

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID –TLEMCE-



Faculté de Technologie

Département de Génie Electrique

MÉMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

Magistère en Micro Electronique

THÈME

---

**Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques  
des semi-conducteurs III-V à base de Phosphore (AlP, InP)**

---

Présenté par :

**Ghefir Sofiane Abdelkader**

Soutenu en Décembre 2013 devant le jury composé de :

|     |                    |   |           |
|-----|--------------------|---|-----------|
| Mr  | <b>K.GHEFFOUR</b>  | Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen            | Président |
| Mr  | <b>A.MERAD</b>     | Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen            | Encadreur |
| Mme | <b>C.SAYEH</b>     | Maître de Conférences à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen | Examineur |
| Mr  | <b>B.LASRI</b>     | Maître de Conférences à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen | Examineur |
| Mr  | <b>A.CHIKHAOUI</b> | Maître de Conférences à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen | Examineur |

# Remerciement

**N**ous remercions ALLAH le Tout-puissant, de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme le présent travail.

Ce thème a été effectué au Laboratoire de Physique Théorique de la Faculté des Sciences de l'Université Abou-bekr Belkaïd Tlemcen, Dirigé par Monsieur

A. MERED, Professeur à l'Université Abou-bekr Belkaïd Tlemcen,

Auquel, je tiens à exprimer plus particulièrement ma reconnaissance pour avoir fait bénéficier de toutes ses compétences scientifiques, sa qualité humaine et sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements, à Monsieur K. GHAFfour, Professeur à l'Université Abou-bekr Belkaïd Tlemcen, pour avoir accepté, de présider le présent jury.

Je remercie sincèrement :

- Madame C.SAYAH Maître de conférences à l'Université de Témouchent
- Monsieur et M. B.LASRI Maître de conférences à l'Université de Saida
- Monsieur A.CHIKHAOUI Maître de conférences à l'Université de Tlemcen

Qu'ils acceptent le témoignage de mes sincères remerciements pour leur entière disponibilité et d'avoir accepté d'examiner le présent travail.

J'adresse tous mes remerciements les plus sincères à ma famille, qui a su me donner le sourire après chaque déception.

*G. Sofiane.*



Dans ce projet, nous nous sommes intéressées par à l'étude théorique du InP et AlP en utilisant des méthodes ab initio pour étudier les propriétés structurales et électroniques en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total plus orbitales locales (FP-LAPW+lo), l'énergie de d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant le code WIEN2K. En premier abord, nous avons repris les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V InP et AlP

Aussi, nous avons étudiés les propriétés structurales et électroniques avec des Approximation GGA-PBE et GGA-EV en les comparant avec les résultats théoriques.

## Mots clefs

Ab initio, (FP-LAPW+lo), GGA, GGA-PBE, GGA-EV, code WIEN2K , semi-conducteur III- V InP et AlP



In this project ; we have been interested in studying the InP and AlP theoretical by using ab initio calculation, using the full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW+lo), method the echange correlation energy is described in the generalized gradient approximation (GGA). We use principally the WIEN2K code which implements the density functional theory. We firstly study the binaries InP and AlP physical properties to simulation Also, we are studying the structural and electronic properties with Approximation GGA-PBE and GGA-EV comparing them with the theoretical results

## Keywords

Ab initio, III-V semi conductors, (FP-LAPW+lo), density functional GGA, WIEN2K, Approximation GGA-PBE and GGA-EV



## ملخص الرسالة

من خلال هذا البحث قمنا بدراسة خواص التركيب الجزيئي و الخواص الألكترونية لل

AIP و Inp

بطريقة ab initio باستعمال أسلوب الموجات المسطحة المتزايدة الخطية توصف طاقة التبادل الأرتباط في تقريب التدرج المعمم GGA بواسطة البرنامج WIEN2K في بداية الأمر قمنا بحساب بعض الخواص الفيزيائية المعروفة للشبه نواقل AIP III-V و Inp بواسطة هذا البرنامج.

تم قمنا بحساب خواص الهيكلية و الألكترونية بأستعمال تقريب GGA-PBE و GGA-EV و مقارنة بينهما ونتائج النظرية.

### الكلمات المفتاحية :

ab initio , نظرية الكثافة الألكترونية DFT , GGA- , GGA-EV

GGA, PBE, الشبه النواقل III-V

# Table des matières



|                          |   |
|--------------------------|---|
| Remerciement .....       | 1 |
| Résumé .....             | 2 |
| Table des matières ..... | 5 |
| Listes des figures ..... | 8 |
| Liste des tableaux.....  | 9 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| Introduction générale ..... | 10 |
|-----------------------------|----|

---

---

## CHAPITRE I : CHAPITRE I : Propriétés physiques et intérêt optoélectronique des semi-conducteur III-V

---

---

|  |    |
|--|----|
| I.1 Introduction .....   | 14 |
| I.2 L'intérêt des S/C de type III-V .....                                  | 14 |
| I.3 Définition des Semi-conducteurs III V .....                            | 15 |
| I.4 Les Types Composés Des S/C III-V .....                                 | 16 |
| I.4.1 Les Composés Binaires .....  | 16 |
| I.4.2 Les Les Composés Ternaires et Quaternaires .....                     | 18 |
| I.5 Propriétés physiques des semi-conducteurs III-V .....                  | 18 |
| I.5.1 Propriétés Structurales: La structure Zinc Blende et Wurzite .....   | 18 |
| I.5.2 Propriétés Electroniques .....                                       | 20 |
| I.5.2.1. Structure des bandes d'énergie des semi-conducteurs III – V ..... | 20 |
| a. Structure de bande de GaAs .....  | 20 |
| b. Structure de bande de In P .....  | 22 |
| c. La saturation de vitesse .....  | 23 |
| I.5.2.2. Bandes interdites des composés III-V .....                        | 24 |
| a. Bandes interdites des principaux composés III-V .....                   | 24 |

|  |    |
|--|----|
| b. Les hétéros structures des matériaux .....                | 25 |
| I.5.3 Les propriétés optiques .....                          | 27 |
| I.6 Les avantages des semi-conducteurs III-V .....           | 29 |
| I.7 Applications industrielles et défis technologiques ..... | 30 |
| I.8 Conclusion .....   | 31 |

---



---

## CHAPITRE II : DESCRIPTION DE LA METHODE DE CALCUL

---



---

|  |    |
|--|----|
| II.1 Problématique .....   | 33 |
| II.2 Résolution de l'équation aux valeurs propres .....            | 33 |
| II.2.1 Approximation adiabatique .....                             | 33 |
| II.2.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité ..... | 35 |
| II.2.3 Le théorème de Hohenberg et Kohn .....                      | 36 |
| II.2.4 Approche de Kohn et Sham .....                              | 37 |
| II.2.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation .....                   | 40 |
| II.3 Remarques .....   | 42 |
| II.4 Techniques de résolution .....                                | 43 |
| I.4.1 Théorème de Bloch .....                                      | 43 |
| I.4.2 La zone de Brillouin .....                                   | 45 |
| II.5 La base [L] APW .....   | 46 |
| I.5.1 Introduction .....   | 46 |
| I.5.2 Définition .....   | 47 |
| II.6 La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....        | 51 |
| II.7 La méthode APW+lo .....                                       | 52 |
| II.8 La base mixte LAPW/APW+lo .....                               | 53 |

---

---

**CHAPITRE III : PROPRIETES STRUCTURALES ET  
ELECTRONIQUES DES SEMI CONDUCTEUR AIP et InP**

---

---

|  |    |
|--|----|
| III.1 Introduction .....   | 56 |
| III.2 Equations d'état .....   | 58 |
| III.3 Détails techniques .....   | 58 |
| III.3.1 Considérations techniques .....                                | 58 |
| III.3.2 Méthode utilisée pour la résolution de l'équation d'état ..... | 61 |
| III.4 Propriétés structurales du AIP et InP.....                       | 61 |
| III.5 Propriétés électroniques des semi-conducteurs AIP et InP .....   | 66 |
| <br>   |    |
| Conclusion générale .....  | 72 |
| Bibliographies & Références .....                                      | 73 |

# Listes des figures



|   |    |
|---|----|
| Figure I.1 : mailles cristallographiques de la structure Zinc Blende .....  | 18 |
| Figure I.2.a : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centre .....   | 19 |
| Figure I.2.b : plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs .....  | 19 |
| Figure I.3: Structure de bandes de GaAs .....   | 21 |
| Figure I.4: Structure de bandes du phosphure d'indium au centre de la zone de Brillouin .....   | 23 |
| Figure I.5: évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V .....  | 24 |
| Figure I.6 : diagrammes schématique montrant les différents types d' hétérojonctions .....  | 25 |
| Figure I-7: représentation des bandes de conduction et de valence d'un HEMT .....   | 26 |
| Figure I.8: les transitions optiques directes et indirectes .....   | 27 |
| Figure II.1: Division d'une cellule unité en régions « muffin tin » $S_a$ et $S_b$ et une région interstitielle .....   | 46 |
| Figure II.2: Algorithme de la méthode APW .....   | 49 |
| Figure III.1: Structure cristalline zinc blende .....   | 57 |
| Figure III.2: Première zone de Brillouin d'un réseau cubique centré (c.c). .....  | 57 |
| Figure III.3 : Tableau périodique des éléments .....  | 60 |
| Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase zinc blende pour le composé AlP (GGA-PBE). $V_0$ représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende ..... | 62 |
| Figure III.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase zinc blende pour le composé InP(GGA-PBE). $V_0$ représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende .....   | 64 |
| Figure III.6 : AlP structure de bandes électroniques calculée avec la méthode FP-LAPW avec approximation GGA-PBE. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence .....   | 67 |
| Figure III.7 : AlP structure de bande électronique calculée avec la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-EV . L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence .....   | 68 |
| Figure III.8 : InP structure de bandes électroniques calculée avec la méthode FP-LAPW avec approximation GGA-PBE. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence .....   | 69 |
| Figure III.9 : InP structure de bande électronique calculée avec la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-EV . L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence .....   | 70 |

# Liste des tableaux

---



|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I-1 :</b> Extrait de la classification périodique des éléments.....  | 15 |
| <b>Tableau I-2 :</b> Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V.....  | 17 |
| <b>Tableau I-3 :</b> Paramètre de la bande de conduction dans GaAs et InP.....  | 22 |
| <b>Tableau I.4:</b> Paramètres des principaux composés binaires III-V à 300.....  | 31 |
| <b>Tableau III.1:</b> Paramètre du réseau a, module de compressibilité $B_0$ , ainsi que sa dérivée $B_0$ , par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour AlP .....                       | 63 |
| <b>Tableau III.2:</b> Constante de réseau a, module de compressibilité $B_0$ , ainsi que sa dérivée $B_0$ par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour InP.....                          | 65 |
| <b>Tableau III.3 :</b> Energies des transitions (Ryd) pour différents points de la zone de Brillouin $\Gamma - \Gamma$ (gap directe)et $\Gamma - X$ (gap indirecte) des semi-conducteurs BeS, BeSe et BeTe..... | 71 |

# Introduction générale

---



**D**ans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs.

Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques<sup>[1,2]</sup>.

La plus grande partie des composants (transistors, diodes...) sont réalisés en silicium qui joue un rôle prépondérant, sa technologie et sa connaissance théorique ont atteint des niveaux inégalés. En électronique rapide et en optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités des porteurs relativement petites et transitions électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). Dans de telles applications, les composés semi-conducteurs III-V sont préférables. Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Les semi-conducteurs III-V a permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui leur confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique de pointe. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires à partir des composés III-V a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés<sup>[3]</sup>.

Dans ce mémoire ; Nous allons nous consacrer à l'étude des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V à base de Phosphore tel que : le phosphure d'indium (InP) et le phosphure d'aluminium (AlP) qui sont utilisés dans les applications électroniques à

haute fréquence et à haute puissance, de par leurs plus grande mobilité électronique comparée à celles des semi-conducteurs plus communs, comme le silicium et l'arséniure de gallium.

Le InP est caractérisé par un gap direct et il est aussi utilisé comme substrat pour la croissance par épitaxie de composés optoélectroniques à base d'arséniure d'indium-gallium (InGaAs). Le AIP est caractérisé par un gap indirect<sup>[4]</sup>.

Dans le présent travail, une étude théorique de type Ab initio des composés AIP et InP à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est proposé Nous utilisons la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total plus orbitales locales (FP-LAPW+lo). Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques. Sa particularité est qu'elle ne fait intervenir aucune donnée ajustable expérimentalement dans les calculs et à ne considère que les paramètres fondamentaux des matériaux étudiés (exemples: les positions atomiques, le numéro atomique,...) <sup>[5,6]</sup>. Nous utilisons le code WIEN2K dont lequel la méthode FP-LAPW+lo est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce à aux différentes approximations quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code. Il passe cependant de la version 0.1 (l'an 2000) à la version 13.1 (juin 2013).

Ce travail est divisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présenterons une introduction sur les semi-conducteurs III-V et en particulier ceux à base de phosphore et leurs propriétés optoélectroniques.

Le second chapitre constitue l'outil théorique avec lequel ce travail a été effectué. Nous présenterons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi ceux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total plus orbitales locales (FP-LAPW+lo).

