

République Algérienne Démocratique et Populaire  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
UMC (ALGERIE)

N° d'ordre : .....

Série : .....

**THESE**

Présentée à la Faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT D'ETAT**

OPTION : PHYSIQUE DU SOLIDE

par:

**Abderrachid BECHIRI**

**THEME**

**EFFETS DU DESORDRE ET DU SUBSTRAT  
SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE  
DANS LES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS III-V**

**Soutenue le : 18 janvier 2006, devant la commission d'examen**

Djamel HAMANA	Professeur, Université de Constantine	Président
Nadir BOUARISSA	Professeur, Université d'Abha, Arabie Saoudite	Rapporteur
Rachid HALIMI	Professeur, Université de Constantine	Examineur
Kamel GUERGOURI	Professeur, Université de Constantine	Examineur
El-Djemai BELBACHA	Maître de Conférence, Université de Batna	Examineur
Aissa BELGACEM BOUZIDA	Professeur, Université de Batna	Examineur

## Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur Nadir BOUARISSA, Professeur à l'Université de M'sila, pour m'avoir proposé un sujet de thèse aussi passionnant, ainsi que pour sa gentillesse et son suivi dont j'ai pu apprécier l'enthousiasme et le sérieux dans le travail ; ce travail lui doit beaucoup. Je remercie profondément Monsieur Djamel HAMANA, Professeur à l'Université de Constantine, Laboratoire de Transformations de Phases, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Un grand merci à Monsieur Rachid HALIMI, Professeur à l'Université de Constantine, Laboratoire de Couches Minces et Interfaces, d'avoir bien voulu être examinateur de ce travail de thèse.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur Kamel GUERGOURI, Professeur à l'Université de Constantine, Laboratoire de Physico-chimie des semi-conducteurs, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie vivement Monsieur El-Djemai BELBACHA, Maître de conférence à l'Université de Batna, Laboratoire des Etudes Physico-Chimiques des Matériaux, pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Je remercie également Monsieur Aissa BELGACEM BOUZIDA, Professeur à l'Université de Batna, Laboratoire des Etudes Physico-Chimiques des Matériaux, pour avoir accepté d'être membre du jury.

Ma profonde reconnaissance va ensuite envers, Monsieur Abderrahmane GAHMOUS, Professeur à l'Université de Tébessa, Laboratoire Numérisé de Turbo Machines, qui m'a aidé et qui m'a souvent encouragé et conseillé avec beaucoup d'efficacité. Je le remercie encore une fois pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur quotidienne. Je lui en suis très reconnaissant.

Je veux aussi remercier Monsieur Abdelkarim GOUASSMIA et son groupe de recherche, Professeur à l'université de Tébessa, Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie pour leur aide.

Je tiens à remercier chaleureusement Dr Rabah AGGOUN, non seulement pour avoir relu entièrement mon manuscrit, mais pour m'avoir soutenu sans relâche pendant les moments les plus pénibles.

Je tiens à remercier Kamel KASSALI pour son aide, son soutien technique au cours des premiers mois de thèse et d'avoir répondu à mes questions techniques. Bonne continuation Kamel !!

Je tiens cependant à remercier tout particulièrement Mohamed Lotfi BENKHEDIR pour son aide inestimable.

Remerciements très spéciaux à : Abdesselam BOUGUERRA, Hakim BAAZIZ, Ouahab BOURBIA.

Merci à ma famille pour son soutien et ses bons conseils de m'avoir laissé mûrir pendant de si longues années : le fruit est entre vos mains.

Et enfin MERCI à ma moitié, Fella, qui supporte mes doutes, mes certitudes, et de m'avoir fait goûter au stress de la soutenance, avec un an et demi d'avance...

Ce manuscrit est dédié à mes très chers parents, à Aziz et Ahmed, à mon cher Anis-Badreddine, à mes sœurs et frères et à tous ceux qui surent me faire aimer la Physique.

# **SOMMAIRE**

---

**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I - Etude de la structure cristalline</b> .....	6
Matériaux semi-conducteurs .....	6
I-1- Structure cristalline .....	6
I-2- Structure de bande .....	8
I-3- Première zone de Brillouin .....	13
I-3-1- Les points de haute symétrie .....	13
I-3-2- Les lignes de haute symétrie .....	14
<b>CHAPITRE II - Méthodes de calcul des structures de bandes électroniques</b> .....	15
<b>A) METHODES DE CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES</b> .....	15
II-1- Introduction .....	15
II-2- Les approximations de base .....	15
II-2-1- L'approximation de Born-Oppenheimer .....	15
II-2-2- L'approximation de Hartree-Fock .....	16
II-3- Méthodes de calcul élémentaires .....	17
II-3-1- Méthode de calcul des électrons libres .....	17
II-3-2- Méthode des électrons presque libres .....	18
II-4- Méthodes de calcul avancées .....	20
II-4-1- Méthode L.C.A.O .....	20
II-4-1-1- Introduction .....	20
II-4-1-2- Principes généraux de la méthode d'approximation .....	21
II-4-1-2-1- Forme approchée des fonctions de Bloch .....	21
II-4-1-2-2- Combinaisons Linéaire d'Orbitales Atomiques (C.L.O.A) .	22
II-4-1-2-3- Energie de C.L.O.A .....	22

II-4-2- Méthode des Ondes Planes .....	23
II-4-3- Méthode des Ondes Planes Orthogonalisées (O.P.W) .....	23
II-4-4- Méthode des ondes planes augmentées (A.P.W) .....	24
II-4-5- Méthode cellulaire .....	25
II-4-6- Méthode de Kohn-Korinnng-Rostoker (K. K. R.) .....	25
II-4-7- Méthode k.p.....	26
II-4-8- Méthode du Pseudopotentiel .....	27
II-5- Autres Méthode .....	28
<b>B) ETUDE EXPERIMENTALE DES STRUCTURES DE BANDES .....</b>	<b>29</b>
<b>CHAPITRE III - Méthode des pseudopotentiels .....</b>	<b>31</b>
III-1- Introduction .....	31
III-2- Concept du pseudopotentiel .....	31
III-3- Méthode des pseudopotentiels.....	33
III-3-1- Méthode du pseudopotentiel local .....	33
III-3-2- Méthode du pseudopotentiel non-local .....	40
III-3-2-1- Les Modèles du pseudopotentiel non local .....	40
III-3-2-1-1- Modèle d'Aschcroft .....	41
III-3-2-1-2- Modèle de Heine-Abarenkov .....	41
III-3-2-1-3- Modèle de Gauss .....	42
III-4- L'ajustement des facteurs de forme .....	42
<b>CHAPITRE IV - Théorie des alliages semi-conducteurs .....</b>	<b>44</b>
IV-1- Introduction .....	44
IV-2- Classification des alliages semi-conducteurs .....	44
IV-3- L'intérêt des alliages semi-conducteurs.....	45

---

IV-4- Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs .....	50
IV-4-1- Introduction .....	50
IV-4-2- Les alliages ternaires .....	50
IV-4-2-1- L'approximation du cristal virtuel (V.C.A) .....	50
IV-4-2-2- Propriétés physiques .....	52
IV-4-2-2-1- Constante du réseau de l'alliage ternaire .....	52
IV-4-2-2-2- Gaps d'énergie de l'alliage ternaire .....	53
IV-4-2-3- LA V.C.A Améliorée .....	56
IV-4-2-3-1- Introduction.....	56
IV-4-2-3-2- Le potentiel effectif du désordre .....	57
IV-4-3- Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ .....	62
IV-4-3-1-Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ .....	62
IV-4-3-2-Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ .....	62
<b>CHAPITRE V - Densité de charges électroniques et masse effective.....</b>	<b>64</b>
V-A- Densité de charges électroniques .....	64
V-A-1- Introduction .....	64
V-A-2- Calcul de la densité de charges électroniques .....	65
V-A-3- Représentation de la densité de charges .....	67
V-B- Masse effective .....	69
<b>CHAPITRE VI - Résultats et discussions .....</b>	<b>71</b>
VI-A- Les composés binaires .....	72
VI-A-1- Etude de la structure de bandes des composés binaires .....	72
VI-A-2- Densité de charges électroniques des composés binaires .....	75

VI-B-Les alliages ternaires .....	78
VI-B-1- Les gaps énergétiques des alliages ternaires .....	79
VI-B-2- Les structures de bandes des alliages ternaires et l'effet du désordre .....	83
VI-B-3- Densité de charges des alliages ternaires et l'effet du désordre .....	83
VI-B-4- L'alliage ternaire $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ .....	89
VI-B-4-1- Structure de bande de l'alliage ternaire $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ .....	89
VI-B-4-2- Densité de charges électroniques de $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ au point $\Gamma$ .....	93
VI-B-4-2-1- La somme des quatre bandes de valence au point $\Gamma$ .....	93
VI-B-4-2-2- La première bande de conduction au point $\Gamma$ .....	99
VI-B-4-2-3- La première bande de conduction au point X .....	99
VI-B-4-2-4- La deuxième bande de conduction au point X .....	102
VI-C- L'alliage quaternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ .....	107
VI-C-1 Description de l'alliage quaternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ .....	107
VI-C-2- Condition d'accord de maille .....	108
VI-C-3- Gaps d'énergies .....	109
VI-C-3-1- Effet du désordre .....	113
VI-C-3-2- Effet du substrat .....	121
VI-C-4 Structure de bandes .....	123
VI-C-4-1- Effet du désordre sur les structures de bandes .....	127
VI-C-4-2- Effet du substrat sur les structures de bandes .....	131
VI-C-5- Densité de charges électroniques au point $\Gamma$ .....	132
VI-C-5-1- Effet du désordre .....	132
VI-C-5-2- Effet du substrat .....	132
VI-C-5-3- Effet de composition stoechiométrique .....	132

VI-C-6- Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X	134
VI-C-6-1- Effet de désordre .....	134
VI-C-6-2- Effet du substrat .....	137
VI-C-7- Densité de charges électroniques de la deuxième bande de conduction au point X	37
VI-C-7-1- Effet de désordre .....	137
VI-C-7-2- Effet du substrat .....	139
VI-C-8- Masse effective.....	140
VI-C-8-1- L'effet du désordre et du substrat sur la masse effective .....	142
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	147
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	150

# **INTRODUCTION**

## **INTRODUCTION**

L'avènement des sources de lumière dans les semi-conducteurs, et, en particulier celui du laser GaAs vers 1962 a orienté l'attention des constructeurs de systèmes de télécommunications vers la transmission des signaux optiques.

Cette dernière offre des avantages considérables liés à la vitesse, la densité des données d'informations,... . Dans cette optique les semi-conducteurs III-V tels que GaAs et InP, ainsi que leurs alliages, sont potentiellement plus performants et résistent mieux aux rayonnements cosmiques que le silicium pour deux raisons évidentes, leur gap est direct et plus grand [1].

Les alliages ternaires et quaternaires III-V de la filière des antimoniures (GaSb, GaAlSb, GaAlAsSb) et phosphures (GaP, GaInP, GaInAsP) sont apparus susceptibles d'applications en optoélectroniques; dans des domaines de longueurs d'onde où les dispositifs à base de silicium ou GaAs/GaAlAs ne peuvent convenir.

Des réalisations industrielles sont déjà en cours dans les pays développés en se basant sur les éléments communs qui sont :

◆ une source de lumière : elle est considérée comme un émetteur et peut être représentée par :

\* une diode électroluminescente (D.E.L) pour les liaisons à faible distance.

\* une diode laser pour les liaisons à grande distance.

◆ une fibre optique pour la transmission de la lumière.

◆ un détecteur de rayonnement optique. Placé en bout de chaîne, il est un élément essentiel pour la conversion du signal lumineux en signal électrique. Pour cela, on utilise l'effet photoélectrique.

Dans tous les cas le processus d'échange d'énergie se fait par transitions radiatives. Il existe principalement 3 types de transitions radiatives :

*Absorption* d'un photon par un électron qui le fait passer de la bande de valence dans la bande de conduction.(photodétecteurs).

*Emission spontanée* d'un photon par un électron effectuant une transition de la bande de valence à la bande de conduction (Diodes électro Luminescentes).

*Emission stimulée* d'un photon en phase avec un photon incident (Diodes LASER).

La longueur d'onde du rayonnement émis dépend essentiellement de la largeur du Gap du matériau utilisé.

Dans le cas des diodes électroluminescentes (qui peuvent émettre spontanément un rayonnement dans le domaine visible, dans l'infrarouge et dans l'ultra violet) du domaine visible la largeur du gap doit être comprise entre 1,8 eV et 2,6eV. Ce type de largeur de gap ne peut être obtenu qu'avec des alliages semi-conducteurs tels que l'alliage  $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$  constitué d'Arséniure de Galium et de Phosphore.  $y$  est la proportion de Phosphore introduite dans le réseau, elle permet de régler la largeur du Gap et par la même longueur d'onde du rayonnement émis.

Dans le domaine de l'infrarouge, les matériaux utilisés sont des alliages tels que le composé quaternaire (à 4 éléments)  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  qui permet d'obtenir des gaps de longueurs d'onde variant de 1,1 à 1,6 $\mu\text{m}$ . Une application importante de ce type de LED est la réalisation d'optocoupleurs constitués d'une LED infrarouge et d'une photodiode.

Les diodes LASER constituent une application importante du phénomène d'émission stimulée. Elles sont constituées d'une jonction PN réalisée sur un substrat de GaAs avec des composés ternaires et quaternaires de Ga, As, In, P et Al dont la composition permet de choisir la longueur d'onde. Actuellement on peut générer des longueurs d'ondes comprises entre 0,3 $\mu\text{m}$  et 30 $\mu\text{m}$ . A cause du principe même de l'émission stimulée le signal optique généré est très monochromatique et de grande directivité.

Elles sont aussi utilisées dans les systèmes d'enregistrement et de lecture optiques (Compact Disks) ou dans l'impression de haute qualité.

L'apparition des fibres optiques en silice à très faible absorption a permis un développement plus important des études sur les composés ternaires et quaternaires des alliages III-V. L'objectif visé est d'avoir une adéquation entre les dispositifs optoélectroniques et les propriétés de ces fibres optiques. Ainsi que le développement des fibres optiques de silice avec des caractéristiques de dispersion et d'atténuation intéressantes dans la gamme de longueurs centrées autour de 1,3  $\mu\text{m}$  et de 1,55  $\mu\text{m}$ , nécessite comme composants d'extrémité (émetteur et détecteur de lumière) des dispositifs réalisés à partir des alliages III-V:  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  et  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$  et  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  et des composés II-VI :  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ .

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

La réalisation de photodétecteurs à avalanche avec l'aide de certains de ces composés permettraient des liaisons optiques à haut débit (1,2 Gbits) et à grande distance autour de 2,55  $\mu\text{m}$ . Pour plusieurs applications, les photodétecteurs doivent présenter une haute sensibilité aux longueurs d'onde de travail, une grande vitesse de réponse et un minimum de bruit. Les équipes d'Anderson [2] et de Melchior [3-4] ont étudié les photodétecteurs à grande vitesse et une étude détaillée sur les photodétecteurs infrarouges a été faite par Stillman et Wolfe [5].

Pour la réalisation de composants d'extrémité dans les télécommunications par fibre optique, les alliages ternaires et quaternaire [ $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ ] déposés sur du GaSb s'avèrent particulièrement intéressants puisqu'ils couvrent la gamme (1,7- 4,4) $\mu\text{m}$ .

Des diodes lasers à double hétérostructures ont été mises au point avec ce système fonctionnant à 1,9  $\mu\text{m}$  [6].

La plupart des semi-conducteurs de type III-V sont miscibles entre eux en toute proportion, de sorte que la réalisation d'alliages ternaires ou quaternaires permet à l'heure actuelle de couvrir tout le spectre visible. Les alliages de type GaAlAs, GaAsP ou InGaAlP, permettent de couvrir le domaine des grandes longueurs d'onde du spectre visible par la seule variation de composition. En ce qui concerne le domaine des courtes longueurs d'onde, les composés II-VI et III-V à grand gap sont

énergiquement bien adaptés, mais la difficulté de maîtriser leur dopage a longtemps compliqué la réalisation de jonction pn. La première démonstration d'émission bleu-vert a été faite en 1991 avec le composé II-VI ZnSe. Les émissions verte et bleue sont désormais obtenues avec l'alliage III-V InGaN.

D'autres travaux récents et en pleine expansion traitent également de la réalisation et de l'étude avec le système AlSb-GaSb-InAs [7-9] de super-réseaux et de puits quantiques aux propriétés très intéressantes.

Le travail présenté porte sur l'étude des propriétés électroniques des composés semi-conducteurs III-V par la méthode des pseudopotentiels du type local. Cette méthode s'est avérée très efficace depuis son introduction dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. En effet, elle a couvert plusieurs applications [10-14].

Notre étude utilise la méthode du pseudopotentiel empirique local et inclut l'effet du désordre par l'introduction d'un potentiel effectif du désordre dans l'approximation du cristal virtuel VCA.

Pour pouvoir expliquer les propriétés de ces alliages, nous avons, après avoir résolu l'équation de Schrödinger, déterminé les énergies et les fonctions d'ondes.

Les valeurs des énergies ont été utilisées pour la détermination de la structure de bandes des composés semi-conducteurs, tandis que les coefficients des fonctions d'ondes ont été pour le calcul de la densité de charge.

La connaissance des densités de charge dans les solides revêt un intérêt primordial et fondamental en sciences des matériaux. Elle nous renseigne sur la nature de la liaison cristalline. Les calculs relatifs à cette densité de charge ont été faits aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L.

Le but de cette thèse s'intéresse particulièrement à l'étude du bowing et l'effet de désordre et du substrat.

L'introduction de cette thèse sera consacrée à l'intérêt des alliages III-V et au rôle joué par ces matériaux.

Dans le premier chapitre de cette thèse, on introduira la présentation des matériaux utilisés et les propriétés de ces composants.

Dans le deuxième chapitre, on développera les méthodes de résolution pour la détermination des structures de bandes.

Le troisième chapitre traitera les méthodes utilisées dans nos calculs.

Dans le quatrième chapitre, on présentera l'utilité et les applications des l'alliages étudiés et la théorie des alliages semi-conducteurs III-V.

Le cinquième chapitre porte sur la densité de charge électronique et la masse effective.

Le sixième chapitre présentera l'interprétation des résultats et les discussions et nous terminerons par une conclusion générale.

# **CHAPITRE I**

## **ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE**

## Matériaux semi-conducteurs

### I.1- Structure cristalline

La famille des semi-conducteurs\* est très vaste puisqu'elle va des éléments IV (Si, Ge), aux composés III-V (AlAs, GaAs, InAs, AlSb, AlN...), II-VI (ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe, ZnS, ZnO...), I-VII (CuCl) et même II-IV-V<sub>2</sub> (tel ZnSiP<sub>2</sub>) ou encore I-III-VI<sub>2</sub> (tel AgGaS<sub>2</sub>) cf. Tableau I-1.

Tableau I-1 : Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments III et V).

IA-B	IIA-B	<b>IIIB</b>	IVB	<b>VB</b>	VIB	VIIB
Li <sup>Z=3</sup>	Be <sup>4</sup>	<b>B<sup>5</sup></b>	C <sup>6</sup>	<b>N<sup>7</sup></b>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>
Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	<b>Al<sup>13</sup></b>	Si <sup>14</sup>	<b>P<sup>15</sup></b>	S <sup>16</sup>	Cl <sup>17</sup>
Cu <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	<b>Ga<sup>31</sup></b>	Ge <sup>32</sup>	<b>As<sup>33</sup></b>	Se <sup>34</sup>	Br <sup>35</sup>
Ag <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	<b>In<sup>49</sup></b>	Sn <sup>50</sup>	<b>Sb<sup>51</sup></b>	Te <sup>52</sup>	I <sup>53</sup>
Au <sup>79</sup>	Hg <sup>80</sup>	<b>Tl<sup>81</sup></b>	Pb <sup>82</sup>	<b>Bi<sup>83</sup></b>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>

Les atomes III-V ne possèdent que III électrons de valence sur leurs dernières orbitales *s* et *p* (ex : Ga de structure électronique [Ar]3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>p<sup>1</sup>) contre V sur les orbitales *s* et *p* (ex : As de structure électronique [Ar]3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>p<sup>3</sup>). La liaison III-V résulte donc de l'hybridation *sp*<sup>3</sup> des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, pour les atomes II-VI une partie ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'élément VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [15]. La liaison II-VI est donc iono-covalente au contraire de la IV-IV (Si, Ge) qui, elle, est purement covalente. C'est cette ionicité qui va conférer aux II-VI leurs propriétés remarquables ...les bonnes (forte bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes (faible rigidité). Le caractère covalent, donc directionnel, de la liaison III-V impose, lui, à chaque anion d'être au centre d'un tétraèdre formé par les cations et réciproquement. La structure cristalline de compacité maximale qui en résulte (34%) est soit cubique (on parlera de la maille blende dite aussi sphalérite) cf. **Figure I-1**.

\* et non *semi*-conducteurs car ce sont de parfaits isolants à basse température et de très mauvais conducteurs à 300 K (avec, en l'absence de dopage, seulement 10<sup>10</sup> électrons par cm<sup>3</sup> dans la bande de conduction contre 10<sup>23</sup> pour un métal). N.B. Le dernier isolant en passe d'accéder au statut de semi-conducteur est le ZnO.

Ces deux mailles ne diffèrent l'une de l'autre, malgré les apparences, que par une rotation de  $60^\circ$  d'un tétraèdre sur deux autour de la liaison III-V.

On voit **Figure I-1** que la maille blende revient à une cubique face centrée dans laquelle les sites tétraédriques non contigus sont tous occupés, soit une multiplicité de 8 atomes par maille (dont autant de cations que d'anions). Le rôle des deux ions étant symétrique, la maille blende se décompose donc en deux sous-réseaux cubiques faces centrées imbriqués, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube, l'un étant occupé par l'anion (P, As ou Sb), l'autre par le cation (Al, Ga ou In) cf. Figure I-2. L'arête du cube, notée  $a$ , est le *paramètre de maille* du matériau. **Le tableau I-2**. récapitule les valeurs de  $a$  dont nous aurons besoin :

Tableau I-2 : Paramètre de maille cubique à  $300^\circ K$ .

Composés	GaAs	AlAs	InP	GaP	InAs	GaSb	InSb	AlSb
$a$ (Å)	5.6533	5.6611	5.8687	5.4505	6.0583	6.0960	6.4790	6.1355

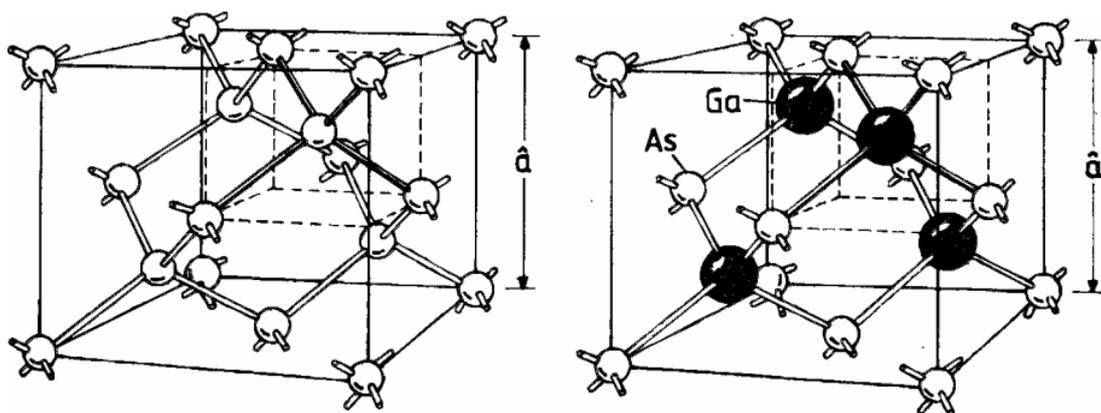


Figure I-1 : Mailles blende, à droite et diamant, à gauche.

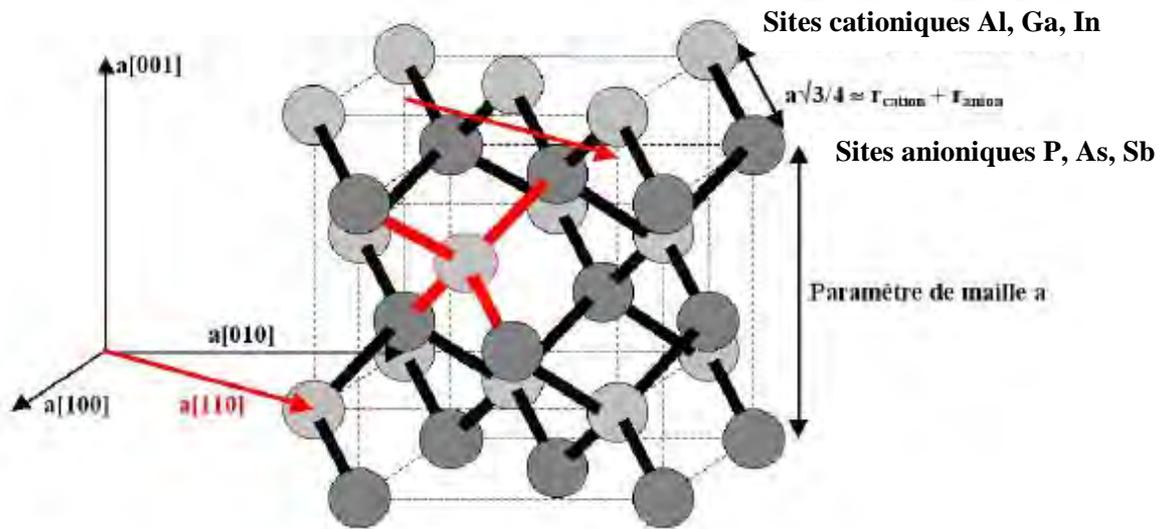


Figure I-2 : Maille blende de zinc du GaAs de symétrie  $F\bar{4}3m$  (n° 216). Elle se compose de deux sous réseaux cubiques faces centrées, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube, et occupés l'un par l'anion (P, As, Sb), et l'autre par le cation (Al, Ga, In).

Pour en conclure sur la structure blende, elle est invariante par 24 opérations de symétrie (d'où au plus 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée), soit deux fois moins que pour l'holoèdre cubique (à cause de l'absence de centre de symétrie). Sa notation internationale d'Herman-Mauguin est  $-4\ 3\ m$  : -4 pour ses invariances par rotation de  $\frac{2\pi}{4}$  suivie d'une inversion ( $\times 3$  axes  $\langle 001 \rangle$ ), 3 pour celles par rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  ( $\times 4$  axes  $\langle 111 \rangle$ ) et  $m$  pour celles par réflexion ( $\times 6$  plans  $\{110\}$ ). Sa notation de Schönflies est  $T_d$  pour 'Tétraèdre' ; ce groupe de symétrie présente 5 'solutions' distinctes notées  $\Gamma_1$  à  $\Gamma_5$  [16].

## I.2- Structure de bande

Le cristal n'est rien d'autre qu'une gigantesque molécule. Considérons d'abord deux atomes, identiques pour simplifier, possédant chacun 4 électrons de valence, tel que l'atome de silicium ( $[\text{Ne}]3s^2p^2$ ). Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence (liaison covalente), lève la dégénérescence en énergie des orbitales  $s$  et  $p$  en orbitales liantes (abaissées) et antiliantes (rehaussées) cf. Figure I-3 dans le cas d'un isolant.

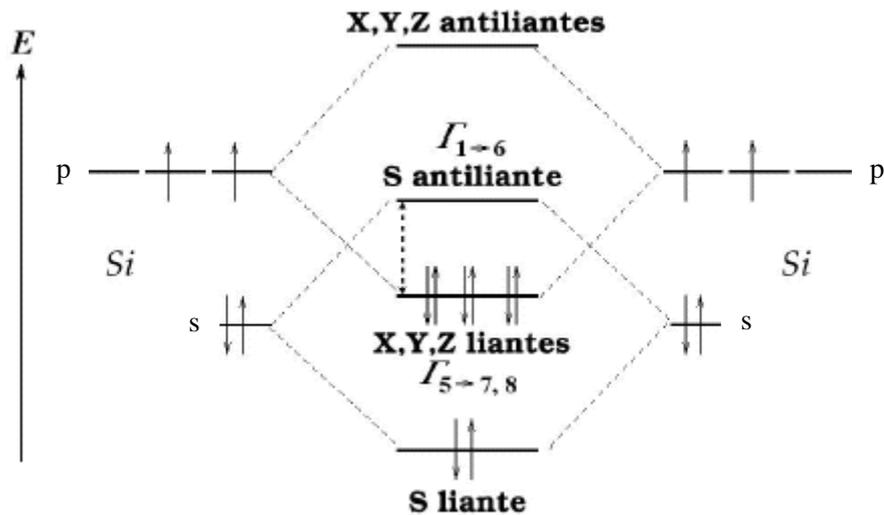


Figure I-3 : *Dédoublément et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 atomes couplés (au centre). Les orbitales saturées : cas isolant.*

Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales  $p_{x,y,z}$  liantes (de symétrie  $\Gamma_5$ ), et du premier niveau vide : orbitale  $s$  antiliante (de symétrie  $\Gamma_1$  plus élevée avec toutes celles du groupe  $T_d$ ). Entre ces deux niveaux se trouve un trou en énergie ('gap').

Du couplage, maintenant, entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux : les orbitales liantes forment la bande de valence et les antiliantes celle de conduction avec, le séparant, la bande d'énergie interdite ('bandgap') cf. **Figure I-4**. La prise en compte du spin amène à considérer le groupe 'double  $T_d$ ' [17], ce qui transforme la symétrie  $\Gamma_1$  de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en  $\Gamma_6$ , deux fois dégénérée, et celle  $\Gamma_5$  de la bande de valence en  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$ , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Du fait enfin du couplage spin-orbite, les deux bandes  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  sont séparées de l'énergie  $\Delta_0$  (d'autant plus grande que l'on descend dans le tableau périodique ; elle avoisine 0.34 eV pour le GaAs [17-20] cf. **Figure I-4**).

Ce sont, au final, les bandes  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_8$  qui bordent la bande interdite. La bande de conduction,  $\Gamma_6$ , s'approche paraboliquement, au voisinage du centre de zone ( $k=0$ ), par :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite ( $\frac{h}{2\pi}$ ) et  $m_e^*$  est la masse effective quasi-isotrope de l'électron dans la bande de conduction.

Quant à la bande de valence  $\Gamma_8$ , elle se compose en réalité de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La courbure de ces bandes étant négative, on introduit le concept de trou ('hole') : quasi-particule de charge positive correspondant à une lacune électronique se déplaçant dans la bande de valence peuplée par quelques  $10^{23}$  d'électrons ; l'électron lacunaire étant dans la bande de conduction.

La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh, 'light-holes'), l'autre est celle des trous lourds (hh, 'heavy-holes') cf. **Figure I-5** et **Tableau I-3** (leurs masses effectives ne sont notablement plus isotropes).

Le gap est direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde, au centre de la zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium.

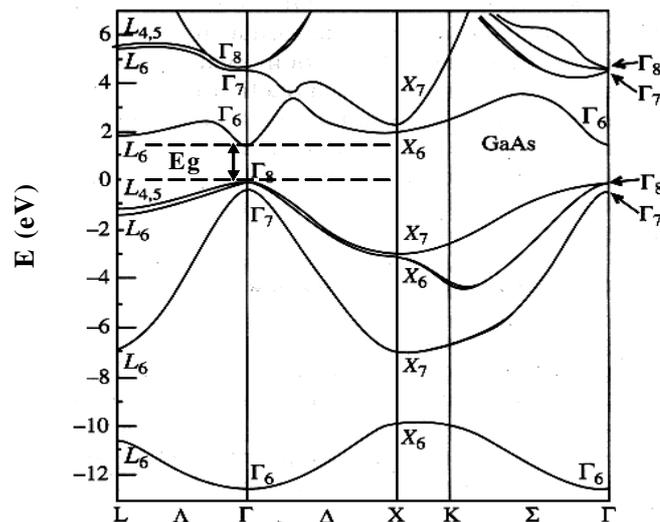


Figure I-4 : Structure de bande électronique du GaAs dont la bande interdite est reportée en pointillés ;  $E_g = 1.42$  eV à 300 K. Le maximum de la bande de valence et le minimum de celle de conduction sont au centre (de la zone de Brillouin d'où une absorption et une émission de lumière très efficaces ('gap direct' tout comme le InP, InAs, GaSb, InSb, AlSb).

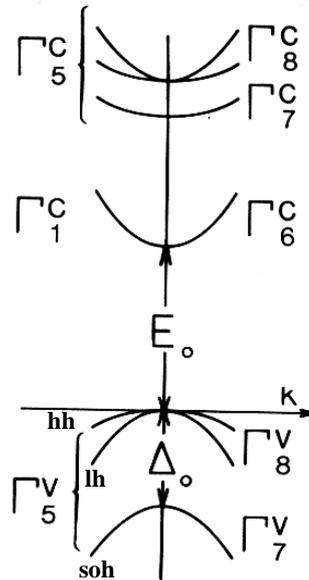


Figure I-5 : Structure de bande du semi-conducteur direct dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.

Tableau I-3 : Bande interdite (directe), masses effectives de l'électron au extrema de la bande, du trou lourd et léger [21] .

Composés	GaAs	InP	InAs	GaSb	InSb
$E_g$ (eV)	1.43	1.35	0.36	0.70	0.18
$m_e^*/m_0$	0.067	0.073	0.026	0.047	0.0139
$m_{hh}/m_0$	0.53	0.58	0.4	0.8	0.42
$m_{lh}/m_0$	0.08	0.12	0.026	0.05	0.016

La variation de la longueur d'onde en fonction du gap (Figure I-6) suit la formule :

$$\lambda(\mu) = \frac{1.24}{E(\text{eV})}$$

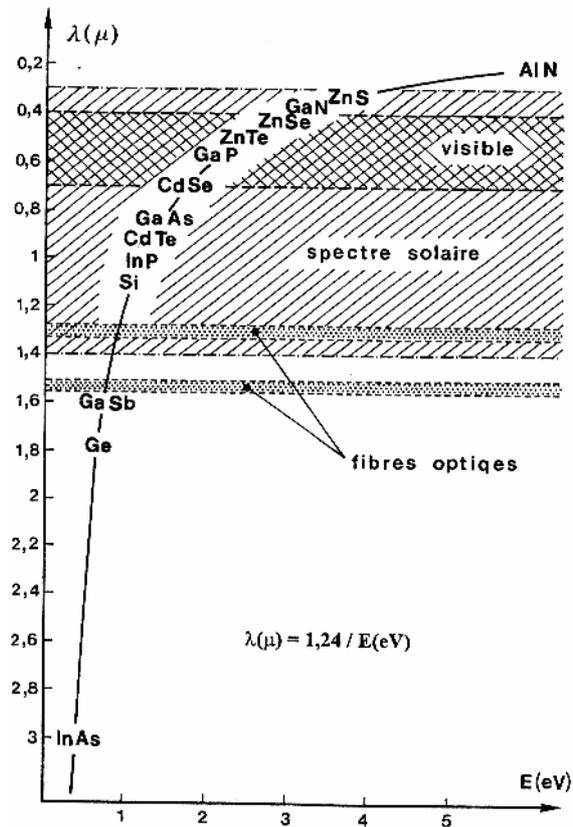


Figure I-6 : La variation de la longueur d'onde en fonction du gap.

La figure I-7 représente les énergies des raies d'émission que l'on peut obtenir avec différents alliages.

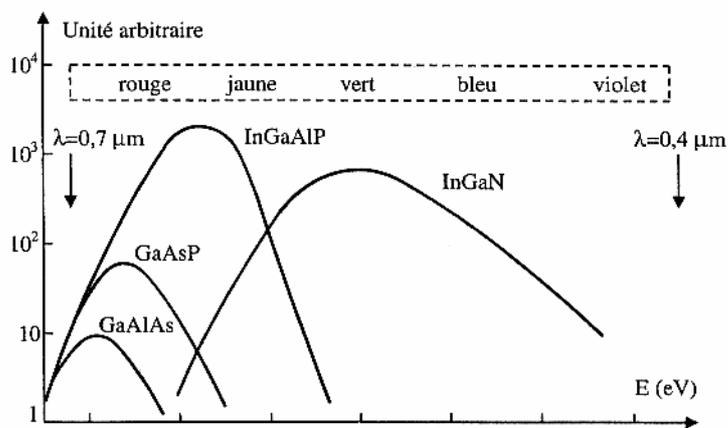


Figure I-7 : Spectre d'émission de différents alliages

### I-3- Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué (figure I-8).

#### I-3-1- Les points de haute symétrie

$\Gamma$  : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec

les coordonnées  $k_{\Gamma}(0, 0, 0)$ .

$X$  : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes  $k_x$ ,  $k_y$  ou  $k_z$  avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

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

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

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

$L$  : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont

les coordonnées sont :  $k_L = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)$

$W$  : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont :  $k_W = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1)$

$Z$  : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée

à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :  $k_Z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$

## I-3-2- Les lignes de haute symétrie

$\Delta$  : cette ligne représente la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.

$\Sigma$  : c'est un point appartenant au plan de symétrie  $k_x = k_y$  ou  $k_y = k_z$  ou  $k_x = k_z$ .

$\Lambda$  : cette ligne est la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre de la zone ( $\Gamma$ ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

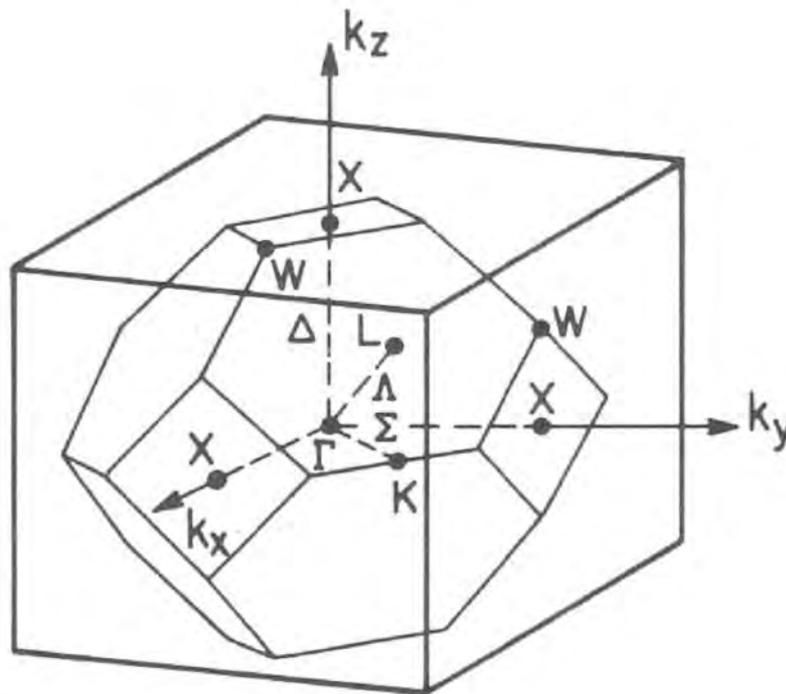


Figure I-8 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie.

## **CHAPITRE II**

### **METHODES DE CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES**

## A) METHODES DE CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES

### II-1- Introduction

L'étude des structures de bandes permet d'interpréter plusieurs phénomènes physiques, qui se déroulent dans les corps solides. Dans ces corps, cette structure peut être obtenue en tenant compte de toutes les interactions existant entre les noyaux et les électrons. Les résolutions des équations générales sont impossibles, mais on peut toujours adopter des modèles simplifiés pour pouvoir obtenir des solutions approchées.

Dans ce chapitre, on expose d'une manière générale les différentes méthodes de calcul des structures de bandes.

### II-2- Les approximations de base

L'équation dynamique de Schrödinger pour un système de  $n$  électrons s'écrit :

$$H(r_1, \dots, r_n) \psi(r_1, \dots, r_n) = E \psi(r_1, \dots, r_n) \quad (\text{II-1})$$

Vu le nombre extrêmement élevé des variables (noyaux-électrons), on ne peut trouver une solution générale de l'équation de Schrödinger. Pour simplifier le problème, on adopte certaines approximations.

