Poster)
R. Moussa, A. Abdiche, R. Khenata, D. P. Rai, W. K. Ahmed, G. Murtaza
- *«First principle investigation of structural and electronic properties of the cubic GaAsP ternary alloy».*
Premier Congrès de Physique et Chimie Quantique (CPCQ 2015).
31 mars – 2 avril 2015, Université Mouloud Memmari de Tizi – ouzou, Algérie. (Oral)
R. Moussa, A. Abdiche, B. Abbar, M. Guemou, R. Riane, S. Bin Omran, R. Khenat.
- *«Electrical Determination of band offsets in a GaInAsSb/GaSb heterojunction».*
3^{ème} Journées nationales de la physique et ses applications (JPA'2014).
19 – 20 mai 2014, Université Ibn Khaldoun Tiaret, Algérie. (Poster)
R. Moussa, R. Mostefa, A. Abdiche, B. Abbar, D. Boukredimi and M. Mébarki
- *«GaSb-based semiconductor laser diodes operating in a wide range of MIR wavelengths».*
7^{ème} SÉMINAIRE NATIONAL sur le Laser et ses Applications (SENALAP'2014).
11 – 12 mai 2014, Le CDTA et son Unité de Recherche en Optique et Photonique UROP, et l'Université Ferhat ABBAS Sétif 1. Sétif, Algérie. (Poster)
R. MOUSSA, A. ABDICHE, B. ABBAR, D. BOUKREDIMI and M. MEBARKI
- *«Effet de l'offset de band sur le courant dans une hétérojonction».*
2^{ème} Séminaire national sur les matériaux et leurs applications (SENAMAP'12).
22 – 23 mai 2012, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène, USTHB. Alger, Algérie. (Orale).
R. Moussa, D. Boukredimi, M. Mébarki