Le troisième chapitre représente la partie pratique de ce travail. Nous exposerons nos résultats correspondant aux propriétés structurales et électroniques des composés AIP et InP. Dans le premier volé, les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille, le module de



compression et sa dérivée ont été obtenus par optimisation. Dans le deuxième volé nous déterminerons les structures de bandes électroniques en particulier. Puisque les méthodes ab initio sous-estiment la valeur du gap par rapport à l'expérience d'un ordre qui peut aller jusqu'à 50%, nous nous intéresserons à remédier ce problème en utilisant une approximation récente appelée GGA-EV afin d'améliorer la valeur du gap des deux composés en comparaison avec l'expérience. Nous montrerons que nous avons obtenu une amélioration significative par rapport à l'approximation GGA-PBE. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres travaux théoriques et expérimentaux et un très bon accord est observé.

Nous terminerons par une conclusion générale dans laquelle nous allons montrer quelques perspectives liées à nos résultats et les matériaux étudiés.

# **Chapitre I**

Propriétés physiques et intérêt  
optoélectronique des semi-conducteur  
III-V

## I.1 Introduction

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

Une grande partie des semi-conducteurs présentant un intérêt pratique appartient aux groupes de type IV, III-V, II-IV, et leur champ d'application est très vaste et tous les dispositifs de ces semi-conducteurs peuvent être caractérisés et identifiés plus ou moins précisément. De nombreux articles scientifiques, articles de synthèse, chapitres de livres et de livres spécialisés existent qui traitent des différentes propriétés semi-conductrices. Ils discutent des propriétés clés des semi-conducteurs de groupes IV, III-V et II-VI; et systématisent leurs propriétés à partir d'un aspect physique à l'état solide<sup>[7]</sup>.

La majeure partie des textes est consacrée à la description complète des propriétés structurales, électroniques (structure de la bande d'énergie), élastiques, dynamiques, thermiques, optiques et de transport de porteurs dans ces semi-conducteurs. Mais aussi de certains effets correcteurs et des propriétés connexes, tels que les propriétés piézo-électriques, élasto-optiques et électro-optiques, ont également été discutés<sup>[8]</sup>.

## I.2 L'intérêt des S/C de type III-V

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications.

Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs.

Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques.

En électronique rapide et en optoélectronique <sup>[9]</sup>, les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes: mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, GaAlAs,

InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

### I.3 Définition des Semi-conducteurs III V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III (ème) colonne et d'un élément de la V(ème) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau I-2 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

Les semi-conducteurs III-V à base de gallium se sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de 3ème ligne de la IIIème colonne et d'un élément de la Vème colonne de la classification périodique de Mendeliev, c.-à-d. le gallium (Ga). Par exemple GaN, Ga As.

| III                       | IV                        | V                         |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $^{10,81}_{5}\text{B}$    | $^{12,01}_{6}\text{C}$    | $^{14,01}_{7}\text{N}$    |
| $^{26,98}_{13}\text{Al}$  | $^{28,09}_{14}\text{Si}$  | $^{30,97}_{15}\text{P}$   |
| $^{69,74}_{31}\text{Ga}$  | $^{72,59}_{32}\text{Ge}$  | $^{74,92}_{33}\text{As}$  |
| $^{114,82}_{49}\text{In}$ | $^{118,69}_{50}\text{Sn}$ | $^{121,75}_{51}\text{Sb}$ |

Tableau I-1 Extrait de la classification périodique des éléments

Le tableau I.1 montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïv permettant de connaître les composés et alliages possible.

- Ga: le nombre d'électron de valence est 3 électrons.
- As: le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Alors :

$\text{Ga} + \text{As} = \text{GaAs}$  : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et As) est égale à 08 électrons. Telle que (GaAs) il satisfait à la condition du Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ). Qui représenté la loi déplacement des électrons.

Le tableau (2) donne des exemples des matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonctions des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendeléeïv [10,11,12].

## I.4. Les Types Composés Des S/C III-V

### I.4.1. Les Composés Binaires

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

| Composé m-v | $E_g$ (eV) | $\lambda_g$ ( $\mu m$ ) | $m^*/m_0$ | $a_0$ (Å) | Structure de la bande interdite |
|-------------|------------|-------------------------|-----------|-----------|---------------------------------|
| AlP         | 2,45       | 0,51                    |           | 5,463     | indirecte                       |
| BN          | 7,5        | 0,17                    |           | 3,615     |                                 |
| AlAs        | 2,16       | 0,57                    |           | 5,661     |                                 |
| AlSb        | 1,58       | 0,75                    | 0,12      | 6,138     |                                 |
| GaP         | 2,26       | 0,55                    | 0,82      | 5,449     |                                 |
| InP         | 1,35       | 0,92                    | 0,08      | 5,868     | directe                         |
| GaAs        | 1,42       | 0,87                    |           | 5,653     |                                 |
| GaSb        | 0,72       | 1,85                    | 0,063     | 6,095     |                                 |
| In As       | 0,36       | 3,44                    | 0,023     | 6,058     |                                 |
| InSb        | 0,17       | 7,30                    | 0,014     | 6,479     |                                 |

Tableau I-2 Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V<sup>[13,14]</sup>

$E_g$  Energie de bande interdite;

$\lambda_g$  longueur d'onde du seuil d'absorption ;

$m^*$  masse effective des électrons;

$a_0$  paramètre de maille du cristal.

#### I.4.2 .Les Composés Ternaires et Quaternaires

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

autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $GaAs_yP_{1-y}$  ou quaternaires comme  $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ .<sup>[15]</sup>

## I.5. Propriétés physiques des semi-conducteur III-V

### I.5.1. Propriétés Structurales: La structure Zinc Blende et Wurzite

Les semi-conducteurs III-V formés à partir de Al, Ga, ou In d'une part, P, As, ou Sb d'autre part ont tous une structure de type zinc-blende [3]. Leur réseau cristallin peut se décomposer en deux sous réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V (figure.I.1). Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$ ,  $a_0$  étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête 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<sup>[16]</sup>.

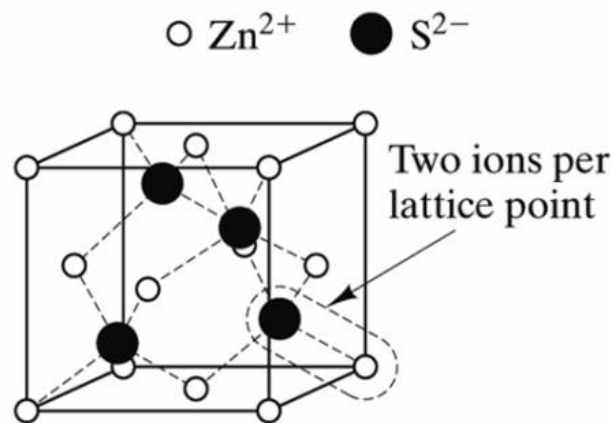


Figure I. 1: mailles cristallographiques de la structure Zinc Blende<sup>[17]</sup>

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées (énergie-vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibration 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-blend est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure I.3.

Elle présente un centre de symétrie  $\Gamma$  à l'origine ( $\vec{k} = 0$ ) et des axes de symétrie

Il existe: 3 axes équivalents  $\langle 100 \rangle$

4 axes équivalents  $\langle 111 \rangle$  avec les points correspondants L

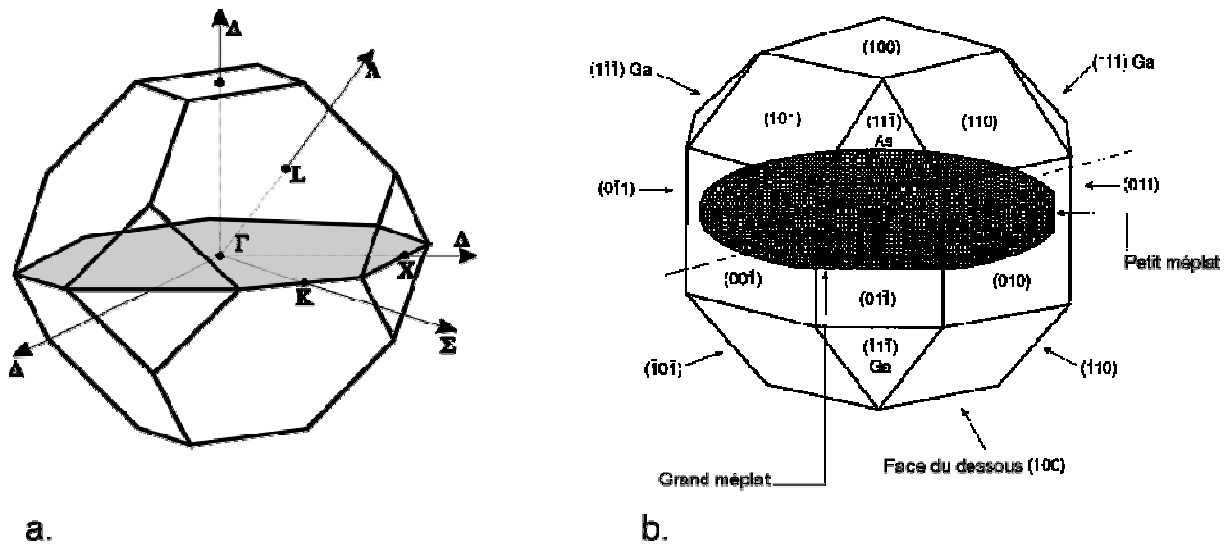


Figure. I.3.a: Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée

Figure. I.3.b: plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs<sup>[18]</sup>

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

- points  $X$  de coordonnées  $(2p/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ ,
- points  $L$  de coordonnées  $(p/a, p/a, p/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ ,
- points  $K$  de coordonnées  $(0, 3p/2a, 3p/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ <sup>[19]</sup>.

## I.5.2. Propriétés Electroniques

### I.5.2.1. Structure des bandes d'énergie des semi-conducteurs III - V

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles ne décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

#### a. Structure de bande de GaAs

Pour le GaAs, le maximum de la bande de valence est en  $K=0$  et celle-ci est doublement dégénérée avec deux branches  $E=f(K)$  confondues au centre de la zone de Brillouin (Figure I-4).

Les deux bandes décrivent la disposition de porteurs de masses effectives différentes, la masse des trous lourds est de  $0.68m_0$ , celle des trous légers de  $0,12m_0$  où  $m_0$  est la masse de l'électron au repos. Une troisième branche de la bande de valence est abaissée par rapport aux deux premières d'une énergie  $\Delta$ , égale à  $0,33$  eV

La bande de conduction présente, au centre de la zone de Brillouin ( $K=0$ ) un minimum non dégénéré, qui est une vallée à symétrie (G) appelée vallée centrale. Il existe également d'autres minima à des niveaux d'énergie plus élevée, les 4 vallées à symétrie L dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et les directions équivalentes.

D'après la courbure des différentes vallées, à laquelle est reliée la masse effective des électrons beaucoup plus légers et donc beaucoup plus mobiles que dans les vallées X et L. Cette propriété est en partie responsable de certaines caractéristiques des phénomènes de transport dans le semi-conducteur GaAs.

L'arséniure de gallium étant un composé à gap direct, les transitions électriques les moins énergétiques entre la bande de valence de la bande de conduction peuvent se faire avec conservation du vecteur d'onde K (sans l'intervention des phonons)<sup>[20]</sup>.

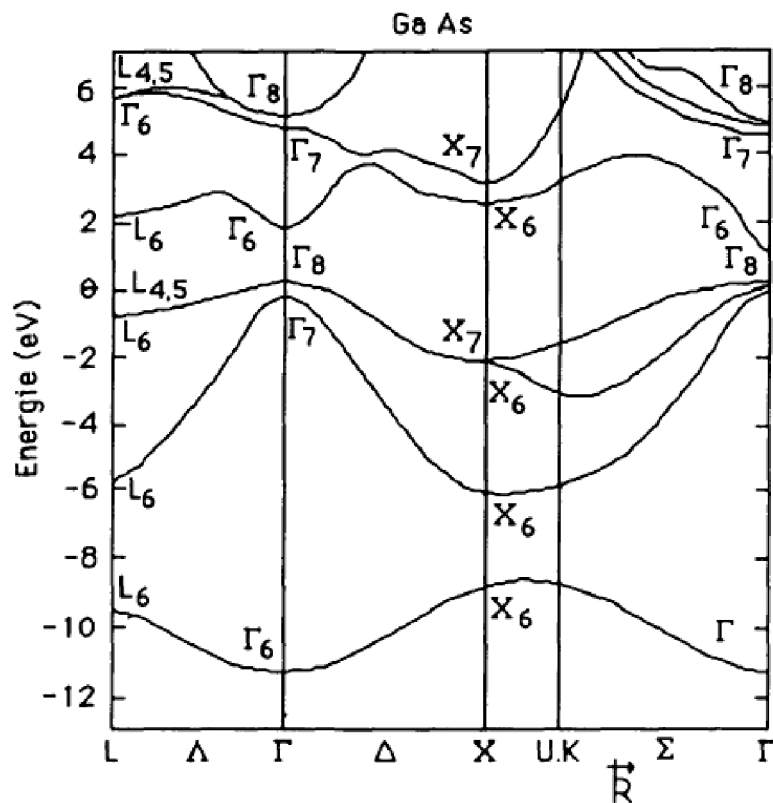


Figure I.4: Structure de bandes de GaAs

#### b. Structure de bande de In P

Le In P est un composé III-V à transition direct. Cela signifie que l'énergie minimale ( $G_{15}$ ) de la bande de conduction et l'énergie maximale ( $G_{15}$ ) de la bande de

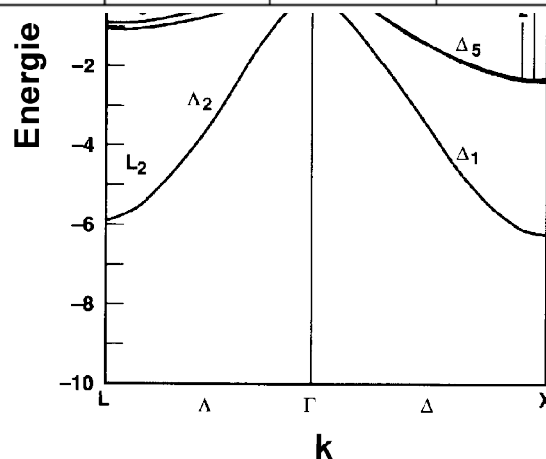
valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin. Ceci a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques.