#### II-2-1- L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [22,23] appelée aussi approximation adiabatique tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux) est fortement différent. Les particules légères étant plus rapides, et c'est la position instantanée des électrons qui importe quant aux noyaux leur mouvement ne pourrait être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

Les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre ( $R=R_0$ ), cela simplifie notablement l'équation de Schrödinger du fait que l'énergie d'interaction des noyaux devient constante qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de cette hypothèse, l'hamiltonien total s'écrit :

$$H_e = T_e + V_e + V_{en} \quad (\text{II-2})$$

$T_e$  : étant l'opérateur de l'énergie cinétique ( $p^2/2m$ ).

$V_e$  : L'interaction entre les électrons.

$V_{en}$  : L'interaction entre électron-noyau.

En désignant par  $\psi_e$  la fonction d'onde des électrons. Cette fonction d'onde doit dépendre des coordonnées des électrons et celles des noyaux immobiles  $R$ .

L'équation de Schrödinger peut s'écrire donc :

$$H_e \psi_e(R, r) = E_e \psi_e(R, r) \quad (\text{II-3})$$

En portant (II-2) dans (II-3) et en remplaçant chaque opérateur par son expression, on obtient :

$$\left( \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{ze}{4\pi\epsilon_0} \sum_R \frac{1}{|r_i - R_0|} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-4})$$

Le terme représentant l'énergie potentielle négative n'est autre que le potentiel électrostatique attractif de l'ion fixe au point  $R_0$  du réseau de Bravais. Le deuxième terme de l'équation (II-4) représente les interactions entre les électrons,  $E_e$  : étant l'énergie des électrons.

Pour une approximation plus adéquate, il est préférable de tenir compte du mouvement des noyaux. Soit  $H_n$  l'hamiltonien nucléaire défini par :

$$H_n = T_n + U_{nn} + E_e(R) \quad (\text{II-5})$$

Les fonctions d'ondes du cristal peuvent se mettre sous la forme d'un produit entre les fonctions d'ondes électroniques et les fonctions d'ondes nucléaires.

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \psi_e(R, r) \quad (\text{II-6})$$

Où :

$\psi_e(R, r)$  et  $\psi_n(R)$  dans l'équation précédente représentent la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde nucléaire respectivement.

Ces deux fonctions d'ondes sont déterminées à partir des équations suivantes :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-7-a})$$

$$H_n \psi_n = E_n \psi_n \quad (\text{II-7-b})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer impose que la fonction d'onde des électrons soit déterminée par la position instantanée des noyaux (terme  $V_e$  dans l'expression  $H_e$ ), tandis que la fonction d'onde des noyaux soit déterminée par le champ moyen des électrons (terme  $E_e$  dans l'expression  $H_n$ ).

### II-2-2- L'approximation de Hartree-Fock

Les approximations résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer nous permettent d'écrire :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-8})$$

En première approximation, les électrons sont traités comme statistiquement indépendants, cela revient à réécrire la fonction d'onde de plusieurs électrons sous la forme :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (\text{II-9})$$

Où :  $r_i$  : correspond à la position de l'électron (i)

$i = 1, 2, 3, \dots n.$

Cela conduit à l'approximation des électrons indépendants :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(r)+U(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (\text{II-10})$$

Où :

Le potentiel moyen  $U(r)$  comprend le potentiel  $U^{\text{ion}}$  donné par :

$$U^{\text{ion}}(r) = -ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \quad (\text{II-11})$$

et de plus  $U(r)$  peut contenir le potentiel électronique  $U^{\text{el}}(r)$ , si on traite le reste des électrons comme une distribution unitaire de charge négative avec une densité  $\rho$  ; ce terme  $U^{\text{el}}(r)$  est donné par :

$$U^{\text{el}}(r) = \int d\rho(r) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{II-12})$$

avec la densité de charge électronique totale :

$$\rho(r) = -e \sum_1^n |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-13})$$

Où :

La somme englobe tous les états occupés dans le solide. On a donc :

$$U(r) = U^{\text{ion}}(r) + U^{\text{el}}(r) \quad (\text{II-14})$$

et en remplaçant (II-12) dans (II-8) on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(r) + U^{\text{ion}}(r)\psi_i(r) + \left[ e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(r')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II-15})$$

L'équation (II-15) est connue sous le nom de l'équation de Hartée-Fock, dans laquelle les fonctions d'ondes et les énergies sont calculées d'une manière itérative jusqu'à convergence des calculs. C'est pour cette raison que cette approximation est aussi connue sous le nom de « l'approximation du champs self consistant ».

## II-3- Méthodes de calcul élémentaires

### II-3-1- Méthode de calcul des électrons libres

Le modèle simple des électrons libres permet d'expliquer des propriétés physiques importantes des métaux, surtout celles des métaux alcalins.

Dans ces métaux, les cations n'occupent qu'une faible partie du volume cristallin (environ 15 %), les électrons de valence sont conducteurs de l'électricité et sont appelés électrons de conduction, et leurs fonctions d'ondes sont très étendues.

Ce modèle fut l'œuvre par Sommerfeld [24] qui constitue le point de départ de la physique de l'état solide. Pour ce modèle, le potentiel d'interaction, dans l'équation de Schrödinger, est nul. Car cet électron ne perçoit aucune influence de la part des autres électrons environnants.

On peut dire que lorsque l'électron est libre, tous les niveaux d'énergie lui sont permis. Ces niveaux forment une bande continue.

Dans ce modèle, les électrons les moins liés aux atomes du métal se déplacent librement dans tout le volume. Dans cette approximation, on néglige les interactions entre les électrons de conduction et les cations : tous les calculs sont faits avec l'hypothèse où les électrons de conduction sont libres de se déplacer n'importe où dans le cristal. L'énergie totale ne comprend que l'énergie cinétique, l'énergie potentielle est négligée. L'étude du modèle de Sommerfeld [24] permet d'écrire l'équation de Schrödinger d'une particule sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = E \Psi \quad (\text{II-16})$$

Les fonctions d'onde satisfaisant à l'équation de Schrödinger pour une particule libre et à la condition de périodicité ont la forme d'une onde progressive.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{II-17})$$

Elles représentent des ondes non stationnaires de quantité de mouvement :  $p = \hbar k$ .

Dans le modèle des électrons libres les valeurs permises pour l'énergie sont distribuées de façon continue :

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (\text{II-18})$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (\text{II-19})$$

Ce modèle très simple des électrons libres est tout à fait capable d'expliquer, notamment pour les métaux normaux, un certain nombre de faits expérimentaux. Comme applications, on peut citer :

- \* La chaleur spécifique électronique.
- \* Le paramagnétisme de Pauli.
- \* Les conductivités électriques (loi d'Ohm) et thermiques des métaux ainsi que le pouvoir thermoélectrique des métaux, l'émission thermoionique, l'émission de champ .....

Le Modèle des électrons libres est cependant incapable d'expliquer pourquoi certains solides sont des semi-conducteurs ou des isolants. C'est l'un de ses plus grands défauts.

### II-3-2- Méthode des électrons presque libres

Ce Modèle donne de bons résultats, pour les métaux dont les cœurs ioniques ne sont pas en contact [25]. Pour les métaux nobles dont les cœurs se touchent, un autre modèle est nécessaire.

Dans le modèle, des électrons presque libres, les électrons de valence qui forment le gaz d'électrons de conduction vont donc baigner dans un potentiel périodique cristallin très faible.

Dans ce cas, on considère le champ périodique comme une perturbation.

Il devient évident que bien des aspects de la structure des métaux polyvalents peuvent se calculer de manière simple en utilisant ce modèle d'électrons libres faiblement perturbés par le potentiel cristallin [26].

Ces électrons vont se déplacer dans tout le réseau à peu près comme des électrons libres. Leurs fonctions d'onde vont donc être voisines de celles d'ondes planes  $\exp(i \cdot k \cdot r)$ .

La fonction de Bloch faisant intervenir la fonction  $U_k(r)$  périodique dans le réseau cristallin nous sera donc d'une grande utilité.

Si nous appliquons la théorie des perturbations au premier ordre à un électron se déplaçant dans un champ périodique tridimensionnel, la fonction d'onde non perturbée d'un électron est :

$$\Psi = C \exp(i k \cdot r) \quad (\text{II-20})$$

C est une constante de normalisation.

k est donné par :

$$k = \frac{g_1}{L_1} b_1 + \frac{g_2}{L_2} b_2 + \frac{g_3}{L_3} b_3$$

Satisfaisant aux limites cycliques.

$$L'equation d'onde : -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E \Psi \quad (\text{II-21})$$

$$\text{Satisfait à la condition : } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{4\pi^2 k^2}{2m} = \left[ \left(\frac{g_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{g_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{g_3}{L_3}\right)^2 \right] \quad (\text{II-22})$$

Si v est le volume du solide, il s'ensuit que la fonction normalisée  $\Psi$  s'écrit :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{v}} \exp(i k \cdot r) \quad (\text{II-23})$$

Nous savons que la correction  $E^{(1)}$  au premier ordre est donnée par l'équation séculaire :

$$|V_{gg'} - E^{(1)} \delta_{gg'}| = 0$$

Si les éléments non diagonaux du déterminant de l'équation séculaire sont nuls,  $E^{(1)}$  est alors l'énergie potentielle moyenne du cristal soit :

$$E^{(1)} = \frac{1}{v} \int v(r) dr = \langle V \rangle \quad (\text{II-24})$$

Le potentiel en un point quelconque de la maille peut être considéré comme étant la somme des contributions  $v(r - R_j)$  des atomes individuels.

$$v(r) = \sum_{j=1}^1 v(r - R_j) \quad (\text{II-25})$$

Le potentiel cristallin est égal à la somme des potentiels atomiques. La difficulté rencontrée dans cette approximation réside dans la résolution de l'équation séculaire qui détermine les structures de bandes  $E_n(k)$  et les fonctions propres de l'Hamiltonien.

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_j V(r - R_j) \quad (\text{II-26})$$

Nous trouvons l'énergie à la frontière  $\pi/a$  en utilisant la théorie des perturbations des états dégénérés  $k$  et  $k + g$ . Si  $k$  est exactement à la frontière  $k^2 = (k + g)^2$ ; l'équation se réduit à :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm V_g \tag{II-27}$$

Une bande d'énergie interdite d'amplitude  $2V_g$  existe à la frontière de la zone (figure II-1).

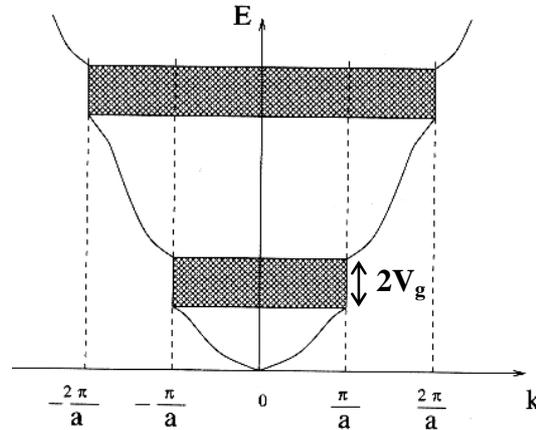


Figure II-1

Ce modèle s'applique principalement aux métaux qui ont le plus souvent des structures cristallines compactes : cubique centré, cubique à faces centrées et hexagonal compact. Les alcalins, notamment, ont tous la structure cubique centrée.

Pendant, le succès inespéré de la méthode des électrons presque libres pour le spectre d'énergie des métaux normaux suggère qu'il suffit de calculer ce spectre à partir d'un « pseudopotentiel » petit par rapport au potentiel du cristal [27].

## II-4- Méthodes de calcul avancées

### II-4-1- Méthode L.C.A.O

#### II-4-1-1- Introduction

La méthode L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals) est basée sur la méthode des liaisons fortes. Dans cette approximation, le potentiel reste un terme important devant l'énergie cinétique des électrons et peut être décrit comme une somme de potentiels atomiques

$V_j$  centrés sur les différents sites atomiques du réseau [1, 26, 28] :

$$V(r) = \sum_j v_j(r - R_j) \tag{II-28}$$

L'électron qui se trouve au voisinage d'un atome ressent surtout le potentiel attractif de cet atome et lui sera fortement lié.

Les solutions seront voisines des solutions atomiques et la fonction d'onde décrivant l'état de l'électron dans le cristal sera prise comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques (L.C.A.O).

Cette méthode donne de bons résultats lorsque les orbitales atomiques sont très localisées autour du noyau et changent peu lorsque les atomes sont rapprochés pour constituer le cristal. Ceci est vrai pour les états du cœur, mais l'est beaucoup moins pour les électrons de valence [1, 26]. En outre, en ce qui concerne les états de valence, la méthode est adaptée aux calculs aussi bien des états associés aux combinaisons liantes, c'est-à-dire à la bande de valence, qu'aux états résultants des combinaisons antiliantes, c'est-à-dire à la bande de conduction.

La méthode de liaisons fortes est une approche très intéressante pour la détermination des niveaux énergétiques d'un solide. Cette méthode traduit d'une façon naturelle les interactions électroniques qui déterminent la structure de bande, la densité d'états etc.

La technique LCAO [21, 46-53] est praticable quand quelques types d'interaction électronique sont dominants. Dans ce cas, une description adéquate du système considéré peut être obtenue en spécifiant certains paramètres d'interaction.

De cette façon, une description qualitative et quantitative des bandes de valence et de conduction peut-être obtenue, la méthode des liaisons fortes à l'avantage que la structure de bande peut-être définie en terme d'un petit nombre de paramètres d'interaction, ces derniers ayant une simple interprétation physique en tant qu'interaction entre les électrons d'atomes voisins.

## II-4-1-2- Principes généraux de la méthode d'approximation

### II-4-1-2-1- Forme approchée des fonctions de Bloch

Les fonctions propres d'électrons indépendants dans un potentiel périodique ne peuvent être connues que de façon approchée.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{II-29})$$

Demandons nous d'abord, au delà de leur propriété d'être périodiques, à quoi ressemblent les fonctions  $U_{\mathbf{k}}$  ?

Pour répondre, reportons (II-29) dans l'équation de Schrödinger :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \Psi = E \Psi$$

$$\text{On obtient : } \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}^2 - 2i\mathbf{k}\nabla - \Delta) u_{\mathbf{k}} + V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Si on se place dans le cas des  $\mathbf{k}$  petits, cette équation se ramène approximativement à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u_{\mathbf{k}} + v(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}} = E u_{\mathbf{k}} \quad (\text{II-30})$$

Le potentiel  $V(\mathbf{r})$  a été pris égal à la somme des potentiels atomiques  $V_i(\mathbf{r})$  liés à chaque site  $i$  et étant tous identiques.

Sur une période du cristal,  $V(\mathbf{r})$  est donc peu différent de  $v(\mathbf{r})$ . L'équation (II-30) devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u_k + V(r) u_k = E u_k \quad (\text{II-31})$$

à la limite  $k \rightarrow 0$ , les fonctions  $U_k(r)$  sont proches des fonctions atomiques  $\varphi(r)$ .

#### II-4-1-2-2- Combinaison Linéaires d'Orbitales Atomiques (C.L.O.A)

A partir des orbitales atomiques (pures où hybrides, suivant les cas à traiter), nous construisons la combinaison linéaire des orbitales atomiques :

$$\Psi_K(r) = \sum_j C_{Kj} \varphi(r - R_j) \quad (\text{II-32})$$

où la sommation porte sur tous les noeuds du réseau occupés par les  $N$  atomes.

(Nous supposons que la maille élémentaire ne contient qu'un atome). Etant donnée la symétrie de translation du réseau cristallin, la fonction  $\Psi_K(r)$  est nécessairement une onde de Bloch.

Nous écrivons (II-32) sous la forme de Bloch :

$$\Psi_K(r) = N^{-1/2} \sum_j e^{ikr_j} \varphi(r - R_j) \quad (\text{II-33})$$

avec  $C_{Kj} = N^{-1/2} e^{i(kr_j)}$

( $N$  : nombre d'atomes du cristal ;  $N^{-1/2}$  : constante de normalisation ;  $R_j$  : coordonnées des sites cristallins).

#### II-4-1-2-3- Energie de C.L.O.A

Considérons l'une des C.L.O.A définies par (II-33) soit  $\Psi_K$ .

L'énergie correspondante est :  $E(k) = \langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle \quad (\text{II-34})$

avec  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_j v(r - R_j)$

On peut le mettre sous la forme :

$$\hat{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_i \right) + \left( \sum_{j \neq i} v_j \right) = \hat{H}_{\text{at},i} + \hat{V}_{\text{crist}}$$

En considérant l'Hamiltonien comme la somme d'un Hamiltonien atomique particulier et d'un terme de « champ cristallin » du aux atomes.

On suppose pour la suite que, compte tenu de la rapide décroissance des  $\varphi$  dans une cellule atomique de période  $\Omega$  :

- 1) Les  $\varphi$  sont orthogonales (et normées)  $\langle \varphi(r - R_j) | \varphi(r - R_m) \rangle = \delta_{jm}$ .
- 2) Les éléments de matrice du type  $\langle \varphi(r - R_j) | V_n | \varphi(r - R_m) \rangle$  sont nuls, sauf ceux concernant deux sites proches voisins  $j$  et  $i$ , posés égaux à  $\alpha$  et  $\beta$ .

Dans la résolution de l'équation caractéristique et le calcul des éléments de matrice, diverses intégrales apparaissent, on distinguera :

a- Les termes atomiques  $\langle \varphi_i | \hat{H}_{at,i} | \varphi_i \rangle = E_{at,i}$

b- Les intégrales de dérive  $\langle \varphi_i | V_{crist} | \varphi_i \rangle = \alpha$

c- Les intégrales de résonance  $\langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle = \beta_{ij}$

d- Les intégrales de recouvrement  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$

En développant (II-34), on trouve :

$$E(k) = E_a + \alpha + \beta \sum_n e^{ikr_n} \quad (II-35)$$

En résumé, cette méthode est bien adaptée aux calculs des bandes profondes étroites, résultant de l'élargissement des états du cœur, un peu moins adaptée aux calculs des bandes de valence, et peu utilisée pour les calculs des bandes de conduction [1].

#### II-4-2- Méthode des Ondes Planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger  $H \Psi = E \Psi$ , en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\Psi_k(r) = u_k(r) \exp(ikr)$$

Pour le calcul de la relation de dispersion  $E_n(k)$  on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire.

D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [29].

#### II-4-3- Méthode des Ondes Planes Orthogonalisées (O.P.W)

La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W) fut mise au point par Herring en (1940) [30]. Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semi-conducteurs, des isolants et des métaux. Elle est bien adaptée à l'étude des bandes de conduction et celle des bandes de valence et un peu moins à celle des états du cœur. Le problème essentiel du développement de la fonction d'onde en ondes planes est bien la convergence des calculs. Plus les états sont localisés plus le nombre d'ondes planes les décrivant est important. Ainsi pour décrire les états du cœur, il faut un nombre infini d'ondes planes. Ce problème peut être surmonté en calculant les bandes profondes (états du cœur) par la méthode (L.C.A.O). Les autres états du cristal, c'est-à-dire les états de valence et de conduction, sont des états propres du cristal au même titre que les bandes profondes et par conséquent orthogonaux aux états du cœur.

A proximité des noyaux, on utilise les fonctions d'ondes atomiques  $\psi_j^a(\mathbf{r}-\mathbf{n})$ , ceci permet d'obtenir des sommes de la forme :

$$\Phi_{kj}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{n})} \psi_j^a(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \quad (\text{II-36})$$

N: nombre d'atomes dans le cristal.

n: vecteur définissant la position de l'atome dans le réseau.

j: indique la nature de l'orbitale atomique.

La fonction d'onde à construire est aussi de la forme :

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} - \sum \chi_{kj} \Phi_{kj}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-37})$$

Au voisinage du noyau  $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est une fonction d'onde atomique. Loin du noyau,  $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  se comporte comme une onde plane puisque  $\Phi_{kj}$  est une fonction d'onde atomique, elle doit être orthogonale à tous les états « fondamentaux »  $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , c'est-à-dire :

$$\int \Phi_{kj}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II-38})$$

Ceci permet de calculer les coefficients  $\chi_{kj}$  d'une manière unique.

Cette méthode est beaucoup plus utilisée pour calculer les bandes de valence et de conduction et elle a un grand succès à l'étude des métaux mono(poly)valents (propriétés atomiques, spectre de phonons, etc ...).

#### II-4-4- Méthode des ondes planes augmentées (A.P.W)

La difficulté essentielle dans le calcul des bandes d'énergies provient du fait que les ondes planes permettent de satisfaire simplement les conditions aux limites imposées par le théorème de Bloch, mais que leur développement converge mal à l'intérieur d'une cellule atomique. C'est pour cela que Slater [23, 29] à proposé de développer la fonction d'onde en une onde plane à l'extérieur des cellules atomiques et en une somme d'harmoniques sphériques à l'intérieur. Pour cela, on construit un recouvrement et que l'on puisse supposer que le potentiel à l'intérieur de chaque sphère ait la symétrie sphérique et soit constant entre les sphères. La procédure la plus usuelle consiste à prendre le potentiel cristallin réel et l'approche par sa forme « muffin tin ». On cherche ensuite les solutions de la fonction d'onde dans les sphères et on construit une fonction d'onde totale.

Contrairement à la méthode O.P.W, cette méthode nécessite des techniques numériques plus sophistiquées et par suite des machines plus performantes ; une variante de cette méthode consiste à utiliser le formalisme de la fonction de Green.

Autrement dit, la fonction d'onde du cristal est orientée sous la forme d'une combinaison d'ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions d'ondes atomiques à l'intérieur de l'atome.

Ces ondes planes augmentées sont définies par:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \Theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{l,m} \Theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \psi_{lm}^a \quad (\text{II-39})$$

Où :  $\Theta(x)$  : est une fonction unité en marche d'escalier introduisant soit une onde plane pour  $r > r_i$ , soit une fonction d'onde atomique pour  $r < r_i$ .

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour } x > 0 \\ 0 & \text{pour } x < 0 \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

Cette méthode est utilisée pour les métaux.

#### II-4-5- Méthode cellulaire

La méthode cellulaire consiste à diviser la maille élémentaire en cellules contenant chacune un seul atome. Le potentiel dans chaque cellule est à symétrie sphérique, ce qui permet de calculer facilement les fonctions de base en séparant la partie radiale des harmoniques sphériques.

Vu la grande importance que revêt la détermination de l'état fondamental dans le modèle de l'électron presque libre, Wigner et Seitz [31, 34], ont utilisé la condition d'annulation  $\frac{d\psi}{dr}$  à la limite de la zone qui sépare deux mailles élémentaires adjacentes (maille de Wigner-Seitz). Cette condition, qui est en partie responsable de la cohésion du solide, est imposée par le fait qu'elle doit avoir la périodicité de la structure cristalline.

La cellule de Wigner-Seitz est définie comme étant le petit volume engendrant les plans médiateurs reliant les proches voisins du réseau direct.

Pour des raisons de simplifications, la maille de Wigner-Seitz peut être remplacée par une sphère de rayon  $r_s$  et de même volume. Pour un solide composé de  $N$  atomes/cm<sup>3</sup> le rayon est donné par :

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi N} \right]^{1/3}$$

A la surface de la sphère, nous avons ;

$$\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=r_s} = 0 \quad (\text{II-41})$$

La difficulté de cette méthode réside essentiellement dans la maîtrise des conditions aux limites [23].

#### II-4-6- Méthode de Kohn-Korinng-Rostoker (K. K. R.)

Considérons un système dont l'hamiltonien  $H$  est indépendant du temps. Nous supposons pour simplifier que le spectre de  $H$  soit discret et non dégénéré [32]. La valeur moyenne de l'opérateur  $H$  prise pour un état  $|\Psi\rangle$  est égale à :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II-42})$$

et comme  $E_0$  correspond à l'effet fondamental, l'équation devient

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_n |C_n|^2 E_n}{\sum_n |C_n|^2} \geq E_0 \quad (\text{II-43})$$

$$\text{avec : } \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n \quad \text{et} \quad |\Psi\rangle = \sum_n C_n |\Psi_n\rangle$$

Donc, quelle que soit la fonction  $|\Psi\rangle$ , que nous appellerons fonction d'essai, nous avons toujours une limite inférieure qui est égale dans le meilleur des cas à la valeur de l'énergie du système dans son état fondamental.

Le principe de la méthode est donc choisir une fonction d'essai dépendante d'un ou plusieurs paramètres que l'on ajuste de façon à ce que l'énergie obtenue soit minimale.

Le choix d'un état  $|\Psi\rangle$  peut être pris comme une combinaison linéaire de plusieurs autres états.

$$|\Psi\rangle = \sum_n \lambda_n |X_n\rangle \quad (\text{II-44})$$

En minimisant l'équation (II-42), nous obtiendrons un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues qui sont les  $\lambda_i$ . Ce système n'admet des racines non nulles que si le déterminant est nul. La plus petite des racines (elles sont toutes réelles) correspond à l'énergie la plus proche de l'état fondamental pour ce système.

Les fonctions d'ondes  $X_i(r)$  sont prises quelques fois comme des orbitales atomiques qui tiennent compte des symétries du problème [33].

#### II-4-7- Méthode k.p

La méthode K .P est utilisée pour étudier les structures de bandes et les fonctions d'ondes à proximité des points de haute symétrie. Seitz [22] fut le premier à appliquer cette méthode pour trouver les masses effectives. Par la suite, elle a été développée par Shockley [35] pour le calcul des bandes dégénérées. Dresslhauss, Kip et Kittel [36] et Kane [37] ont tenu compte de l'effet de l'interaction spin orbite et ils ont montré que la méthode k.p peut être considérée comme une méthode empirique. Le principe de la méthode est comme suit : soit l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \Phi_{kn}(r) = E \Phi_{kn}(r) \quad (\text{II-45})$$

Les fonctions d'ondes de l'équation de Schrödinger sont de la forme de Bloch :

$$\Phi_{kn}(r) = e^{ikr} \Psi_{nk}(r) \quad (\text{II-46})$$

où  $n$  : désigne l'indice de la bande et  $k$  le vecteur d'onde.

En substituant (II-46) dans (II-45) et en admettant que l'on connaisse la solution de l'équation de Schrödinger pour un état donné  $k_0$ , on trouve à proximité de cet état donné une solution de la forme :

$$\Psi_{k_n}(r) = \sum_{n'} C_{n'n}(k - k_0) \Psi_{n'k_0}(r) \quad (\text{II-47})$$

$$\hat{H}_{k_0} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} (k_0 \hat{P}) + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II-48})$$

$$\text{et } \hat{H}_k \Psi_{nk_0} = E_n \Psi_{nk_0} \quad (\text{II-49})$$

Les fonctions d'ondes  $\Psi_{nk}$  sont orthogonales dans la maille cellulaire. En utilisant la seconde approximation de la théorie de perturbation usuelle, nous obtenons :

$$E_n(k) = E_n(k_0) + \frac{\hbar}{m} (k - k_0, P_{n'n}) + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n'} \frac{|(k^2 - k_0^2, P_{n'n})|^2}{E_n(k_0) - E_{n'}(k_0)} \quad (\text{II-50})$$

Le terme  $P_{n'n}$  peut être considéré comme un terme de perturbation lorsque  $k$  se trouve à proximité de  $k_0$ . Si l'état  $k_0$  correspond à un extremum et si simultanément  $P_{n'n} + \hbar k_0 = 0$ , l'équation (II-51) décrit des surfaces d'énergie sphéroïdales pour lesquelles les composantes de la masse le long des axes principaux  $i$  sont de la forme :

$$\frac{1}{m_i} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{(i, P_{n'n})^2}{E_n(k_0) - E_{n'}(k_0)} \quad (\text{II-51})$$

$$\text{avec } E_n(k) = E_n(k_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{(k_i - k_{i0})^2}{m_i} \quad (\text{II-52})$$

Si on tient compte de l'interaction spin-orbite, la méthode permet d'obtenir de nouveaux résultats. L'Hamiltonien pour une interaction spin-orbite, s'écrit :

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} ([\nabla U, \hat{P}] \sigma) \quad (\text{II-53})$$

où  $\sigma$  est l'opérateur de spin (matrice de pauli).

Dans la représentation  $k, p$ , l'hamiltonien  $\hat{H}_{so}$  est la somme de deux termes :

$$\hat{H}_{so} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (\text{II-54})$$

où  $\hat{H}_1$  se confond avec l'expression (II-53)

$$\text{et } \hat{H}_2 \text{ caracté la représentation en } k, p : \hat{H}_2 = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} ([\nabla U, k] \sigma) \quad (\text{II-55})$$

La suite du calcul fait intervenir la symétrie de  $\hat{H}_0$  et de  $\hat{H}_{so}$ , en admettant que l'interaction n'est possible qu'entre la bande de conduction et la bande de valence dont les fonctions d'ondes correspondent aux fonctions d'ondes atomiques (s, p, d ...). Puis on détermine les niveaux d'énergie pour les bandes de conduction et de valence.

#### II-4-8- Méthode du Pseudopotentiel

La théorie du pseudopotentiel à été mise au point par Herring en 1940 [30], qui a montré que le cœur n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

L'approche du pseudopotentiel est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc.

### **II-5- Autres Méthodes**

Il existe plusieurs autres méthodes de calcul parmi elles :

Méthodes de la densité fonctionnelle locale [38-39], ces méthodes sont basées sur la géométrie « muffin-tin » du potentiel de l'électron des fonctions d'ondes telle que : LAPW [40], LASW [41]. Aussi on peut introduire les méthodes LMTO et LCAO à cette famille de méthodes. Ces méthodes sont utilisées pour le calcul d'énergie totale [42-45].

En conclusion ; toutes ces méthodes de calcul peuvent être classées en trois groupes selon la méthode utilisée pour la détermination du potentiel :

#### **1) Méthodes d'itérations (Self-consistent) :**

On les appelle aussi « méthodes de calcul du premier principe » pour lesquelles on utilise seulement les constantes atomiques comme paramètres pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

#### **2) Méthodes empiriques :**

Ce sont des méthodes phénoménologiques pour lesquelles on utilise les données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus (le potentiel) qui donneront un bon accord entre la théorie et l'expérience.

#### **3) Méthodes semi-empiriques**

Ces méthodes utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour déterminer les structures de bandes.

**B) ETUDE EXPERIMENTALE DES STRUCTURES DE BANDES**

Indiquons simplement, à titre d'éclairer le sujet, un seul type de méthodes utilisées pour l'étude expérimentale des structures de bandes.

- **Détermination des niveaux d'énergie (Méthode optique)**

De même que la spectroscopie des atomes [44] permet de déterminer les niveaux atomiques, la spectroscopie des semi-conducteurs permettra de placer les niveaux d'énergie du cristal.

Considérons tout d'abord l'effet d'un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  arrivant à la surface d'un semi-conducteur.

Si la fréquence de la lumière est telle que  $h\nu < E_g$ , le faisceau traversera le cristal sans atténuation. Par contre si  $h\nu > E_g$ , les photons peuvent être absorbés en excitant les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. D'autre part, une partie du faisceau incident est réfléchi.

L'intensité d'une onde lumineuse  $I$  varie avec la distance suivant la loi :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{II-56})$$

Où :  $\alpha$  est le coefficient d'absorption (Figure II-2). On montre que le coefficient d'absorption peut être exprimé sous la forme :

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^\gamma \quad (\text{II-57})$$

Où :  $\gamma$  est une constante dépendant de la nature des transitions

Sur la figure (II-3) sont représentées les différentes transitions possibles :

- transitions verticales permises entre extremums, dites transitions directes :  $\gamma = 0.5$  ;
- transitions verticales interdites :  $\gamma = 1.5$
- transitions indirectes entre extremums situés à des points différents dans la zone :  $\gamma = 2$ .

Ces dernières transitions ne peuvent se faire qu'avec émission ou absorption d'ondes sonores, dans le cristal, appelées phonons.

Dès que  $h\nu$  est très supérieure à l'absorption fondamentale  $E_g$ , ces effets se superposent pour les différents gaps  $E_{g1}, E_{g2}$  existant dans la structure de bandes.

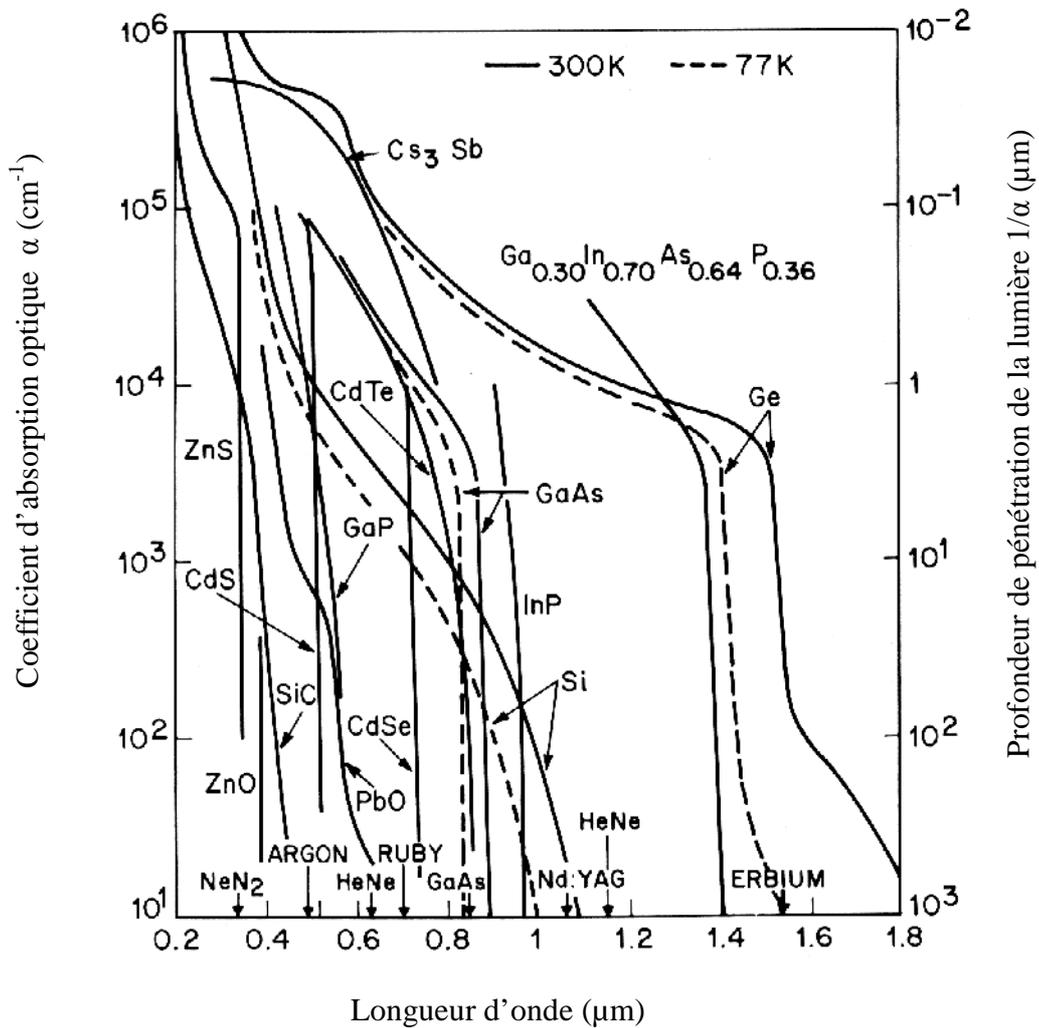


Figure II-2 : Spectres d'absorption pour les différents matériaux (Ref. 54, 3).

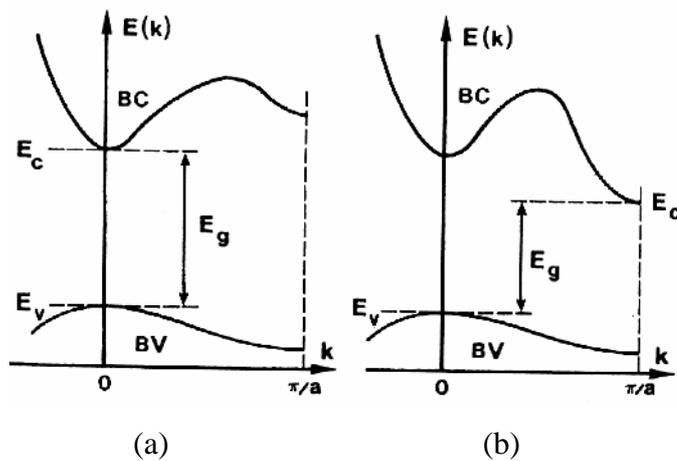


Figure II-3 : (a) semi-conducteur à bande interdite directe.  
(b) semi-conducteur à bande interdite indirecte.

## **CHAPITRE III**

### **METHODE DES PSEUDOPOTENTIELS**

### III-1- Introduction :

La technique du pseudopotentiel [10, 21, 30, 55-67] est une véritable révolution dans la théorie des structures de bande. Cette méthode s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides.

Le pseudopotentiel a été introduit pour la première fois par Fermi (1934) pour l'étude des niveaux atomiques observés.

Dans les années qui succédèrent, Hellman [68] a proposé une approximation du pseudopotentiel qui a pu être utilisée dans la détermination du pseudopotentiel énergétique dans les métaux alcalins.

Plusieurs autres suggestions [22, 59, 69-70] ont vu l'apparition dans la littérature, des états solides. Cependant, c'est à partir des années cinquante, que les activités commencèrent à s'accroître, et la théorie de la matière condensée continua à se développer, à une évaluation rapide jusqu'à présent.

Ainsi, le théorème d'annulation de Phillips-Kleinman [62, 71] dérivé de la méthode OPW, a fait preuve que les électrons de valence présentent expérimentalement un potentiel répulsif lorsqu'ils sont électrons de valence en dehors du cœur ; ou en d'autres termes, les fonctions d'ondes des électrons de valence sont contraintes à être orthogonalisées aux états du cœur.

Si ce potentiel répulsif est additionné au potentiel attractif du cœur ionique, ils s'annulent presque en laissant un faible pseudopotentiel attractif, figure (III-1).

Ce pseudopotentiel peut donc être utilisé pour traiter les NFEM (Nearly Free Electron Model) [59, 72] où d'autres techniques standards sont utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

En principe, certains états électroniques n'existent pas dans le cœur, d'où un potentiel non répulsif qui peut être supposé. Par exemple, dans le carbone, la configuration atomique est  $1s^2 2s^2 2p^2$  où  $1s^2$  représente le cœur. Les électrons  $2s$  doivent voir un potentiel répulsif à cause des électrons  $1s$  dans le cœur, mais les électrons  $2p$  ne le doivent pas. D'où le pseudopotentiel qui devra dépendre du moment angulaire  $l$ , et ce pseudopotentiel est appelé : le pseudopotentiel non local.

Si par contre on néglige l'effet du cœur, la méthode est celle du pseudopotentiel local.

### III-2- Concept du pseudopotentiel

Dans un atome ou dans un solide le potentiel agissant sur un électron de valence est très attractif à l'intérieur du cœur (figure III-2-a).

Dans cette région la fonction d'onde oscille rapidement (figure III-2-c), ce qui se traduit par une énergie cinétique élevée, où l'énergie potentielle est très faible, ou bien comme une manifestation du principe de Pauli qui exige que la fonction d'onde soit orthogonale aux orbitales des électrons du cœur [59].

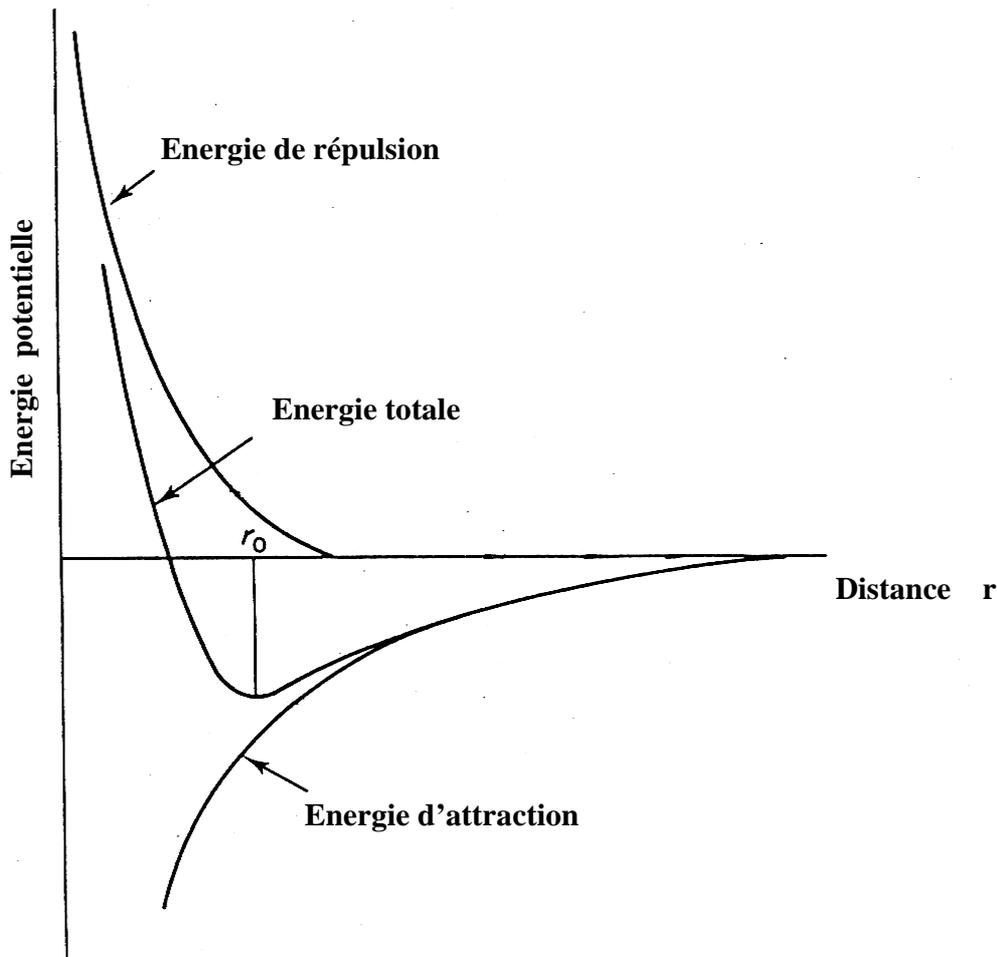


Figure III-1 : Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance atomique.

Phillips et Kleinman [62, 71] remarquèrent que l'effet de cette orthogonalité se traduit par un terme répulsif qui tend à annuler le fort potentiel attractif  $U(r)$ .

La description de la théorie de Phillips et Kleinman [62, 71] est la suivante :

La fonction d'onde réelle  $\psi$  est composée d'une partie lisse qui peut être développée en ondes planes et une partie qui peut être développée en une somme des états du cœur  $\Phi$  c'est-à-dire :

$$\psi = \Phi + \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha} \Phi_{\alpha} \quad (\text{III-1})$$

Reportant cette expression dans l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{III-2})$$

Nous aboutissons à la pseudo-équation d'onde, qui aura comme caractéristiques :

- La faiblesse du potentiel, c'est le pseudopotentiel.
- L'absence des oscillations à l'intérieur du cœur figure (III-2-c).

Des transformations mathématiques de l'équation (III-1), nous amènent à écrire :

$$H\Phi + \sum_c \Phi_c (E - E_c) \langle \Phi_c | \Phi \rangle = E\Phi \quad (\text{III-3})$$

Dans laquelle la sommation s'étend sur tous les états du cœur saturés, elle représente un opérateur non local agissant sur la partie  $\Phi$  de la fonction d'onde. Cet opérateur est comme un potentiel purement répulsif  $V_R$  puisque les termes d'orthogonalisation ont l'effet de maintenir les électrons de valence à l'exercice du cœur (principe de Pauli).

$$V_R = \sum_c (E - E_c) \Phi_c \langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (\text{III-4})$$

Par suite l'équation (II-3) devient :

$$\left[ \frac{P^2}{2m} + V_{PS} \right] \Phi = E\Phi \quad (\text{III-5})$$

Où :

$$V_{PS} = V_R + V_c \quad (\text{III-6})$$

Avec :

$V_c$  : Le potentiel ionique du cœur, il est puissant et négatif, tandis que  $V_R$  est un potentiel répulsif positif, leur sommation réduit ainsi la valeur de  $V_{PS}$  [62] figure (III-2-b). La petitesse de  $V_{PS}$  (pseudopotentiel) rend la méthode extrêmement avantageuse (réduction des complications de calcul).

Généralement la relation (III -5) s'écrit comme suit :

$$H_{PS}\Phi = E\Phi \quad (\text{III -7})$$

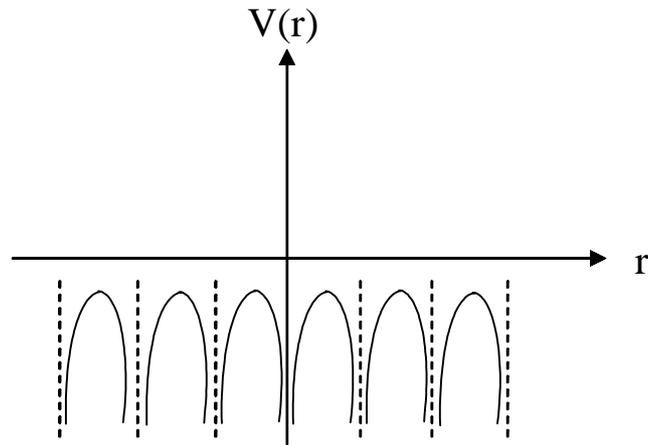
La plus importante amélioration qui a été faite dans cette dernière décennie, consiste à utiliser les pseudopotentiels a-b initio [73] où cette méthode ne demande que le nombre atomique et le paramètre de maille pour générer son pseudopotentiel.

### III-3- Méthode des pseudopotentiels

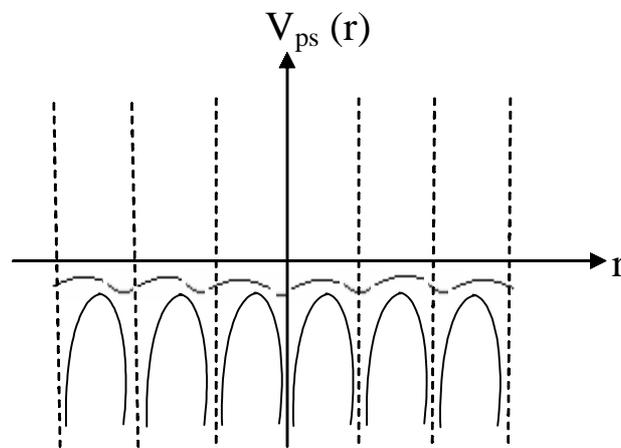
La méthode du pseudopotentiel est basée principalement sur des données expérimentales telle que l'analyse des paramètres cristallins au rayon X, la réflexion et l'absorption des cristaux [74] . Il existe deux sortes de pseudopotentiel : le pseudopotentiel local (EPM local) et le pseudopotentiel non local (EPM non local) dont le développement sera donné ci-après.

#### III-3-1- Méthode du pseudopotentiel local

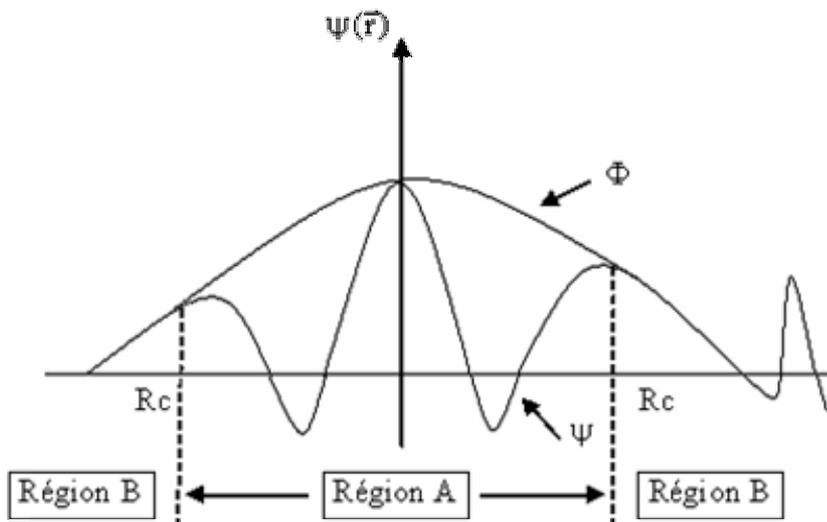
Cette méthode empirique est très exploitée dans le calcul des structures de bandes des semi-conducteurs, elle ne tient pas compte de la dépendance énergétique du pseudopotentiel avec les états du moment angulaire représentant les états du cœur [75].



(a) Potentiel cristallin



(b) pseudo-potentiel



(c) fonction d'onde

Figure III-2 : La fonction d'onde et le potentiel.

Dans cette approche le pseudopotentiel d'onde d'un électron de valence est donné par :

$$H_{PS} \Phi_{nk}(r) = E_n(k) \Phi_{nk}(r) \quad (\text{III-8})$$

Avec :

$$H_{PS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{PS}(r) \quad (\text{III-9})$$

et  $\Phi_{nk}$  est développée sur la base des fonction d'ondes planes :

$$\Phi_{nk}(r) = \sum_m C_m(k) \exp[i(k+G_m)r] \quad (\text{III-10})$$

Où la convergence est déterminée par le vecteur du réseau réciproque  $G$ , et les  $E_n$  sont les solutions de l'équation séculaire donnée par :

$$\langle \Phi_G | H - E | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle - E_n(k) \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = 0 \quad (\text{III-11})$$

Ou alors pour :

$$H = T + V_{PS}$$

$$\langle \Phi_G | H - E | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle - E_n(k) \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = 0 \quad (\text{III-12})$$

Avec :

$$\langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} \quad (\text{III-13})$$

Donc il nous reste à déterminer :  $\langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle$

$$\langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{PS}^{NL} | \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{III-14})$$

Avec :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(k+r)) V(r) \exp(i(k+G')) d^3r \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(r) \exp[-i(G-G')r] d^3r = V(G-G') \end{aligned} \quad (\text{III-15})$$

Posons  $(G-G') = q$

$$D'où : V_{PS}^L = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(r) \exp(-iqr) d^3r \quad (\text{III-16})$$

Dans le cas de cette approximation, le pseudopotentiel total du cristal est supposé être la superposition des pseudopotentiels atomiques  $V_i$ , à des sites  $R_n$ . Ces Pseudopotentiels possèdent une symétrie sphérique.

$$V_{PS}^L(r) = \sum_n \sum_i^l V_i(r - R_n - T_i) \quad (\text{III-17})$$

$m$  : nombre de maille élémentaires dans le solide.

$l$  : nombre d'atomes par maille élémentaire.

$R_n$  : vecteur de translation dans le réseau réel.

$T_i$  : vecteur de position liant deux atomes dans la maille unitaire.

On remarque que le pseudopotentiel est une simple fonction de position, ce qui caractérise sa localité.

La périodicité du cristal permet d'écrire la transformée de Fourier sous la forme :

$$V(G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{PS}^L(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad (\text{III-18})$$

$\Omega$  : étant le volume du cristal.

La structure diamant possède deux atomes par motif, donc  $\Omega = 2 N \Omega_a$ , où  $\Omega_a$  et  $N$  représentent le volume atomique et le nombre de maille respectivement.

En remplaçant (III-17) dans (III-18) et si  $q = G$ , nous aboutissons à :

$$V(G) = \frac{1}{2N} \sum_n \exp[-i(G \cdot R_i)] \sum_i \exp[-i(G \cdot T_i)] \frac{1}{\Omega_a} \int V_i(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad (\text{III-19})$$

Puisque le potentiel cristallin est comme étant la somme des pseudopotentiels atomiques locaux, ce potentiel peut s'exprimer en fonction des facteurs de forme atomiques.

$$V_a(G) = \frac{1}{\Omega_a} \int V_a(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad (\text{III-20})$$

Ces facteurs de forme peuvent être déterminés à partir des gaps optiques expérimentaux, d'après Cohen et Bergstresser [75], raison pour laquelle cette méthode est dite empirique.

Un enchaînement mathématique de la relation (III-19), va amener à écrire :

$$V(G) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \exp[-i(G \cdot T_i)] V_a(G) \quad (\text{III-21})$$

Où l'indice de la sommation  $i$  varie de 1 à 2 pour les semi conducteurs de type  $A^N B^{8-N}$ .

Finalement (III-21) devient :

$$V(G) = \frac{1}{2} \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] V_1(G) + \exp[-i(G \cdot T_2)] V_2(G) \} \quad (\text{III-22})$$

Où :

$$V_G^S = \frac{1}{2} [V_1(G) + V_2(G)] : \text{représente le facteur de forme symétrique}$$

$$V_G^A = \frac{1}{2} [V_1(G) - V_2(G)] : \text{représente le facteur de forme antisymétrique. Tenant compte de}$$

ces deux dernières expressions, la relation (III-22) devient :

$$V(G) = \frac{1}{2} [V_G^S \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] + \exp[-i(G \cdot T_2)] \} + V_G^A \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] - \exp[-i(G \cdot T_2)] \}] \quad (\text{III-23})$$

Où :

$T_1$  et  $T_2$  représentent les positions des deux atomes.

Pour le cas de la structure diamant, les deux atomes sont identiques, donc :

$$T_1 = T = \left(\frac{a}{8}\right)(1,1,1) \text{ et } T_2 = -T = -\left(\frac{a}{8}\right)(1,1,1)$$

$$V_1 = V_2 = \frac{1}{2} V^S$$

$$V^A = 0$$

et l'expression (III-23) est mise sous la forme :

$$V(G) = V_G^S \cos(G.T) + i V_G^A \sin(G.T) \quad \text{(III-24)}$$

Aux laquelle :

$$\cos(G.T) = S^S(G)$$

$$\sin(G.T) = S^A(G)$$

représentent les facteurs de structure symétrique et antisymétrique respectivement.

De la relation :

$$V_G = \sum_{\alpha} S^{\alpha}(G) V^{\alpha}(G) \quad \text{(III-25)}$$

que l'on peut reporter dans la relation traduisant le pseudopotentiel :

$$V_{PS}^L(r) = \sum_{|G|} V(G) \cdot \exp[i(G.R)] \quad \text{(III-26)}$$

Puisque le pseudopotentiel total du cristal à été identifié, le pseudo-fonction d'onde (III-10) qui a la forme de la fonction de Bloch, nous permet d'écrire l'équation séculaire sous la forme suivante :

$$\left| \frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 \delta_{GG'} + V_G^S \cos(G.T) + i V_G^A \sin(G.T) - E_n(k) \delta_{GG'} \right| C_{nk}(G) = 0 \quad \text{(III-27)}$$

Cette équation séculaire possède une solution si et seulement si le déterminant est nul.

C'est-à-dire

$$\det \| H_{GG'}(k) - E_n(k) \delta_{GG'} \| = 0 \quad \text{(III-28)}$$

$$\text{Où : } H_{GG'}(k) = -\frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 \delta_{GG'} + V^{\alpha} (|G-G'|) S^{\alpha}(G-G') \quad \text{(III-29)}$$

La convergence rapide de cette équation séculaire s'effectue à partir de  $|G| < |G_0| = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} (11)^{\frac{1}{2}}$ , par ce que le pseudopotentiel s'annule pour les valeurs supérieures à G.

Il suffit donc de connaître trois facteurs de forme pour la structure diamant qui possède un centre de symétrie:

$$V^S(111) = V_3^S$$

$$V^S(220) = V_8^S$$

$$V^S(311) = V_{11}^S$$

Mais pour la structure zinc-blende, en plus de ses facteurs de forme, on a besoin de trois autres facteurs de forme antisymétrique [76] :

$$V^A(111) = V_3^A$$

$$V^A(200) = V_4^A$$

$$V^A(311) = V_{11}^A$$

Les facteurs de forme symétriques  $V^S$ , s'obtiennent à partir des structures monoatomiques telles que le Ge, Si, Sn etc ... d'après la méthode de Heine-Abarenkov [67]. Tandis que les facteurs de forme antisymétriques se déterminent expérimentalement d'après Cohen et Bergstresser [75].

Après la résolution de l'équation de Schrödinger, la structure de bande obtenue peut être utilisée pour calculer la réflectivité optique  $R(\omega)$ .

Le  $R(\omega)$  calculé sera comparé à  $R(\omega)$  expérimental. Si la valeur théorique ne coïncide pas avec la valeur expérimentale, nous procédons alors à un ajustage des facteurs de forme  $V(G)$ .

Une fois les facteurs de forme exacts sont déterminés, nous obtenons alors les vrais pseudopotentiels [59].

*Les facteurs de forme contiennent l'information sur les interactions électroniques. Les facteurs de structure contiennent l'information relative à la géométrie structurale du système considéré.*

Le tableau III-1 donne les facteurs de forme de quelques composés :

	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
<b>GaAs</b>	-0.2396	0.0126	0.0600	0.0700	0.0500	0.0100
<b>ZnSe</b>	-0.2300	0.0100	0.0600	0.1800	0.1200	0.0300

En parcourant ce tableau certaines remarques s'imposent :

(1) Le signe du facteur de forme symétrique est positif ou négatif, selon que l'anion ou le cation occupe la position centrale (0, 0, 0) communément, c'est le cation qui occupe cette position. Le signe du facteur de forme antisymétrique est négatif suivant la convention citée plus haut.

(2) Les valeurs des facteurs de forme sont faibles et commencent à décroître en valeur absolue suivant des valeurs croissantes de G. Ceci est une conséquence de la propriété de la méthode du pseudopotentiel ou nous avons vu que la transformée de fourrier du potentiel était faible et pouvait s'annuler rapidement.

(3) En comparant les facteurs de forme de deux matériaux prototypes des familles III-V et II-VI : le GaAs et le ZnSe, on remarque que le facteur de forme antisymétrique  $V_A(3)$  du ZnSe est plus grand que celui du GaAs .Ce paramètre  $V_A(3)$  est lié de façon intime au caractère ionique car l'ionicté croit en allant de la famille III-V à la famille II-VI.

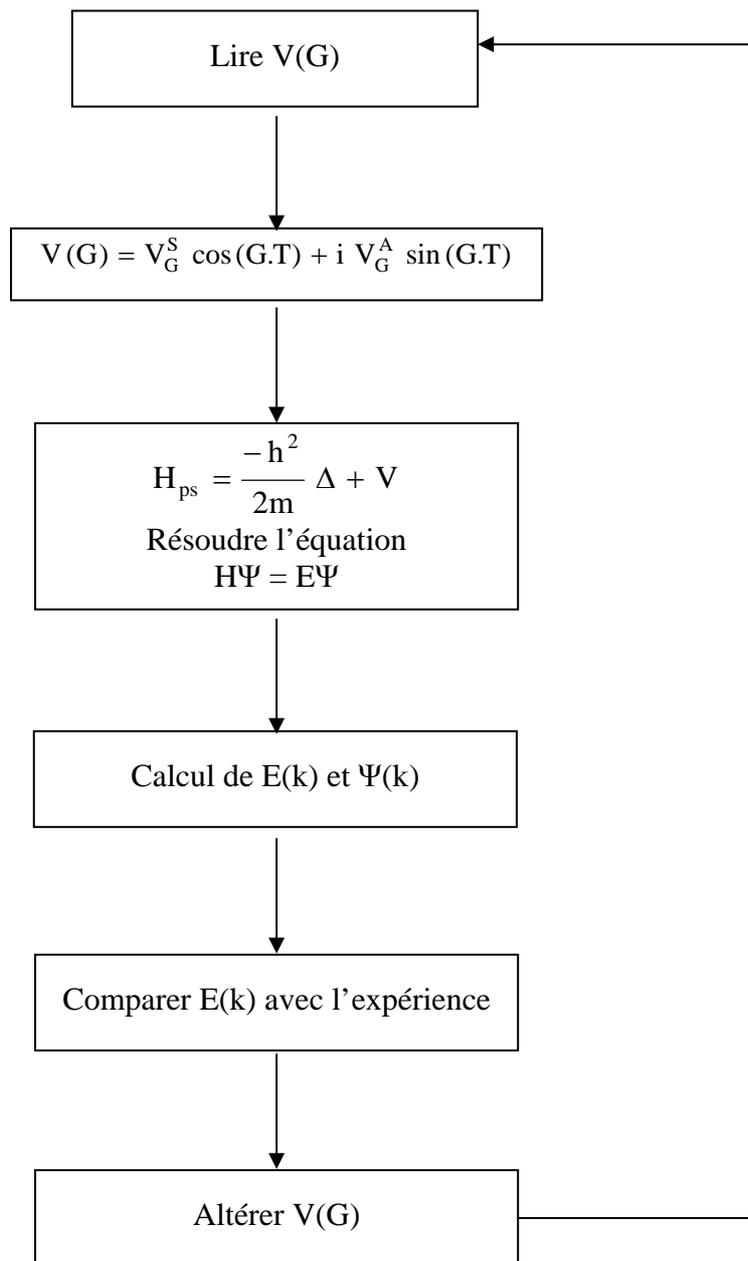


Figure III-3 : Diagramme bloc de la méthode E. P.M local.

### III-3-2- Méthode du pseudopotentiel non-local

Le but de l'approche non-locale est de combler les insuffisances de l'approche précédente. Des expériences utilisant les rayons X ont prouvé que la technique du pseudopotentiel local ne donne pas de bons résultats concernant la densité de charge de quelques composés [62, 67, 77]. Cette approche a fait son apparition à partir des années 1976 [78, 79] pour apporter une correction de la dépendance énergétique du potentiel répulsif.

La non localité traduit la différence d'énergie qui existe entre le cœur et l'électron de valence. Elle est calculée pour chaque moment angulaire orbital ( $l = 1, 2, 3\dots$ ) [67, 80]. Dans ce cas le pseudopotentiel dépend du moment angulaire des fonctions d'ondes d'où le pseudopotentiel non local est la somme du pseudopotentiel local et d'un terme de correction (dépendance énergétique avec chaque moment angulaire) [10].

Nous savons que le potentiel répulsif se trouve dans l'expression du pseudopotentiel, ce qui fait que ce dernier dépend également du moment angulaire des fonctions du cœur. C'est pour cela que le pseudopotentiel considéré sera la somme du pseudopotentiel local et le terme de correction qui simulerait les effets répulsifs à l'intérieur du cœur.

L'hamiltonien s'écrira comme suit:

$$H = H_L + H_{NL} \quad (\text{III-27})$$

Où :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V_{PS}^L(r) + V_{PS}^{NL}(r, E) \quad (\text{III -28})$$

$V_{PS}^L(r)$  : représente le pseudopotentiel local décrit précédemment.

$V_{PS}^{NL}(r, E)$  : représente la correction non-locale qui provient des différents contributions.

Le terme de correction non-locale peut s'écrire sous la forme:

$$V_{PS}^{NL}(r, E) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) F_l(r) P_l \quad (\text{III-29})$$

$A_l(E)$  : Représente la profondeur du puits en énergie.

$F_l(r)$  : Une fonction simulant l'effet des états du cœur ayant une symétrie  $l$ .

$P_l$  : opérateur de projection qui extrait la  $l^{\text{ème}}$  composante du moment angulaire. Notons que seulement les composantes  $l = 0, 1$  ou  $2$  sont significatives.

Pour choisir la forme de  $F_l(r)$ , on utilise un puits de forme carrée ; cette forme a des avantages : une simplicité et une large application.

Les modèles du pseudopotentiel non local diffèrent selon la forme choisie pour  $F_l(r)$ .

**III-3-2-1- Les Modèles du pseudopotentiel non local**

Dans cette approche non-locale trois modèles simulant la fonction  $F_1(r)$  ont été extrêmement utilisés.

**III-3-2-1-1- Modèle d'Aschcroft [57, 66]**

Dans ce modèle :  $F(r) = 0$  (III-30)

voir (figure III-4-a).

L'indice zéro se réfère au paramètre non masqué. Cette dernière équation montre que le potentiel répulsif dû à l'orthogonalisation de la fonction d'ondes des électrons de conduction sur les états du cœur, annule très exactement le potentiel coulombien à l'intérieur du cœur ionique.

**III-3-2-1-2- Modèle de Heine-Abarenkov [59, 67]**

Plutôt que d'utiliser le potentiel exact dû à l'ion, Heine et Abarenkov ont proposé une méthode pour obtenir un modèle de pseudopotentiel pour les métaux. L'information sur l'ion est déduite des niveaux d'énergie atomiques tirés des données spectroscopiques plutôt que d'un calcul élaboré de mécanique quantique. La fonction  $f_1(r)$  est définie comme suit :

$$f_1(r) = \theta(R_1 - r) \quad (\text{III-31})$$

$$\text{avec } \theta(R_1 - r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r > R_1 \\ 1 & \text{pour } r < R_1 \end{cases}$$

Le potentiel ionique est approché par un pseudopotentiel non local déduit de l'expérience. Dans ce modèle le puits est de forme carrée (voir figure III-4-b).

Il faut connaître le niveau de Fermi en valeur absolue pour déterminer le pseudopotentiel aux énergies qui nous intéressent.

Le pseudopotentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V_1(r) = A_1 \theta(R_1 - r) \quad (\text{III-32})$$

où  $R_1$  est le rayon effectif du cœur ionique.

Cette méthode n'exige qu'un minimum de calcul et donne de bons résultats pour les métaux normaux ; elle a enfin l'avantage de tenir compte automatiquement des corrélations intra-atomiques.

## III-3-2-1-3- Modèle de Gauss [14, 59, 81-82]

C'est le modèle le plus réaliste, il s'approche de l'expérience c'est-à-dire que ses résultats convergent vers ceux trouvés expérimentalement.

$$\text{Dans ce modèle, } F(r) = \exp(-r/R_1)^2 \quad (\text{III-33})$$

La forme du pseudopotentiel (voir figure III-4-c) est :

$$V_{\text{NI}} = A_1 \exp(-r/R_1)^2 \quad (\text{III-34})$$

Avec  $A_1$  : la profondeur du puits.  
 $R_1$  : le rayon du coeur ionique.

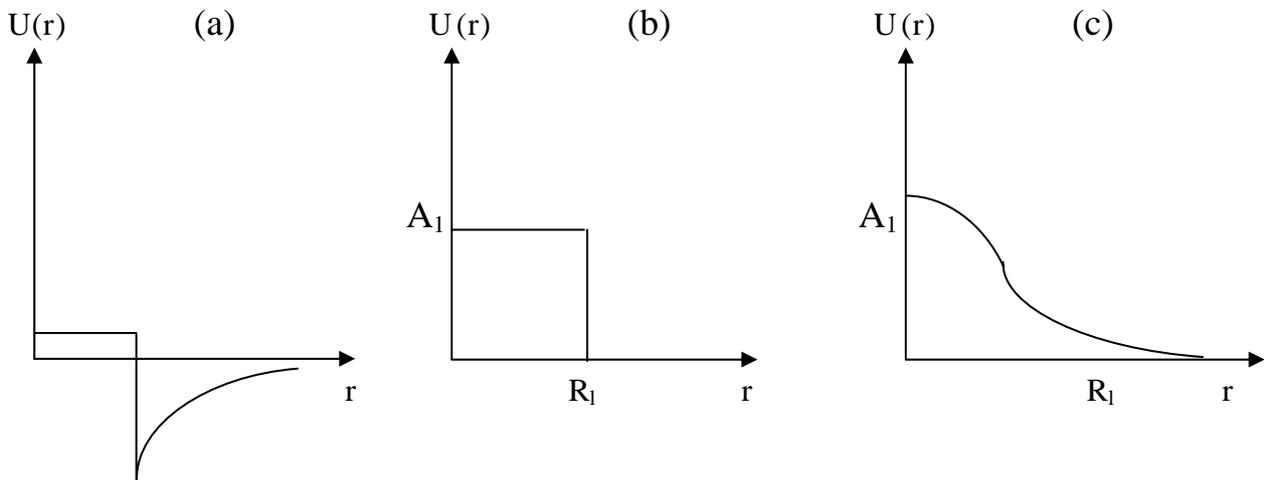


Figure III-4: Les modèles du pseudo-potentiel non local.

## III-4- L'ajustement des facteurs de forme

Les paramètres du pseudopotentiel  $V^A(G^2)$  et  $V^S(G^2)$  sont déterminés en comparant les gaps d'énergies aux points de hautes symétries avec les données expérimentales des transitions optiques en utilisant la méthode des moindres carrés. Ces paramètres sont variés jusqu'à ce que l'on ait un bon accord avec le nombre maximum possible de transitions optiques (Méthode d'ajustement).

Le calcul se fait suivant l'organigramme de la figure III-5. Dans la première étape nous choisissons convenablement les facteurs de forme de notre matériau. Ensuite on résout l'équation de Schrödinger avec les potentiels construits à l'aide des paramètres introduits. Les valeurs propres des énergies et les coefficients des fonctions sont utilisés pour reproduire la structure de bande calculée généralement en quelques points de haute symétrie. Cette structure est comparée à celle de l'expérience.

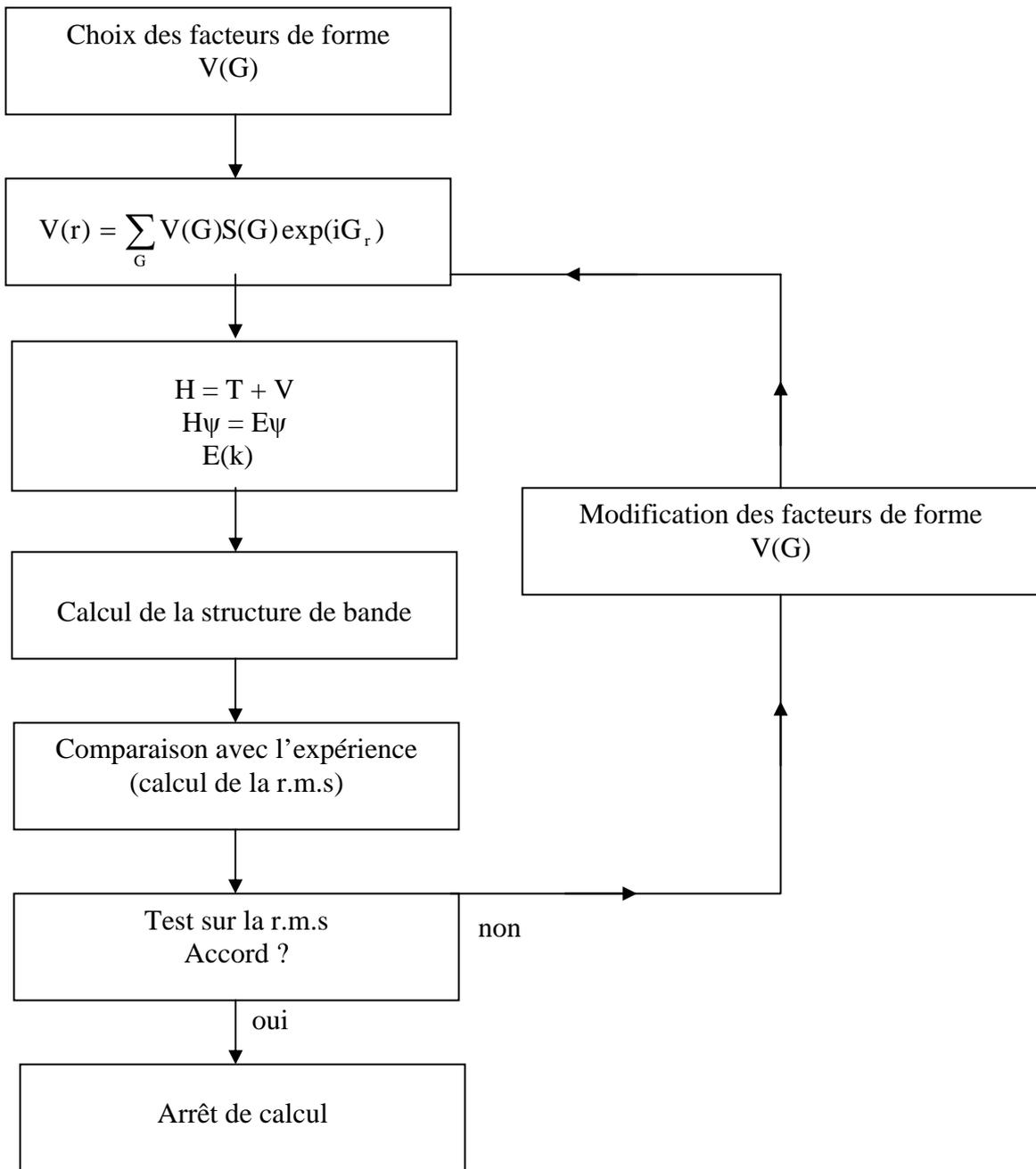


Figure III-5: L'organigramme de l'ajustement.

## **CHAPITRE IV**

### **THEORIE DES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS**

### IV-1- Introduction

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment le céramique et les polymères.

Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs III-V et II-VI.

### IV-2- Classification des alliages semi-conducteurs:

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [23] :

- Alliage binaire de la forme  $A^N B^{8-N}$  :



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



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



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



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

- Alliage ternaire anionique :  $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$ .
- Alliage ternaire cationique:  $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$ .

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stoechiométrique  $x$ .

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

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [83, 84] :

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme  $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$
- Les solutions triangulaires dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques  $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$  et les solutions purement cationiques  $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$ .

Les alliages quaternaires quadratiques ont été les premiers et les plus recherchés et étudiés, particulièrement  $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ ,  $Ga_{1-x} In_x As_y Sb_{1-y}$ . Néanmoins, les alliages triangulaires semblent devenir tous aussi importants.

Les critères concernant l'accord des paramètres de maille ainsi que l'identité des structures cristallines des éléments binaires parents restent toujours valables dans le cas des alliages quaternaires.

### IV-3- L'intérêt des alliages semi-conducteurs :

La fin des années 50 a vu la découverte d'une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs la famille III-V (association d'éléments des colonnes III et V de la classification de Mandèliev). Presque simultanément l'idée de constituer des solutions solides de ces composés binaires a surgi. L'extension permettait d'envisager des semi-conducteurs dont la bande interdite pouvait prendre toutes les valeurs de 0.18 à 2.42 eV.

Les résultats furent longtemps limités aux déterminations de structures de bande et de paramètres de réseau en fonction de la composition. La qualité des matériaux était suffisante et, alors que l'arséniure de gallium (GaAs) passait au stade du développement au début des années 1970, les alliages ternaires restaient au niveau du laboratoire. Seul le composé  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  débouchait dans le domaine des diodes électroluminescentes (visible). L'apparition des fibres optiques à très faible absorption fut alors à l'origine d'un développement important d'études sur les composés ternaires puis quaternaires de la famille III-V, visant à obtenir des dispositifs optoélectroniques adaptés aux propriétés de ces fibres optiques (tableau IV-1).

Tableau IV-1: *Systèmes des matériaux avec leurs applications optoélectroniques importantes*

Matériaux	substrat	accord de maille	membres importants	applications dans l'optoélectronique
AlGaAs	GaAs	GaAs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ AlAs	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ $0 \leq x \leq 0.25$	Emetteurs et modulateurs: $0.75 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1.1 \mu\text{m}$ DéTECTEURS: $0.4 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1.1 \mu\text{m}$
GaInAsP/InP	InP	$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ $x=0.47y; 0 \leq y \leq 1$ InP	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ $0.4 \leq x \leq 0.6$ $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ $0 \leq x \leq 0.2$	Dispositifs optoélectroniques à $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$
AlGaInAs/InP	InP	$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ $0 \leq x \leq 1$ $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ $0.4 \leq x \leq 0.6$	Dispositifs optoélectroniques à $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$
AlGaInP	GaAs	GaAs $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ $0 \leq x \leq 1$	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ $0 \leq x \leq 0.25$ $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ $0.4 \leq x \leq 0.6$	Emetteur rouge
AlGaAsSb /GaInAsSb /GaSb	GaSb	GaSb $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ $x = 1.2y; 0 \leq x \leq 1$ $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ $x = 1.1y; 0 \leq x \leq 1$		Emetteurs et détecteurs $\lambda \sim 2-3 \mu\text{m}$
GaAsP	GaAs InP	GaAs GaP	GaAsP	LED's visible

Dans la dernière décennie, les systèmes les plus développés étaient  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  [85], adaptés respectivement aux fenêtres 0,85  $\mu\text{m}$  et 1,3-1,6  $\mu\text{m}$ . Le système  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaSb}$  [86, 87] a fait également l'objet d'un nombre d'études nettement plus réduit. Pourtant, il peut constituer une alternative au système  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ , en particulier en ce qui concerne la réalisation de photodétecteurs d'avalanche pour liaisons optiques à haut débit (1,2 Gbits). De nouvelles perspectives pour la réalisation de fibres optiques transparentes dans l'infrarouge ont été ouvertes avec la découverte de nouveaux verres fluorés dont la limite théorique d'atténuation se situe dans l'intervalle  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  db/km dans le domaine de longueurs d'onde 2,5-4  $\mu\text{m}$ . Ce niveau de pertes extrêmement bas nécessite une nouvelle filière d'alliages III-V pour la réalisation des composants d'extrémité. Les alliages ternaires  $\text{InAsSb}/\text{InAs}$  et  $\text{GaInSb}/\text{GaSb}$  et les alliages quaternaires  $\text{GaInAsSb}$  à base de  $\text{GaSb}$  et  $\text{InAsSbP}/\text{InAs}$ , apparaissent comme particulièrement intéressants de ce point de vue, car ils couvrent la gamme 1,8  $\mu\text{m}$  - 4,4  $\mu\text{m}$ . Avec ce système, des diodes lasers double hétérostructure ont été séparées, fonctionnant à 1,9  $\mu\text{m}$  [88], 2  $\mu\text{m}$  [89] et 2,3  $\mu\text{m}$  [90] (tableau IV-2 et tableau IV-3).

Dans ce type de structure, la zone active est constituée par la solution solide  $\text{GaInAsP}$  (à faible gap) les zones d'injection et de confinement par  $\text{GaSb}$  ou bien par le quaternaire  $\text{GaAlAsSb}$  (à plus large gap et à plus faible indice de réfraction optique).

On peut également envisager pour ce domaine de grandes longueurs d'onde de réalisation de photodétecteurs à hétérojonctions où la zone d'absorption serait constituée par le quaternaire  $\text{GaInAsSb}$  et la fenêtre par  $\text{GaAlAsSb}$ .

Avec le développement de la technologie surtout dans le domaine des puits quantiques récemment, le système  $\text{GaInAsSb}/\text{AlGaSb}$  a attiré une grande attention vue son importance remarquable dans le domaine d'application comme diode laser fonctionnant dans la gamme des longueurs d'ondes 2-4  $\mu\text{m}$ . Dans cette classe on trouve aussi la double hétérostructure  $\text{InAsP}/\text{InGaAsP}$  qui est une candidate prometteuse pour la longueur d'onde 13  $\mu\text{m}$ . Cette dernière est très importante dans la communication optique.

Plus récemment, des études avancées sur une nouvelle classe des alliages binaires, ternaires et quaternaires III-V à base de nitrure ont été élaborées vues leurs propriétés

structurales et électroniques importantes en vue de fabrication des composants électroniques et électro-optiques [91].

Tableau IV-2: Les matériaux semi-conducteurs importants pour l'optoélectronique.