La bande de conduction présente par ailleurs une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum (G). La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi dans les semiconducteur III-V à bande interdite directe comme GaAs, InP, GaInAs,....., la masse conducteur III-V à bande interdite directe comme GaAs, InP, GaInAs,....., la masse effective des électrons en (G) est très faible, et par conséquent, la mobilité électronique élevée.

On note généralement la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin: vallée L dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et vallée X dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type L équivalentes et trois de type X. les vallées sont caractérisées par une courbure faible et par conséquent par des électrons ayant une masse effectives élevée et une faible mobilité <sup>[21]</sup>. Le tableau (I-3) donne les valeurs des masses effectives dans les différentes vallées et les écarts en énergie entre le minimum principal et les minima secondaires Let X pour GaAs, InP à la température ambiante et à basse température.

|                            | GaAs  |       | InP   |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 300K  | 77K   | 300K  | 77K   |
| $\Delta E_g (ev)$          | 1,43  | 1,51  | 1,35  | 1,41  |
| $\lambda (\mu_m)$          | 0,87  | 0,82  | 0,92  | 0,88  |
| $\Delta E_{\Gamma L} (ev)$ | 0,33  | 0,33  | 0,54  | 0,61  |
| $\Delta E_{\Gamma X} (ev)$ | 0,48  | 0,46  | 0,76  | 0,755 |
| $m_{e\Gamma} / m_0$        | 0,063 | 0,067 | 0,078 | 0,082 |
| $m_{eL} / m_0$             | 0,22  | 0,22  | 0,22  | 0,22  |
| $m_{eX} / m_0$             | 0,58  | 0,58  | 0,384 | 0,384 |

Tableau I-3  
conduction dans



Paramètre de la bande de  
GaAs et InP

Figure I.5: Structure de bandes du phosphure d'indium au centre de la zone de Brillouin

L'allure générale des bandes est la même pour tous les composés III-V dont la structure de bande est directe (InAs, InSb, GaAs, GaSb,...) <sup>[22,23]</sup>.

c. La saturation de vitesse

Dans certains matériaux comme GaAs et InP, les minima de ces vallées satellites et le minimum  $\Gamma$  sont séparés par une énergie de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolt. Ils sont donc accessibles à des électrons ayant gagné de l'énergie par un quelconque mécanisme. Considérons par exemple un ensemble d'électrons dont l'énergie se situe au voisinage du minimum  $\Gamma$ . Leur masse effective est faible et leur mobilité élevée. S'ils gagnent de l'énergie en s'échauffant dans un champ électrique intense, ils vont monter dans la vallée  $\Gamma$  et pouvoir être portés à un niveau énergétique égal ou supérieur au minimum de  $L$  ou  $X$ . Une collision avec un phonon leur communiquant le complément d'impulsion nécessaire peut alors les "transférer" dans l'une des vallées satellites. Les électrons transférés voient leur énergie cinétique diminuer de l'énergie de transfert et ont une masse effective très accrue. Ils sont alors brusquement ralentis. Cette situation est à l'origine de la saturation de vitesse de transport  $v$  des électrons, observée dans les matériaux III-V, lorsque le champ électrique  $E$  augmente (courbe  $v(E)$  présentant une décroissance en champs forts) <sup>[24]</sup>.

### I.5.2.2. Bandes interdites des composés III-V

#### a. Bandes interdites des principaux composés III-V

Le diagramme de la (figure I- 6) représente les variations de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre cristallin  $a$  qui varie lui-même avec la composition. 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  $a$ , en fonction de la composition des alliages ternaires. Certaines lignes présentent un point anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est donc très important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques.

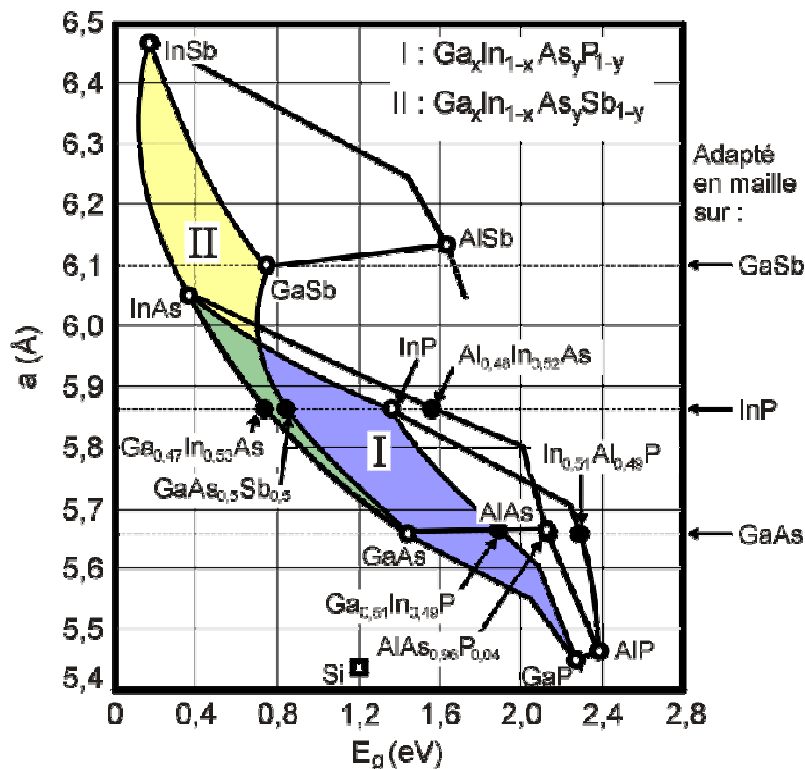


Figure I .6: évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V[25].

b. Les hétéro structures des matériaux

Les transistors HEMT sont des composants dont le fonctionnement repose sur l'existence d'hétérojonctions semi-conducteur/semi-conducteur. En effet, le changement abrupt de structure de bandes à l'hétéro-interface entre deux semi-conducteurs conduit à l'apparition de discontinuités (offsets) à la jonction des bandes de conduction ou de valence, c'est-à-dire à des sauts de potentiel. Cela est illustré par le diagramme de bandes d'une hétérojonction dont l'établissement nécessite la connaissance de l'affinité électronique des deux semi-conducteurs. L'application des règles d'Anderson, permet de déterminer les positions respectives des bandes de valence et de conduction à l'interface. La forme de la barrière dépend alors de la différence des travaux d'extraction et de la position du niveau de Fermi dans les deux matériaux.

La particularité des composants à hétéro structures résulte de leur capacité à contrôler le flux et la distribution des électrons et des trous à travers ces décalages de bandes[26]. Leurs progrès n'ont été rendus possibles que par l'avancée des techniques d'épithaxie, et notamment de l'épithaxie par jets moléculaires. Les hétérojonctions sont classées en différents types suivant le type d'offset qui se produit à l'hétérojonction abrupte de semi-conducteurs. Dans l'hétérojonction de type I, figure (I-7 -a), les offsets de bande pour la bande de conduction et de valence agissent comme des barrières de potentiel et gardent les électrons et les trous dans le matériau de plus petit gap. Les hétérojonctions de type II sont à gap décalé, figure I-7 -b, ou brisé, figure (I-7 -c). Dans ces situations, électrons et trous sont alors séparés dans l'espace, avec les électrons diffusant dans un matériau et les trous dans l'autre.

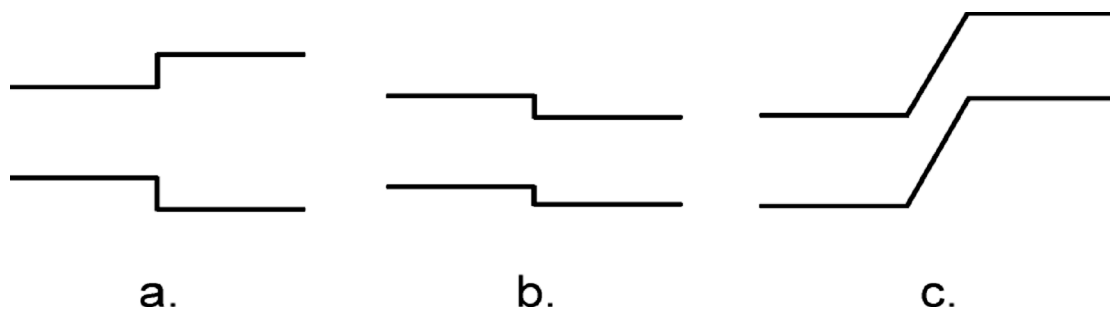


Figure .I.7 : diagrammes schématisant les différents types d' hétérojonctions[26]

Dans le cas du HEMT, l'hétérojonction la plus importante est sans doute celle que nous avons décrite précédemment, à savoir l'hétérojonction permettant le transport horizontal d'électrons dans un gaz bidimensionnel. En effet, cette hétérojonction va contribuer à définir des filières de composants comme nous le verrons au paragraphe suivant. Toutefois, nous pouvons voir sur la figure (I-8), représentant la structure des bandes de valence et de conduction d'un HEMT, que chaque hétérojonction a de l'importance dans la mesure où les transports horizontaux et verticaux des électrons et des trous s'en trouvent influencés.[27]

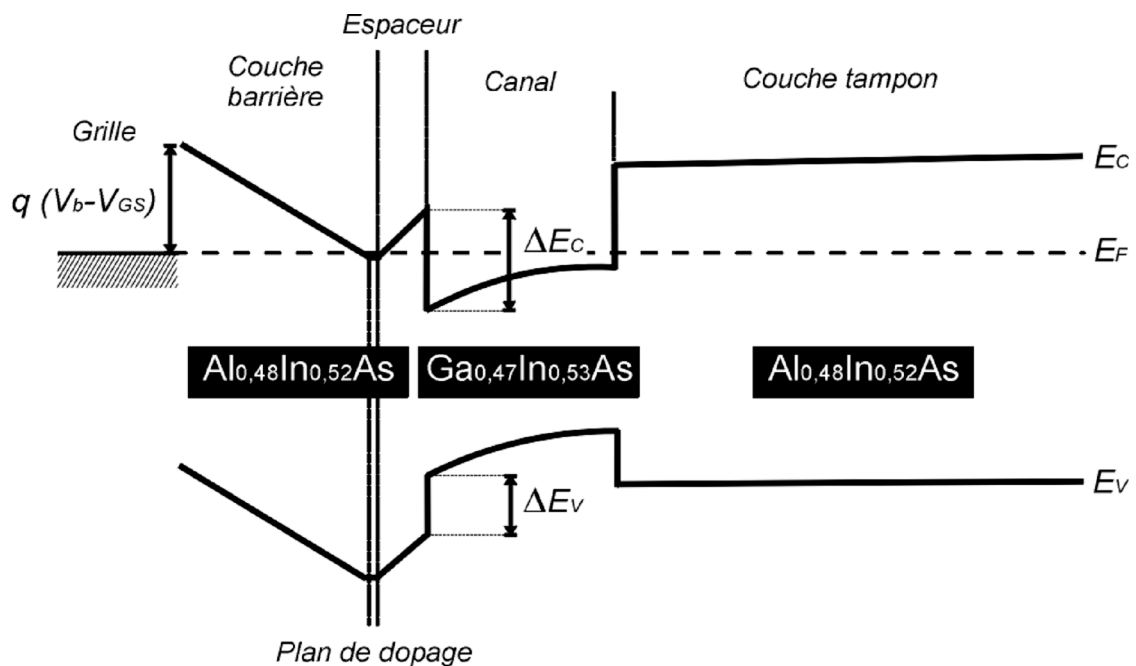


Figure I-8: représentation des bandes de conduction et de valence d'un HEMT

AlInAs/GaInAs adapté en maille sur InP comportant un plan de dopage. Lorsqu'on incorpore de l'indium dans AlAs (Arséniure d'aluminium) en substitution à l'aluminium, l'encombrement stérique de l'indium étant supérieur à celui de l'aluminium, il va en résulter une augmentation du paramètre de maille du composé. La variation est en première approximation linéaire avec  $x$ . Si on veut obtenir un accord de maille parfait entre  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  et InP sachant que les paramètres de maille sont respectivement  $a = 5.65 + 0.4x$  et  $5.86 \text{ \AA}$  ( $\text{AlInAs}$ ) =  $a(\text{InP}) = 5.86 \text{ \AA}$ . Cet accord de maille est réalisé pour  $x = 0.52$  Donc l'alliage obtenu est:  $\text{Al}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{As}$ [28].



### I.5.3 Les propriétés optiques

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.