Matériaux	Type	Substrat	Dispositifs	Longueur d'onde (µm)
Si	IV	Si	Détecteurs, Cellules Solaires	0.5-1
SiC	IV	SiC	LED's bleu	0.4
Ge	IV	Ge	Détecteurs	1-1.8
GaAs	III-V	GaAs	LED's, Lasers, Détecteurs, Cellules Solaires, Imagerie	0.85
AlGaAs	III-V	GaAs	LED's, Lasers, Cellules Solaires, Imagerie	0.67-0.98
GaInP	III-V	GaAs	Lasers Visibles, LED's	0.5-0.7
GaAlInP	III-V	GaAs	Lasers Visibles, LED's	0.5-0.7
GaP	III-V	GaP	LED's Visible	0.5-0.7
GaAsP	III-V	GaP	LED's Visible	0.5-0.7
InP	III-V	InP	Cellules Solaires	0.9
InGaAs	III-V	InP	Détecteurs	1-1.67
InGaAsP	III-V	InP	Lasers, LED's	1-1.6
InAlAs	III-V	InP	Lasers, Détecteurs	1-2.5
InAlGaAs	III-V	InP	Lasers, Détecteurs	1-2.5
GaSb/GaAlSb	III-V	GaSb	Lasers, Détecteurs	2-3.5
CdHgTe	II-VI	CdTe	Détecteurs des grandes ondes	3-5 et 8-12
ZnSe	II-VI	ZnSe	LED's des ondes courtes	0.4-0.6
ZnS	II-VI	ZnS	LED's des ondes courtes	0.4-0.6

La filière des alliages II-VI, tels que HgCdTe a surtout été développée pour application dans le domaine des grandes longueurs d'ondes dites atmosphériques (10 µm) et aussi pour la fabrication des dispositifs à composés II-VI pour la détection infrarouge, et faits la réalisation en super-réseaux HgTe-CdTe.

Plus récemment, des travaux axes sur l'étude des alliages quaternaires II-V ont été élaborés en vue de leur application dans le domaine des composants optoélectroniques dans le domaine de la région spectrale du bleu jusqu'au proche ultraviolet.

Tableau IV-3 : Les applications commerciales pour les dispositifs optoélectroniques

Matériaux	Dispositifs	Applications
GaAs/AlGaAs	Détecteurs, LED's infrarouges, Lasers	Télécommandes de T.V, etc., Disk vidéo conversion de l'énergie solaire, communications par fibre optique, systèmes (réseau local).
InP/InP	Cellule solaire	Cellule solaire spatiale
InP/InGaP	LED's infrarouges, Lasers (1-1.6 $\mu$ m)	Communications par fibre optique
InP/InGaAs	1-1.67 $\mu$ m Détecteurs	Communications par fibre optique
InGaAlAs/InGaAs	1.67-2.4 $\mu$ m Détecteurs	Applications militaires, médecine.
GaAs/GaInP/ GaInAlP	0.5-0.7 $\mu$ m LED's et Lasers	Afficheur, contrôle, disk compact, imprimantes laser /scanners, mémoires de disk optique, équipement médical de laser.
Si	Détecteurs et Cellule solaire	Conversion de l'énergie solaire, e.g. montres, calculatrices, réfrigérateur, chauffage, Détecteurs
Ge	Détecteurs	Détecteurs
SiC	LED's blue	Afficheur, mémoires de disk optique.
GaSb/GaAlSb/InSb	Détecteurs des grandes ondes /émetteurs	Image Infrarouge, la vision dans l'obscurité, applications militaires.
ZnSe/ZnS	LED's Visibles	Applications Commerciales

Malgré que les composés II-VI à large gap alliés au ZnSe ont été étudiés pendant plusieurs années parce qu'ils possèdent des particularités optoélectroniques prometteuses.

Récemment, les composés II-VI à base de manganèse de la forme  $A_{1-x}Mn_xC^{VI}$  ont attiré une attention considérable. Ils présentent des propriétés très intéressantes parce qu'ils combinent entre les propriétés magnétiques, semi-conductrices, phénomène de localisation, les caractéristiques des presque bandes et les propriétés antiferromagnétiques [92].

Une nouvelle classe de matériaux ont été aussi étudié très récemment ce sont les nanostructures afin de réaliser des nouveaux composants optoélectroniques.

Les matériaux IV-IV à gap étroit tels que le PbS,  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  et  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  sont très intéressants dans les applications lasers, la détection infrarouge et pour l'émission à grande distance [93].

Concernant les matériaux VI-VI tels que  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , ils sont utilisés dans les composants à haute vitesse [94].

Il y a eu aussi dernièrement, un intérêt considérable pour une autre classe de matériaux ce sont les chalcogénures de gallium (GaS, GaSe et GaTe) qui sont considérés comme des semi-conducteurs en couches. Leur caractère à deux dimensions ainsi que les propriétés résultantes anisotropiques sont d'un intérêt particulier et capital. Dans ces matériaux, les interactions intercouches sont très faibles comparées à celles qui se passent à l'intérieur d'une même couche. Un travail en cours sur ces matériaux renfermés et une recherche des propriétés électroniques, optiques, et d'autres propriétés physiques dont l'idée d'une possible application technologique.

#### **IV-4- Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs :**

##### **IV-4-1- Introduction :**

Différentes méthodes ont été appliquées pour l'étude optique et électronique des alliages semi-conducteurs (III-V, II-VI, ...), ceci inclue les méthodes basées sur le modèle de liaisons fortes semi-empiriques [95], modèle semi-empirique pseudopotentiel [96] et le modèle self-consistant de l'approximation de la densité locale (L.D.A) [97], la C.P.A [98] et l'approche du cristal virtuel (V.C.A) [99] etc... . Mais l'approche E.P.M combinée avec la V.C.A en tenant compte de l'effet du désordre reste le plus simple et offre des résultats compatible avec les données expérimentales [100, 101]. C'est cette approche que nous avons utilisée pour calculer la dépendance compositionnelle et le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteurs.

##### **IV-4-2- Les alliages ternaires**

###### **IV-4-2-1- L'approximation du cristal virtuel (V.C.A) :**

La V.C.A considère que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel atomique moyen [102].

Le semi-conducteur est supposé macroscopiquement uniforme, cependant, les fluctuations microscopiques de la composition  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$  sont inévitables et elles viennent du fait que la substitution d'un atome A est plus probable qu'un atome B.

Le potentiel microscopique est donné par [102] :

$$V(r) = \sum_R [(1-\Theta_R) V_A(r-R) + \Theta_R V_B(r-R)] \quad (\text{IV-1})$$

La sommation est sur tout le réseau des sites A et B,  $\Theta_R$  est la probabilité variable définie par :

$$\Theta_R = \begin{cases} 0 & \text{Si on a un atome A au site R} \\ 1 & \text{Si on a un atome B au site R} \end{cases} \quad (\text{IV-2})$$

L'effet du désordre (fluctuation du composé) est considéré, généralement, comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche V.C.A.

Dans le cas d'un alliage ternaire  $A_x^{\text{III}}B_{1-x}^{\text{III}}C^{\text{V}}$ , même en supposant le cristal parfait, le désordre peut être dû à la différence des potentiels intrinsèques des atomes A et B qui se substituent mutuellement sur les sites correspondant aux atomes du groupe III dans la blende.

La différence entre les potentiels intrinsèques des substituants (A et B) se traduit par des distorsions locales et les paramètres du nouveau matériau ainsi obtenu dépendront de l'amplitude de ces distorsions.

Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA) [103-104], on considère que ces distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre). Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants constituant le cristal.

$$V(x) = x V_{AC} + (1-x) V_{BC} \quad (\text{IV-3})$$

L'hamiltonien considéré dans la VCA est donné par :

$$H(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (\text{IV-4})$$

Pour établir le calcul de la structure de bandes, il est nécessaire de construire le potentiel de l'alliage en fonction de la composition, en tenant compte de l'effet du désordre.

#### IV-4-2-2- Propriétés physiques :

Soient deux paires AC et BC appartenant à la même classe d'octets isostructuraux (A et B) sont isovalents et AC et BC sont des III-V, II-VI ou I-VII). Les propriétés physiques peuvent être représentées par une interpolation analytique simple des propriétés de ces constituants AC et BC. Ces propriétés physiques sont notées par  $F(A_xB_{1-x}C)$ . Spécifiquement, il a été trouvé que plusieurs propriétés de tels alliages (pseudobinaires) peuvent être décrites d'une façon linéaire plus un terme quadratique.

$$\overline{F(x)} = x F_{AC} + (1 - x) F_{BC} \quad (IV-5)$$

Avec :

$$F(x) = \overline{F(x)} + C x (1 - x) \quad (IV-6)$$

Où : F : étant une propriété physique quelconque.

x : fraction moléculaire (paramètre stoechiométrique).

C : est le paramètre de courbure (bowing).

#### IV-4-2-2-1- Constante du réseau de l'alliage ternaire :

Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [105]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage.

Notons  $a(x)$  : La constante du réseau de l'alliage et  $a_{AC}$ ,  $a_{BC}$  les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x) = \overline{a(x)} = x a_{AC} + (1 - x) a_{BC} \quad (IV-7)$$

avec  $a_{AC}$  : paramètre du réseau du composé binaire AC.

$a_{BC}$  : paramètre du réseau du composé binaire BC.

Dans ce cas le paramètre de courbure est nul.

#### IV-4-2-2-2- Gaps d'énergie de l'alliage ternaire :

Il existe une grande quantité de données expérimentales sur la structure de bande des alliages semi-conducteurs, mais pratiquement il n'y a que deux approches théoriques expliquant ces données.

Le modèle diélectrique a été utilisé par Van-Vechten et Bergstresser (1970) [106] pour prédire la dépendance de la bande interdite dans les alliages, tandis que Jones et Lettington (1969) [107], et Richardson (1971,1972) [108-109] ont développé un modèle de calcul des structures de bandes pour les alliages en utilisant la méthode du pseudopotentiel.

Un grand intérêt a été accordé aux énergies de la bande interdite des alliages, et très spécialement au gap direct  $E_{\Gamma\Gamma}$  ( $E_0$ ), ceci en raison de l'utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques.

La transition  $E_{\Gamma\Gamma}$  ( $E_0$ ) a lieu au centre de la zone de Brillouin.

Contrairement à la tendance de la constante du réseau  $a(x)$  qui est une moyenne pondérée  $a(x)$ , on a constaté que les gaps d'énergies deviennent considérablement de la moyenne des gaps d'énergies de ces constituants.

$$\bar{E}_g(x) = x E_{AC} + (1 - x) E_{BC} \quad (\text{IV-8})$$

En effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie  $E_g(x)$  peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante:

$$E_g(x) = \bar{E}_g(x) - C x(1-x) \quad (\text{IV-9})$$

Où  $C$  : est le paramètre de courbure optique.

Les équations (IV-8) et (IV-9) montrent que  $E_g(x)$  atteint un extremum à la concentration.

$$x_m = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\Delta E}{b} \right] \quad (\text{IV-10})$$

$$\Delta E = E_{BC} - E_{AC} \quad (IV-11)$$

Correspond à une valeur de l'énergie

$$E_g(x_m) = \frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} + \frac{\Delta E^2}{4b} - \frac{b}{4} \quad (IV-12)$$

L'extremum apparaît au point  $x_m = 1/2$

Le paramètre de courbure optique  $C$  des gaps d'énergie est généralement positif [109-115] sauf quelques exceptions pour quelques alliages où on le trouve négatif [116].

Il est utile de séparer les paramètres de courbures observés  $C_{exp}$  en une sommation d'une contribution intrinsèque notée  $C_I$ , due aux effets périodiques et une seconde contribution extrinsèque  $C_{II}$  due aux effets aperiodiques [106], d'où on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$C_{exp} = C_I + C_{II} \quad (IV-13)$$

La contribution de l'ordre  $C_I$  a été décrite largement par les modèles empiriques de la VCA [117], tandis que la contribution  $C_{II}$  a été évaluée par la théorie des perturbations du second ordre [118] ou par la différence  $C_{II} = C_{CPA} - C_{VCA}$ , où  $C_{cpa}$  est le paramètre de courbure obtenu par l'approximation du potentiel cohérent incluant l'effet du désordre compositionnel et celui obtenu par le calcul de la VCA ( $C_I - C_{VCA}$ ). Les résultats de calculs de la méthode de deux bandes diélectriques couplées avec la VCA de Van-Vechten et Bergstresser (VCA-D2BM) [106], ont montré que les effets de la VCA ( $C_I$ ) pour les alliages  $ZnSe_xTe_{1-x}$ , et  $ZnS_xTe_{1-x}$ , sont faibles.

Van-Vechten et ses collaborateurs [106] ont déterminé les paramètres de courbure de plusieurs alliages ternaires III-V. Ils ont appliqué la formule suivante pour un alliage  $MF_xG_{1-x}$ . Le paramètre de courbure  $C_{II}$  extrinsèque est donné par :

$$C_{II} = \frac{C_{FG}^2}{A} \quad (IV-14)$$

$C_{FG}$  : est la différence d'électronégativité entre les éléments F et G.

A est la largeur de bande appropriée (paramètre ajusté à l'expérience).

Avec:

$$C_{FG} = b.e^2 Z \left( \frac{1}{r_F} - \frac{1}{r_G} \right) \exp(-K_s . R_s) \quad (IV-15)$$

Où :

z :est le nombre de valence des ions intersubstitutionnés F et G.

$r_F$ , et  $r_G$ :sont les rayons covalents des éléments F et G.

$b . \exp(-K_s.R_s)$  : est la fonction de Thomas-Fermi modifiée.

Van-Vechten et Bregstresser [106], ont interprété  $C_{FG}$  comme un potentiel dû aux fluctuations des charges résultantes des positions aléatoires des ions F et G.

D'un autre côté, en utilisant la méthode du pseudopotentiel, Heine et ses collaborateurs, ont exprimé les gaps d'énergies des éléments constituant l'alliage en fonction des potentiels symétriques et antisymétriques et en appliquant la formule (IV-6), Hill [118] a donné l'expression du paramètre de courbure C par :

$$C = \frac{a^2}{2\pi^2} [V_{AC}(111) - V_{BC}(111)]^2 \quad (IV-16)$$

Cette expression n'est pas très utile, puisque le paramètre C dépend directement du potentiel utilisé.

Hill [118] a aussi donné une formule qui permet de calculer le paramètre de courbure:

$$C = \frac{Z e r_{AV}}{4 \pi e_0} \left( \frac{1}{r_F} - \frac{1}{r_G} \right)^2 \exp\left( \frac{1}{2} s \frac{a \sqrt{3}}{4} \right) \quad (IV-17)$$

Avec:

$$r_{AV} = \frac{1}{2} (r_F + r_G)$$

$r_F$  et  $r_G$  : rayons covalents des éléments F et G.

s: la constante d'écran.

Suivant Thomson et Woolley [119], le paramètre de courbure pour plusieurs alliages est donné par:

$$C = 0,3 \left( \frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{IV-18})$$

$E_{AC}$  et  $E_{BC}$  : sont respectivement les gaps d'énergie des éléments AC et BC.

Pour le calcul des paramètres de courbure des énergies  $E_{\Gamma X}$  ( $E_g^X$ ) et  $E_{\Gamma L}$  ( $E_g^L$ ) on peut utiliser les expressions suivantes [120] :

$$C_{\Gamma X} = 1/2 (C_0 + C_2) \quad (\text{IV-19})$$

$$C_{\Gamma L} = 1/2 (C_0 + C_1) \quad (\text{IV-20})$$

où  $C_0$ ,  $C_1$ , et  $C_2$ , représentent respectivement les paramètres de courbure des gaps d'énergies  $E_{\Gamma\Gamma}$  ( $E_0$ ),  $E_1$  ( $E_L^L$ ) et  $E_2$  ( $E_X^X$ ).

Les deux modèles théoriques utilisés pour l'interprétation des résultats expérimentaux diffèrent l'un de l'autre par leurs conclusions. En effet, les calculs par la méthode du pseudopotentiel (EPM) sont basés sur son couplage avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) et leur succès repose sur la validité de cette dernière, tandis que Van Vechten et Bergstresser ont montré que le paramètre de courbure est dû surtout au désordre chimique (compositionnel) dans les alliages [106].

Expérimentalement, le gap d'énergie peut être obtenu par des expériences d'électroréflexance ou bien par des mesures de photoluminescence.

#### IV-4-2-3- LA V.C.A Améliorée

##### IV-4-2-3-1- Introduction

Diverses approches [121-122] ont donné de meilleures valeurs concernant les structures de bandes, cependant la méthode du pseudopotentiel empirique [EPM] avec l'approximation du cristal virtuel [VCA] offre une combinaison simple, raisonnable et de plus précise pour l'obtention des structures de bandes des alliages.

En même temps, la VCA est connue de rendre les paramètres du bowing du gap principal aussi faibles que ceux des résultats trouvés expérimentalement.

Pour y remédier à ce défaut, il est nécessaire d'introduire l'effet du désordre dans la VCA. Baldereschi et Maschke (1975) [116] ont traité l'effet du désordre compositionnel comme une perturbation et l'ont calculé jusqu'au second ordre avec l'approximation VCA. Cependant, cette approche de perturbation n'est pas complètement satisfaisante dans l'explication de la bande interdite du bowing [123].

Les efforts requis pour cette méthode sont importants ; ici l'application faite de cette méthode est assez difficile. Notre étude utilise la méthode du pseudopotentiel empirique local EPM et inclut l'effet du désordre par l'introduction d'un potentiel effectif du désordre dans l'approximation du cristal virtuel VCA. Puisque cette méthode est non perturbatrice, elle est aussi simple que les calculs originaux des EPM.

#### IV-4-2-3-2- Le potentiel effectif du désordre

Pour corriger l'erreur produisant le paramètre de courbure, il est nécessaire d'introduire l'effet du désordre dans le potentiel total du cristal [99].

Nous considérons le cristal mixte  $A_xB_{1-x}C$ . Dans ce cas, nous supposons que l'atome C occupe une position propre. Ainsi, dans ce qui suit, nous traitons le cristal composé de molécules AC de fraction  $x$  et de molécules BC de fraction  $1-x$ .

Le principal Hamiltonien  $H$  considéré par la V.C.A est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_p(\mathbf{r}) \quad (\text{IV-21})$$

Avec :

$$V_p(\mathbf{r}) = V_{VC}(\mathbf{r}) + V_{\text{dés}}(\mathbf{r}) \quad (\text{IV-22})$$

Où :

$V_p(\mathbf{r})$  est le pseudopotentiel du cristal.

$V_{VC}$  : potentiel périodique virtuel du cristal.

$V_{dés}$  potentiel non périodique, il est dû à l'effet du désordre du cristal.

Pour une distribution particulière des molécules AC et BC,  $V_{dés}$  s'écrit [99] :

$$V_{dés}(r) = (1-x) \sum_{jA} \Delta(r-R_j) + x \sum_{jB} \Delta(r-R_j) \quad (IV-23)$$

Où :

$$\Delta(r) = V_{AC}(r) - V_{BC}(r) \quad (IV-24)$$

$j_A$  indique que la sommation sur  $j$  porte sur tous les sites occupés seulement par la molécule AC de même  $j_B$  indique que la sommation sur  $j$  porte sur tous les sites occupés par la molécule BC seulement..

L'approximation conventionnelle de VCA faite est donnée comme suit [99] :

$$\sum_{jA} \Delta(r-R_j) = x \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-25)$$

et

$$\sum_{jB} \Delta(r-R_j) = (1-x) \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-26)$$

Ainsi  $V_{dés}(r)$  devient nul, dans ce cas on a négligé l'effet du désordre ce qui donne une mauvaise concordance entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées par la V.C.A, c'est pour cela, qu'on applique la V.C.A.Améliorée qui tient compte de ce potentiel du désordre en introduisant d'autres suppositions qui sont [99] :

$$\sum_{jA} \Delta(r-R_j) = \alpha x \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-27)$$

et

$$\sum_{jB} \Delta(r-R_j) = \beta(1-x) \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-28)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des fonctions du désordre et dépendent des concentrations  $x$  et de l'énergie potentielle. La dépendance de la concentration  $x$  avec  $\alpha$  et  $\beta$  est simple à comprendre par exemple :

$$\alpha \begin{cases} = 1 & \text{si } x = 1 \\ \neq 1 & \text{si } x \neq 1 \end{cases}$$

Cependant, quand  $x \neq 1$ ,  $\alpha$  peut prendre autre valeur que l'unité, par conséquent ceci n'est pas conforme avec la VCA.

Avec cette approximation, le potentiel du désordre est donné par :

$$V_{\text{dés}} = (\alpha - \beta) x (1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{IV-29})$$

D'une façon simple et générale, la dépendance du potentiel de la concentration ( $\alpha - \beta$ ) est négligée et elle est considérée comme un paramètre ajustable, mais aucune justification physique ne peut expliquer ce paramètre.

Ce type d'approximation combiné avec la méthode empirique des liaisons fortes a été traité par Porod et Ferry (1983) [124]. Quoique leur méthode ait eu du succès dans la description de la bande interdite du bowing des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires, seulement aucun raisonnement physique ne corrobore de négliger la dépendance de la concentration.

La V.C.A. Améliorée fait d'autres suppositions pour la dépendance de la concentration ( $\alpha - \beta$ ). Elle suppose que les sites du réseau sont occupés par des molécules virtuelles AC ou BC ayant l'énergie potentielle  $V_{VC}$ , on évalue ainsi l'énergie potentielle du désordre par le calcul de probabilité [99] :

$$\left[ \left( \sum_{j^A} \Delta(r - R_j) - x \sum_j \Delta(r - R_j) \right)^2 \right]^{1/2} = |(\alpha - 1) x N \Delta(d)| = \left( \sum_{n=0}^N C_n^N x^n (1-x)^{N-n} (n - N x)^2 [\Delta(d)]^2 \right)^{1/2} \quad (\text{IV-30})$$

et

$$|(\beta - 1)(1 - x) N \Delta(d)| = \left( \sum_{n=0}^N C_n^N (1-x)^n (1-x)^{N-n} [n - N(1-x)]^2 [\Delta(d)]^2 \right)^{1/2} \quad (\text{IV-31})$$

Où : N est le nombre de sites les plus proches.

d est la distance entre deux plus proches sites.

Ainsi après développement des calculs on trouve que :

$$\alpha - \beta = \pm \frac{1}{N[x(1-x)]^{1/2}} \left( \frac{N^2(1-x)}{x} + \sum_{n=0}^N C_n^N x^{N-n-1} (1-x)^{n-1} \cdot [n^2 - 2n \cdot N(1-x)] \right)^{1/2} \quad (\text{IV-32})$$

où:  $C_n^N$  représente la combinaison avec laquelle les n plus proches sites sont occupés aléatoirement par un composé binaire AB ou AC sur les N plus proches sites étudiés.

Le second terme dans l'équation (IV-32) peut être simplifié comme suit :

$$\sum_{n=0}^N C_n^N x^{N-n-1} (1-x)^{n-1} \cdot [n^2 - 2n \cdot N(1-x)] = -N(N-1) + \frac{N^2(2x-1)}{x} \quad (\text{IV-33})$$

L'équation (IV-32) devient :

$$\alpha - \beta = \pm [(x(1-x)N)^{-1/2}] \quad (\text{IV-34})$$

Ici, nous assumons que le désordre diminue le potentiel, ainsi, nous choisissons donc le signe négatif de  $(\alpha - \beta)$ . Le potentiel effectif du désordre est donné maintenant par :

$$V_{\text{dés}}(r) = - \left( \frac{x(1-x)}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{IV-35})$$

N est égale à 12 pour la structure FCC.

Si on inclut tous les sites du cristal qui peuvent être occupés par n'importe quelle combinaison de molécules, on trouve que le potentiel du désordre aura l'expression suivante :

$$V_{\text{dés}}(r) = - p [x(1-x)]^{\frac{1}{2}} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{IV-36})$$

Où : p est le paramètre d'ajustement produisant le bowing :

$$p = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)} \quad (\text{IV-37})$$

$i$  : indique le  $i^{\text{ème}}$  plus proche site.

$n$  peut être étendu pour inclure tous les sites du cristal.

Quoique  $N$ , devient grand et approximativement proportionnel à  $r^2$ , le potentiel  $\Delta(r)$  décroît très rapidement à cause de l'effet d'écran, ainsi on assure la convergence du paramètre  $p$  [99].

Enfin en additionnant ce potentiel du désordre avec le potentiel périodique effectif du cristal, on aura l'expression finale du pseudopotential  $V_p$

$$V_p(r) = V_{VC}(r) - p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{IV-38})$$

Le modèle local empirique du pseudopotential en combinaison avec l'approche V.C.A. Améliorée donne une expression générale des facteurs de forme du pseudopotential

$$V(G) = x \cdot V_{AC}(G) + (1-x) \cdot V_{BC}(G) - P \cdot [x(1-x)]^{1/2} (V_{AC}(G) - V_{BC}(G)) \quad (\text{IV-39})$$

$V_{AC}(G)$ ,  $V_{BC}(G)$  sont respectivement les facteurs de forme des potentiels des composés AC et BC.

Ces dix dernières années, la structure électronique et les propriétés des alliages semi-conducteurs sont convenablement traitées par l'E.P.M avec la contribution de la V.C.A. Améliorée, qui propose un paramètre ajustable « paramètre de courbure » afin qu'il y ait une bonne concordance entre les données expérimentales et les résultats calculés [100, 125, 126].

L'effet du désordre d'un alliage semi-conducteur ternaire  $A_xB_{1-x}C$  est systématiquement étudié pour évaluer le paramètre de courbure de la V.C.A. Améliorée [127-128].

#### IV-4-3- Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  est composé de quatre binaires. AC, AD, BC et BD.

Si on utilise un schéma d'interpolation linéaire, le paramètre (Q) du quaternaire peut être obtenu à partir des paramètres des binaires (valeurs B) par :

$$Q(x, y) = (1-x).yB_{BC} + (1-x).(1-y)B_{BD} + x.yB_{AC} + x.(1-y)B_{AD} \quad (IV-40)$$

Et si en plus, les relations relatives aux ternaires (valeurs T) sont disponibles, on écrit alors :

$$Q(x, y) = \frac{x(1-x)[(1-y)T_{ABD} + y.T_{ABC}] + y(1-y)[x.T_{ACD} + (1-x)T_{BCD}]}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (IV-41)$$

##### IV-4-3-1-Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard [105], c'est à dire que pour un alliage quaternaire du type  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  elle est exprimée par :

$$a(x, y) = x.(1-y)a_{AD} + (1-x).y.a_{BC} + x.y.a_{AC} + (1-x).(1-y) a_{BD} \quad (IV-42)$$

$a_{AC}$ ,  $a_{AD}$ ,  $a_{BC}$  et  $a_{BD}$  : sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

##### IV-4-3-2-Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Comme dans le cas des alliages ternaires, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie de ces constituants [118,129-133].

Akio Sasaki et ses collaborateurs [87] ont proposé un modèle pour calculer les gaps d'énergie pour les quaternaires en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley [119] appliquée aux ternaires.

$$E_{ABCD} = E_{ABD} \cdot y + E_{ABC} \cdot (1-y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{(E_{ABD} + E_{ABC})/2}} y \cdot (1-y) \quad (\text{IV-43})$$

avec :

$$E_{ABC} = E_{AC} \cdot x + E_{BC} (1-x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{AC} + E_{BC})/2}} x \cdot (1-x) \quad (\text{IV-44})$$

$$E_{ABD} = E_{AD} \cdot x + E_{BD} (1-x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{AD} + E_{BD})/2}} x \cdot (1-x) \quad (\text{IV-45})$$

et:

$$\alpha_{ABCD} = \alpha_{ACD} \cdot x + \alpha_{BCD} (1-x) \quad (\text{IV-46})$$

Dans ces formules les  $E_{ijk}$  correspondent à l'énergie de la bande interdite et les  $\alpha_{ijk}$  sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie. Les indices AB, ABC et ABCD représentent respectivement les composés binaires, les alliages ternaires et les alliages quaternaires.

## **CHAPITRE V**

**DENSITE DE CHARGES  
ELECTRONIQUES**

**ET**

**MASSE EFFECTIVE**

## V-A- Densité de charges électroniques

### V-A-1- Introduction

La connaissance de la densité de charges électroniques revêt un intérêt primordial. Elle nous permet de connaître plusieurs propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la densité de charge, on peut connaître le type de liaisons qui s'établit entre les constituants du matériau, l'origine des propriétés optiques, électroniques et structurales.

Les théoriciens du solide ont consacré leur attention beaucoup plus sur les propriétés électroniques que sur les propriétés structurales. Récemment, avec le développement des moyens de calcul, il y a eu un intérêt pour les propriétés structurales et en particulier les propriétés de liaison des semi-conducteurs et des isolants [134].

A la différence de la structure de bandes qui sont étudiées dans l'espace réciproque, les densités de charge sont traitées dans l'espace direct et peuvent ainsi donner une idée réaliste des distributions de charges électroniques. Ils permettent le calcul, par exemple, de la charge de liaison, qui ne peut être calculée par d'autres méthodes.

Le caractère ionique ou covalent d'un solide est lié à la répartition de la charge entre les constituants. Ces deux caractères sont reliés par la relation suivante :

$$f_c + f_i = 1 \quad (V-1)$$

Dans laquelle :  $f_c$  : désigne le facteur de covalonicité.

$f_i$  : est le facteur d'ionocité.

Pauling [135] a défini l'ionocité d'une façon thermochimique, tandis que Coulson [136] et al ont employé la méthode des liaisons fortes (LCAO) pour la définition de l'ionocité.

La point de vue de Pauling est le suivant : plus la différence d'électronégativité entre les deux constituants dans un composé binaire est élevée, plus la liaison chimique est ionique et plus son énergie de formation est importante. Pauling définit alors l'électronégativité comme étant «le pouvoir d'un atome dans une molécule à attirer les électrons vers lui ».

Cette définition attire l'attention sur la distribution de la densité de charges électroniques centrées autour de chaque atome.

### V-A-2- calcul de la densité de charges électroniques

Lorsque l'équation de Schrödinger est résolue pour les fonctions d'ondes  $\Psi(r)$ , décrivant l'état d'un système, nous pouvons directement évaluer la densité de charges de l'électron dans une certaine région spatiale.

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2 \quad (V-2)$$

Dans le cas d'un solide, la densité de charges totale s'obtient en sommant sur tous les états  $k$  des  $n$  bandes du cristal

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (V-3)$$

Pour une bande spécifique d'indice  $n$ , la densité de charges correspondante s'obtient en sommant sur tous les états  $k$  dans cette bande.

$$\rho_n(r) = 2e \sum_k |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (V-4)$$

La densité de charges, dans ce cas est :

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) \quad (V-5)$$

Le calcul de la densité de charges totale nécessite la connaissance des fonctions d'ondes dans toute la zone de Brillouin. Plusieurs méthodes d'approximation ont été développées dans le but de réduire le temps de calcul nécessaire. Ainsi, les densités de charges de quelques semi-conducteurs ont été calculées par J. P. Walter et *al.* [137] en utilisant un échantillonnage régulier de 3360 points de coordonnées :

$$1/16(2s+1, 2m+1, 1n+1) \text{ unités de } 2\pi/a$$

Où :  $s, m, n$  : sont des entiers.

Avec les mêmes fonctions d'ondes, Baldereschi [138] a calculé la densité de charges des bandes de valence du Ge le long de la direction de la liaison, en utilisant la technique du point moyen (mean value point), Il a trouvé des résultats similaires à ceux de J. P. Walter avec une différence de 10%.

Pour la structure zinc-blend aussi bien pour la structure rock-salt, ce point moyen a les coordonnées suivantes :

$$2\pi/a(0.6223, 0.239, 0.0)$$

Chadi et Cohen ont développé le modèle des points spéciaux [139], ils sont arrivés à calculer la densité de charges totale avec deux points seulement. Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant les points de Chadi et Cohen et le point de Baldereschi pour le calcul de la densité de charges totale des composés binaires [140].

Ces derniers calculs sont de 1% différents de ceux utilisant un schéma de 71 points.

Les points spéciaux de Chadi et Cohen ont les coordonnées suivantes :

$$2\pi/a(1/4, 1/4, 1/4), \quad 2\pi/a(3/4, 1/4, 1/4)$$

Pour calculer les densités de charges électroniques, les structures de bandes d'énergie  $E(k)$  doivent être calculées. Cette détermination peut se faire selon plusieurs méthodes et nous retenons parmi elles, celle des pseudopotentiels (EPM).

Le calcul de la densité de charges nécessite alors la connaissance de la fonction appropriée des électrons de valence  $\Phi_{n,k}(r)$ .

Sous la forme de Bloch,  $\Phi_{n,k}(r)$  est représentée par :

$$\Phi_{nk}(r) = \sum_G \phi_n(k+G) \cdot \exp[i(k+G) \cdot r] \quad (V-6)$$

ou encore :

$$\Phi_{nk}(r) = \sum_G C_n(k) \cdot \exp[i(k+G) \cdot r]$$

La détermination de la pseudodensité d'onde exige donc la détermination des coefficients  $C_n(k)$  en résolvant l'équation séculaire que nous établissons à partir de l'équation de Schrödinger.

La pseudodensité de charge totale d'un électron de valence dans un cristal se calcule en sommant sur toutes les bandes de valence du cristal et sur tous les états  $k$ , soit :

$$\rho(r) = \sum_n p_n(r) = e \sum_{n,k} |\Phi_{nk}(r)|^2$$

Soit d'après (V-6)

$$\begin{aligned} \rho(r) &= e \sum_{n,k} \phi_{n,k}^*(r) \cdot \Phi_{n,k}(r) \\ &= e \sum_{G'} C_n^*(k, G') \cdot \exp[i(k + G - G') \cdot r] \cdot \sum_G C_n(k, G) \cdot \exp[i(k + G) \cdot r] \\ &= e \sum_G C_n^*(k, G') \cdot C_n(k, G) \cdot \exp[i(G \cdot r)] \\ &= e \sum_{G, G'} |C_{n, G'}(k, G)|^2 \cdot \exp[i(G \cdot r)] \\ &= e \sum_G \rho_n(G') \cdot \exp[i(G \cdot r)] \end{aligned} \quad (V-7)$$

Avec :

$$\rho_n(G') = \sum_{G'} |C_{n, G'}(k, G)|^2 \quad (V-8)$$

étant les coefficients de Fourier des pseudofonctions d'ondes de l'électron de valence  $\Phi_{n,k}(r)$ .

### V-A-3- Représentation de la densité de charges

La représentation de la densité de charges  $\rho(r)$  se fait par deux méthodes principales :

La première consiste à représenter la variation de  $\rho(r)$  le long de l'axe  $\langle 111 \rangle$  de la liaison inter atomique (figure V-1). L'utilité de ce choix est due à ce que la direction  $\langle 111 \rangle$  est une symétrie principale.

La particularité de cette méthode est d'avoir la possibilité d'examiner la variation de  $\rho(r)$  à travers toute la cellule primitive. Plus explicitement, cette méthode ne se limite pas uniquement à la variation de  $\rho(r)$  dans le volume entre le cation et l'anion mais prolonge cette variation dans les régions interstitielles.

La deuxième méthode est de représenter  $\rho(r)$  sous forme de ligne d'égale densité; ce qui implique une projection topographique de  $\rho(r)$  sur un plan passant à travers les deux atomes présents dans la cellule adjacente. Ce plan est le plan (100).

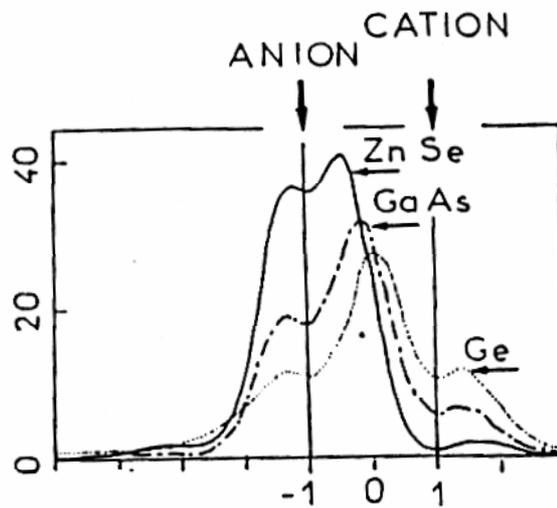


Figure V-1 : Profil de la densité de charges électroniques de valence, le long de l'axe  $[111]$  passant par deux atomes proches voisins : cas de Ge, GaAs, ZnSe. D'après M. L. Cohen [59].

**V-B- Masse effective**

Un électron dans la bande de conduction est caractérisé par une fonction d'onde qui est une somme de Bloch d'orbitales antiliantes. En termes corpusculaires, c'est une particule dans un potentiel cristallin. On représente cette particule quasi-libre de charge  $-e$  et de masse  $m_0$ , par une quasi-particule libre de charge  $-e$  et de masse  $m_e$  qu'on appelle *masse effective* de l'électron [1].

Les fonctions d'ondes électroniques décrivant les électrons peuvent se mettre sous la forme d'une combinaison d'ondes progressives [141] :

$$\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r} \quad (\text{V-9})$$

Les paquets d'ondes construits à partir de fonctions d'onde proches d'un  $k$  particulier ont une vitesse de groupe classique donnée par la relation de dispersion  $v_g = d\omega/dk$  soit pour les ondes électroniques de la structure de bande :

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E \quad (\text{V-10})$$

Le travail effectué par une force extérieure  $F$  pendant un temps  $dt$  est :

$$dE = -F \cdot v_g dt \quad (\text{V-11})$$

Or la variation d'énergie du paquet d'onde a aussi pour conséquence la variation de la position moyenne du paquet d'ondes dans la structure de bande donnée par :

$$dE = -\nabla_k E dk = \hbar v_g dk \quad (\text{V-12})$$

Par identification, on voit donc que le centre du paquet d'onde soumis à une force  $F$  décrit la structure de bandes en suivant la dynamique :

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (\text{V-13})$$

On remarque ainsi que, si aucun mécanisme dissipatif ne vient contrecarrer la force  $F$ , le paquet d'ondes va se mettre à circuler dans la structure de bandes, c'est-à-dire osciller de part et d'autre de la zone de Brillouin : ce sont les oscillations de Bloch.

En absence de tout processus dissipatif, un électron soumis à une force  $F$  homogène va donc acquérir un mouvement uniforme dans l'espace des  $k$  et va être accéléré dans l'espace réel, avec une accélération donnée par :

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \nabla_k E = \frac{1}{\hbar} [\nabla_k \nabla_k E] \frac{dk}{dt} \quad (\text{V-14})$$

donc :

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} [\nabla_k \nabla_k E] F = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k [F \cdot \nabla_k E] \quad (\text{V-15})$$

Ecrivaint :

$$F \cdot \nabla_k E = \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial E}{\partial k_i} F_i \quad (\text{V-16})$$

On obtient la composante  $i$  ( $i = x, y, z$ ) de l'accélération

$$a_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} F_j \quad (\text{V-17})$$

La masse effective est un tenseur naturellement défini à partir de  $a$  comme suit :

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{V-18})$$

La masse effective tire son origine de l'interaction des électrons avec le potentiel périodique du cristal [142].

Comme conclusion, on dit que la vitesse, l'accélération et la masse effective d'un électron dépendent donc de l'énergie d'interaction avec son environnement, donc de  $k$ .

## **CHAPITRE VI**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### Résultats et discussions

La méthode pseudopotentielle empirique locale combinée avec l'approximation du cristal virtuel introduisant l'effet du désordre comme un potentiel effectif, est utilisée pour étudier les propriétés électroniques des alliages semi-conducteurs. Nous nous intéressons à l'étude de la structure de bandes, la densité de charge électroniques et la masse effective et leurs variations en fonction de la composition  $x$  des alliages ternaires et de la composition  $y$  de l'Arsenic des alliages quaternaires  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$ .

On définit les paramètres du pseudopotential empirique d'un semi-conducteur comme une superposition des potentiels pseudo-atomiques qu'on écrit sous la forme:

$$V_P(r) = V_L(r) + V_{NL}(r) \quad (\text{VI-1})$$

Où:  $V_L$  et  $V_{NL}$ , sont, respectivement, les parties locales et non locales du pseudopotential. Dans nos calculs on a omis les parties non locales et on a considéré les composants de Fourier de  $V_L(r)$  comme des paramètres du pseudopotential.

$$V_P(r) = V_L(r) = \sum_G V(G) \exp(iG \cdot r) \quad (\text{VI-2})$$

Où :  $V(G)$  sont les facteurs de forme

On détermine les paramètres du pseudopotential empirique par la méthode des moindres carrée non linéaire, dans laquelle tous les paramètres sont optimisés simultanément sous un critère bien défini de la minimisation de la moyenne de la racine carrée de l'écart de (gap) qu'on note (**rms**).

La structure de bande expérimentale est utilisée afin d'ajuster les facteurs de forme du pseudopotential  $V_P(r)$ .

La méthode des moindres carrée non linéaire nécessite que l'écart (rms) des gaps d'énergies calculés par la méthode des pseudopotentials par rapport à ceux trouvés expérimentalement et définie par :

$$\delta = \left[ \sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{(m-n)} \right]^{1/2} \quad (\text{VI-3})$$

$\delta$  doit être minimal

$$\text{Où : } \Delta E_{ij} = E_{\text{exp}}^{ij} - E_{\text{cal}}^{ij} \quad (\text{VI-4})$$

$E_{\text{exp}}^{ij}$  et  $E_{\text{cal}}^{ij}$  sont, respectivement, les énergies mesurées et calculées le  $i^{\text{ème}}$  état au vecteur d'onde ( $k = k_i$ ) et le  $j^{\text{ème}}$  état ( $k = k_j$ ) dans les  $m$  paires choisies ( $i, j$ ).

$n$  étant le nombre des paramètres du pseudopotentiel empirique.

Les valeurs de départ des facteurs de formes sont améliorées étape par étape par itérations jusqu'à minimiser le  $\delta$ . Les facteurs de forme ajustés des composés binaires semi-conducteurs sont illustrés dans le **tableau VI-1**.

## VI-A- Les composés binaires

### VI-A-1- Etude de la structure de bandes des composés binaires :

Les énergies calculées, trouvées par la résolution de l'équation séculaire :

$$\det |H_{G,G'}(k) - E(k)\delta_{G,G'}| = 0 \quad (\text{VI-5})$$

dépendant non linéairement des paramètres ajustés. En utilisant nos paramètres dont les valeurs sont mentionnées dans le **tableau VI-1**, on trouve des gaps d'énergie en très bon accord comparativement avec ceux de l'expérience. Le **tableau VI-2** résume les résultats trouvés pour les composés binaires semi-conducteurs.

**Tableau VI-1** : Les facteurs de forme symétriques ( $V_S$ ) et antisymétriques ( $V_A$ ) ajustés en ( $Ryd$ ) des composés binaires semi-conducteurs et les paramètres de réseaux.

Composé	a (Å)	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
	a (u.a)						
GaAs	5.6533	-0.235393	0.0126	0.057018	0.073883	0.05	0.01
	10.6833						
AlAs	5.6611	-0.208490	0.00	0.094167	0.071961	0.05	-0.0075
	10.6981						
InP	5.8687	-0.200313	0.00	0.068396	0.106112	0.06	0.03
	11.0904						
InAs	6.0583	-0.214015	0.00	0.046505	0.045385	0.045	0.01
	11.4487						
GaSb	6.096	-0.195373	0.005	0.045073	0.040776	0.03	0.00
	11.5199						
InSb	6.479	-0.186001	0.01	0.03084	0.045970	0.03	0.015
	12.2437						
AlSb	6.1355	-0.225597	0.028086	0.062229	0.007109	0.058960	0.004544
	11.5946						

Etant donné que nos gaps, en général, sont en bon accord avec l'expérience (tableau VI-2) et vu l'intérêt que présente l'étude des structures de bandes électroniques, donc on a calculé la structure de bandes de chacun des composés binaires et nous les avons représenté par la figure VI-1. On remarque à partir de ces spectres énergétiques, qu'il y a un gap entre la première et la deuxième bande de valence au point X; ce gap est relié à la différence des potentiels des cations et anions. Ce gap «antisymétrique » a été proposé comme une mesure qualitative de l'ionicté du cristal ce qui confirme la proposition de Chelikowsky et *al.* [143] ainsi que les résultats trouvés par Bouarissa et *al.* [126]. Nous avons calculé ce gap antisymétrique pour ces composés binaires, nos calculs sont mentionnés au tableau VI-3.

**Tableau VI-2:** Comparaison entre les gaps d'énergies calculés et observés dans les composés binaires

composé		GaAs	AlAs	InP	InAs	GaSb	InSb	AlSb
$E_0$ (eV)	Nos calculs	1.41998	3.03011	1.33995	0.34999	0.72601	0.17000	2.30003
	expérience	1.42 [120] 1.51 [10]	2.95 [120]	1.35 [120] 1.50 [10]	0.36 [120] 0.37 [10]	0.72 [120] 0.86 [10]	0.18 [120] 0.25 [10]	2.3 [120]
$E_X^X$ (eV)	Nos calculs	4.1436	4.16768	4.01488	3.31912	3.16181	2.84904	3.46100
	expérience	4.92 [10]		4.5 [10]	4.65 [10]	4.09 [10]	3.95 [10]	
$E_L^L$ (eV)	Nos calculs	2.61930	3.22485	2.65100	1.87538	1.68934	1.43814	2.98764
	expérience	3.02 [10]		3.13 [10]	2.53 [10]	2.22 [10]	1.99 [10]	
$E_g^X$ (eV)	Nos calculs	1.89996	2.06878	2.18999	1.36989	1.02992	1.00008	1.61498
	expérience	1.91 [120] 2.03 [10]	2.16 [120]	2.21 [120] 2.44 [10]	1.37 [120] 2.28 [10]	1.05 [120] 1.72 [10]	1.63 [120] 1.71 [10]	1.61 [120]
$E_g^L$ (eV)	Nos calculs	1.71007	2.36015	1.93004	1.07995	0.80994	0.68002	2.21102
	expérience	1.73 [120] 1.82 [10]	2.36 [120]	2.05 [120] 2.19 [10]	1.53 [10]	0.76 [120] 1.22 [10]	0.93 [120] 1.03 [10]	2.21 [120]

**Tableau VI-3 :** Ionicté des composés binaires d'après l'échelle de Phillips

composé	$E_0$ (eV)	$(E_2^X - E_1^X)$ (eV)	Ionicté de Phillips ( $f_i$ ) [144]
InP	1.33995	5.50913	0.421
InAs	0.34999	3.49687	0.357
InSb	0.17000	2.91880	0.321
GaAs	1.41998	4.20025	0.310
GaSb	0.72601	2.45786	0.261
AlAs	3.03011	3.47028	0.274
AlSb	2.30003	2.20375	0.250

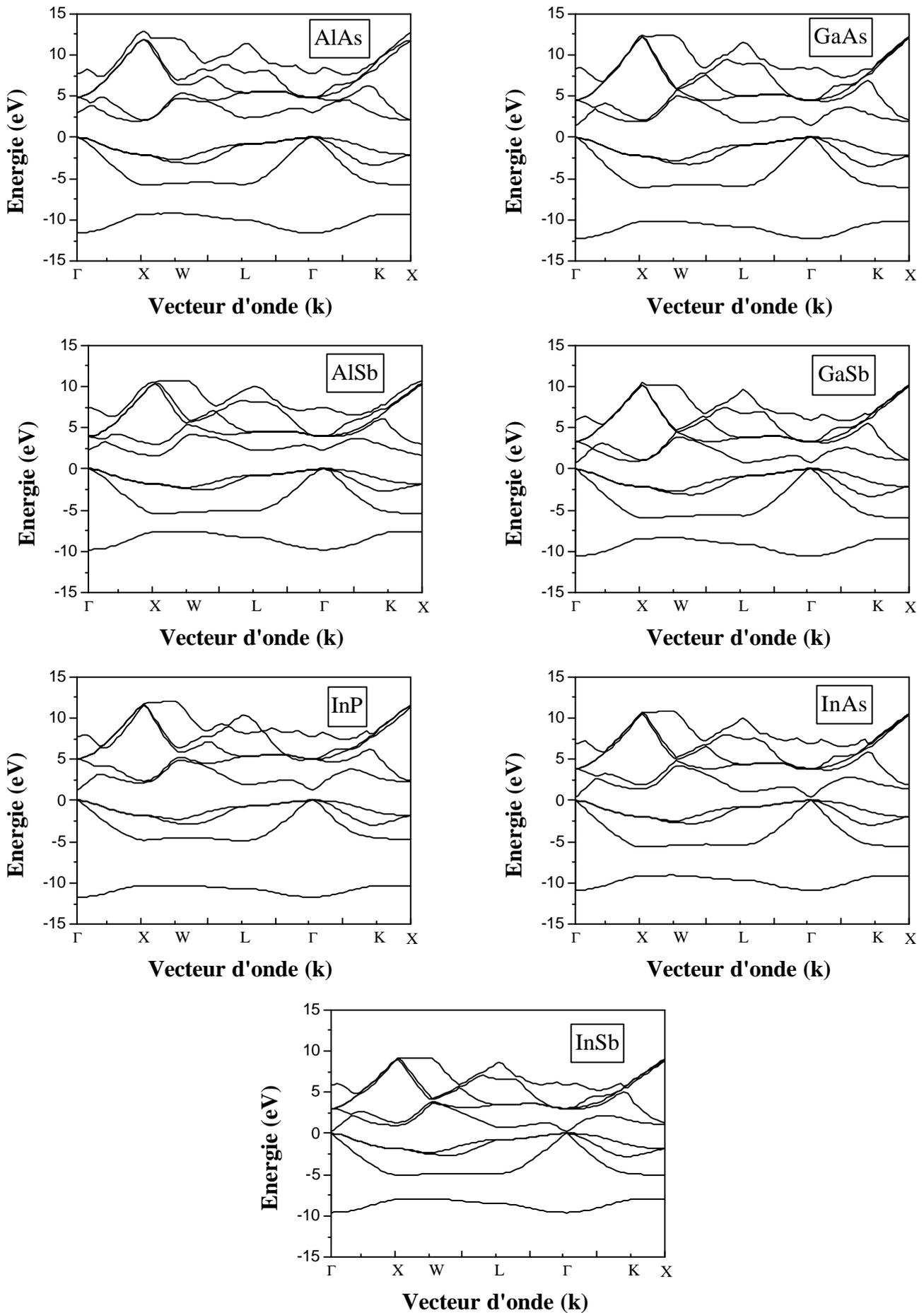


Figure VI-1 : Structures de bandes électroniques des composés : InSb, AlSb, GaAs, AlAs, InP, InAs et GaSb.

D'après le **tableau (VI-3)**, on remarque, que le gap optique diminue en fonction de la taille de l'anion. Quand la taille de l'anion est grande le gap optique diminue. On note dans ce contexte que des efforts considérables ont été faits pour l'interprétation de la tendance des gaps optiques en fonction de la liaison chimique et aussi de l'ionicté du cristal [60]. On remarque aussi que les structures de bandes sont similaires, et ne diffèrent que dans la largeur des bandes (gaps). Les composés binaires, étudiés dans ce travail, sont à gaps directs, à part AlAs et GaP qui ont des gaps indirects.

#### **VI-A-2- Densité de charges électroniques des composés binaires :**

Les **figures VI-2 et VI-3** montrent les profils et les contours de la densité de charges électroniques au point  $\Gamma$  pour la somme des quatre bandes de valence des corps binaires GaAs, AlAs, GaSb, AlSb, InAs, InP et InSb.

Nous remarquons que ces densités de charges présentent à peu près les mêmes caractéristiques et sont caractérisées chacune par un maximum de charges qui se trouve légèrement déplacé vers le côté de l'anion. Une autre partie de charge significative se trouve localisée au voisinage de l'anion. Au niveau du cation, il existe une charge très faible. Par ailleurs une autre constatation peut être faite, c'est qu'il n'y a presque aucune charge au niveau des régions interstitielles.

La distribution de charge entre l'anion et le cation est le partage des électrons induit par l'effet de la mécanique quantique. La raison pour laquelle la densité de charge des semi-conducteurs covalents est ainsi faible et que les plus proches voisins sont liés à travers un recouvrement des orbitales de type  $sp^3$ . Le déplacement du maximum de la densité de charges vers le côté de l'anion est dû à une différence de potentiel du cation et de l'anion dans chaque cas du composé binaire. Cependant, la densité de charges électroniques est légèrement asymétrique autour du centre de la liaison, ainsi le transfert important de charges du cation vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation. Cette différence de potentiel est responsable du caractère de l'ionicté présent dans la liaison, mais avec un degré variant d'un matériau à un autre. La valeur de la densité de charges autour de l'anion, indique que le degré d'ionicté est plus élevé respectivement suivant le **tableau VI-4** et confirme l'échelle d'ionicté de Phillips [144]. Donc la similarité présentée dans la somme des quatre bandes de valence indique que le caractère covalent est légèrement plus prononcé que le caractère ionique pour tous ces composés.

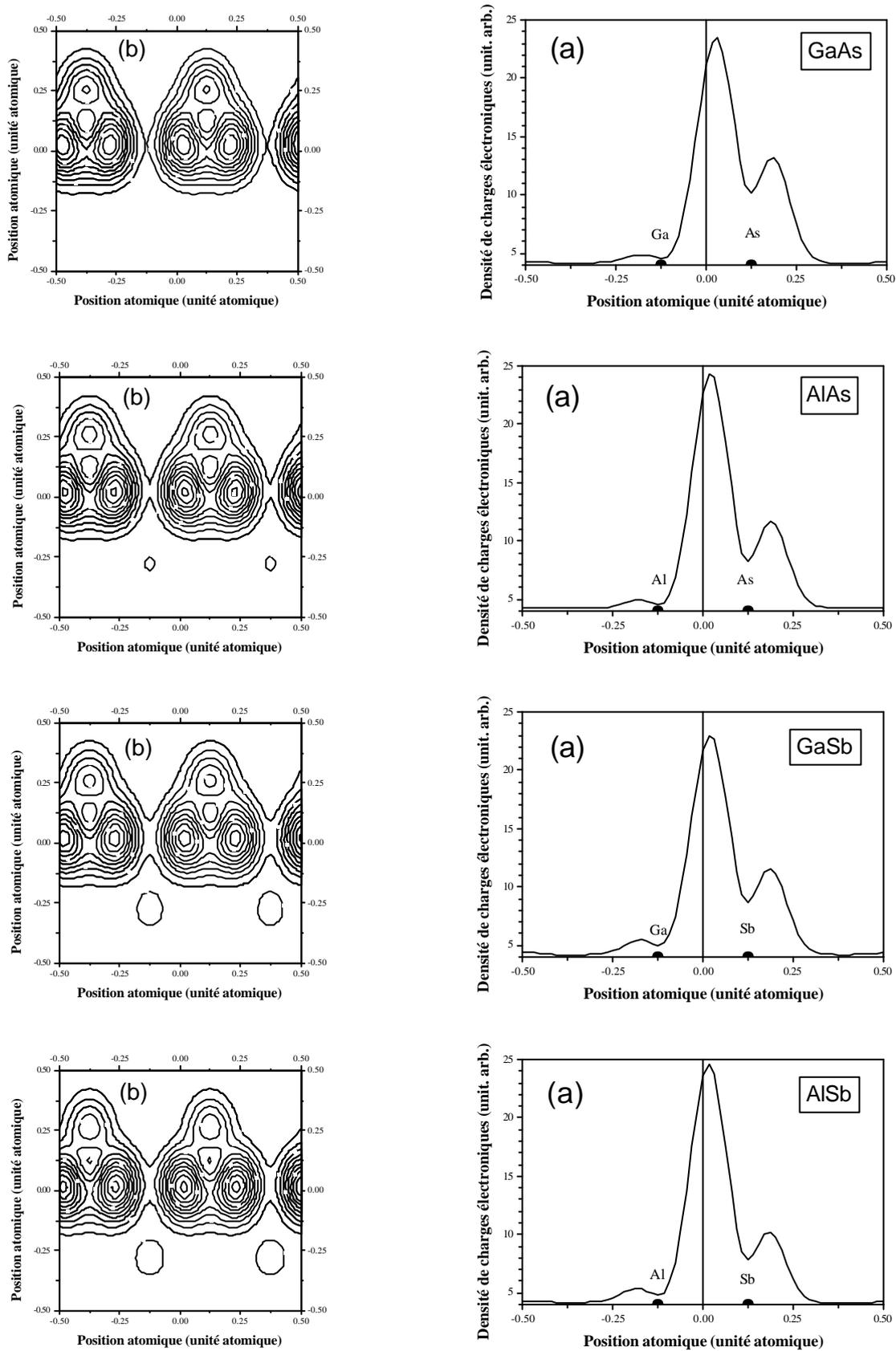


Figure VI-2 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  des composés GaAs, AlAs, GaSb et AlSb (a) profil suivant la direction  $[111]$ , (b) contour dans le plan  $(110)$ .

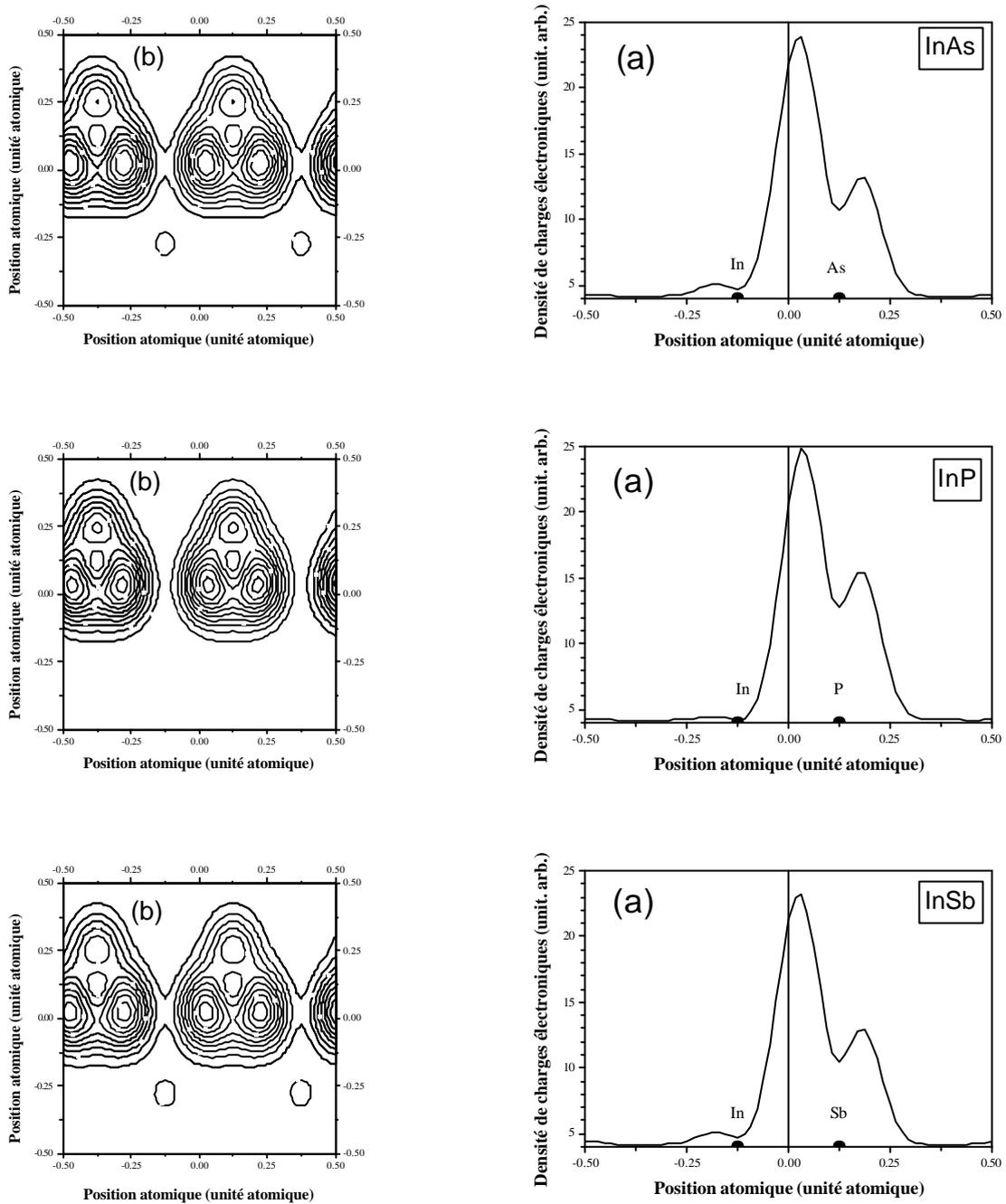


Figure VI-3: Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  des composés InAs, InP et InSb (a) profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).

Tableau VI-4 : Ionicté des composés binaires suivant l'échelle de Phillips, Christensen et Garcia

composé	Ionicté de Phillips ( $f_i$ ) [144]	Ionicté de Christensen ( $f_i$ ) [145]	Ionicté de Garcia ( $f_i$ ) [146]
InP	0.421	0.534	0.506
InAs	0.357	0.553	0.450
InSb	0.321	0.303	0.294
GaAs	0.310	0.310	0.316
AlAs	0.274	0.367	0.375
GaSb	0.261	0.108	0.169
AlSb	0.250	0.163	0.230

### VI-B-Les alliages ternaires :

Les alliages semi-conducteurs fournissent des moyens naturels d'accorder l'importance de gap interdit afin d'optimiser et élargir les applications des dispositifs semi-conducteurs. Les alliages semi-conducteurs III-V ont ouvert de nouvelles générations d'applications de dispositif pendant les dernières décennies [147] en augmentant considérablement les possibilités pour l'engineering des propriétés matérielles.

Récemment, il y a eu un intérêt croissant pour les propriétés électroniques des alliages semi-conducteurs III-V et par conséquent dans leurs applications électro-optiques telles que les diodes luminescentes de rendement élevé et dispositifs à grande vitesse de commutation [147-152].

Le gap d'énergie est connu pour être l'un des paramètres de dispositif les plus importants parce qu'il est fortement relié à la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques. Pour cela la dépendance du gap d'énergie fondamental en fonction de la composition de l'alliage prend une importance particulière.

Pour l'étude des propriétés physiques des alliages ternaires, nous utilisons la VCA avec et sans désordre compositionnel. Cependant, les études expérimentales et théoriques récentes sur plusieurs alliages semi-conducteurs indiquent que la VCA est rompue quand la différence entre les propriétés électroniques des atomes constitutifs dépasse une certaine valeur critique [151-154]. Généralement, cette anomalie est attribuée à l'effet compositionnel de désordre non pris en considération dans la VCA [151,154]. Ceci a provoqué un intérêt pour la compréhension des facteurs de bowing, c.-à-d. expliquent la déviation de la VCA en termes de propriétés des composés constitutifs.

Ces méthodes sont décrites au chapitre IV. D'autres détails sont présentés par Cohen et Chelikowsky [61]. La méthode d'optimisation des paramètres pseudopotentiels empiriques utilisés dans la présente étude est la méthode des moindres carrés non linéaire [155].

Pour le cas de la VCA, les propriétés physiques sont données par l'équation suivante :

$$F_{A_xB_{1-x}C}(x) = x F_{AC} + (1-x) F_{BC} \quad (\text{VI-6})$$

Par exemple le paramètre de réseau de l'alliage ternaire  $A_xB_{1-x}C$  [156-158] sera :

$$a_{A_xB_{1-x}C}(x) = x a_{AC} + (1-x) a_{BC} \quad (\text{VI-7})$$

et les facteurs de forme :

$$V^{S,A}(G) = x V_{AC}^{S,A}(G) + (1-x) V_{BC}^{S,A}(G) \quad (\text{VI-8})$$

En tenant compte de l'effet du désordre, les facteurs de forme du système ternaire sont donnés par l'expression suivante [99] :

$$V^{S,A}(G) = x V_{AC}^{S,A}(G) + (1-x) V_{BC}^{S,A}(G) - p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}} [V_{AC}^{S,A}(G) - V_{BC}^{S,A}(G)] \quad (\text{VI-9})$$

Où le paramètre ajustable  $p$ , stimule l'effet du désordre, et a pour valeur 0 dans la VCA seule et il est traité comme un paramètre réglable une fois le désordre compositionnel est pris en considération.

### VI-B-1- Les gaps énergétiques des alliages ternaires :

Sur la figure VI-4, nous avons représenté la variation des différents gaps d'énergies directs et indirects  $E_0$ ,  $E_g^X$  et  $E_g^L$  en fonction de la composition  $x$  variant de 0 à 1, avec et sans désordre.

Notons que la variation des gaps augmente en fonction de la composition  $x$ . On remarque qu'il y a des transitions entre les gaps directs et indirects pour les alliages  $Al_xGa_{1-x}Sb$  et  $Al_xGa_{1-x}As$ , avec et sans désordre.

Pour l'alliage  $Al_xGa_{1-x}Sb$ , en utilisant la VCA, le gap énergétique fondamental direct  $E_0$  se trouvant dans l'intervalle  $0.0 \leq x \leq 0.3$ , se transforme en gap indirect  $E_g^X$  dans l'intervalle  $0.3 \leq x \leq 1.0$ . Par contre, en utilisant la VCAA, le gap direct  $E_0$  se trouvant dans l'intervalle  $0.0 \leq x \leq 0.4$  et se transforme en gap indirect  $E_g^X$  dans l'intervalle  $0.4 \leq x \leq 1.0$ .

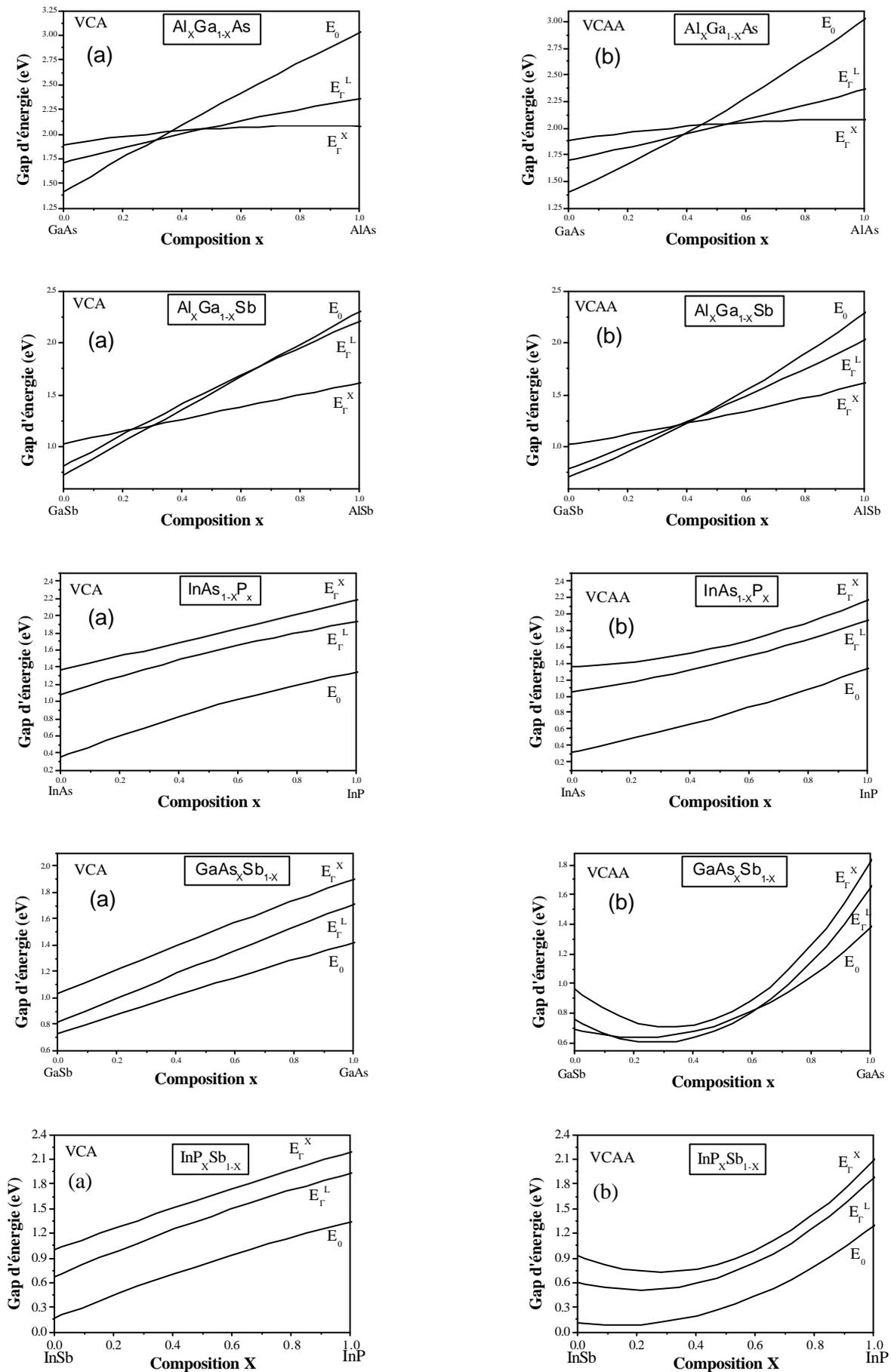


Figure VI-4 : Variation des gaps d'énergie en fonction de la composition  $x$  des alliages  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$  et  $InP_xSb_{1-x}$  (a) sans désordre, (b) avec désordre.

Pour l'alliage  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , il y a une petite différence, en utilisant la VCA, le gap énergétique fondamental direct  $E_0$  se trouve dans l'intervalle  $0.0 \leq x \leq 0.3$ , se transforme en gap indirect  $E_g^L$  dans l'intervalle  $0.3 \leq x \leq 0.45$  et qui se transforme lui aussi en gap indirect  $E_g^X$  dans l'intervalle  $0.45 \leq x \leq 1.0$ . Par contre, en utilisant la VCAA, le gap direct  $E_0$  se trouve dans l'intervalle  $0.0 \leq x \leq 0.38$  et se transforme en gap indirect  $E_g^L$  dans l'intervalle  $0.38 \leq x \leq 0.52$  et qui se transforme lui aussi en gap indirect  $E_g^X$  dans l'intervalle  $0.52 \leq x \leq 1.0$ .

Notons, qu'il n'y a pas de transition entre gaps direct et indirect pour les alliages  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ ,  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  et  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  et tous ces alliages restent à gap direct pour  $x$  de 0 à 1. Mais, il reste une remarque concernant l'alliage  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ . Si on tient compte de l'effet du désordre, le gap énergétique fondamental direct  $E_0$  qui se trouve dans l'intervalle  $0.0 \leq x \leq 0.13$  se transforme en gap indirect  $E_g^L$  dans l'intervalle  $0.13 \leq x \leq 0.6$ , et il se transforme une autre fois en gap direct  $E_0$  dans l'intervalle  $0.6 \leq x \leq 1.0$ .

Ces variations sont interpolées par des polynômes de 2<sup>nd</sup> degré ( $a + bx + cx^2$ ) suivant le [tableau VI-5](#).

Nous constatons, qu'avec la VCA, les « bowings » (les termes quadratiques  $c$  des polynômes) des gaps d'énergies sont plus petits par rapport à ceux trouvés par la VCAA ([tableau VI-6](#)). Donc l'effet du désordre compositionnel tend à augmenter le « bowing », cela est en accord avec les travaux de Bouarissa [100, 125, 163]. Les « bowings » des gaps directs et indirects sont listés dans le [tableau VI-6](#). D'autres résultats sont aussi représentés pour comparaison. Nos résultats calculés par la VCAA, sont bons par rapport à l'expérience.

Tableau VI-5 : Variation des gaps d'énergie en fonction de la composition  $x$  ( $E(x) = a + b x + c x^2$ )

Gaps d'énergies (eV)			$Al_xGa_{1-x}As$	$Al_xGa_{1-x}Sb$	$InAs_{1-x}P_x$	$GaAs_xSb_{1-x}$	$InP_xSb_{1-x}$
$E_0$	VCA	a	1.41745	0.72588	0.35009	0.72584	0.16853
		b	1.74175	1.5958	1.3164	0.74242	1.45866
		c	- 0.12695	-0.02152	-0.32957	-0.04808	-0.28586
	VCAA	a	1.40061	0.71083	0.31824	0.69219	0.10631
		b	1.25175	1.10593	0.73864	-0.51501	-0.41546
		c	0.37016	0.4698	0.28008	1.19987	1.60038
$E_x^X$	VCA	a	4.13739	3.16172	3.31859	3.16139	2.84666
		b	0.31612	0.28451	0.64495	0.9923	1.16453
		c	- 0.27861	0.01486	0.05183	-0.00981	0.00594
	VCAA	a	4.13104	3.15965	3.31003	3.11503	2.81581
		b	0.30301	0.1972	0.20195	-0.78292	-0.67108
		c	- 0.24929	0.10129	0.48661	1.755356	1.79576
$E_L^L$	VCA	a	2.61834	1.69004	1.8732	1.68888	1.43475
		b	0.74579	1.4484	1.01854	0.95524	1.42385
		c	- 0.13831	-0.15147	-0.2387	-0.02437	-0.20454
	VCAA	a	2.60912	1.67328	1.8494	1.64266	1.37646
		b	0.56799	1.05466	0.52904	-0.7839	-0.59659
		c	0.04783	0.25197	0.27147	1.70436	1.81829
$E_g^X$	VCA	a	1.89387	1.02994	1.36922	1.02917	0.99714
		b	0.45792	0.59987	0.78443	0.94891	1.32127
		c	- 0.27576	-0.01483	0.03706	-0.07739	-0.12573
	VCAA	a	1.88644	1.02478	1.35461	0.96066	0.93447
		b	0.40472	0.43948	0.14643	-1.57728	-1.46296
		c	- 0.20653	0.14643	0.66777	2.43855	2.6232
$E_g^L$	VCA	a	1.7091	0.81074	1.07768	0.80936	0.67668
		b	0.79133	1.56834	1.1108	0.95402	1.52812
		c	- 0.13928	-0.16882	-0.25633	-0.05276	-0.27179
	VCAA	a	1.6995	0.79265	1.05047	0.75347	0.60187
		b	0.60147	1.14919	0.53428	-1.09359	-0.8851
		c	0.05896	0.2611	0.34265	1.98632	2.15454

Tableau VI-6 : « Bowings » optiques des alliages ternaires.

Alliage	Bowling optique (eV)			
		$\Gamma$	X	L
$Al_xGa_{1-x}As$	Cal.	-0.12695 <sup>(a)</sup> 0.37016 <sup>(b)</sup>	-0.27576 <sup>(a)</sup> -0.20653 <sup>(b)</sup>	-0.13928 <sup>(a)</sup> 0.05896 <sup>(b)</sup>
	Exp.	0.37 <sup>(c)</sup>	0.245 <sup>(c)</sup>	0.055 <sup>(c)</sup>
$Al_xGa_{1-x}Sb$	Cal.	-0.02152 <sup>(a)</sup> 0.4698 <sup>(b)</sup>	-0.01483 <sup>(a)</sup> 0.14643 <sup>(b)</sup>	-0.16882 <sup>(a)</sup> 0.2611 <sup>(b)</sup>
	Exp.	0.47 <sup>(c)</sup>	0.0 <sup>(c)</sup>	0.55 <sup>(c)</sup>
$InAs_{1-x}P_x$	Cal.	-0.32957 <sup>(a)</sup> 0.28008 <sup>(b)</sup>	0.03706 <sup>(a)</sup> 0.66777 <sup>(b)</sup>	-0.25633 <sup>(a)</sup> 0.34265 <sup>(b)</sup>
	Exp.	0.28 <sup>(c)</sup>	0.28 <sup>(c)</sup>	0.27 <sup>(c)</sup>
$GaAs_xSb_{1-x}$	Cal.	-0.04808 <sup>(a)</sup> 1.19987 <sup>(b)</sup>	-0.07739 <sup>(a)</sup> 2.43855 <sup>(b)</sup>	-0.05276 <sup>(a)</sup> 1.98632 <sup>(b)</sup>
	Exp.	1.2 <sup>(c)</sup>	1.09 <sup>(c)</sup>	1.09 <sup>(c)</sup>
$InP_xSb_{1-x}$	Cal.	-0.28586 <sup>(a)</sup> 1.60038 <sup>(b)</sup>	-0.12573 <sup>(a)</sup> 2.6232 <sup>(b)</sup>	-0.27179 <sup>(a)</sup> 2.15454 <sup>(b)</sup>
	Exp.	1.6 <sup>(c)</sup>	1.56 <sup>(c)</sup>	1.6 <sup>(c)</sup>

(a) Présent travail sans désordre

(b) Présent travail avec désordre

(c) Réf. [120]

### VI-B-2- Les structures de bandes des alliages ternaires et l'effet du désordre :

La figure VI-5 nous montre les structures de bandes des alliages  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ ,  $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$ ,  $InAs_{0.5}P_{0.5}$ ,  $GaAs_{0.5}Sb_{0.5}$  et  $InP_{0.5}Sb_{0.5}$  le long des points de hautes symétries dans la zone de Brillouin avec la VCA et la VCAA. Le maximum de la bande de valence est pris comme origine des énergies. Cependant, les bandes de conduction de ces alliages sont plus dispersées que les bandes de valence car elles sont plus délocalisées. Notons que la structure de bandes est très sensible à l'effet du désordre (en pointillé) surtout pour les alliages  $InP_{0.5}Sb_{0.5}$ ,  $GaAs_{0.5}Sb_{0.5}$  et  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  et moins sensible à l'effet du désordre pour les alliages  $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$  et  $InAs_{0.5}P_{0.5}$ . Cet effet est plus important pour les bandes de conduction que pour les bandes de valence. Notons qu'il existe un gap énergétique entre la première et la deuxième bande de valence.

### VI-B-3- Densité de charges des alliages ternaires et l'effet du désordre :

Les figures VI-6 – VI-8 présentent la densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  des alliages  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ ,  $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$ ,  $InAs_{0.5}P_{0.5}$ ,  $GaAs_{0.5}Sb_{0.5}$  et  $InP_{0.5}Sb_{0.5}$ , profil suivant la direction [111] sans désordre et avec désordre, contour dans le plan (110) sans désordre et avec désordre.

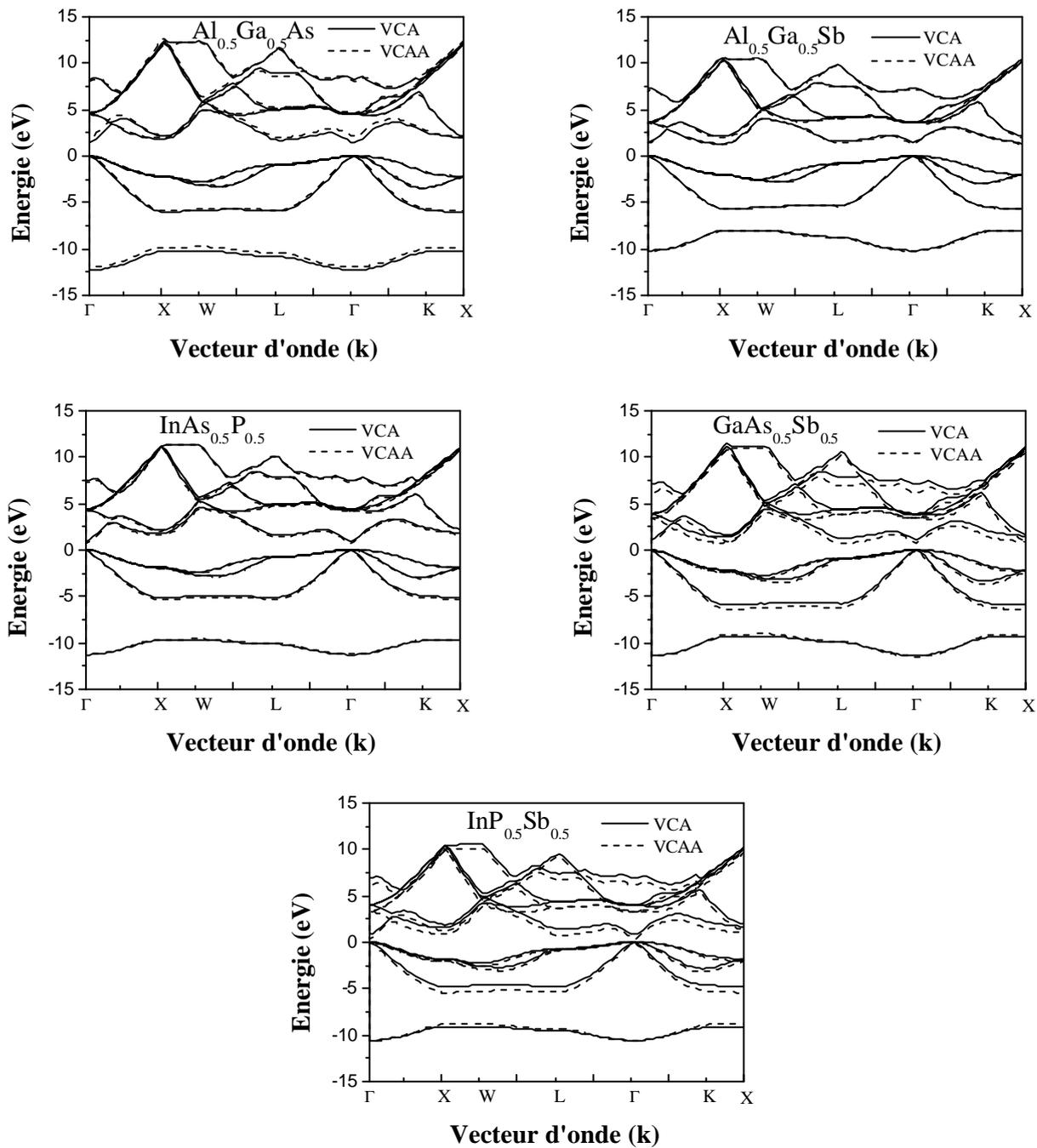


Figure VI-5 : Structures de bandes électroniques des alliages  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ,  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ ,  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  et  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  pour  $x = 0.5$ , sans désordre (—) et avec désordre (----).