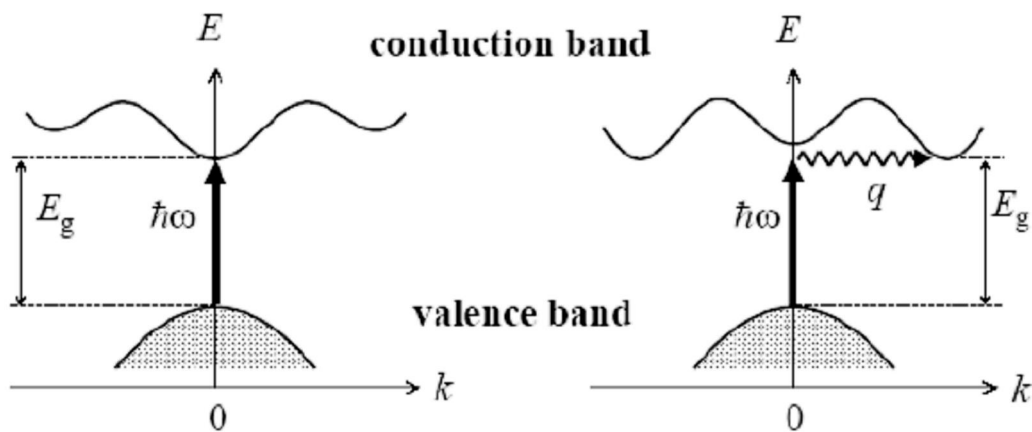


Figure I.9: les transitions optiques directes et indirectes

Un semi-conducteur à bande interdite indirecte comme le GaP, est un très mauvais émetteur de lumière et c'est pourquoi le Silicium qui a eu tant de succès en microélectronique n'est pas un bon matériau pour l'optoélectronique.

En revanche, un matériau à bande directe comme le GaAs, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point  $k = 0$  (voir Figure.I), est un très bon émetteur de lumière [29].

Un problème important concernant les diodes émettrices de lumière est l'extraction de la lumière de l'intérieur du matériau vers l'extérieur. En effet, une fois un photon émis, il n'est pas du tout sûr qu'il sorte du semi-conducteur: en raison du fort indice de celui-ci, l'angle de réflexion totale interne est faible: il est en gros égal à  $17^\circ$  pour GaAs, ce qui signifie que seulement 2% de l'angle solide total permet aux photons de sortir du semi-conducteur sur une face. En conséquence, très nombreux sont les photons qui sont réfléchis à l'intérieur et finalement réabsorbés !

L'énorme enjeu commercial autour des diodes émettrices de lumière (LEDs) motive pour cela aujourd'hui toute une communauté à la recherche de la structure optique idéale pour sortir la lumière d'une diode : miroirs antireflets, microcavités, pyramides, structures à bande interdite photonique... Le problème n'est pas simple du tout [30].

Les caractéristiques optiques des matériaux sont :

Le coefficient de réflexion  $R$  qui s'écrit :

$$R = \frac{(n-1)^2 + x^2}{(n+1)^2 + x^2}$$

Il faut remarquer que dans les alliages ternaires du type GaAlAs, l'indice de réfraction dépend de la composition, c'est-à-dire de la concentration en aluminium, et ceci est utilisé dans la réalisation des diodes laser en particulier.

et le coefficient de transmission  $T$ :

$$T = \frac{4n}{(n+1)^2 + x^2}$$

Ces grandeurs sont liées à l'indice de réfraction  $n$  au coefficient absorption  $\alpha$ .

L'indice de réfraction est complexe :

$$n_1 = n - jx$$

Où  $\chi$  est le coefficient d'extinction, relie au coefficient d'absorption  $\alpha$  par l'expression :

$$\alpha = \frac{4\pi\gamma\chi}{c}$$

Les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction sont liées par la relation de Kramers-Kroning :

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' x(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

(P= partie principale)

En haute fréquence l'indice de réfraction est lié à la constante diélectrique par la relation :

$$N = \sqrt{\epsilon}$$

## I.6. Les avantages des semi-conducteurs III-V

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants:

- leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés Hyperfréquences.
- leur résistance aux radiations.
- leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques) [31,32].
- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz.

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [33].

## I.7. Applications industrielles et défis technologiques

Le marché des lasers à semi-conducteur (GaAs, GaAlAs,...) est très important. Ils jouent un rôle clé dans beaucoup d'applications, comme par exemple l'écriture ou la lecture optique à haute résolution. En effet, l'enregistrement optique requiert une réduction optimale de la longueur d'onde du faisceau utilisé car le gain en densité d'information varie comme  $\lambda^{-2}$ . Les matériaux III-V sont donc utilisés dans les technologies CD (Compact Disk) et DVD (Digital Versatile Disk), mais aussi pour les imprimantes laser, les fax ou les photocopieurs. Autrement, le domaine des télécommunications et de l'informatique, montre un intérêt grandissant pour les semi-conducteurs composés III-V (GaAs, GaAlAs,...), notamment grâce à leurs fortes vitesses de commutation.

Cependant de plus en plus d'applications vont mettre en jeu des technologies à base de matériaux III-V (GaAs, GaAlAs,...). Le tableau I.4. Montre la feuille de route des performances des SSL-LED (éclairage à l'état solide LED« solid state lighting ») de plus en plus utilisés dans les technologies de l'éclairage. Ce tableau expose ainsi les progrès technologiques qu'ils restent à faire dans l'efficacité lumineuse, le flux / lampe, le coût d'achat ou encore l'indice de coloration. De plus, d'autres caractéristiques dont les impacts sont difficiles à évaluer quantitativement pourraient venir améliorer cette feuille de route : la réduction de taille, la robustesse et la résistance aux vibrations, la compatibilité avec des conditions environnementales extrêmes (froid et chaleur), et une efficacité accrue dans l'éclairage dirigé [34].

| Technologie                        | SSL-LED     | SSL-LED       | SSL-LED      | SSL-LED | Incandescence | Fluorescence |
|------------------------------------|-------------|---------------|--------------|---------|---------------|--------------|
|                                    | 2002        | 2007          | 2012         | 2020    |               |              |
| Efficacité lumineuse (lm/W)        | 25          | 75            | 150          | 200     | 16            | 85           |
| Durée de vie (kh)                  | 20          | >20           | >100         | >100    | 1             | 10           |
| Flux (lm/lampe)                    | 25          | 200           | 1000         | 1500    | 1200          | 3400         |
| Puissance (W/lampe)                | 1           | 2.7           | 6.7          | 7.5     | 75            | 40           |
| Prix/lumen                         | 200         | 20            | <5           | <3      | 0.4           | 1.5          |
| Prix/lampe                         | 5           | 4             | <5           | <3      | 0.5           | 5            |
| Indice de rendu des couleurs (CRI) | 75          | 80            | >80          | >80     | 95            | 75           |
| Marchés ciblés                     | Faible flux | Incandescence | Fluorescence | Tous    | -             | -            |

Tableau I.4: Paramètres des principaux composés binaires III-V à 300[35]

## I.8. Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les propriétés physiques des matériaux III-V, ainsi que les structures cristallines, les bandes d'énergies, et les hétéros structures. L'utilisation des matériaux composés apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications. La

combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs étude et l'intérêt de plusieurs chercheurs.

## **CHAPITRE 2**

# **DESCRIPTION DE LA METHODE DE CALCUL**

## II.1 Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [36]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques ( $n$ ) en interaction mutuelle et d'électrons de spin  $\sigma_i$  positionnés à  $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$  et à  $\vec{r} = \{\vec{r}_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N_e\}$  respectivement.

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.1)$$

où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.2)$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

## II.2 Résolution de l'équation aux valeurs propres

### II.2.1 Approximation adiabatique

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de

grandeurs plus petites que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\varphi(\vec{R}, \vec{r})$  et ainsi présumer que la mobilité électronique ( $\varphi$ ) ne dépend pas de la vitesse des noyaux mais seulement de leurs positions.

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à  $m$  donnée, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige par conséquent les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [37].

La dynamique du système (électrons et noyaux) est décrite par deux étapes successives:

Les électrons sont supposés réagir instantanément au déplacement ionique. De ce fait, dans l'équation des coordonnées électroniques, les positions des ions sont considérées comme des paramètres externes immobiles.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}; \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_R^0 \varphi_R^0(\vec{r}) = E^{BO}(\vec{R}) \varphi_R^0(\vec{r}), \quad (2.4)$$

Où le dernier terme de l'Hamiltonien est constant et a été introduit dans le but de préserver la neutralité du système et d'éviter la divergence des valeurs propres. L'énergie totale propre à l'état fondamental du système pour des positions nucléaires fixes



$$E^{BO}(\vec{R}) = \langle \varphi_{\vec{R}}^0 | \hat{H} | \varphi_{\vec{R}}^0 \rangle = \min \langle \varphi_{\vec{R}}^- | \hat{H} | \varphi_{\vec{R}}^- \rangle \quad (2.5)$$

Décrit une surface dans l'espace des coordonnées ioniques dite surface de Born Oppenheimer.

Les ions se déplacent selon une énergie potentielle effective incluant leur répulsion coulombienne, ainsi que l'effet d'encrage des électrons.

$$\hat{H}^{BO} = \hat{T}_n + E^{BO}(\vec{R}) \quad (2.6)$$

$$\hat{H}^{BO} \chi(\vec{R}) = E_{\chi}(\vec{R}) \quad (2.7)$$

La séparation des degrés de liberté des électrons de ceux des nucléons, obtenue grâce à l'approximation adiabatique s'avère très importante, du fait que si les électrons doivent être impérativement traités par la mécanique quantique, les degrés de liberté ionique quand à eux dans la plupart des cas, sont traités d'une manière classique.

## II.2.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT<sup>1</sup>), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système  $n_0(\vec{r})$ . Ceci dit une fonction scalaire de la position  $n_0(\vec{r})$ , principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [38] ainsi que Mermin [39], sont relativement simples. Cependant les

---

<sup>1</sup>Acronyme de Density Functional Theory

auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de la densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [40], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [41] et Fermi [42] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [43] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

### II.2.3 Le théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  où l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.8)$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [38] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  et celui des densités minimisant l'équation (1.8), se basant sur les points suivants :

- L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \quad (2.9)$$

- En conséquence obtenir la densité  $n_0(\vec{r})$  minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (1.8) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{EO}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (2.10)$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ( $3 N_e$  dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules  $\int n(\vec{r}) d^3r = N_e$ . A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle  $F_{HK}[n]$ .

#### II.2.4 Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [40] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'Hamiltonien (1.2), par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[n]$ .

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r). \quad (2.11)$$

$T_S$  est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissantes) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_S | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.12)$$

$E_H$  l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (2.13)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.14)$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité  $n(r)$ . A l'exception de  $T_S$  qui est

fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta E(r)} \right] \frac{\delta E(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (2.15)$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$ , Ceci nous donne la forme de KohnSham pour les équations de Schrödinger :

$$(\tilde{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (2.16)$$

$\varepsilon_i$  représentent les valeurs propres, et  $\tilde{H}_{KS}$  est l'Hamiltonien effectif

$$\tilde{H}_{KS}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (2.17)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta E(r)} \quad (2.18)$$

Les équations (2.16) et (2.18) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité  $n(r)$  et l'énergie totale  $E_{KS}$  résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle  $E_{xc}[n]$ , leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que  $E_{xc}[n]$  exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (2.9),

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (2.19)$$

ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (2.20)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}$

### II.2.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie xc E peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (2.21)$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $r$ , elle dépend de  $n(r)$  dans le voisinage de  $r$ . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

#### ❖ Approximation de la Densité locale (LDA<sup>2</sup>)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}^{LDA}[n]$  n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que  $\varepsilon_{xc}([n], r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n$ .

---

<sup>2</sup>Acronyme de Local Density Approximation

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(r) E_{XC}^{hom}[n(r)] d^3r = \int n(r) \{ \varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_c^{hom}[n(r)] \} d^3r \quad (2.22)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$  peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [44] et ensuite paramétré en différentes formes [45].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

#### ❖ Approximation du Gradient généralisé (GGA<sup>3</sup>)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $n$  et de sa variation locale  $|\nabla_n|$ . Une première approche (GGA4) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Hermanet al. [46]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [47]:

---

<sup>3</sup> Acronyme de Generalized Gradient Approximation

<sup>4</sup> Acronyme de Gradient Expansion Approximation

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r \equiv \int n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) F_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r \quad (2.23)$$

où  $\varepsilon_x^{hom}$  est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité  $n(r)$ . Il existe de très nombreuses formes de  $F_{xc}$ , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [48], Perdew et Wang (PW91) [49] et Perdew, Burke et Ernzerhof [50].

### II.3 Remarques

Les propriétés garanties être correctes, par principe, dans la théorie de Kohn et Sham sont la densité et l'énergie, survient ainsi l'interrogation sur la validité des différents résultats concernant les propriétés qui en découlent (en assumant l'exactitude de la fonctionnelle d'échange-corrélation).

- Les valeurs propres issues de la résolution des équations de KS n'ont aucune signification physique, exceptée celle de l'état occupé le plus élevé qui représente l'énergie d'ionisation en signe opposé ( $-I$ ) [51].
- Cependant, l'utilisation du potentiel et des fonctions propres de KS induit un développement d'expressions de perturbations permettant de déterminer correctement les énergies d'excitation. Une des approches proposées consiste à introduire les états propres comme base pour un calcul multi corps (many-body calculation). Ce dernier a été le thème de calculs Monte Carlo [52] et de la théorie de perturbation [53].

Néanmoins, plusieurs travaux théoriques ont montré que dans le cas de plusieurs matériaux, la structure de bandes de KS reste une prédiction plausible des spectres d'énergies expérimentaux. Cependant, l'échec survient quant à l'utilisation des fonctionnelles comme la LDA ou GGA, qui tendent à sous-estimer la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées (cas des semi-conducteurs). Dans ce travail on ne peut déroger à la règle.