On constate que La distribution de charges pour tous les alliages, n'est pas symétrique entre les anions et les cations. La plus part de la distribution est concentrée du côté des anions et entre les sites atomiques. Cette situation est différente de celle trouvée dans les semi-conducteurs avec la structure du diamant [159] où la densité de charge est concentrée à mi-chemin entre les deux atomes [160]. Pratiquement pas de charges dans les régions interstitielles. On remarque aussi que l'effet du désordre est nettement clair pour ces alliages et surtout pour les alliages  $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  et  $\text{InP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ .

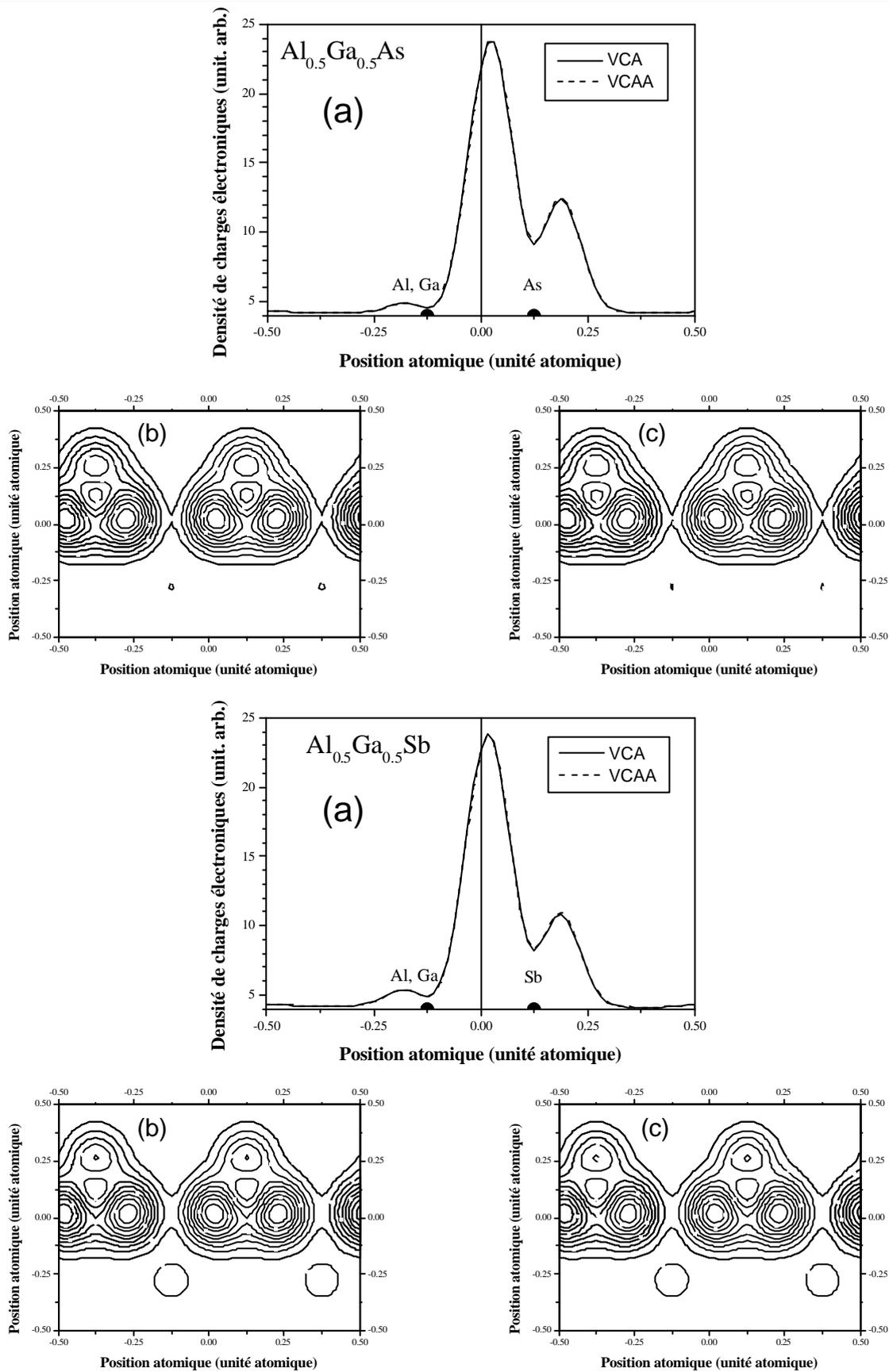


Figure VI-6 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  des alliages  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  pour  $x = 0.5$  (a) profil suivant la direction  $[111]$  sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ), (b) contour dans le plan  $(110)$  sans désordre et (c) avec désordre.

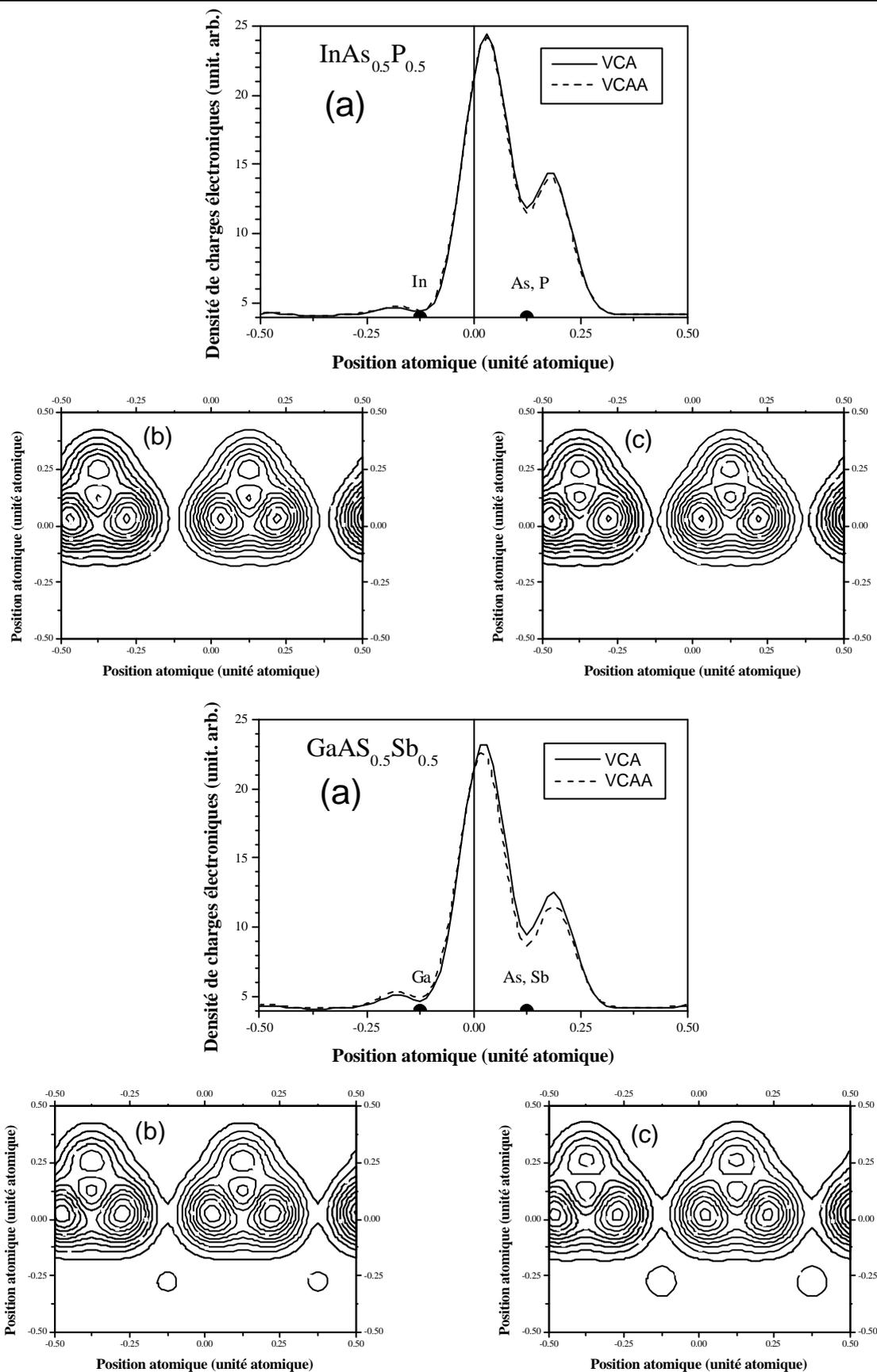


Figure VI-7 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  des alliages  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  et  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  pour  $x = 0.5$  (a) profil suivant la direction  $[111]$  sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ), (b) contour dans le plan  $(110)$  sans désordre et (c) avec désordre.

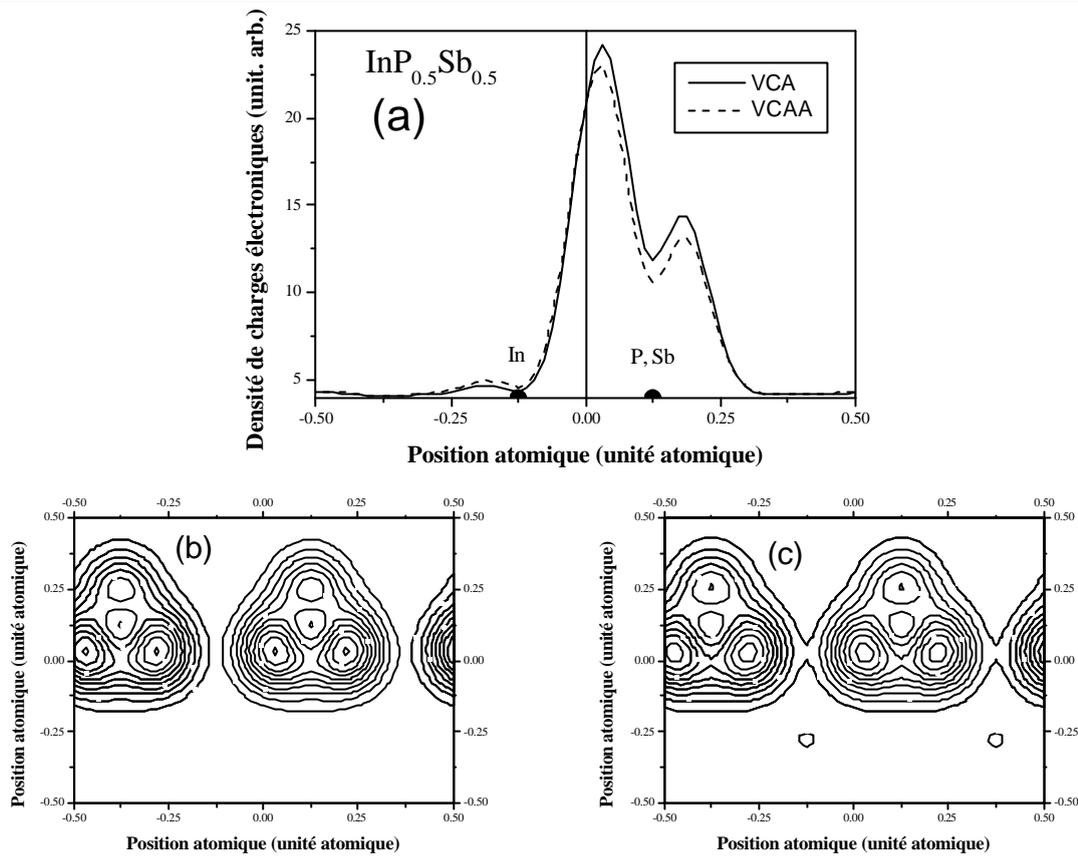


Figure VI-8 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\mathbf{G}$  de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  pour  $x = 0.5$   
 (a) profil suivant la direction  $[111]$  sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ),  
 (b) contour dans le plan  $(110)$  sans désordre et (c) avec désordre.

La variation du facteur de courbure du gap direct ( $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}$ ) en fonction de la variation du paramètre de réseau  $\Delta a$  pour les matériaux  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ,  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ ,  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  et  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  est montrée dans la [figure VI-9](#). Notons qu'en augmentant la variation du paramètre de réseau  $\Delta a$  en allant de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  à  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ , le paramètre de courbure (bowing) ( $c_{\mathbf{G}}$ ) devient plus grand. Selon Van Vechten et Bergstresser [106], l'origine physique du bowing de gap peut être tracée aux effets de désordre créés par la présence de différents cations (anions), un fait qui nous laisse croire que les effets de désordre deviennent plus importants quand la variation du paramètre de réseau  $\Delta a$  devient plus grande [161].

La même allure constatée sur la [figure VI-10](#) qui représente la variation du paramètre de désordre  $p$  du gap direct ( $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}$ ) en fonction de la variation du paramètre de réseau  $\Delta a$  pour les alliages  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ,  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ ,  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  et  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  mais l'augmentation du paramètre du désordre en fonction de l'augmentation de la variation du paramètre de réseau  $\Delta a$  est plus grande que celle de l'augmentation du paramètre de courbure en fonction de la variation du paramètre de réseau  $\Delta a$  ([figure VI-10](#)), le [tableau VI-7](#) résume les valeurs des paramètres de courbure ainsi que les paramètres de désordre pour les différents alliages.

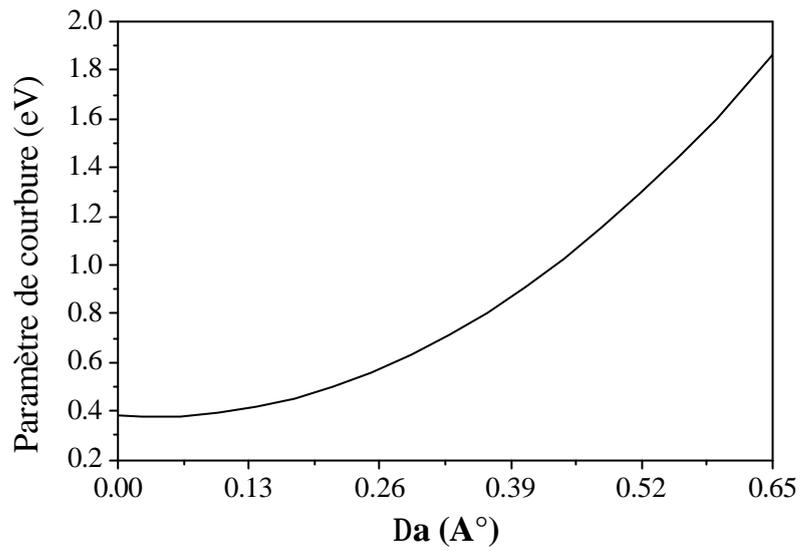


Figure VI-9 : Variation du paramètre de courbure  $c$  en fonction de la variation du paramètre de réseau  $D_a$  des alliages  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$  et  $InP_xSb_{1-x}$ .

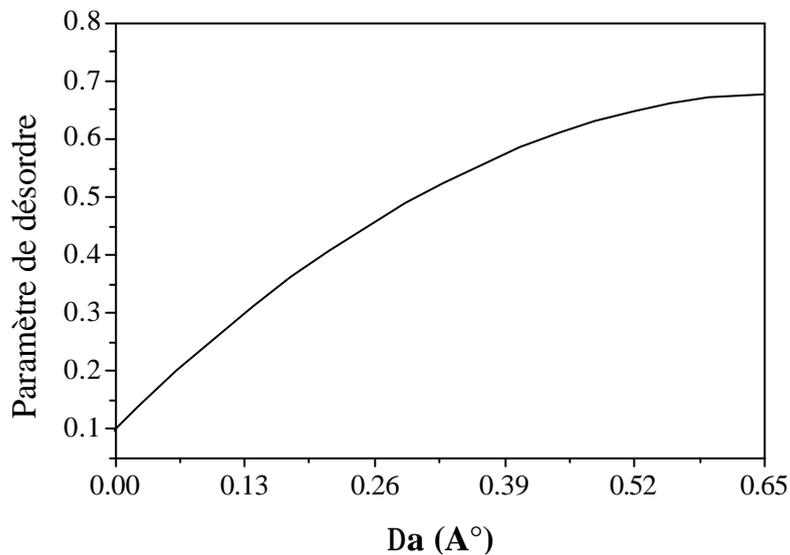


Figure VI-10 : Variation du paramètre de désordre  $p$  en fonction de la variation du paramètre de réseau  $D_a$  des alliages  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$  et  $InP_xSb_{1-x}$ .

Tableau VI-7: les paramètres de courbure et les paramètres de désordre des alliages ternaires.

Alliage	$\Delta a$ (Å)	paramètre de courbure c (eV)	paramètre de désordre p
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	0.0078	0.37016	0.1567
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$	0.0395	0.46980	0.1635
$\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$	0.1896	0.28008	0.2676
$\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$	0.4427	1.19987	0.7258
$\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$	0.6103	1.60038	0.6231

#### VI-B-4- L'alliage ternaire $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$

##### VI-B-4-1- Structure de bande de l'alliage ternaire $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$

Nous consacrons cette partie à l'étude de l'alliage ternaire  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ . En utilisant nos paramètres dont les valeurs sont mentionnées dans le tableau (VI-8), on trouve des gaps d'énergie en très bon accord avec l'expérience. Le tableau VI-9 résume les résultats trouvés pour les alliages parents (InP et InSb) de notre semi-conducteur ternaire  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ .

Tableau VI-8 : Les facteurs de forme symétriques ( $V_S$ ) et antisymétriques ( $V_A$ ) ajustés en (Ryd) des composés binaires InP et InSb de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  et les paramètres de réseaux.

Composé	$a$ (Å)	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
	$a$ (u.a)						
InP	5.869	-0.213862	0.00	0.070499	0.088818	0.06	0.03
	11.0910						
InSb	6.490	-0.201822	0.01	0.028443	0.064645	0.03	0.015
	12.2645						

Tableau VI-9: Comparaison entre les gaps d'énergies calculés et observés dans les composés binaires InP et InSb.

Matériau	InP		InSb	
	Nos calculs	Expérience	Nos calculs	Expérience
$E_0$	1.34992	1.35 <sup>(a)</sup> 1.50 <sup>(b)</sup>	0.18527	0.18 <sup>(a)</sup> 0.25 <sup>(b)</sup>
$E_X^X$	4.02276	4.5 <sup>(b)</sup>	3.32417	3.95 <sup>(b)</sup>
$E_L^L$	2.77749	3.13 <sup>(b)</sup>	1.63089	1.99 <sup>(b)</sup>
$E_g^X$	2.20996	2.21 <sup>(a)</sup> 2.44 <sup>(b)</sup>	1.64356	1.63 <sup>(a)</sup> 1.71 <sup>(b)</sup>
$E_g^L$	2.04994	2.05 <sup>(a)</sup> 2.19 <sup>(b)</sup>	0.94029	0.93 <sup>(a)</sup> 1.03 <sup>(b)</sup>

(a) Réf. [120].

(b) Réf. [10].

La variation des énergies de bandes directes et indirectes en fonction de la composition  $x$  du Phosphore est non linéaire (figure VI-11-(a)) entre le gap direct de InSb (0.18527 eV) et le gap direct de InP (1.34992 eV) :  $E_0(x) = (1-x)E_0^{\text{InSb}}(x) + xE_0^{\text{InP}}(x) + c x(1-x)$

Où  $c$  est le paramètre de courbure (bowing).

Nos résultats ont montré que pour le ternaire  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ , les principales transitions optiques sans l'effet de désordre étaient obtenues par les relations suivantes :

$$E_0(x) = 0.18547 + 1.49153 x - 0.32717 x^2 \quad (\text{VI-10})$$

$$E_g^X(x) = 1.65508 + 0.88906 x - 0.33647 x^2 \quad (\text{VI-11})$$

$$E_g^L(x) = 0.93944 + 1.37306 x - 0.26172 x^2 \quad (\text{VI-12})$$

Nos résultats ont prouvé, qu'en dehors du potentiel du désordre ( $p = 0$ ), c'est-à-dire qu'en utilisant le potentiel de l'alliage calculé par la VCA, l'approximation EPM ne donne pas la valeur exacte du bowing. Tandis qu'en additionnant le potentiel du désordre et en utilisant le potentiel :

$$V_{\text{alliage}} = x V_{\text{InP}}(r) + (1-x)V_{\text{InSb}}(r) - p[(x(1-x))^{1/2}[V_{\text{InP}}(r) - V_{\text{InSb}}(r)]] \quad (\text{VI-13})$$

Avec un accord précis du paramètre  $p$  nous avons trouvé la valeur de bowing ( $c = 1.59$  eV) en très bon accord avec la valeur expérimentale (voir tableau VI-10) pour un paramètre du désordre  $p = 0.61575$ .

La valeur quadratique indique qu'il existe une sublinéarité pour les deux courbes (figures VI-11 (a) et (b)). Le terme quadratique donne la valeur du bowing.

**Tableau VI-10:** Comparaison des paramètres de courbure obtenus avec ceux de l'expérience de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ .

	Paramètre de courbure (eV)		
	$\Gamma$	X	L
Présent travail	-0.330 <sup>(a)</sup> 1.599 <sup>(b)</sup>	-0.330 <sup>(a)</sup> 1.580 <sup>(b)</sup>	-0.260 <sup>(a)</sup> 1.980 <sup>(b)</sup>
expérimental	1.6 <sup>(c)</sup>	1.56 <sup>(d)</sup>	1.6 <sup>(d)</sup>

(a) Présent travail sans désordre

(b) Présent travail avec désordre

(c) Réf. [162].

(d) Réf. [120].

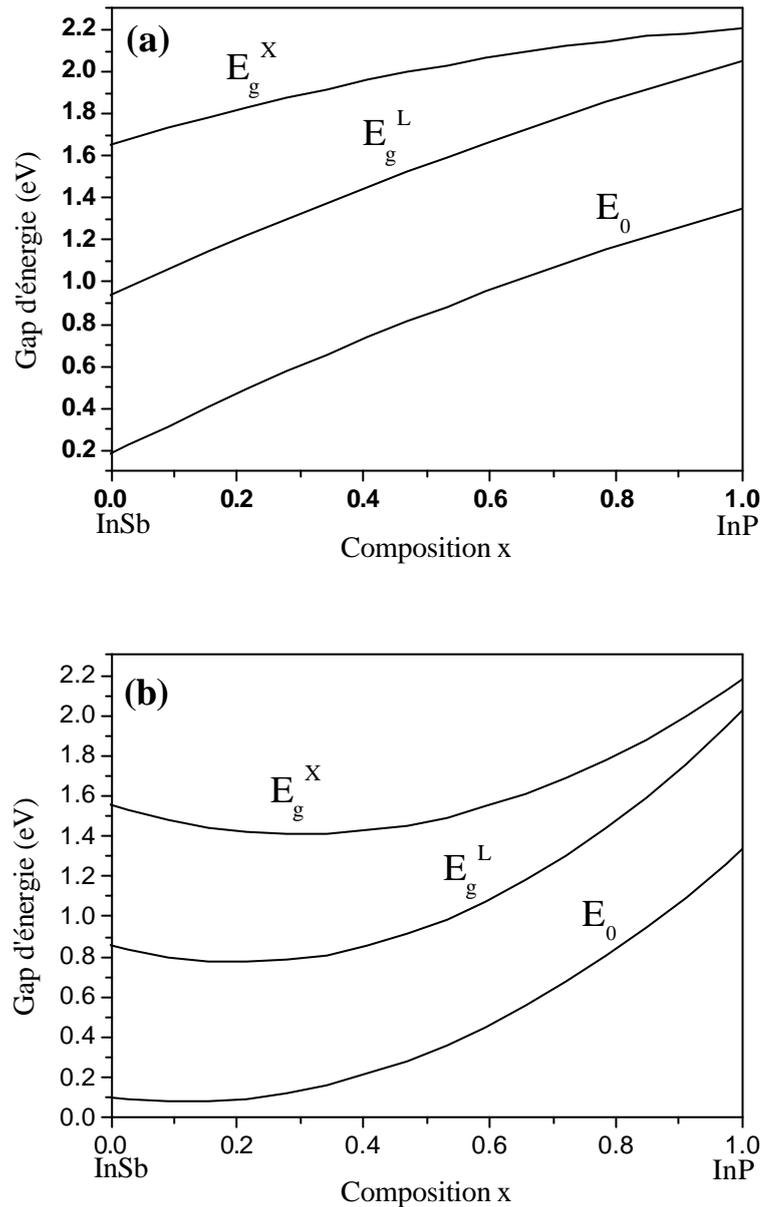


Figure VI-11 : Variation des gaps d'énergie en fonction de la composition  $x$  de l'alliage  $InP_xSb_{1-x}$  : (a) sans désordre et (b) avec désordre.

La figure VI-12, nous montre clairement que l'effet de désordre est considérable pour la variation des gaps d'énergies directs et indirects en fonction de la composition  $x$  du Phosphore. Les principales transitions optiques en tenant compte de l'effet de désordre étaient obtenues par les relations suivantes :

$$E_0(x) = 0.09906 - 0.35755 x + 1.59915 x^2 \quad (VI-14)$$

$$E_g^X(x) = 1.55331 - 0.95563 x + 1.58663 x^2 \quad (VI-15)$$

$$E_g^L(x) = 0.85359 - 0.80412 x + 1.97819 x^2 \quad (VI-16)$$

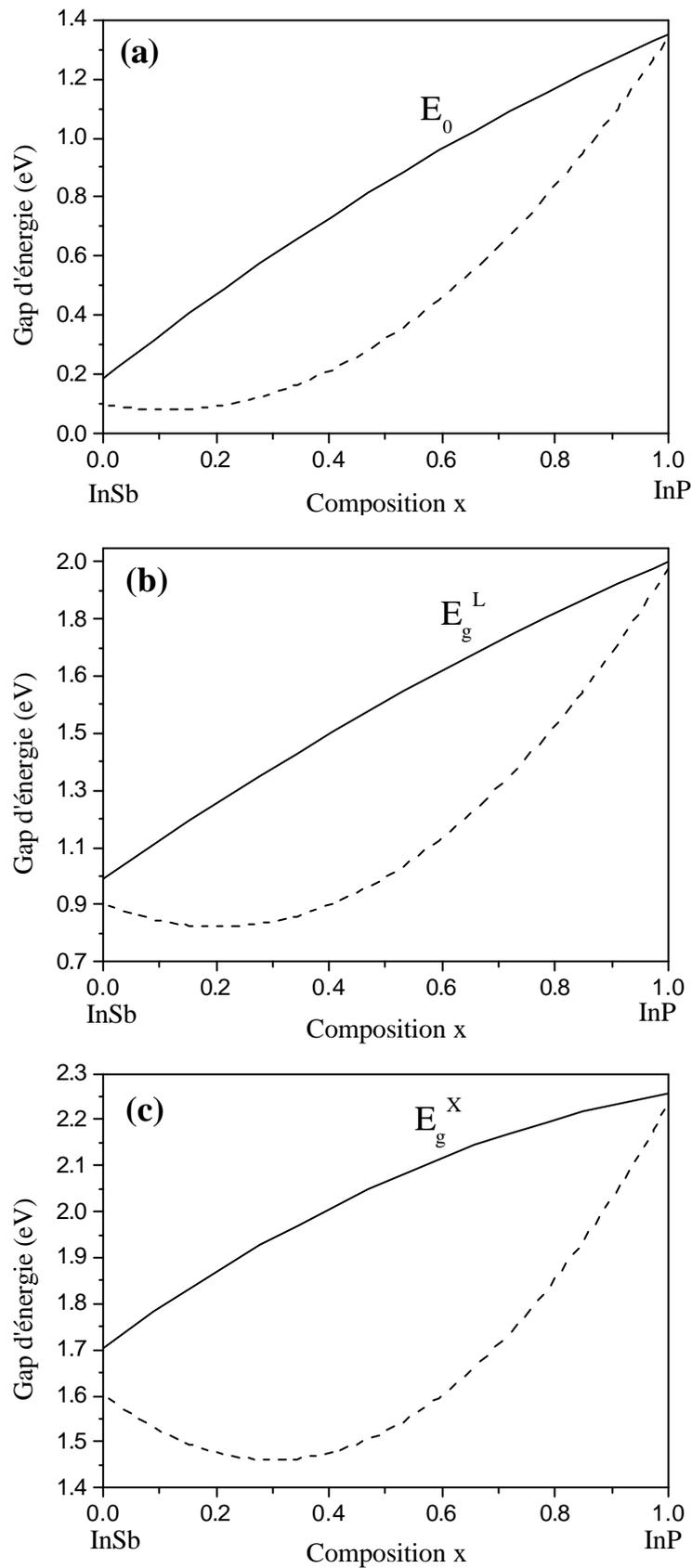


Figure VI-12 : Variation des gaps d'énergies en fonction de la composition  $x$  de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  sans désordre (—) et avec désordre (- - -) :  
 (a)  $E_0$ , (b)  $E_g^L$  et (c)  $E_g^X$ .

Les figures VI-13 et VI-14 représentent les structures de bandes électroniques de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  pour des différentes compositions  $x$  du Phosphore sans désordre et avec désordre et ses composés binaires. On remarque que l'effet de désordre est clairement net pour les différentes compositions  $x$  de l'alliage et on constate qu'il existe un gap entre la première et la deuxième bande de valence au point de haute symétrie X, ce gap est relié aux différents des potentiels des cations et anions, cela est similaire à ce qu'on a vu dans VI-A-1 pour les composés binaires. Les deux composés binaires ont des gaps directs.

#### VI-B-4-2- Densité de charges électroniques de $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ au point G

##### VI-B-4-2-1- La somme des quatre bandes de valence au point G

Les figures VI-15 – VI-17 illustrent la densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  pour des différentes compositions  $x$  du Phosphore, profil suivant la direction [111], sans désordre et avec désordre, et contour dans le plan (110) avec et sans la contribution de l'effet du désordre compositionnel. On note qu'il y a un petit décalage par la présence de l'effet de désordre.

Encore une fois, ce résultat pour l'alliage ternaire  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  est conforme aux résultats trouvés par Bouarissa et al. [100, 125], dans leurs études des densités de charges calculées pour les bandes de valence pour les alliages III-V où ils trouvent que les bandes de valence sont affectées par la présence de l'effet du désordre. Ce résultat est prévu étant donné qu'on a trouvé une contribution considérable de l'effet du désordre.

Comme il apparaît clairement sur les figures de la densité électronique, le maximum de la densité de charges est localisé des côtés des anions (P et Sb). Il est plus prononcé pour InP que pour InSb, et il augmente en allant du InSb ( $x = 0$ ) au InP ( $x = 1$ ). Une très faible densité se trouve du côté du cation (In) et presque aucune charge dans les régions interstitielles. Le déplacement du maximum de la densité de charges vers l'anion est dû à une différence entre les potentiels du cation et de l'anion. Cette distribution asymétrique autour du centre de liaison ainsi que le transfert important de la charge du cation vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation. Cette différence des potentiels est responsable du caractère d'ionicté présent dans la liaison, mais avec un degré variant d'un caractère à un autre.

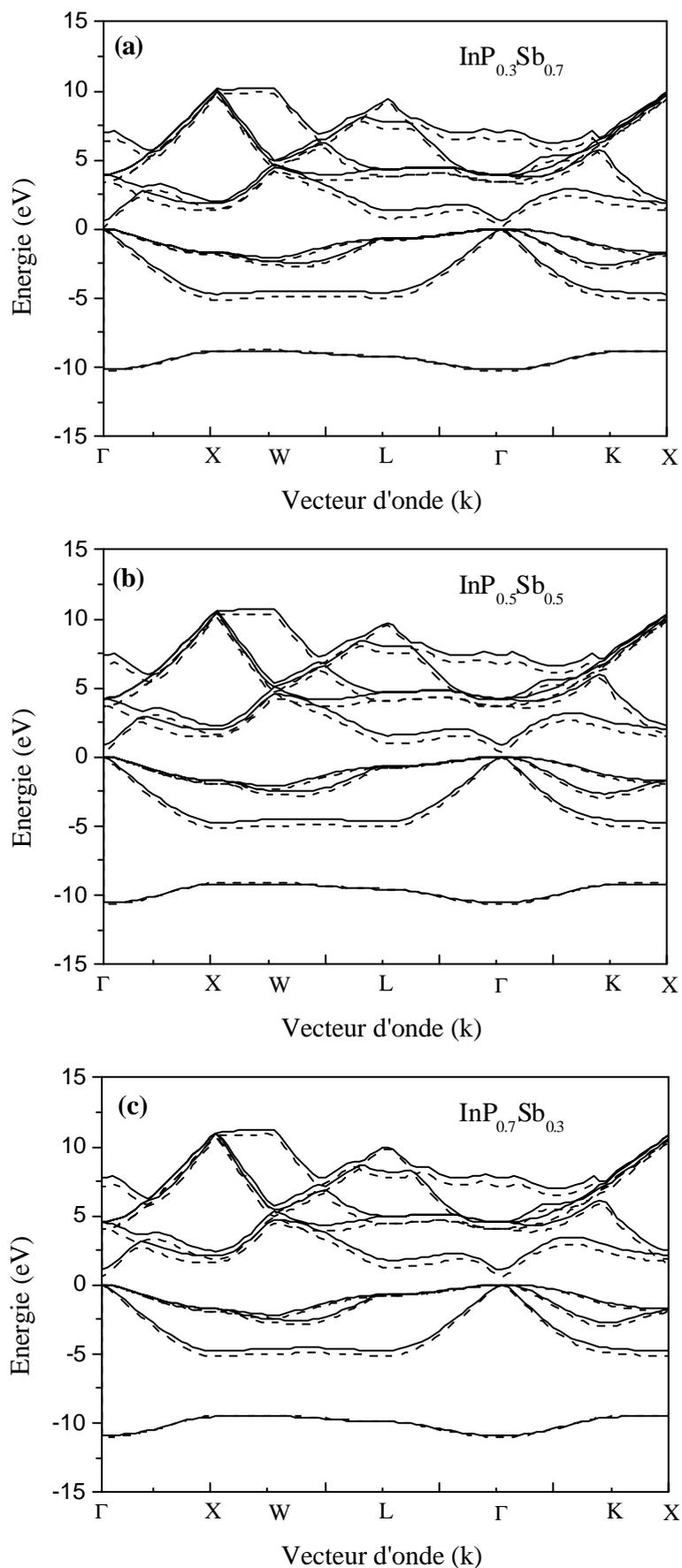


Figure VI-13 : Structure de bande électronique de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  sans désordre (—) et avec désordre (----) pour :  
 (a)  $x = 0.3$ , (b)  $x = 0.5$  et (c)  $x = 0.7$ .

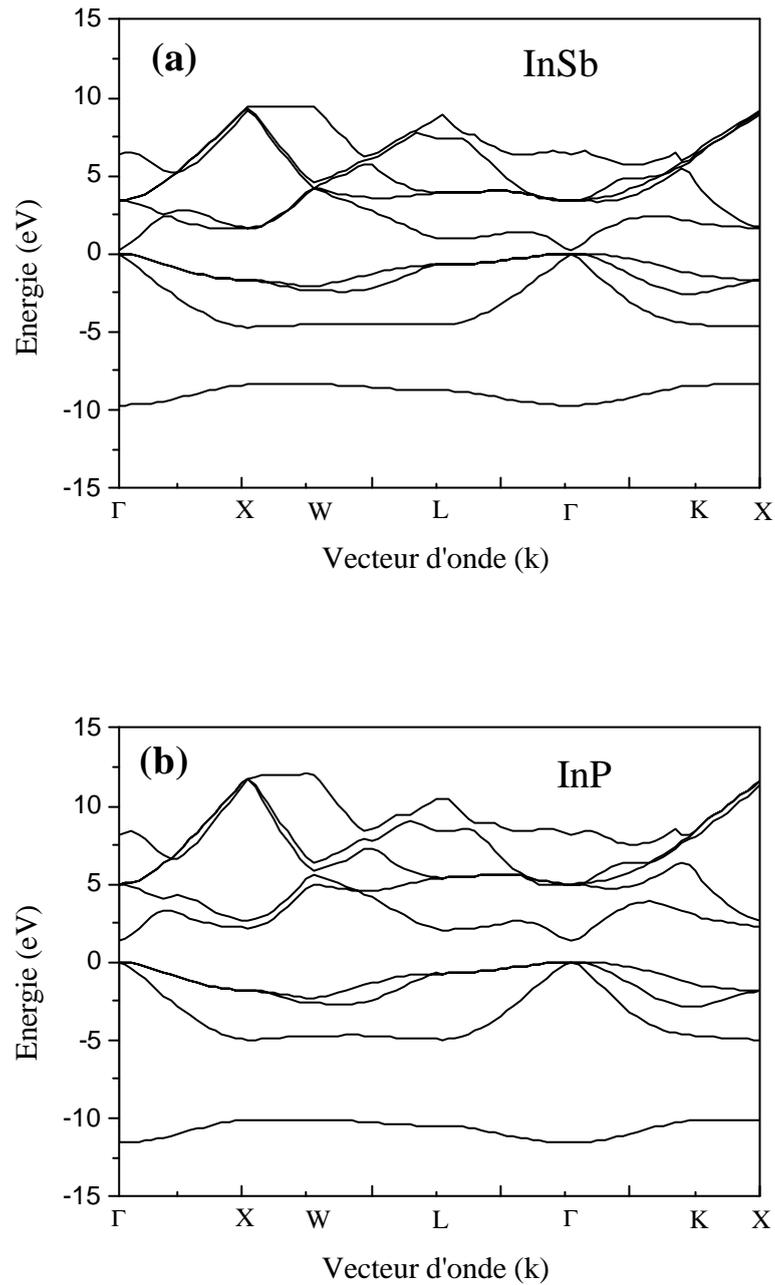


Figure VI-14 : Structure de bande électronique des composés binaires de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  : (a)  $\text{InSb}$  ( $x=0$ ) et (b)  $\text{InP}$  ( $x=1$ ).