## II.4 Techniques de résolution

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées plus loin.

### II.4.1 Théorème de Bloch

Les états propres de l'équation de Schrödinger pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ , telle que les équations de Kohn et Sham, satisfont les équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{eff}(r)\psi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.24)$$

Dans un système périodique (cristal), le potentiel effectif a la périodicité du cristal et peut être exprimé à l'aide des séries de Fourier :

$$V_{eff}(r) = \sum_m V_{eff}(G_m) \exp(iG_m \cdot r), \quad (2.25)$$

où  $G_m$  sont les vecteurs du réseau réciproque, ainsi

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(r) \exp(-iG \cdot r) dr \quad (2.26)$$

et  $\Omega_{cell}$  est le volume de la maille primitive.

Compte tenu de la symétrie de translation, il convient que les états soient orthogonaux et régis par les conditions aux limites du cristal (volume infini). Dans ce cas les fonctions propres de KS sont régies par le théorème de Bloch: elles auront deux nombres quantiques; le vecteur d'onde  $k$  dans la zone de Brillouin (BZ5) et l'indice de bande  $t$  (plus le spin dans le cas des matériaux magnétiques), et ainsi peuvent être exprimées par un produit d'une onde plane  $\exp(ik \cdot r)$  et d'une fonction périodique :

$$\begin{aligned} \psi_{i,k}(r) &= \exp(ik \cdot r) u_{i,k}(r) \\ u_{i,k}(r + R) &= u_{i,k}(r) \\ R &= \sum n_i \alpha_i, \quad n_i = 1, \dots, N_i \end{aligned} \quad (2.27)$$

$R$  sont des vecteurs de l'espace direct, définis par  $\alpha_i$  avec  $i \in \{1, 2, 3\}$  et  $N_i$  le nombre de cellules primitives dans chaque direction ( $N_i \rightarrow \infty$  dans le cas du cristal idéal).

La résolution de l'équation (2.24) revient à développer la fonction périodique  $u_{i,k}(r)$  dans une base de fonctions dépendantes des points  $k_j$   $\{\phi_j^k | j = 1 \dots N_{bas}(k)\}$ ;

$$u_{i,k}(r) = \sum_j c_{i,k}^j \phi_j^k(r) \quad (2.28)$$

La fonction d'onde  $\phi_j^k$  est développée dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que  $j$  devrait être en principe infini. Cependant, en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base, ainsi la description de  $\phi_j^k$  ne sera qu'approximative. Une fois cette base sélectionnée, il suffit de résoudre le système :

---

<sup>5</sup> Acronyme de Brillouin Zone

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(k) C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(k) \quad (2.29)$$

Où

$$H_{m,m'}(k) = \langle \phi_{m,k}^j | \tilde{H}_{eff} | \phi_{m',k}^j \rangle \quad (2.30)$$

Pour chaque point  $k$  correspond un ensemble d'états propres, ayant l'étiquette =  $1, 2, \dots$ , obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien (2.30).

#### II.4.2 La zone de Brillouin

Tous les états propres possibles sont caractérisés par un vecteur d'onde  $k$  dans une maille primitive de l'espace réciproque périodique. Ainsi la question qui se pose : existe-t-il un choix plus approprié de cette maille ? La première zone de Brillouin (FBZ6), par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs  $G$ . À l'intérieur de cette zone les bandes sont continues tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur  $k$  où se produisent les diffractions de Bragg.

Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est impératif d'intégrer sur les points  $k$  dans la zone de Brillouin. Pour une fonction  $f_i(k)$  où  $i$  définit l'indice de bande, la valeur moyenne est :

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \rightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int_{BZ} f_i(k) dk \quad (2.31)$$

soit  $\Omega_{cell}$  le volume de la maille primitive dans l'espace réel et  $(2\pi)^d / \Omega_{cell}$  le volume de la zone de Brillouin.

---

<sup>6</sup> Acronyme de First Brillouin Zone

Dans le cas des semi-conducteurs, ces sommes sont déterminées grâce à un échantillonnage des points  $k$ . Ainsi, il est possible de transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. De nombreuses procédures d'élection existent pour ces points. On citera en particulier celles de Baldereschi [54], Chadi et Kohen [55] et Monkhorst et Pack [56] comme les plus fréquemment utilisées.

## II.5 La base [L] APW

### II.5.1 Introduction

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [57], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (Figure 2.1) dans lesquelles différentes bases sont utilisées : des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères Muffin tin (MT)  $S_{\alpha}$  centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

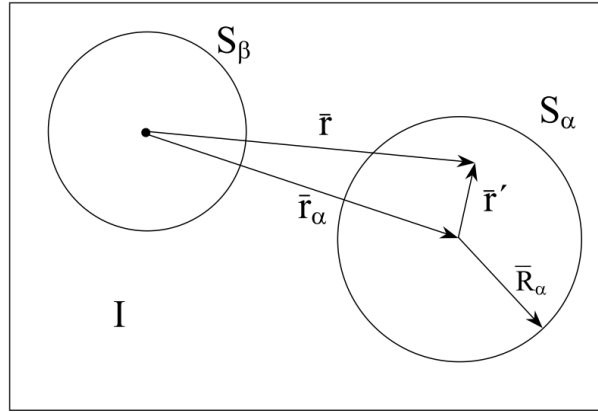


Figure II.1: Division d'une cellule unité en régions « muffin tin »  $S_\alpha$  et  $S_\beta$  et une région interstitielle.

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.

### II.5.2 Définition :

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\alpha}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.32)$$

$\Omega$  représente le volume de la maille primitive,  $r' = r - r_{\alpha}$  soit  $r_{\alpha}$  la position atomique dans la maille primitive,  $R_{MT}^{\alpha}$  est le rayon de la sphère Muffin tin,  $\{lm\}$  est l'index du moment angulaire,  $Y_{lm}$  représentent des harmoniques sphériques,  $\vec{k}$  un vecteur d'onde dans la zone de

Brillouin réduite et  $\vec{K}$  un vecteur du réseau réciproque.  $u_i^\alpha$  sont des solutions numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie  $E$ . Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites.

Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que  $u_i^\alpha(r', E)$  doivent satisfaire pour  $r \rightarrow \infty$ , limite le nombre des énergies  $E$  pour lesquelles une solution  $u_i^\alpha$  existe. Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque  $u_i^\alpha$ . Les  $u_i^\alpha$  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  $\alpha$ .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}| r) Y_{lm}^*(\hat{k} + \hat{K}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.33)$$

où  $j_l$  est la fonction de Bessel à l'ordre  $l$  et  $\hat{k} + \hat{K}$  représente la dépendance angulaire du vecteur  $\vec{k} + \vec{K}$ . En identifiant cette équation en  $l$  et  $m$  à (2.32) et ce en  $\vec{R}_\alpha$  qui correspond à la surface de la sphère muffin tin, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_i^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\hat{k} + \hat{K}) \quad (2.34)$$

Les paramètres  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  sont ainsi définis de façon unique même si  $E$  reste indéterminée. L'équation (2.33) contient a priori une infinité de termes. Or ceci induit l'emploi d'une infinité de  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ . 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  $\alpha$ . Pour convertir en nœuds par unité de longueur nous introduisons le rapport  $2l_{max}/(2\pi R_\alpha) = l_{max}/(\pi R_\alpha)$ . Pour qu'une onde plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de nœuds par unité de longueur. Une onde plane dont la période la plus courte est  $2\pi/K_{max}$  a  $2/(2\pi/K_{max}) = K_{max}/\pi$  nœuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes ( $K_{max}$ ) et pour les fonctions angulaires ( $l_{max}$ ) sont de « qualité » comparable si le nombre de nœuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante:

$$R_\alpha K_{max} = l_{max} \quad (2.35)$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de  $l_{max}$  pour un  $K_{max}$  donné. Une valeur finie de  $l_{max}$  implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère muffin tin n'est pas exact mais suffisant. Les rayons des sphères muffin tin ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de  $l_{max}$  devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le paramètre  $u_l^\alpha$ . A priori pour une description correcte des états propres  $\psi_k^n(\vec{r})$  nous devons prendre  $E$  égale aux valeurs propres  $\epsilon_k^n(\vec{r})$ , or c'est justement ce que nous cherchons! Par conséquent nous nous retrouvons contraint à introduire une valeur triviale pour  $E = \epsilon_k^n$  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  $\epsilon_k^n$  doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur  $\epsilon_k^n$  est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée  $\epsilon_k^{n=1}$ . De même, la procédure (Figure 2.2) est entamée pour la deuxième valeur  $\epsilon_k^{n=2}$  etc. Une fois les  $\epsilon_k^n$  déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients  $c_{\vec{k}}^{n,\vec{k}}$ .

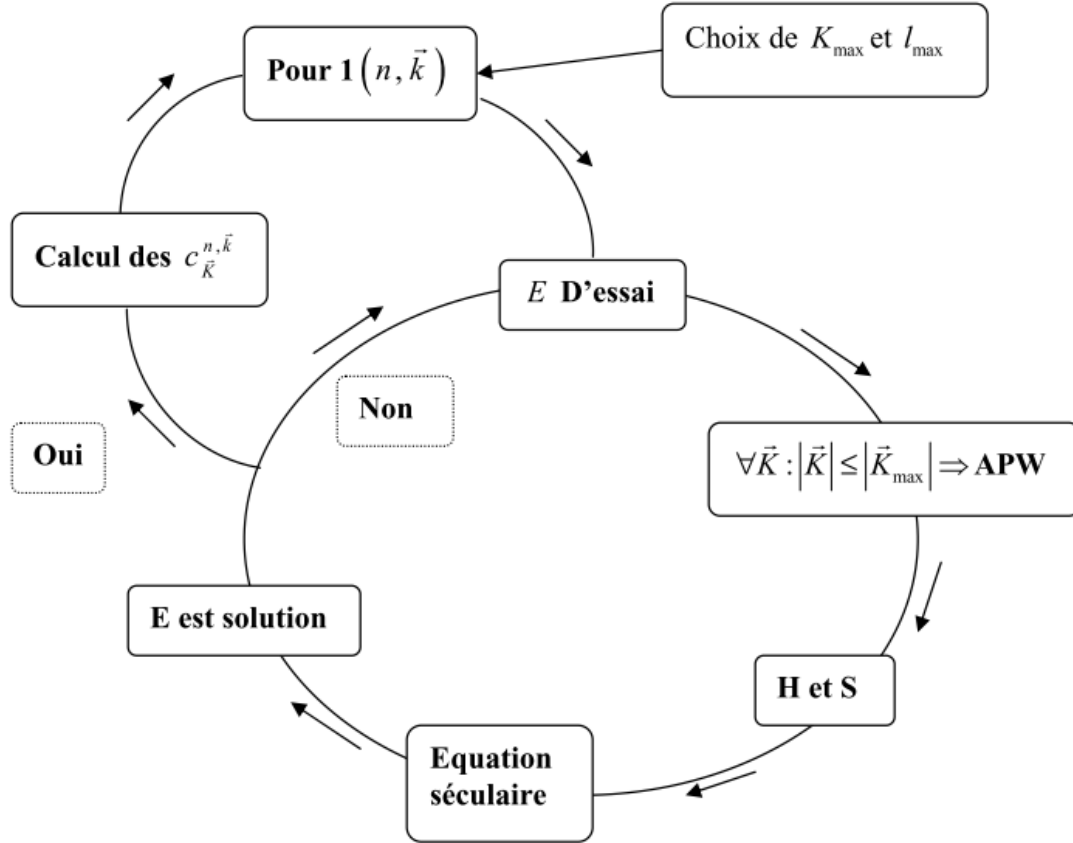


Figure II.2: Algorithme de la méthode APW.

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

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^{\text{APW}}) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^{\text{APW}}) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{u_l^\alpha(r', E_0)} \Big|_{E=E_0} + O(E_0 - \varepsilon_k^{\text{APW}}) \quad (2.36)$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (2.32) pour une  $E_0$  fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :



$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left( A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.37)$$

Où un nouveau coefficient  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} (E_0 - \varepsilon_k^{\vec{K}})$ , est introduit. Afin de déterminer  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  et  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (2.33) avec sa dérivée radiale. Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues. Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère prédominant  $p$  ( $l=1$ ). Afin de minimiser  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ , coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un  $E_0$  près du centre de la bande  $p$ , la différence  $E_0 - \varepsilon_k^{\vec{K}}$  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  $E_i^{\alpha}$  tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left( A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_i^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_i^{\alpha}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.38)$$

où les  $E_i^{\alpha}$  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  $K_{max}$ .

## II.6 La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

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

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

$$\psi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left( A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\theta') & r \in S_{\alpha'}^l \\ 0 & r \notin S_{\alpha'}^l \end{cases} \quad (2.39)$$

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

## II.7 La méthode APW+lo

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

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées  $E_l^{\alpha}$

$$\psi_{\vec{k}}^{\alpha}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha}) Y_m^l(\hat{r}') & r \leq R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.40)$$

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

$$\psi_{\alpha', lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left( A_{lm}^{\alpha', lo} u_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha', lo} \tilde{u}_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'}' \\ 0 & r \in S_{\alpha'}^I \end{cases} \quad (2.41)$$

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

## II.8 La base mixte LAPW/APW+lo

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

Les exemples les plus fréquents sont :

\* Les états de valence **d**- et **f**-.