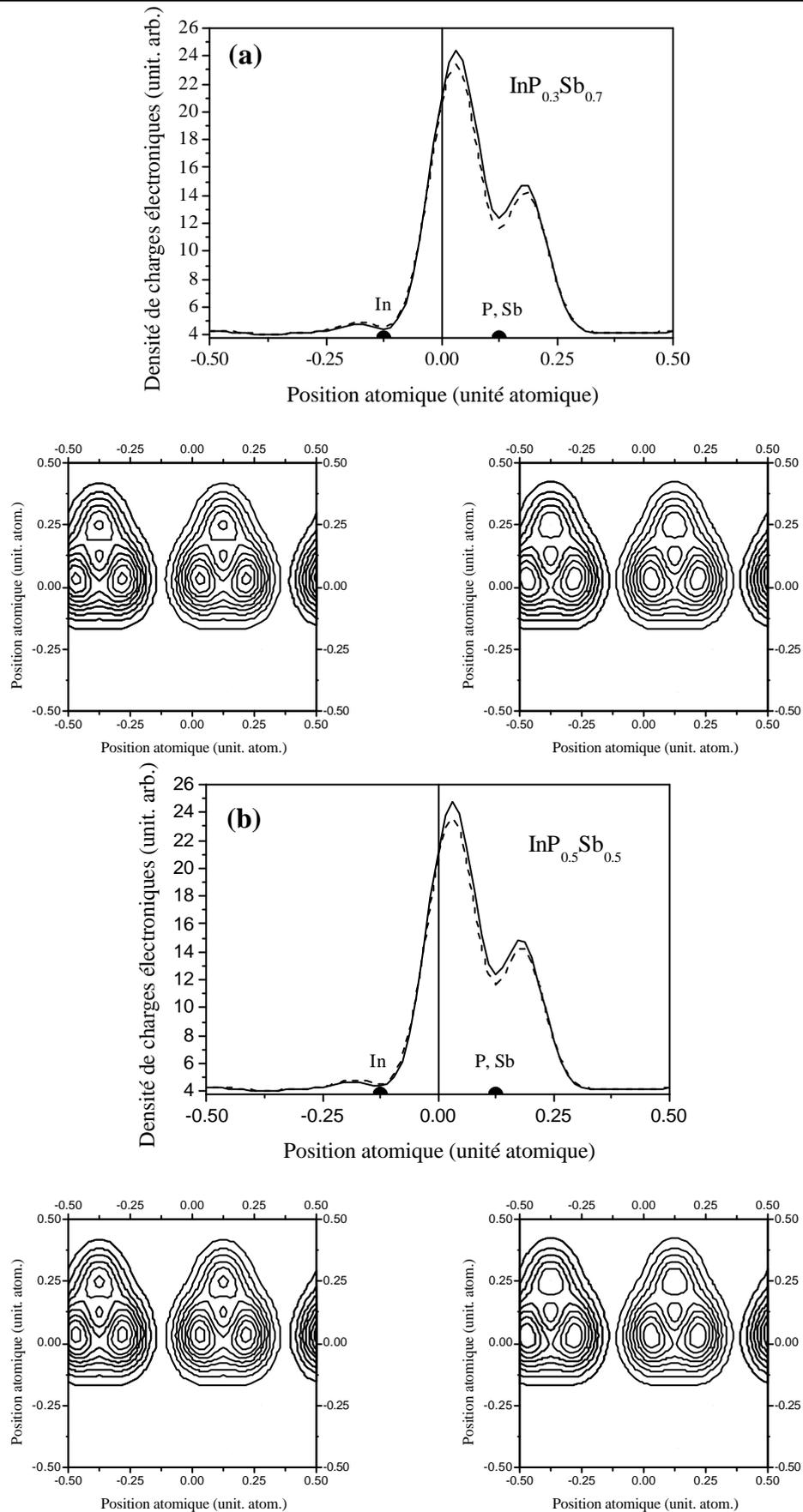


Figure VI-15 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ , profil suivant la direction  $[111]$ , sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ), et contour dans le plan  $(110)$  : à gauche sans désordre et à droite avec désordre : (a) pour  $\text{InP}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}$  et (b)  $\text{InP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ .

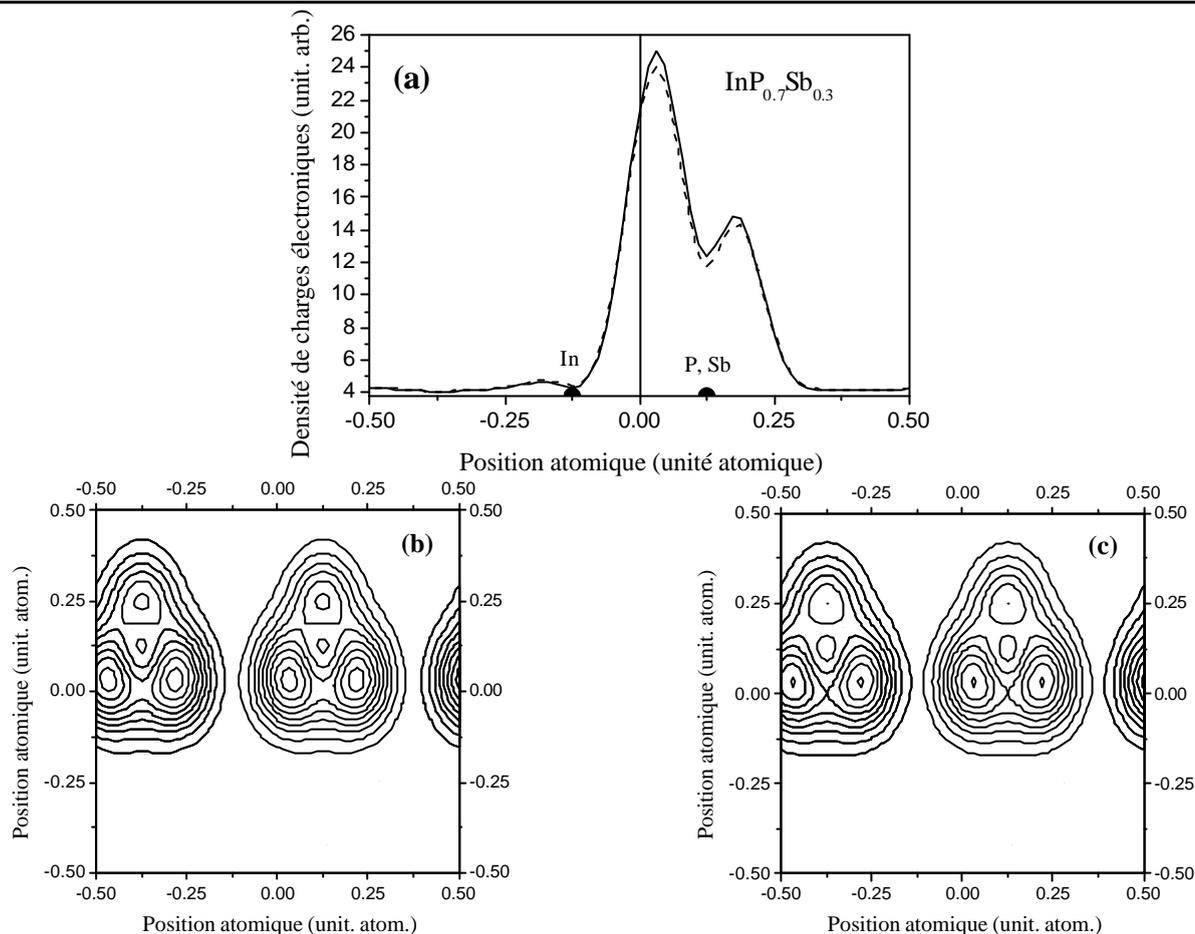


Figure VI-16 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  de l'alliage  $\text{InP}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ , (a) profil suivant la direction  $[111]$ , sans désordre (—) et avec désordre (- - -), (b) contour dans le plan  $(110)$  sans désordre et (c) avec désordre.

L'étude du caractère contribuant le plus dans les liaisons atomiques, en utilisant la densité de charges, a toujours montré un grand succès. Par exemple, le facteur d'ionicté peut être déterminé en calculant le rapport de l'aire de la densité de charges de l'anion sur l'aire totale de la densité de charges, par ailleurs, l'aspect qualitatif des courbes de la densité de charges peuvent nous renseigner sur le caractère dominant dans les liaisons atomiques. Ainsi, dans notre cas, le InP s'avère plus ionique que le InSb étant donné qu'une forte densité de charges entoure le site de l'anion et elle est beaucoup plus importante dans le cas du InP que dans le InSb. Ceci est en bon accord avec l'ionicté calculée à partir de l'échelle de Phillips (voir [tableau VI-3](#)).

Une autre constatation à faire est que les distributions de charges sont concentrées surtout entre le cation et l'anion ceci explique que les électrons se trouvent uniquement entre les deux atomes pour participer à la formation d'un type spécifique de liaison dans les conditions normales de température et de pression. En plus les contours obtenus nous renseignent, qualitativement, sur le type d'hybridation. Dans notre cas, c'est une liaison du type «  $sp^3$  », pour les deux composés.

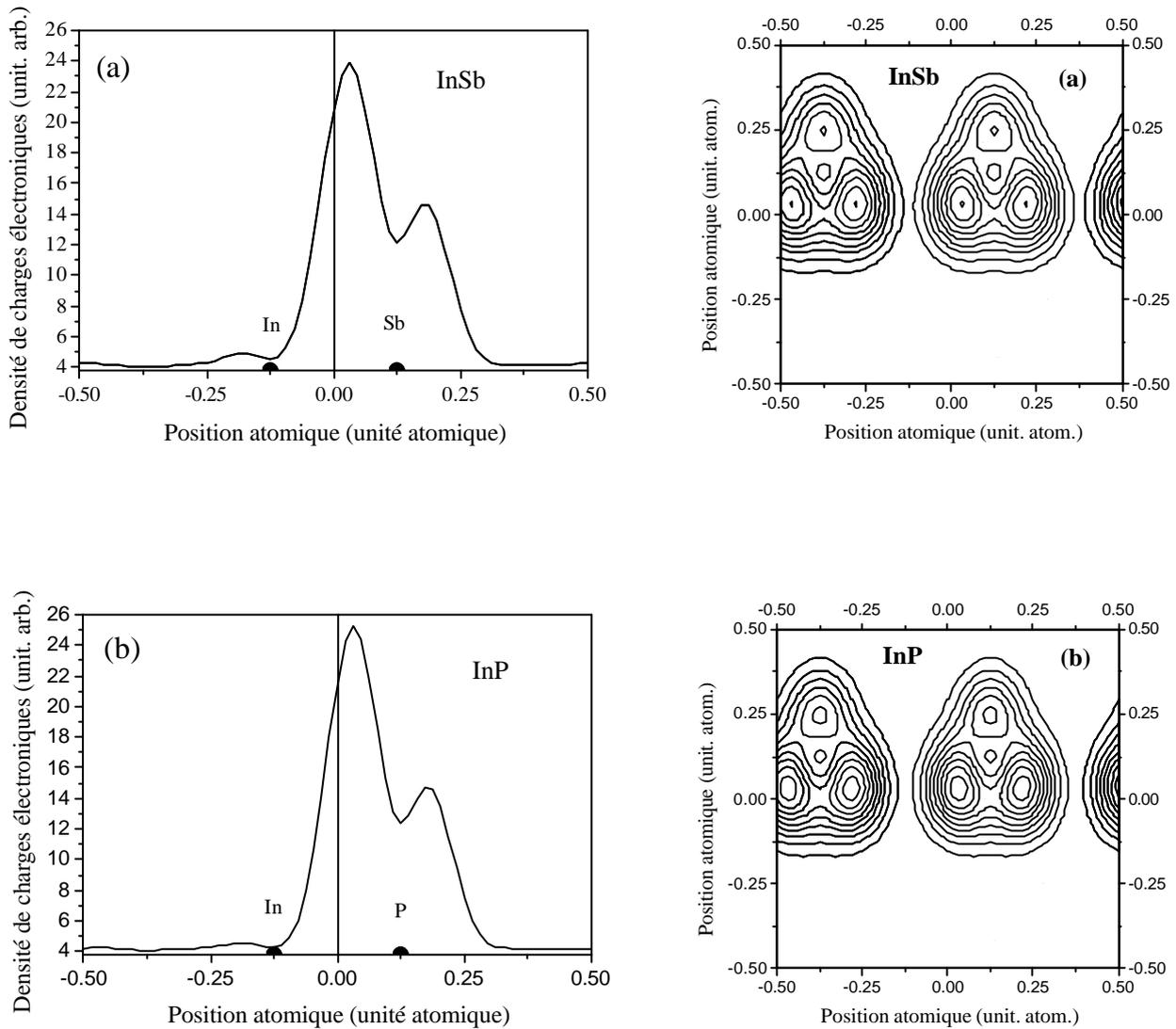


Figure VI-17 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\mathbf{G}$ , profil suivant la direction  $[111]$  et contour dans le plan  $(110)$  des composés binaires (a)  $\text{InSb}$ , (b)  $\text{InP}$ .

### VI-B-4-2-2- La première bande de conduction au point $\Gamma$

Les figures VI-18 – VI-20 représentent la densité de charges de la première bande de conduction au point  $\Gamma$ , suivant la direction [111], calculée aussi par V.C.A et la V.C.A. Améliorée pour des différentes compositions  $x$  du Phosphore. Les résultats montrent aussi que l'évolution de la première bande de conduction pour différentes concentrations  $x$  demeure inchangée sous l'effet du désordre compositionnel avec un petit changement côté cation. Ce changement de l'effet de désordre diminue en augmentant la concentration du Phosphore.

Ces courbes présentent le même profil, où nous remarquons un très fort caractère « s » autour de l'anion. Cependant la densité de charge électrique entourant l'anion est plus grande que celle entourant le cation. Ceci est conforme aux étapes antérieures faites sur les distributions de charges des composés III-V [100]. Par ailleurs, ces distributions sont concentrées au niveau du cation et de l'anion, ceci indique que les électrons se trouvent uniquement au niveau des deux atomes. L'absence totale de charges électroniques entre le cation et l'anion, caractérise une orbitale antiliante. Cette distribution de charges est du type « s ».

De plus, l'intensité de la densité de charges augmente au niveau de l'anion avec l'augmentation du taux de l'alliage  $x$ , par contre elle diminue au niveau du cation avec l'augmentation de la fraction molaire  $x$ , cela peut être dû à la taille des cations. Cependant, la région interstitielle est presque dépourvue de charges électroniques.

### VI-B-4-2-3- La première bande de conduction au point X

La situation de la première bande de conduction au point X est différente, il y a une légère abondance de charges du côté du cation. Il est à noter aussi qu'il y a une répartition importante de la densité de charges dans la région interstitielle du côté de l'anion. La figure VI-21-(a) illustre cette distribution pour le composé InSb.

Pour les figures VI-21-(b) - VI-22 du composé InP et  $\text{InP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ , c'est tout à fait le contraire, il y a une légère abondance de charges du côté de l'anion et une répartition importante de la densité de charges dans la région interstitielle du côté du cation.

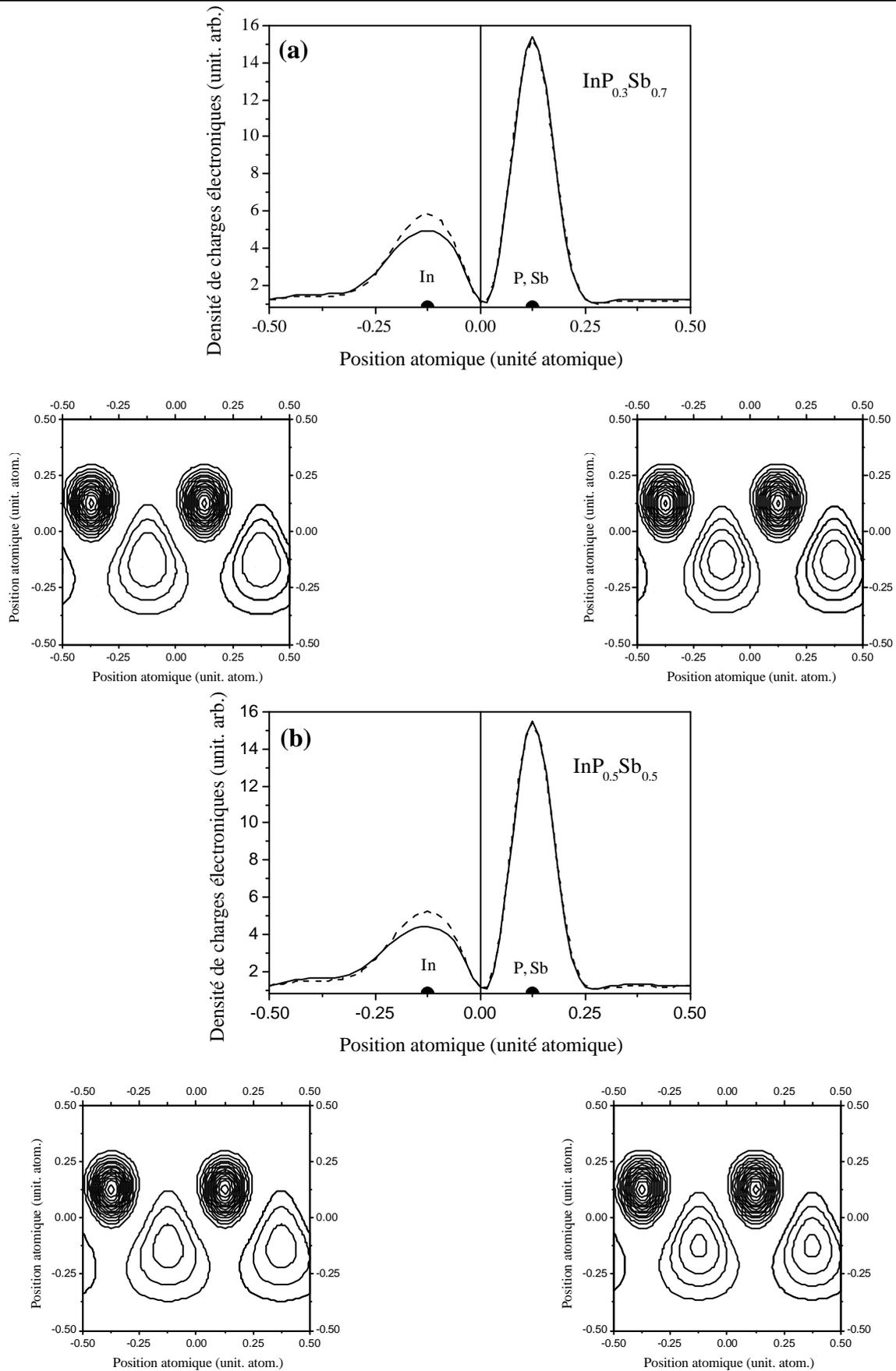


Figure VI-18 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  profil suivant la direction  $[111]$ , sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ), et contour dans le plan  $(110)$  : à gauche sans désordre et à droite avec désordre , (a) pour  $\text{InP}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}$  et (b)  $\text{InP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ .

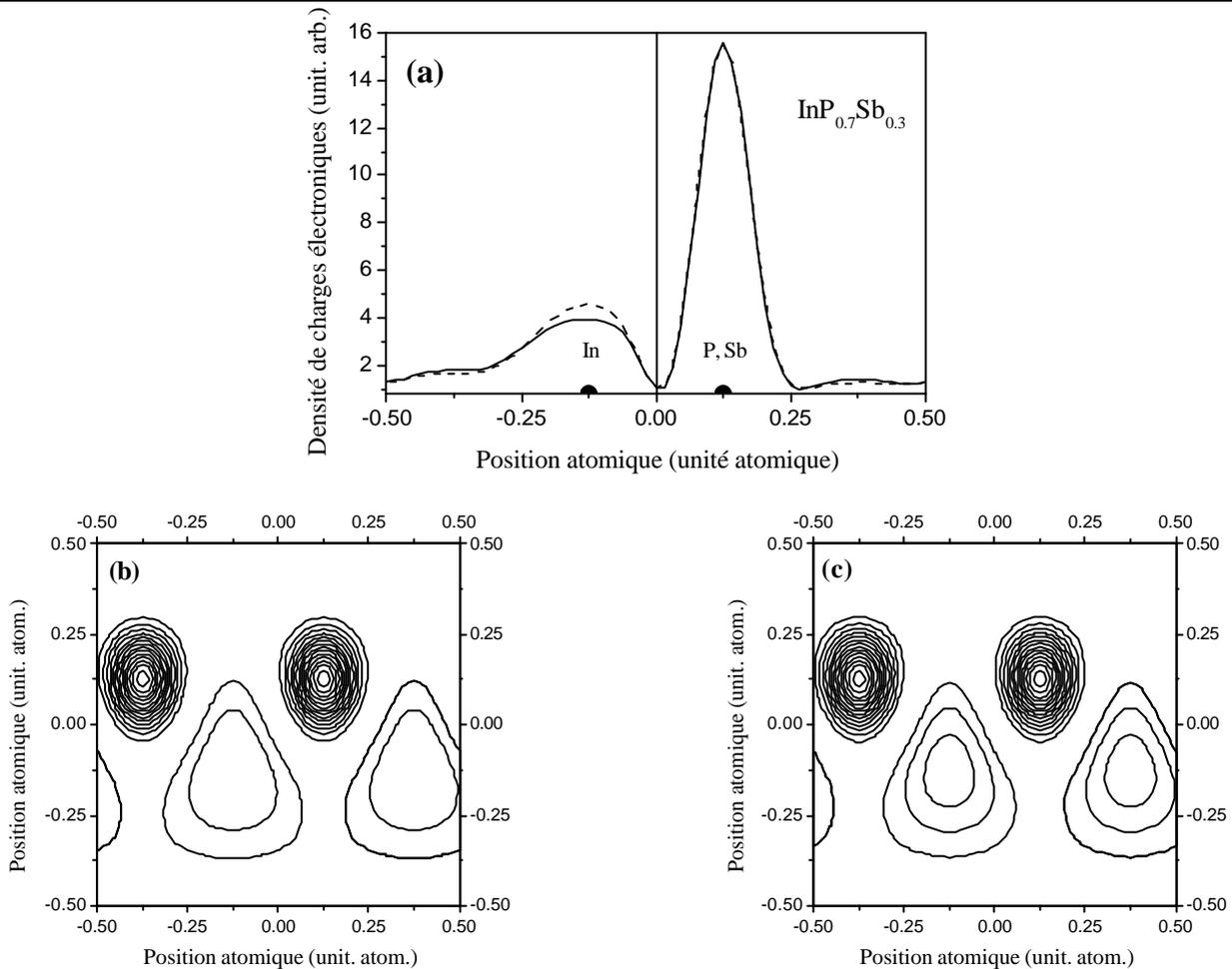


Figure VI-19 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  de l'alliage  $\text{InP}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ , (a) profil suivant la direction  $[111]$  sans désordre (—) et avec désordre (---), (b) contour dans le plan  $(110)$  sans désordre et (c) avec désordre.

On a remarqué que cette distribution n'est pas localisée dans la même région de la cellule unitaire pour toutes les séries de l'alliage  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  mais la topologie de la charge électronique est différente quand on fait varier le coefficient stoechiométrique. En allant de  $x = 0$  à  $x = 1$ , l'intensité de charge concentrée sur le site du cation diminue, par contre elle augmente dans la région interstitielle du côté du cation.

Le minimum de charges électroniques au centre de la liaison entre les deux atomes, nous indique le caractère antiliant de type « s » de la bande de conduction. Ce caractère antiliant est accentué par la valeur significative de la charge qui entoure la cation du composé  $\text{InSb}$ , et qui entoure l'anion du composé  $\text{InP}$ .

Cependant, la présence de la densité de charges au niveau d'un site interstitiel a des conséquences sur l'effet de l'insertion des impuretés interstitielles sur la structure de bande électronique du composé [125, 164]. L'effet de l'insertion a pour rôle de changer ou de garder le type de transition optique. Sous l'effet de l'insertion d'impuretés interstitielles, le gap d'énergie change, ce qui entraîne

une variation dans les structures de bandes, ce qui donne naissance à un nouveau matériau. Donc l'effet de l'alliage peut être utilisé afin de changer le comportement du semi-conducteur pour l'obtention d'un nouveau caractère désiré.

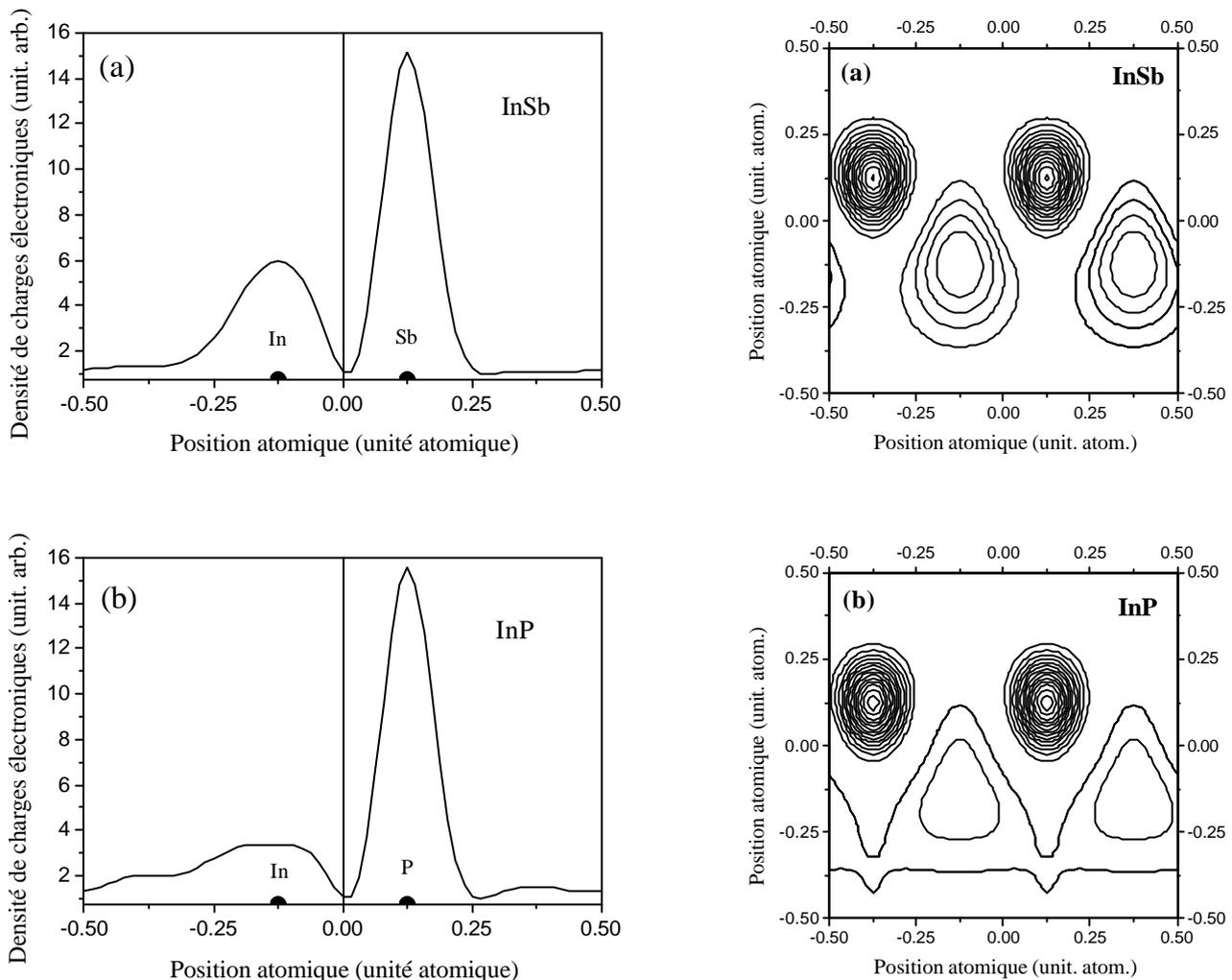


Figure VI-20 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $G$ , profil suivant la direction  $[111]$  et contour dans le plan  $(110)$  des composés binaires (a)  $InSb$ , (b)  $InP$ .

Il est intéressant de noter que la distribution de la densité de charges électroniques a été affectée par le désordre compositionnel, car en utilisant les deux approximations V.C.A et V.C.A Améliorée (figure VI-22), un petit changement est observé sur la densité de charges électroniques.

#### VI-B-4-2-4- La deuxième bande de conduction au point X

En considérant la deuxième bande de conduction au point X, on a remarqué que la distribution de la densité de charges calculée par l'approximation du cristal virtuel (V.C.A) est peu différente de la première bande, la seule différence est que cette densité se localise surtout sur l'anion pour le composé

InSb (figure VI-23-(a)) et la densité du cation est presque négligeable. Par contre, nous constatons une absence totale de toute charge du niveau du site interstitiel du côté de l'anion à l'inverse des niveaux du site interstitiel du côté du cation où se manifeste une charge importante.

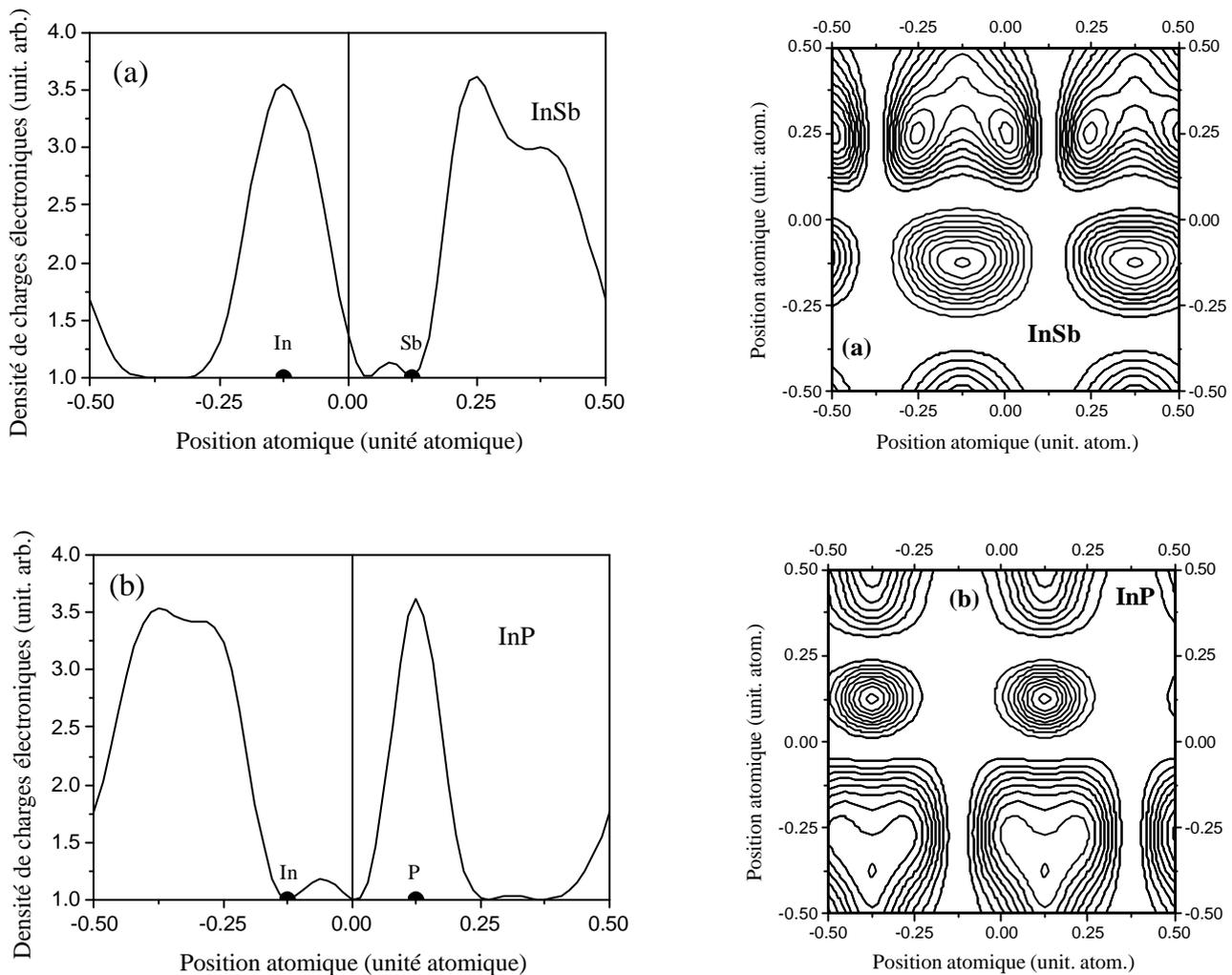


Figure VI-21 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X, profil suivant la direction [111] et contour dans le plan (110) des composés binaires (a) InSb, (b) InP.

De plus, nous remarquons que la topologie de cette densité varie d'une façon remarquable en allant de InSb ( $x = 0$ ) à InP ( $x = 1$ ) en passant par l'alliage  $\text{InP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  (figures VI-23 et VI-24), car, en augmentant la concentration  $x$  de l'alliage, la densité de charge diminue considérablement au niveau de l'anion et elle augmente au niveau du cation, par contre, elle diminue dans la région interstitielle de côté du cation. La figure VI-23 représente la topologie de la densité de charges de la deuxième bande de conduction au point X calculé pour les composés InSb et InP.

Les distributions de charges correspondantes à la deuxième bande de conduction X d'après les figures précédentes sont caractérisées par une nature antiliante de type « s ».

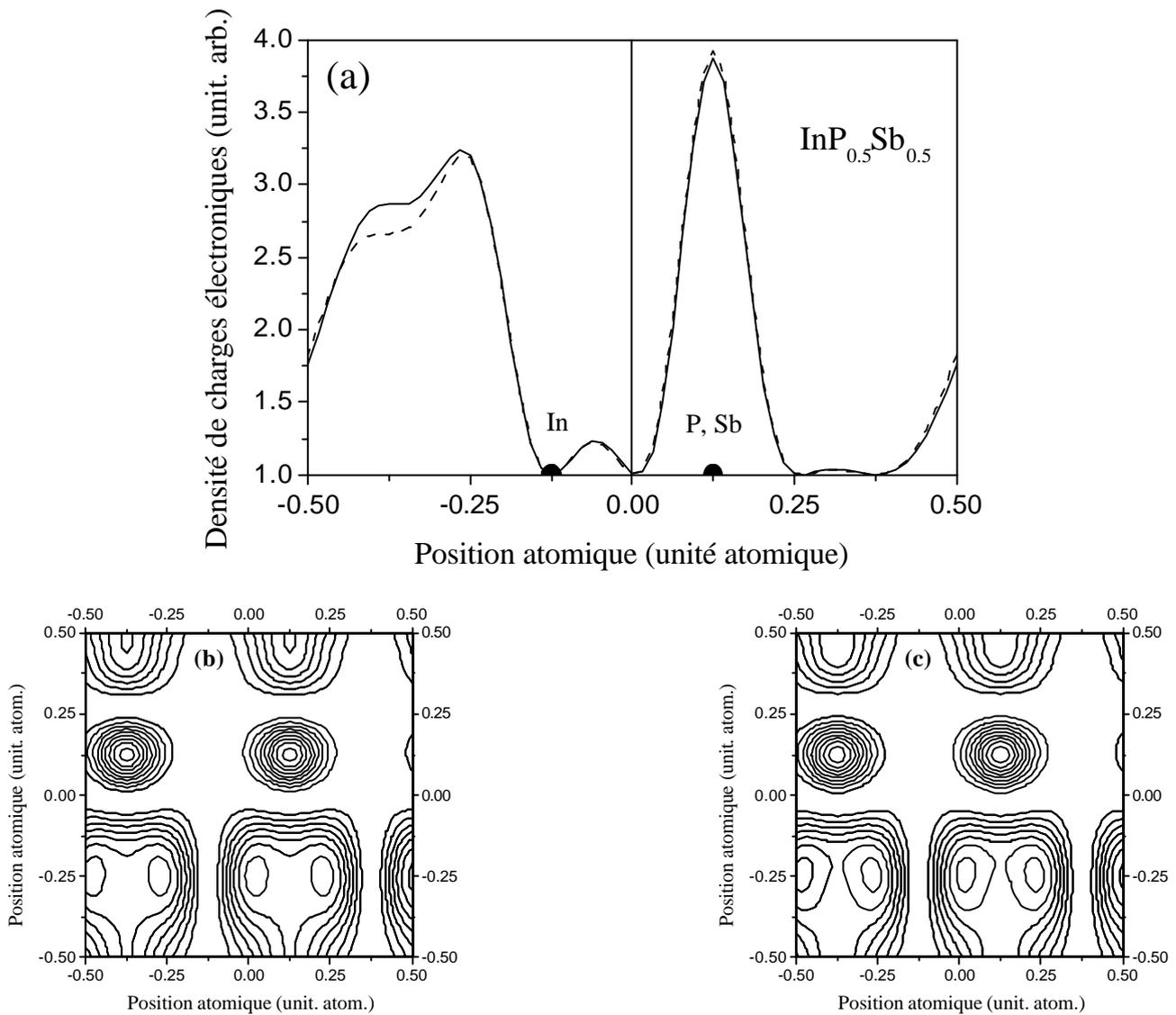


Figure VI-22 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X de l'alliage  $\text{InP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ , (a) profil suivant la direction  $[111]$  sans désordre (—) et avec désordre (- - -), (b) contour dans le plan  $(110)$  sans désordre et (c) avec désordre.

On a recalculé la distribution de la densité de charges de la deuxième bande de conduction par l'E.P.M couplé avec la V.C.A. Amélioré, pour voir l'effet du désordre sur cette densité. La figure VI-24 de l'alliage  $\text{InP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  montre que la densité de charges de la deuxième bande de conduction est affectée par le désordre compositionnel car un changement est visualisé dans les spectres du profil et du contour de cette distribution comparativement à celle calculée par la V.C.A.

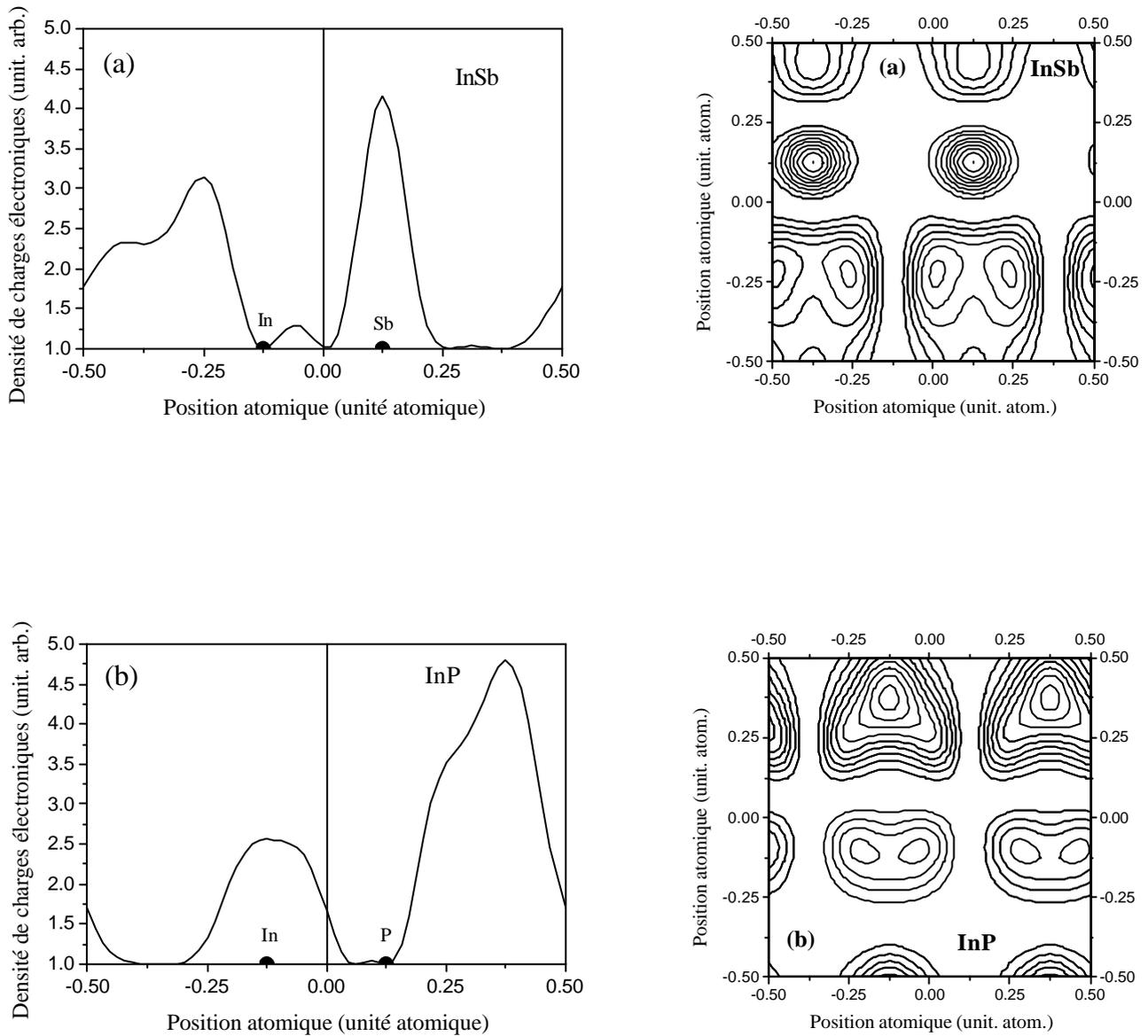


Figure VI-23 : Densité de charges électroniques de la deuxième bande de conduction au point X, profil suivant la direction [111] et contour dans le plan (110) des composés binaires (a) InSb, (b) InP.