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

Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que par atome,  $2l + 1$  orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ , considérablement plus large que la base LAPW. Ce dernier est compensé par le fait qu'un plus  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$  est nécessaire pour obtenir de bons résultats.

Cependant il serait préférable de n'utiliser ces fonctions de base que lorsqu'elles sont vraiment utiles. Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo : pour tous les atomes  $\alpha$  et valeurs  $l$ , l'équation (2.37) est utilisée. Mais pour certains atomes  $\alpha_0 (r \in S_{\alpha_0})$  et certains  $l_0$ , l'équation (2.40) est utilisée. Les  $\psi_{\alpha_0}^{l_0 m}$  correspondantes suivant l'équation (2.41) sont ajoutées à la base des fonctions. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2K [58].

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_m^l(\omega) & r \in S_{\alpha} \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (2.42)$$

Le potentiel  $V(r)$  a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère muffin tin. L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.



# CHAPITRE 3

## PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES SEMI CONDUCTEUR AIP et InP

### III.1 Introduction

Les semi-conducteurs III-V à base du phosphore (AlP et InP) étudiés dans ce chapitre cristallisent dans la structure zinc blende. La cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes a quatre paires de liaison atomique, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende peut être vue comme une superposition de deux sous

réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale. La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la figure III.1. Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (cc). La figure III.2 représente un schéma descriptif de la première zone de Brillouin du réseau associé à la structure zinc blende ainsi que les différentes coordonnées des points et des directions de haute symétrie correspondantes.

Le AlPse caractérise par une bande interdite de nature indirecte, associée à la transition  $\Gamma - X$ . Le InP se caractérise par une bande interdite de nature directe, associée à la transition  $\Gamma - \Gamma$ . Ils sont en effet de bons candidats dans le contexte des efforts dépensés pour élaborer de nouveaux dispositifs optoélectroniques de puissance. Du point de vue théorique, la dernière décennie a enregistré un faible nombre de travaux, principalement axés sur des calculs premiers principes (ab initio) basés sur la méthode FP-LAPW. Il est à souligner qu'à part les travaux théoriques de Van Camp et al. et Gonzalez-Diaz et al, peu d'informations sont disponibles concernant les coefficients de pression du gap fondamental de ces composés.

Au cours de ce chapitre nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée aux semi-conducteurs III-V à base de phosphore AlP et InP. Les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer leurs différentes propriétés structurales et électroniques et de les comparer aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

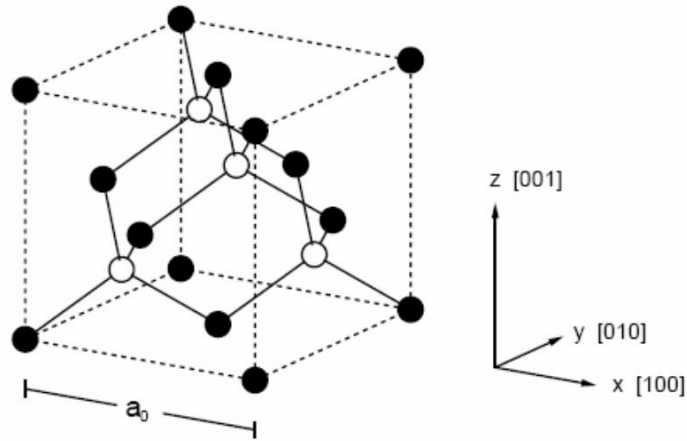
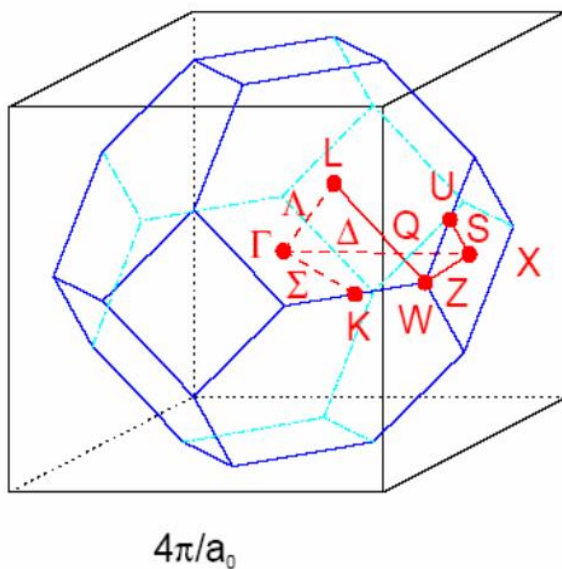


Figure III.1 : Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence [14]).



|   |   |
|---|---|
| $\Gamma = \frac{2\pi}{a_0}[0, 0, 0]$                          | $U = \frac{2\pi}{a_0}[1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$ |
| $X = \frac{2\pi}{a_0}[1, 0, 0]$                               | $W = \frac{2\pi}{a_0}[1, \frac{1}{2}, 0]$           |
| $L = \frac{2\pi}{a_0}[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ | $K = \frac{2\pi}{a_0}[\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0]$ |
| $\Delta = \frac{2\pi}{a_0}[\xi, 0, 0],$                       | $0 \leq \xi \leq 1$                                 |
| $\Lambda = \frac{2\pi}{a_0}[\xi, \xi, \xi],$                  | $0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$                       |
| $\Sigma = \frac{2\pi}{a_0}[\xi, \xi, 0],$                     | $0 \leq \xi \leq \frac{3}{4}$                       |
| $Z = \frac{2\pi}{a_0}[1, \xi, 0],$                            | $0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$                       |
| $Q = \frac{2\pi}{a_0}[1 - \xi, \frac{1}{2}, \xi],$            | $0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$                       |
| $S = \frac{2\pi}{a_0}[1, \xi, \xi],$                          | $0 \leq \xi \leq \frac{1}{4}$                       |

Figure III.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique centré (c.c). Les coordonnées des points et des directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure (Figure extraite de la référence [14]).



## III.2 Equations d'état

Les équations d'état (EOS) établies pour les matériaux peuvent nous fournir une certaine information sur les propriétés mécaniques, mais à des conditions vibratoires zéro. Elles sont très fréquemment déduites à partir de techniques *ab initio* et mesurées expérimentalement à l'aide d'outils très performants tels que les presses à enclume de diamant. Nous utilisons le code Wien2K [15] qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LAPW.

Les calculs *ab initio* des équations d'état restent relativement faciles à exécuter pour des structures cristallographiques simples telles que nos phases cubiques car, du fait de leurs symétries, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin requiert peu de points  $\mathbf{k}$ . Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre (paramètre de maille), le module de compressibilité et l'énergie de cohésion.

## III.3 Détails techniques

Nous avons calculé par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales des composés AlP et InP dans la structure cristalline zinc blende. Il est important de rappeler que les codes utilisés dans ce mémoire sont basés sur une théorie *ab initio*. Il est donc naturel que leur utilisation nécessite des réglages et que leurs résultats ne soient pas considérés comme absolus. En pratique, il apparaît que quelques mises au point sont absolument essentielles ; un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points  $\mathbf{k}$  suffisamment nombreux et bien placés ainsi que des paramètres de coupures appropriés.

### III.3.1 Considérations techniques :

Pour résoudre l'équation EOS, nous avons utilisé des rayons  $R_{MT}$  constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée pour le composé AlP à **2 u.a.** Pour Al et P, tandis que pour le composé InP, elle est fixée à **2.15 u.a.** À l'intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées jusqu'à l'ordre dix ( $l = 10$ ). L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que  $R_{MT} * K_{max} = 9$ . L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué dans l'esprit de la méthode de



Figure III.3 : Tableau périodique des éléments

### III.3.2 Méthode utilisée pour la résolution de l'équation d'état :

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [18] :

$$P(V) = \frac{B_0}{B_0'} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Où  $P$  représente la pression,  $V$  le volume,  $B_0$  le module de compressibilité (Bulkmodulus) et  $B_0'$  la première dérivée par rapport au volume du module en question.

### III.4 Propriétés structurales du AlP et InP

Les figures III.4 et III.5 illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue dans la phase structurale étudiée pour AlP et InP respectivement dans l'approximation GGA-PBE. Nous obtenons le comportement habituel dû au potentiel XC.

Nous reportons aux tableaux 3.1 et 3.2 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la

pression, quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés. Dans ces mêmes tableaux une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes y sont reportées en vue de juger d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

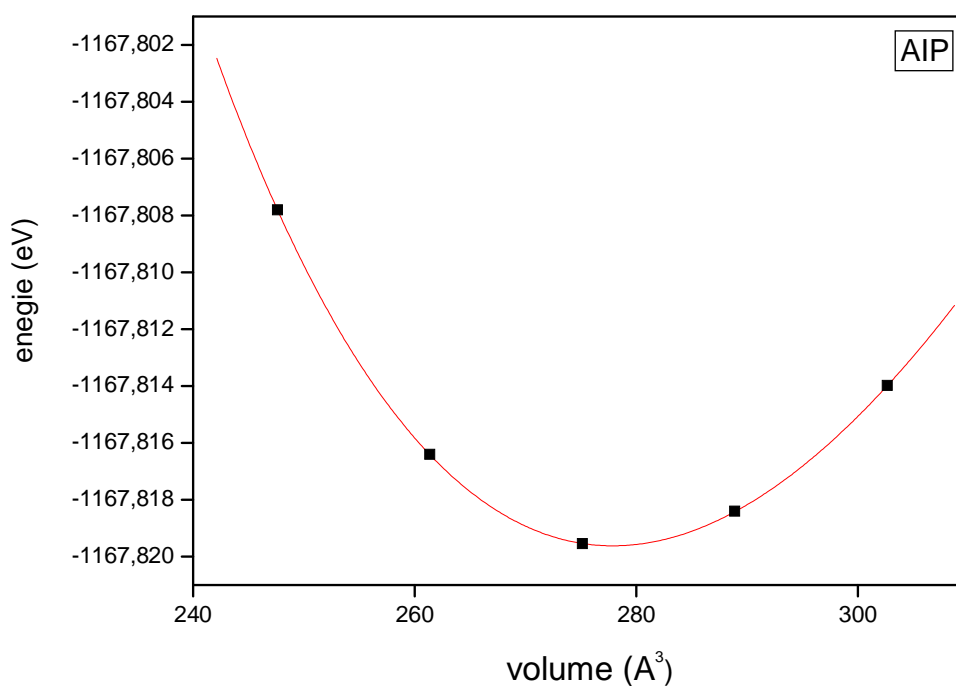


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase zinc blende pour le composé AIP (GGA-PBE).  $V_0$  représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende.

| Phase       | Référence   | $a$ (Å)                  | $B_0$ (GPa)               | $B'_0$                    |
|-------------|-------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Zinc Blende |             |                          |                           |                           |
|             | Nos calculs | <b>5.48</b>              | <b>277.88</b>             | <b>86.51</b>              |
|             |             | <b>4.806<sup>a</sup></b> | <b>110.72<sup>a</sup></b> | <b>3.6711<sup>a</sup></b> |
|             |             | <b>4.773<sup>c</sup></b> | <b>102<sup>c</sup></b>    | <b>3.70<sup>c</sup></b>   |
| AIP         | Théorie     | <b>4.865<sup>d</sup></b> | <b>102.8<sup>d</sup></b>  | —                         |
|             |             | <b>4.81<sup>e</sup></b>  | <b>93<sup>c</sup></b>     | <b>3.34<sup>e</sup></b>   |
|             | Expérience  | <b>5,46<sup>g</sup></b>  |                           | —                         |

Tableau III.1 Paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité  $B_0$ , ainsi que sa dérivée  $B'_0$  par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour AIP.

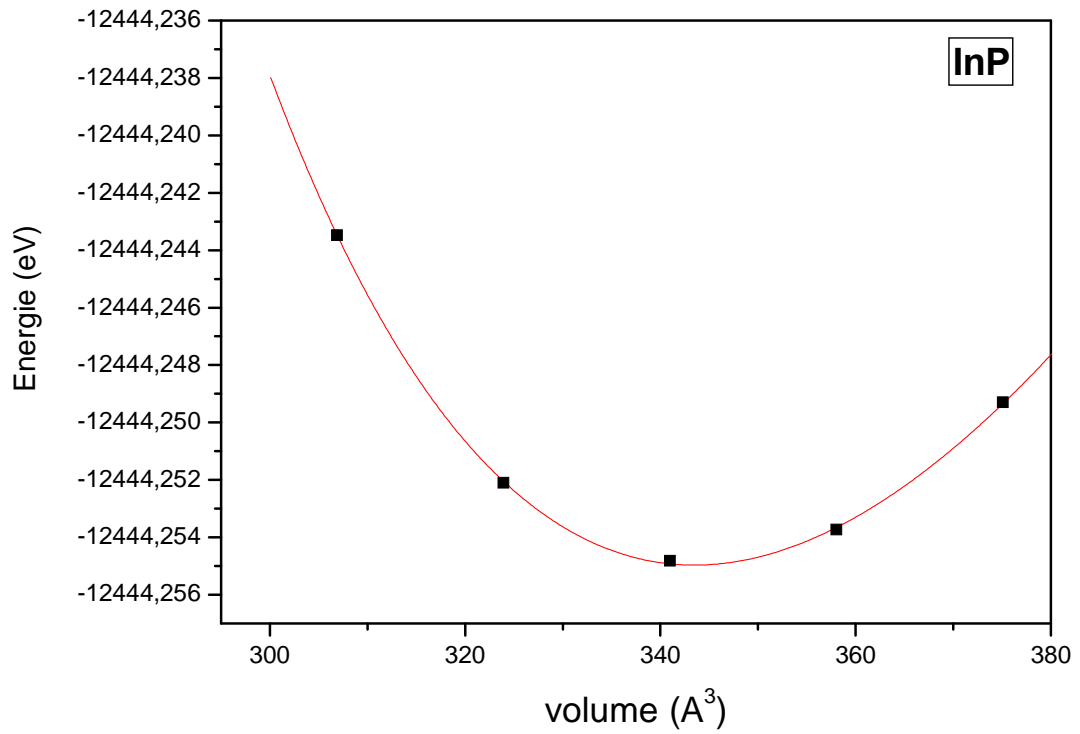


Figure 3.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase zinc blende pour le composé InP (GGA-PBE).  $V_0$  représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende.

| Phase       | Référence   | $a(A)$                   | $B_0(GPa)$               | $B'_0$                  |
|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Zinc Blende |             |                          |                          |                         |
|             | Nos calculs | 5.88                     | 343.49                   | 68.04                   |
| InP         | Théorie     |                          | <b>89.28<sup>a</sup></b> | <b>3.89<sup>a</sup></b> |
|             |             | <b>5.08<sup>a</sup></b>  | <b>98.8<sup>b</sup></b>  | 3.10 <sup>b</sup>       |
|             |             | <b>5.037<sup>b</sup></b> | <b>82.2<sup>c</sup></b>  |                         |
|             |             | <b>5.137<sup>c</sup></b> | <b>80<sup>d</sup></b>    | —                       |
|             |             | <b>5.13<sup>d</sup></b>  | <b>74.97<sup>e</sup></b> | <b>3.56<sup>d</sup></b> |
|             |             | <b>5.178<sup>e</sup></b> |                          | <b>4.02<sup>e</sup></b> |
|             | Expérience  | 5,86g                    |                          | —                       |

Tableau III.2 Constante de réseau  $a$ , module de compressibilité  $B_0$ , ainsi que sa dérivée  $B'_0$  par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour InP.

a Réf. [19] ; b Réf. [20] ; c Réf. [21] ; d Réf. [22] ; e Réf. [23] ; f Réf. [24] ; g Réf. [25]

Les tableaux III.1 et III.2 résume les paramètres structurales de la géométrie d'équilibre  $a$ , de son module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B'_0$ , calculée pour les semi-conducteurs AlP et InP. On retrouve le comportement habituel de la surestimation du paramètre du réseau et de la sous-estimation du paramètre de compressibilité. Nos résultats ont donc une cohérence interne. D'autre part, les géométries prédites par nos calculs FP-LAPW sont raisonnablement proches des valeurs prédites par d'autres calculs. Les différents composés ont également un module de compressibilité  $B_0$  descendant en fonction du numéro atomique  $Z$  du cation, ce qui montre que le composé devient moins compressible quand l'ionicté augmente. Notre calcul prévoit pour ce module une valeur de  $\dots GPa$  pour le AlP et

de ..... **GPa** pour le InP. Nous avons obtenue des résultats très comparable avec d'autres résultats issues de la bibliographie et de l'expérience.



### III.5 Propriétés électroniques des semi-conducteurs AlP et InP

#### ❖ Structure de bandes électroniques

Les structures de bandes des composés étudiés ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques. Les figures III-6 et III-8 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende. Les structures sont obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec le formalisme du GGA-PBE) au moyen de la méthode FP-LAPW pour AlP et InP respectivement. Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour la bande de valence tandis que l'analyse de la bande de conduction montre des transitions différentes de la bande interdite. En effet le AlP est à gap indirect au point X et le InP est à gap direct.

L'approximation récente GGA-EV conçue pour améliorer le gap est utilisée dans cette étape et les structures de bandes obtenues par cette approximation sont représentées dans les figures III(7/9) et

Pour les composés AlP et InP respectivement. Nous constatons une nette amélioration de 10% et 30% par rapport à GGA-PBE. Les tableaux suivants résument nos résultats pour les différentes transitions énergétiques pour les composés AlP et InP.

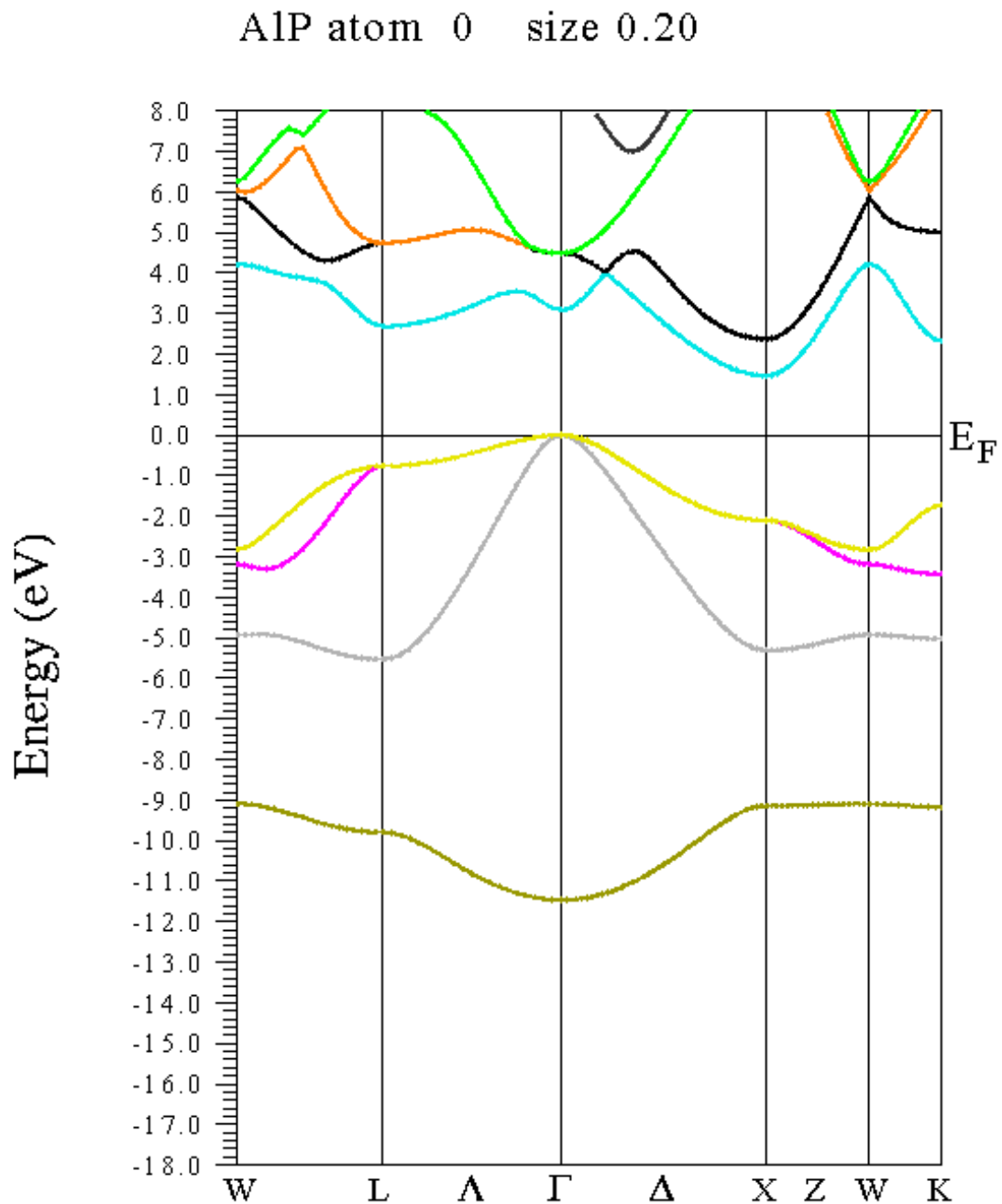


Figure III.6 : AlP structure de bandes électroniques calculée avec la méthode FP-LAPW avec approximation GGA-PBE. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

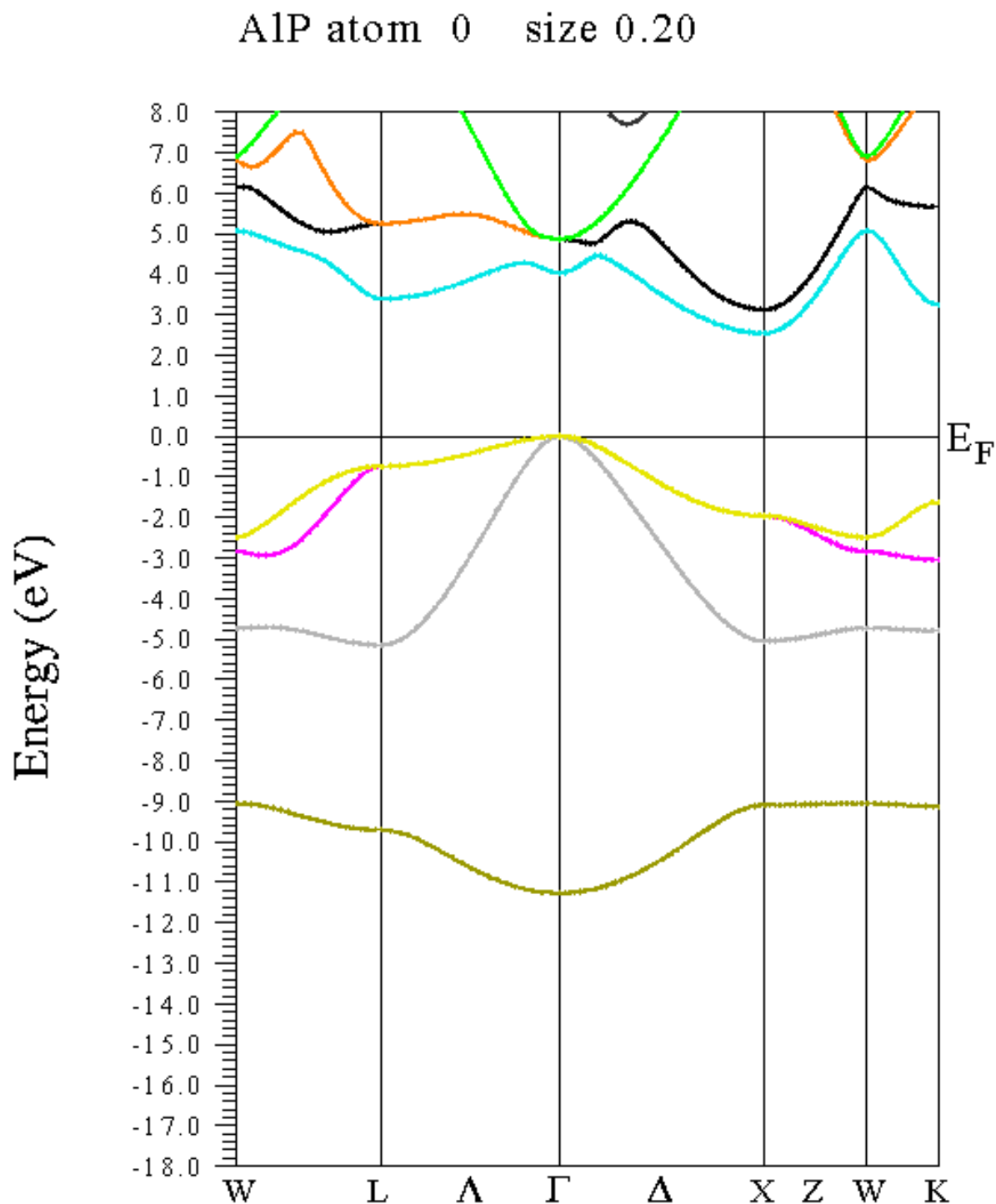


Figure III.7 : AlP structure de bande électronique calculée avec la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-EV. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

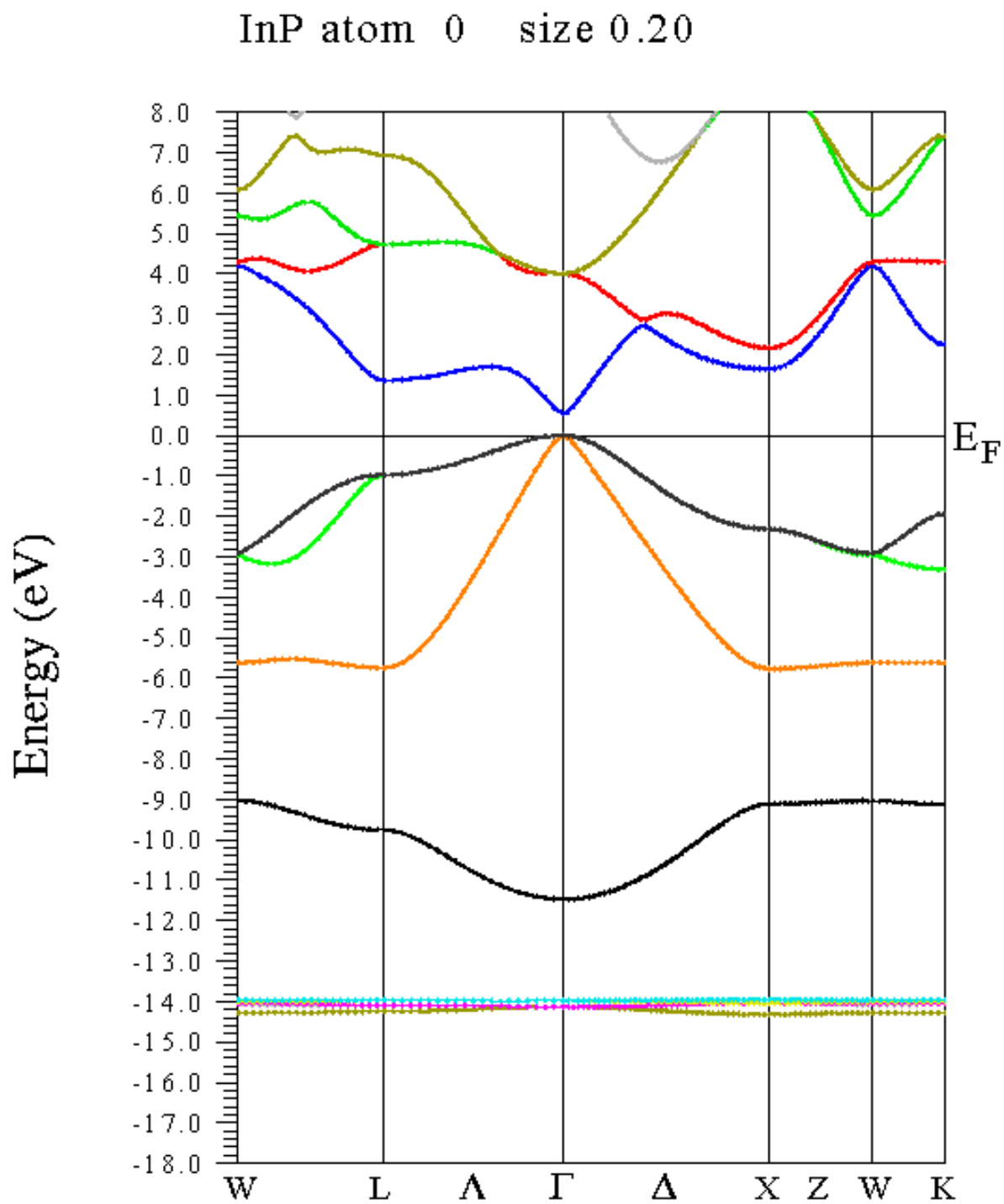


Figure III.8 : InP structure de bandes électroniques calculée avec la méthode FP-LAPW avec approximation GGA-PBE. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

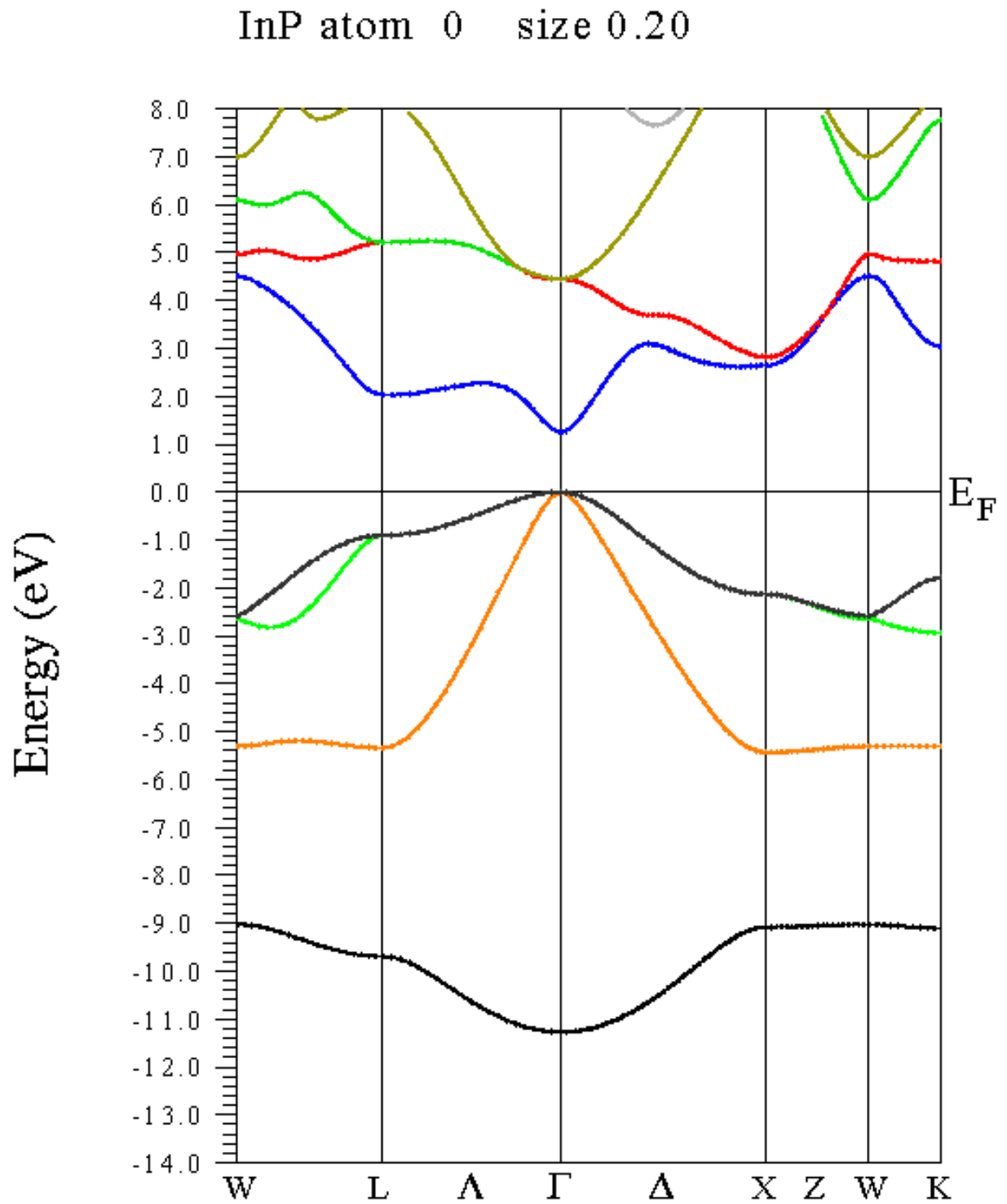


Figure III.9 :InP structure de bande électronique calculée avec la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-EV. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

| SC  | Méthode | Calculées   | Autre  |
|-----|---------|---|--|
| AlP | GGA-PBE | $-\Gamma=3$<br>$\Gamma-X=2.8$<br>$\Gamma-L=1.5$   | $5,51^a; 5,67^b;$<br>$5,40^c$<br>$2,75^a; 2,98^b;$<br>$2,82^c$ |
|     | GGA-EV  | $-\Gamma=4$<br>$\Gamma-X=3.5$<br>$\Gamma-L=2.5$   | $4,72^a; 4,04^b$<br>$2,39^a; 2,31^b$                           |
| InP | GGA-PBE | $-\Gamma=0.5$<br>$\Gamma-X=1.5$<br>$\Gamma-L=1.9$ | $3,68^a; 3,28^b$   |
|     | GGA-EV  | $-\Gamma=1.5$<br>$\Gamma-X=2.5$<br>$\Gamma-L=2.8$ | $1,8^a; 1,6^b$   |

Tableau III.3 : Energies des transitions (Ryd) pour différents points de la zone de Brillouin  $\Gamma - \Gamma$ (gap directe) et  $\Gamma - X$ (gap indirecte) des semi-conducteurs AlP et InP.

a Réf. [59] ; b Réf. [60] ; c Réf. [61] ; d Réf. [62] ; e Réf. [63] ;

## Conclusion générale

---



**N**ous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés à base de phosphore AlP et InP de la famille des semi-conducteurs III-V. Nous avons utilisé la méthode *ab initio* FP-LAPW basée sur la théorie DFT, implémentée dans le code Wien2k. Les simulations de type *ab-initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons réalisé une série de calculs *ab initio* pour déterminer diverses propriétés des semi-conducteurs III-V (AlP et InP). Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression qui ont montré une bonne concordance avec les données expérimentales.

Les valeurs prédites des modules d'élasticité des systèmes étudiés confirment la rigidité importante de ces composés comparée à celle des autres semi-conducteurs III-V. Cette rigidité leur confère des propriétés de stabilité intéressantes pour leur incorporation dans les systèmes optoélectroniques. La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature indirecte du AlP et directe du InP, montrant ainsi leur utilité dans le domaine optoélectronique. Nous avons aussi représenté leurs structures de bandes et nous avons contribué à l'amélioration de la valeur du gap en utilisant l'approximation GGA-EV. Ce travail représente une petite contribution de notre part. Comme perspective, puisque ces composés binaires représentent un bon support pour les composés plus complexes tels que les ternaires (AlInP) et les quaternaire (AlGaInP); il serait intéressant de faire une étude systématique du mécanisme de la transition de bande et sa relation avec les liaisons atomiques dans les composés.

## Bibliographies & Références

---

- [1] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, et L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001)
- [2] etude ab initio des propriétés électronique et optiques de GaAsN, Madini Nassima (2010)<sup>1</sup>.
- [3] I.A. Buyanova, W.M. Chen, et B. Monemar, MRS Internet J. NNitride Semicond REs.6, 1 (2001)
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn'Phys. Rev. 136 :B, 864(1964)
- [6] W. Kohn and L.J. Sham'Phys. Rev. 140 : A, 1133 (1964)
- [7] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [8] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [9] Henry Mathieu. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, (1987).
- [10] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [11] Peter Y.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [12] C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [13] J.S.Blakemore.Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J.Appl.phys.53(10) .October (1982).
- [14] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semiconducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995)
- [15] Bounab Sabrina . Etude des état électronique et positronique de l'alliage AlInN dans la phase Zinc-Blinde (2002).
- [16] Baaziz Hakim. Étude des propriétés électronique et structurales des alliages semi-conducteurs penternaires GaInPSbAs.Thèse d'état en sciences des matériaux. Université de Batna (2006).
- [17] Youla Fatima-Zohra, Modelisation de structure guide d'onde en semiconducteur III-V pour la commutation optique. Mémoire de magister Constantine (2003)



- [18] John H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors*, Cambridge University Press, (1998).
- [19] WOLNY. M. et SELLE. D., *Introduction aux composants à hétérostructures, l'onde électrique*, mai-juin, vol 70, 3, 1990, pp. 59-74.
- [20] John Wiley and Sons, Ltd, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Japan, 2005
- [21] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 8775.
- [22] A. C. Carter, P.J. Dean, M.S. Skolnick, R.A. Stadling, *J. Phys. C10* (1977) 5111.
- [23] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [24] D.M. Roessler, D.E. Swets, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 804.
- [25] J.C. Phillips, *Bonds and bands in semiconductors*, Academic press; San Diego, 1973
- [26] N. M. Balzaretta and J. A. H. da Jornada, *Solid State Commun.* 99 (1996) 943.
- [27] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B* 63 (1950) 167
- [28] V. P. Gupta and N. M. Ravindra, *Phys. Status. Solidi (b)* 100 (1980) 715.
- [29] A.L. Ruoff, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 22 (1984) 287.
- [30] R. R. Reddy, S. Anjneyulu and C. L. N. Samara, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 635.
- [31] A.E Merad, Thèse de Doctora “Semi Empirical and Ab initio States of Tellurium- Based II-VI Semiconductors, under Stress and Doped with Manganese”. University Abou-Bekr BELKAID-TLEMCEN. (2004).
- [32] P. J. L. Hervé and L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [33] N. M. Ravindra and V. K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.
- [34] N. M. Ravindra, S. Auluck and V. K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (b)* 93 (1979) k155.
- [35] D. R. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
- [36] F. Bassani and G. PastoriParravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [37] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [38] P. Hohenberg, and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.* B136:864, 1964.
- [39] N. D. Mermin, “Thermal properties of the inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.* 137: 1441-1443, 1965.

- [40] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev. A* 140 1133, 1965.
- [41] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [42] E. Fermi, “Un metodostatistico per la determinazione di alcune priorietadell’atome,” *Rend. Accad.Naz.Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [43] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom,” *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [44] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [45] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [46] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, “Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems,” *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.
- [47] J. P. Perdew and K. Burke, “Comparison shopping for a gradient-corrected density functional,” *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [48] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour,” *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [49] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron- as correlation energy,” *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [50] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.
- [51] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, “exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system,” *Phys. Rev. A* 30:2745, 1984.
- [52] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, “Quantum Monte Carlo simulations of solids,” *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.
- [53] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, “Quasiparticle Calculations in solids,” *Solid State Physics*, 54:1-218, 2000.
- [54] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 7: 5212, 1972.
- [55] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8: 5747, 1973.
- [56] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13: 5188, 1976.

- [57] E. Rosencher, B. Vinter. *Optoélectronique*. Thomson.CSF. Masson (1997).
- [58] Romain Maciejko. *Optoélectronique*. Presse internationales polytechnique (2002)
- [59] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhetto, R. Khenata, B. Soudini, Y. Al-Douri, H. Baltache, *ComputationalMaterials Science* 37 (2006) 292–299.
- [60] O. Maksimov, *Rev . Adv. Mater. Sci.* 9 (2005) 178-183.
- [61] J. Contreras-Garcia, A. M. Pendas, J. M. Recio, *J. Phys. Chem. B.* 112, 9787 (2008).
- [62] W. M. Yim, J. B. Dismakes, E. J. Stofko, R. J. Paff, *J. Phys. Chem. Solids* 33, 501, 1972.
- [63] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, *J. Electron. Mater.* 28: 670, 1999.