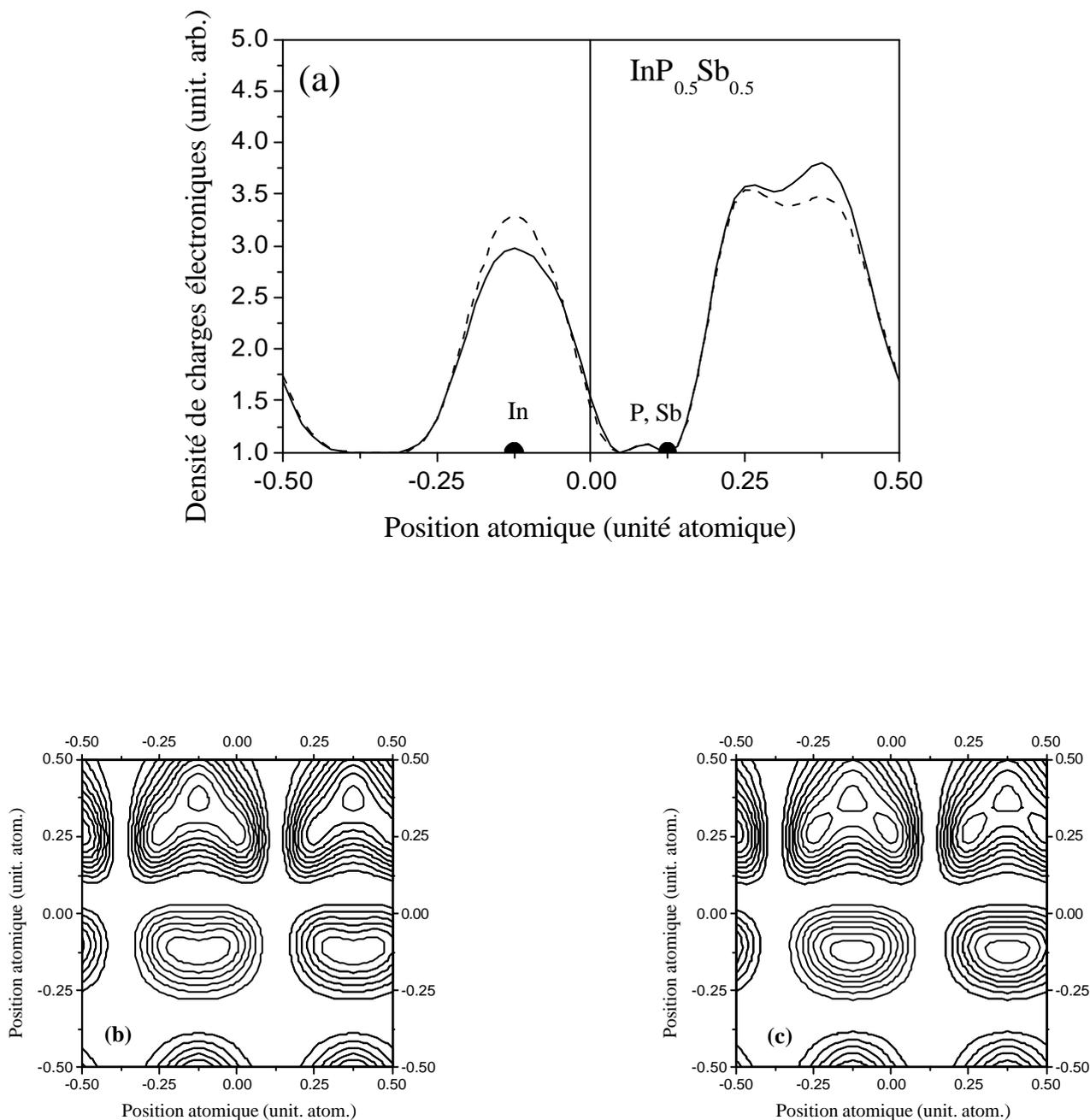


Figure VI-24 : Densité de charges électroniques de la deuxième bande de conduction au point X de l'alliage  $\text{InP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ , (a) profil suivant la direction  $[111]$  sans désordre (—) et avec désordre (- - -), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.

## VI-C- L'alliage quaternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$

### VI-C-1 Description de l'alliage quaternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$

L'alliage quaternaire  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  a une attention considérable comme matériel, pour la fabrication de diodes luminescentes, de détecteurs infrarouges d'hétérojonction, et de détecteurs photoélectriques d'avalanche pour des systèmes de communication de fibre optique, les lasers semi-conducteurs dont la surface ou le bord émettent de grandes longueurs d'onde [165-167], il a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [168]. Cet intérêt est dû au fait que ce dernier se laisse facilement croître sur des substrats des composés binaires InP, GaAs [169]. Et cela pour une large gamme des composition  $x$  et  $y$ . L'information sur le gap de la bande d'énergie et la condition d'accord de maille aux substrats disponibles est un préalable à beaucoup d'applications pratiques. D'une manière générale, un quaternaire donné comporte un vaste espace bidimensionnel de compositions  $[x, y]$ . Cependant, Dans la pratique, la plupart des expériences se sont focalisées sur les sous-ensembles unidimensionnels,  $[x, y(x)]$  qui sont (approximativement) l'accord de maille pour chacun des matériaux de substrats binaires communs [147,170,171] qui sont GaAs, InP et ZnSe pour l'alliage quaternaire étudié. Le gap de la bande de l'alliage quaternaire peut largement changer en maintenant complètement l'accord de maille d'un cristal binaire utilisé comme substrat. Les gaps d'énergies dérivant de cette nouvelle structure varient dans l'intervalle (0.74-1.34) eV pour le substrat InP et (1.42-1.88) eV pour le substrat GaAs, ce qui correspond à une région spectrale de (0.92 à 1.67)  $\mu\text{m}$  dans le cas où le substrat est l'InP. Cette dernière est la région des basses pertes et des faibles dispersions pour les fibres optiques modernes [172,173].

Il y a eu peu de motivation pour poursuivre la structure de bande du GaInAsP ajusté sur le substrat GaAs, puisque son gap de bande direct enjambe presque la même gamme que le gap direct de AlGaAs, qui est considérablement plus facile de croître [147]. Cependant, l'accord de maille sur InP, GaInAsP a été le sujet de nombreuses investigations [132,153,169,171,174-176] et il est actuellement utilisé dans des dispositifs optoélectroniques et électroniques commerciaux. Au meilleur de notre connaissance, aucun travail théorique ou expérimental pour le GaInAsP ajusté sur le substrat de ZnSe n'a été reporté jusqu'à ce jour.

Il existe quatre types de techniques de croissance épitaxiales pour la réalisation de cet alliage. Ce sont :

- L'épitaxie en phase liquide (Liquid-Phase Epitaxiy LPE) [177-183].
- L'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxiy MBE) [184, 185].
- L'épitaxie en phase vapeur (vapor-Phase Epitaxiy VPE) [186].
- La déposition chimique de vapeur métallo-organique (matallo-organic chemical vapor depositon MOCVD) [187-190].

L'alliage quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  a une structure cristalline zinc blende qui est une structure d'origine cubique appartenant au groupe spatial  $F\bar{4}3m$  où les atomes du réseau sont à liaisons tétraédriques. La maille élémentaire de cette structure est identique à celle du diamant avec la seule différence que chaque atome d'un élément donné est entouré tétraédriquement par 4 atomes opposés de l'espèce. De ce fait, cet alliage cristallisant dans la structure zinc blende est un cristal simple manquant d'un centre de symétrie et ainsi, il est capable de donner naissance aux effets piézo-électriques et d'autres effets dépendant de la symétrie.

#### VI-C-2- Condition d'accord de maille :

Lors de l'épitaxie d'un matériau sur un substrat de paramètre de maille différent, il apparaît une contrainte de compression ou de dilatation biaxiale dans la couche épitaxiée, qui s'accompagne d'une accumulation d'énergie élastique. Au delà d'une épaisseur critique, l'énergie élastique emmagasinée devient suffisante pour générer des défauts structuraux qui relaxent partiellement les contraintes dans le cristal. Le matériau tend alors à reprendre son paramètre de maille, et des dislocations apparaissent à l'interface (relaxation plastique). L'épaisseur critique dépend directement de la différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche.

La contrainte biaxiale engendre des modifications de la structure de bande des semi-conducteurs. Une telle contrainte peut être décomposée en un terme hydrostatique et une composante de cisaillement. Le premier modifie la largeur de la bande interdite, alors que le cisaillement lève la dégénérescence de la bande de valence entre les trous lourds et légers [191].

La croissance des alliages quaternaires sur des substrats dépend également des coefficients stoechiométriques  $x$  et  $y$ . En effet  $x$  et  $y$  sont reliés l'un à l'autre par une relation bien définie suivant le type de substrat utilisé.

Dans le cas de l'alliage quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ , en utilisant la loi de Vegard, les relations d'ajustement entre les compositions  $x$  et  $y$  sont :

Pour un substrat InP :

$$x = \frac{0.1896y}{0.4182 - 0.0132y} \quad ; \quad 0 \leq y \leq 1 \quad (\text{VI-17})$$

Pour un substrat GaAs :

$$x = \frac{0.2154 + 0.1896y}{0.4182 - 0.0132y} \quad ; \quad 0 \leq y \leq 1 \quad (\text{VI-18})$$

Pour un substrat ZnSe :

$$x = \frac{0.2007 + 0.1896y}{0.4182 - 0.0132y} \quad ; \quad 0 \leq y \leq 1 \quad (\text{VI-19})$$

La constante de maille pour ZnSe est prise égale à 5.6679 Å.

### VI-C-3- Gaps d'énergies

Pour étudier les propriétés électroniques des alliages quaternaires, nous avons utilisé la méthode EPM couplée avec la méthode du cristal virtuel (VCA) et nous avons étudié l'effet du désordre compositionnel, l'effet du substrat et l'effet de la concentration de l'Arsenic sur les propriétés électroniques.

Les facteurs de forme du pseudopotentiel sont calculés par la VCA lorsque le désordre compositionnel est négligé [151],

$$V_{VCA} = x.y V_{AC}(G) + (1-x).y V_{BC}(G) + x.(1-y) V_{AD}(G) + (1-x).(1-y) V_{BD}(G) \quad (\text{VI-20})$$

Lorsque l'effet compositionnel est pris en compte les calculs seront comme suit [151,192],

$$V_{\text{alloy}}(G) = V_{VCA}(G) - x(1-x)[y C_{ABC} + (1-y) C_{ABD}] - y(1-y) [x C_{ACD} + (1-x) C_{BCD}] \quad (\text{VI-21})$$

Où :  $C_{ABC}$ ,  $C_{ABD}$ ,  $C_{ACD}$ , et  $C_{BCD}$  sont les paramètres de courbure (bowings) des facteurs de forme pseudopotentiels des alliages ternaires  $A_xB_{1-x}C$ ,  $A_xB_{1-x}D$ ,  $AC_yD_{1-y}$  et  $BC_yD_{1-y}$  respectivement.

Dans le **tableau VI-11**, nous donnons les facteurs de forme et les paramètres de maille des composés binaires GaAs, InAs, GaP et InP.

Tableau VI-11 : Facteurs de forme symétriques ( $V_S$ ) et antisymétriques ( $V_A$ ) ajustés en ( $R_y$ ) et les paramètres de réseau de GaAs, InAs, GaP et InP.

Matériaux	Paramètre de réseau	Facteurs de forme ( $R_y$ )					
	a ( $\text{Å}^\circ$ )	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
	a (u. a)						
GaAs	5.6533	- 0.235393	0.0126	0.057018	0.073883	0.05	0.01
	10.6833						
InAs	6.0583	- 0.214015	0.00	0.046505	0.045385	0.045	0.01
	11.4487						
GaP	5.4505	- 0.225284	0.00	0.109755	0.084005	0.06	0.03
	10.3001						
InP	5.8687	- 0.200313	0.00	0.068396	0.106112	0.06	0.03
	11.0904						

Tableau VI-12 : Les paramètres du désordre et les bowings des alliages ternaires.

Alliages ternaires	Paramètre du désordre	Bowling (eV)	
		calculé	expérience
(Ga, In) As	0.2363	0.555062	0.555 [169]
(Ga, In) P	0.1855	0.78557	0.786 [169]
Ga (As, P)	- 0.1150	0.14581	0.146 [169]
In (As, P)	- 0.1861	0.09105	0.091 [169]

Tableau VI-13 : les gaps directs et indirects de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$

Matériaux	gaps d'énergies (eV)					
	$E_0$		$E_g^X$		$E_g^L$	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
GaAs	1.4199	1.42 [120], [169] [192-196]	1.9000	1.91 [120], [198] 1.81 [195-196]	1.7100	1.73 [120], [198] 1.72 [195-196]
InAs	0.3499	0.36 [120], [169] [192-194]	1.3699	1.37 [120], [200]	1.0800	1.07 [120], [198]
GaP	2.7799	2.74 [169] [192-194]	2.2600	2.26 [198]	2.6000	2.63 [198]
InP	1.3399	1.35 [120], [169] [192-194]	2.1900	2.21 [120], [198]	1.9300	2.05 [120], [198]
$Ga_{0.47}In_{0.53}As / InP$	0.8640* 0.7069**	0.74 [199] 0.721 [200] 0.75 [193]	1.6434* 1.4794**		1.3945* 1.2558**	1.2 [193]
$Ga_{0.11}In_{0.89}As_{0.24}P_{0.76}/InP$	1.3014* 1.1740**	1.18 [193]	2.0157* 1.8924**		1.8484* 1.7362**	1.83 [193]
$Ga_{0.28}In_{0.72}As_{0.6}P_{0.4}/InP$	1.1562* 0.9286**	0.95 [203] à 77°K	1.8107* 1.6064**		1.6705* 1.4707**	

\* Nos calculs sans désordre, \*\* avec désordre

Tableau VI-14 : les gaps directs et indirects de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$

Matériaux	gaps d'énergies (eV)					
	$E_0$		$E_g^X$		$E_g^L$	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
GaAs	1.4199	1.42 [120], [169] [192-196]	1.9000	1.91 [120], [198] 1.81 [195-196]	1.7100	1.73 [120], [198] 1.72 [195-196]
InAs	0.3499	0.36 [120], [169] [192-194]	1.3699	1.37 [120], [200]	1.0800	1.07 [120],[198]
GaP	2.7799	2.74 [169],[192-194]	2.2600	2.26 [198]	2.6000	2.63 [198]
InP	1.3399	1.35 [120], [169] [192-194]	2.1900	2.21 [120],[198]	1.9300	2.05 [120], [198]
$Ga_{0.89}In_{0.11}As_{0.77}P_{0.23}/GaAs$	1.6416* 1.5111**	1.53 [197]	4.1398* 4.0669**		2.7752* 2.6761**	
$Ga_{0.82}In_{0.18}As_{0.63}P_{0.37}/GaAs$	1.7566* 1.5752**	1.60 [197]	4.1429* 4.0402**		2.8568* 2.7198**	
$Ga_{0.59}In_{0.41}As_{0.15}P_{0.85}/GaAs$	2.0177* 1.8125**	1.82 [197]	4.1995* 4.0891**		3.0469* 2.9002**	
$Ga_{0.52}In_{0.48}P/GaAs$	2.0563* 1.8828**		2.2406* 2.1660**		2.2699* 2.1448**	

\* Nos calculs sans désordre , \*\* avec désordre

Tableau VI-15 : les gaps directs et indirects de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$

Matériaux	gaps d'énergies (eV)					
	$E_0$		$E_g^X$		$E_g^L$	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
GaAs	1.4199	1.42 [120], [169] [192-196]	1.9000	1.91 [120], [198] 1.81 [195-196]	1.7100	1.73 [120], [198] 1.72 [195-196]
InAs	0.3499	0.36 [120], [169] [192-194]	1.3699	1.37 [120], [200]	1.0800	1.07 [120], [198]
GaP	2.7799	2.74 [169] [192-194]	2.2600	2.26 [198]	2.6000	2.63 [198]
InP	1.3399	1.35 [120], [169] [192-194]	2.1900	2.21 [120], [198]	1.9300	2.05 [120], [198]
$Ga_{0.48}In_{0.52}P /ZnSe$	2.0040* 1.8325**		2.2379* 2.1338**		2.2461* 2.1215**	
$Ga_{0.96}In_{0.04}As/ZnSe$	1.3830* 1.3620**		1.8844* 1.8622**		1.6900* 1.6715**	

\* Nos calculs sans désordre , \*\* avec désordre

On remarque que nos « bowings » (Tableau VI-12) et nos gaps (Tableau VI-13 , VI-14 et VI-15) sont en meilleur accord avec l'expérience.

L'intérêt principal de l'étude des gaps d'énergies des alliages quaternaires est en raison de l'utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques. Pour étudier la variation des gaps directs et indirects des alliages  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$  en fonction de la composition stoechiométrique y ( $0 \leq y \leq 1$ ), nous avons utilisé la méthode empirique du pseudopotentiel locale couplée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) sans tenir compte du potentiel du désordre.

Les principales transitions optiques étaient obtenues sans tenir compte du potentiel du désordre par les expressions analytiques VI-22 – VI-24 – VI-26 – VI-28 – VI-30 pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ , VI-32 – VI-34 – VI-36 – VI-38 – VI-40 pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  et VI-42 – VI-44 – VI-46 – VI-48 – VI-50 pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$ .

- pour l'alliage :  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$

$$E_0 = 1.33906 - 0.05245 y - 0.42183 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-22})$$

$$E_0 = 1.34409 - 0.76212 y + 0.12151 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-23})$$

$$E_X^X = 4.01335 - 0.51997 y + 0.22345 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-24})$$

$$E_X^X = 4.01085 - 0.95274 y + 0.53014 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-25})$$

$$E_g^X = 2.18775 - 0.76223 y + 0.22023 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-26})$$

$$E_g^X = 2.18530 - 1.36965 y + 0.66833 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-27})$$

$$E_L^L = 2.65105 - 0.15085 y - 0.26345 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-28})$$

$$E_L^L = 2.26558 - 0.70585 y + 0.15748 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-29})$$

$$E_g^L = 1.92997 - 0.27795 y - 0.25758 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-30})$$

$$E_g^L = 1.93477 - 0.90071 y + 0.21825 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-31})$$

- pour l'alliage :  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$

$$E_0 = 2.05721 - 0.19866 y - 0.44046 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-32})$$

$$E_0 = 1.88744 - 0.52450 y + 0.05248 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-33})$$

$$E_X^X = 4.23374 - 0.24464 y + 0.15643 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-34})$$

$$E_X^X = 4.15354 - 0.48634 y + 0.48022 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-35})$$

$$E_g^X = 2.23861 - 0.46722 y + 0.13038 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-36})$$

$$E_g^X = 2.13143 - 0.81979 y + 0.59238 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-37})$$

$$E_L^L = 3.07655 - 0.15765 y - 0.30130 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-38})$$

$$E_L^L = 2.96050 - 0.43415 y + 0.08911 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-39})$$

$$E_g^L = 2.27165 - 0.26391 y - 0.29960 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-40})$$

$$E_g^L = 2.14931 - 0.58869 y + 0.14550 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-41})$$

- pour l'alliage :  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$

$$E_0 = 2.00530 - 0.18064 y - 0.44350 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-42})$$

$$E_0 = 1.83710 - 0.53450 y + 0.05470 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-43})$$

$$E_X^X = 4.21914 - 0.26325 y + 0.16112 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-44})$$

$$E_X^X = 4.13909 - 0.52316 y + 0.48489 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-45})$$

$$E_g^X = 2.23583 - 0.48529 y + 0.13569 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-46})$$

$$E_g^X = 2.12916 - 0.86182 y + 0.59852 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-47})$$

$$E_L^L = 3.04670 - 0.15321 y - 0.30089 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-48})$$

$$E_L^L = 2.93119 - 0.45020 y + 0.09210 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-49})$$

$$E_g^L = 2.24765 - 0.26025 y - 0.29919 y^2 \text{ (eV) (Sans désordre).} \quad (\text{VI-50})$$

$$E_g^L = 2.12599 - 0.60762 y + 0.14876 y^2 \text{ (eV) (Avec désordre).} \quad (\text{VI-51})$$

On remarque que les bowings des gaps fondamentaux trouvés sont inférieurs aux bowings de Laufer [205] et Nahory [199]. D'où l'utilisation de l'approximation V.C.A. Améliorée qui tient compte de l'effet du désordre comme potentiel effectif dans le potentiel total du cristal (eq. VI-21). Les variations des gaps d'énergies directs et indirects en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic en utilisant la VCA et VCAA sont montrées dans les figures VI-25, VI-26 et VI-27. A travers ces figures, nous constatons que les gaps décroissent avec l'augmentation de la composition  $y$  et les principales transitions optiques sont obtenues par les expressions analytiques VI-23 – VI-25 – VI-27 – VI-29 – VI-31 pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ , VI-33 – VI-35 – VI-37 – VI-39 – VI-41 pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  et VI-43 – VI-45 – VI-47 – VI-49 – VI-51 pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$ .

On note qu'il existe un bon accord entre nos résultats et l'expérience.

### VI-C-3-1- Effet du désordre :

Les figures VI-25, VI-26 et VI-27 qui représentent les gaps d'énergie directs et indirects en tenant compte de l'effet du désordre, montrent clairement l'effet du désordre sur les alliages quaternaires.

Les valeurs non linéaires de coefficients dans lesquels sont représentées les paramètres de courbures (bowing's) optiques pour les gaps de bande aux points de hautes symétries  $\Gamma$ , X, et L ont une importance particulière. Ces paramètres sont induits par le désordre compositionnel. Les propriétés de base de la composition de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur le substrat InP ont reporté un paramètre de bowing optique pour le gap de la bande à  $\Gamma$  de 0.138 eV [153]. La mesure de Nahory et ses collaborateurs [199] (voir l'équation VI -53) a reporté un coefficient de bowing à  $\Gamma$  de 0.12 eV et Laufer et ses collaborateurs [205] de 0.13 eV (eq. VI-54). En outre Vurgaftman et autres [147] ont recommandé dans leur revue récente un paramètre de bowing de 0.13 eV. Toutes ces valeurs sont en très bonne concordance avec la valeur trouvée par les calculs présents (voir l'équation VI -52) [206]. Donc l'effet du désordre du cristal est l'effet qui décrit au mieux la situation réelle des alliages quaternaires quadratiques.

De nos meilleures connaissances, il n'y a aucune donnée connue disponible jusqu'ici concernant les paramètres de bowing pour les gaps de bandes de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajuster sur GaAs ou ZnSe, nos résultats peuvent donc servir comme référence.

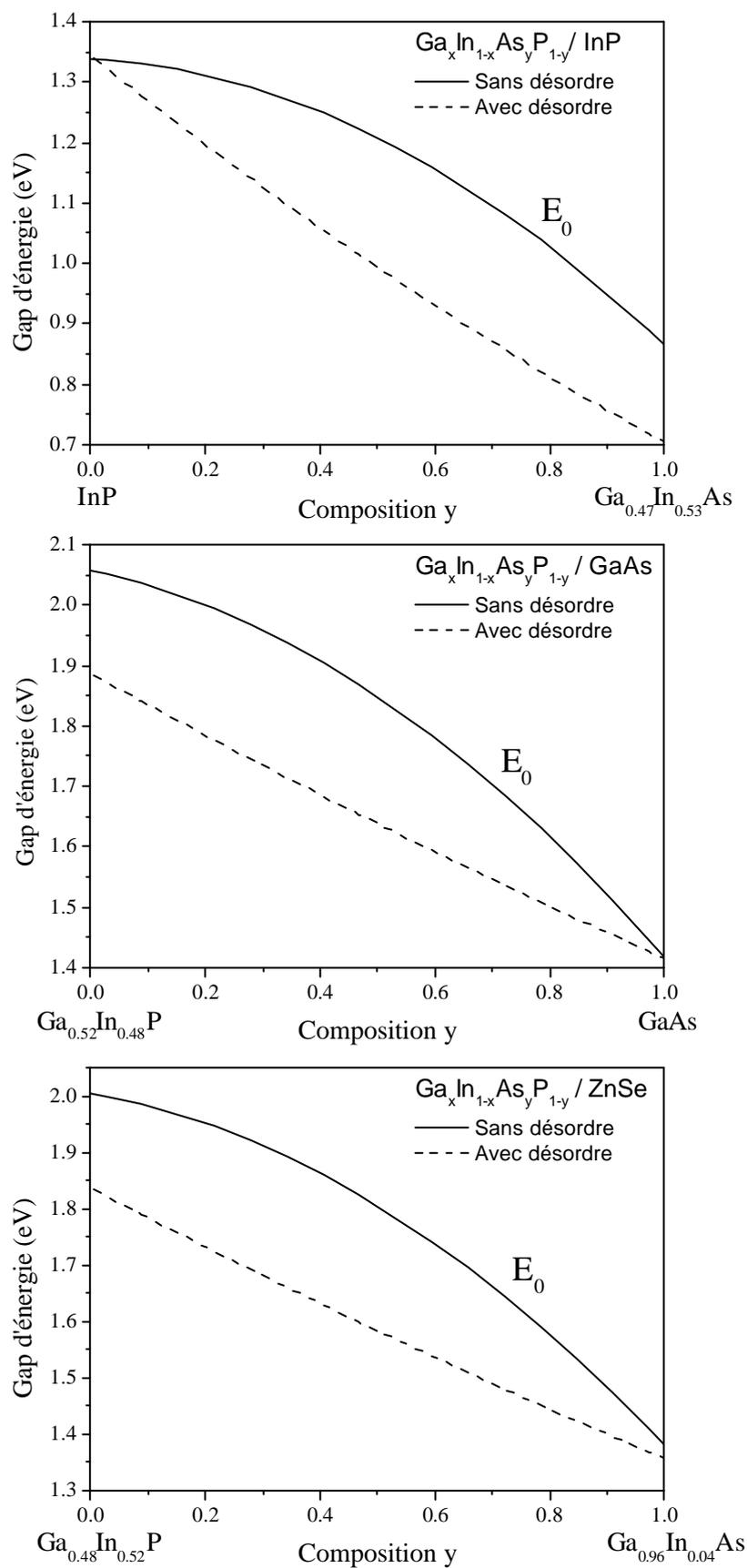


Figure VI-25 : Variation des gaps directs  $E_0$  en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic des alliages quaternaires  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$ , sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ).

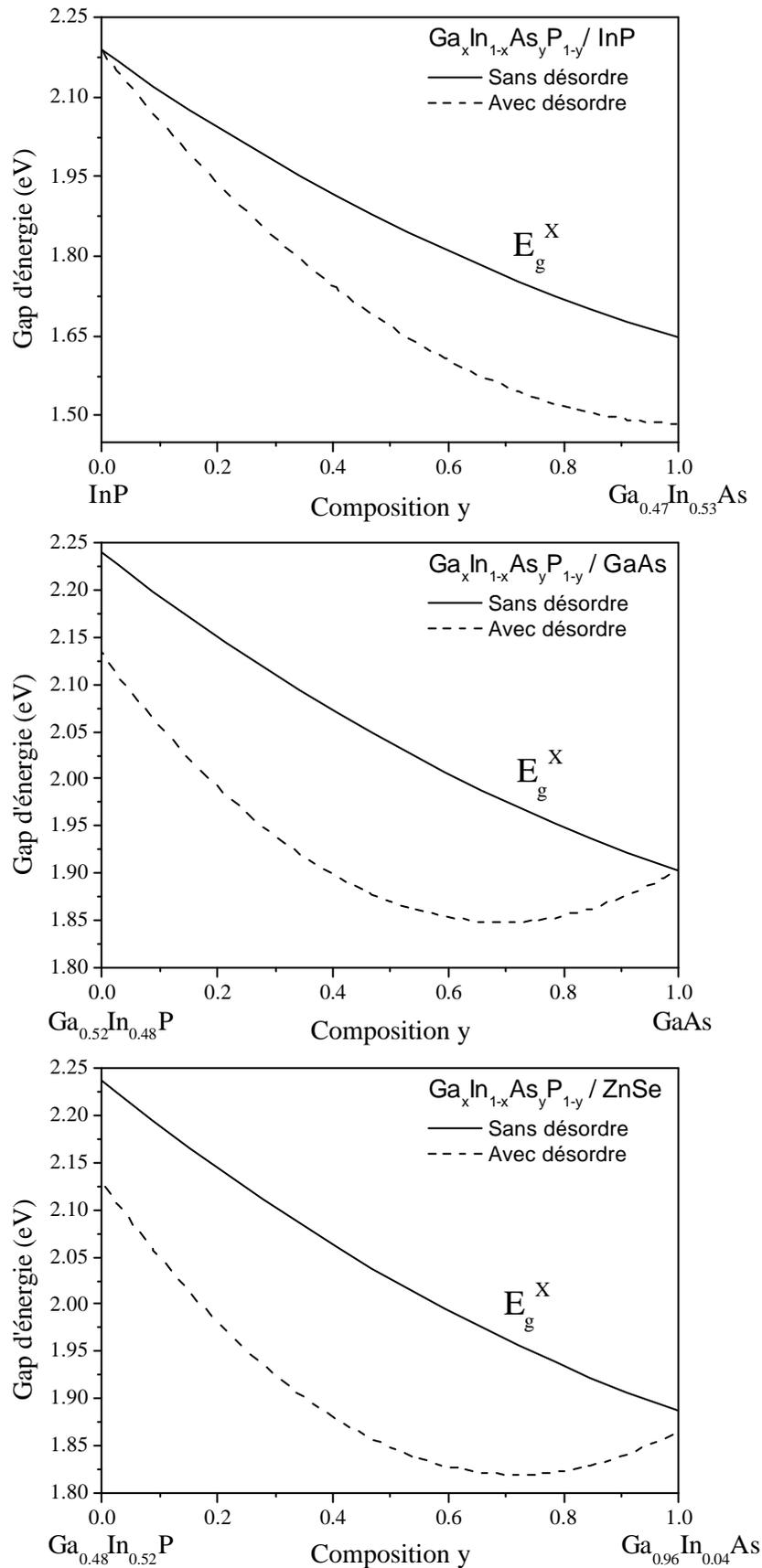


Figure VI-26 : Variation des gaps indirects  $E_g^X$  en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic des alliages quaternaires  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$ , sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ).

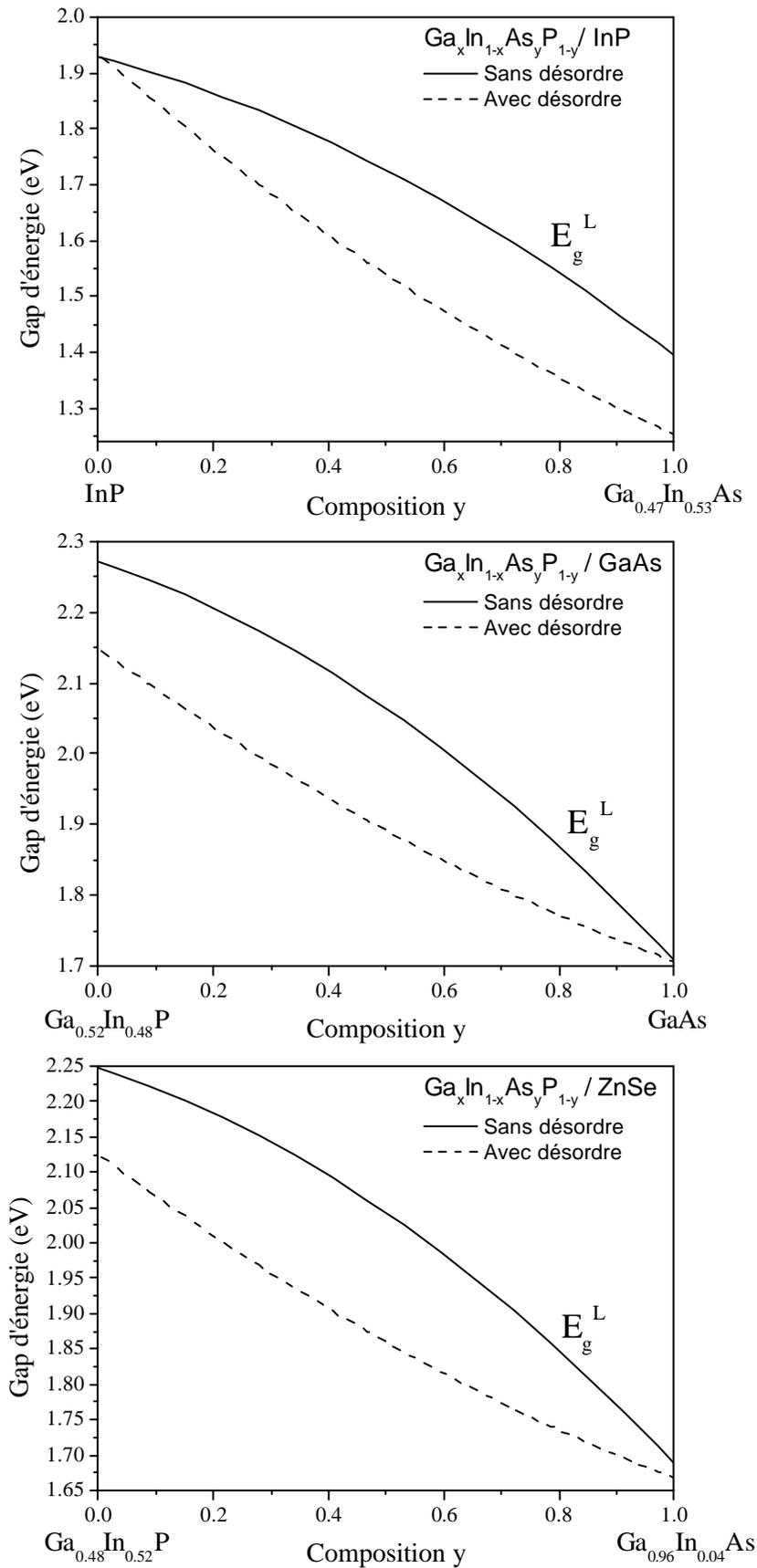


Figure VI-27 : Variation des gaps indirects  $E_g^L$  en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic des alliages quaternaires  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$ , sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ).

$$E_0 (\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}) = 1.34 - 0.762 y + 0.1215 y^2 \text{ (eV) (nos calculs) [206]} \quad (\text{VI -52})$$

$$E_0 (\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}) = 1.35 - 0.72 y + 0.12 y^2 \text{ (eV) [199]} \quad (\text{VI -53})$$

$$E_0 (\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}) = 1.35 - 0.73 y + 0.13 y^2 \text{ (eV) [205]} \quad (\text{VI -54})$$

Les courbes sur la [figure VI-28](#) sont les ajustements quadratiques de nos résultats selon les expressions analytiques. Nous remarquons que dans la [figure VI-28](#) qui représentent les variations des gaps en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic en tenant compte de l'effet du désordre, il existe un point de croisement à une concentration de l'Arsenic  $y = 0.584$  entre  $E_g^X$  et  $E_g^L$  pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{GaAs}$  et entre les mêmes gaps indirects à  $y = 0.550$  pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{ZnSe}$ .

L'extension de la transition du gap direct au gap indirect est examinée dans nos calculs. Les résultats (voir la [figure VI-28](#)) suggèrent un gap direct de la bande pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  pour toutes les compositions  $y$  et quelque soit l'accord de maille aux substrats qui nous intéressent. Cependant, pour l'accord de maille de l'InP, l'alliage d'intérêt a un gap direct  $E_0$  et présentant une distance considérable des gaps  $E_g^X$  et  $E_g^L$ , tandis que pour l'accord de maille de GaAs ou de ZnSe, la distance des gaps  $E_g^X$  et  $E_g^L$  est relativement faible que pour l'accord de maille de l'InP, de sorte qu'on suggère que  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur le substrat InP a un potentiel pour le matériel du dispositif d'émission de la lumière efficace (ELED).

En utilisant le modèle de liaisons fortes universel basé sur une « pseudocell » modifiée, Shim et Rabitz [\[171\]](#) ont signalé que pour l'accord de maille de l'InP, l'absorption à gap optique fondamental dans  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  est directe ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) dans l'intervalle de la composition  $y$  ( $0=y=1$ ) qui est conforme à nos prévisions [\[206\]](#). Cependant, pour l'accord de maille du GaAs, les auteurs de la référence [\[171\]](#) constatent qu'il y a une transition du gap direct au gap indirect à la grande limite de  $y$  ( $y>0.91$ ) due à  $E_{\min}^C(X)$  et ont suggéré que pour  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur GaAs est peu approprié pour les dispositifs ELED. Ceci n'est pas conforme à nos prévisions. Au meilleur de notre connaissance, aucune information expérimentale concernant l'extension de la transition du gap direct au gap indirect de la bande pour l'alliage étudié ajusté sur GaAs n'a été reportée jusqu'ici. Cependant, les données théoriques obtenues par l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [\[201\]](#) ont prévu un gap optique direct de la bande sur tout l'intervalle de  $y$  pour l'accord de maille du GaAs. Par

conséquent, nos prévisions concernant  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  / GaAs fournissent un appui aux résultats du CPA [201]. Aucune information n'est fournie par les expériences disponibles ou par autre méthode théorique sur le gap de la bande pour l'accord de maille du ZnSe dans tout l'intervalle de la composition y, nos résultats peuvent servir de nouveau comme référence [206].

Les figures VI-29-a-b-c nous montrent la variation des gaps anti-symétriques en fonction de la composition y de l'Arsenic. Si on néglige l'effet du désordre (VCA), le gap anti-symétrique augmente pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  avec la concentration de l'Arsenic : d'où il y a augmentation du caractère ionique en allant de InP à  $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ . Notons aussi que l'effet du désordre, affecte le gap anti-symétrique et donc l'ionicité. Part contre dans les alliages  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$ , il y a une petite différence, dans l'intervalle  $0 \leq y \leq 0.27$  ( $4.86 \text{ eV} \geq E_{g(A-S)} \geq 4.53 \text{ eV}$ ) de l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ , le gap anti-symétrique augmente et diminue dans l'intervalle  $0.27 \leq y \leq 1$  ( $4.53 \text{ eV} \geq E_{g(A-S)} \geq 4.20 \text{ eV}$ ) et de même pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$ , le gap anti-symétrique augmente dans l'intervalle  $0 \leq y \leq 0.26$  ( $4.90 \text{ eV} \geq E_{g(A-S)} \geq 4.56 \text{ eV}$ ) et diminue dans l'intervalle  $0.26 \leq y \leq 1$  ( $4.56 \text{ eV} \geq E_{g(A-S)} \geq 4.17 \text{ eV}$ ).

La représentation tridimensionnelle du gap d'énergie direct  $E_0$  et la représentation du contour énergétique, en fonction de la composition x et la composition y de l'alliage quaternaire  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  avec et sans désordre sont illustrées sur les figures VI-30-a et VI-30-b. La variation du gap de la bande en fonction de la composition de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  est un peu parabolique (c.-à-d., l'effet de bowing). Tandis que la représentation 3D montre clairement comment le gap d'énergie change par rapport aux paramètres des compositions x et y, la représentation du contour fournit une manière commode de lire les valeurs numériques sur la courbe. Le gap d'énergie diminue avec l'augmentation de y tandis que c'est une fonction croissante de x. Les gaps de bandes d'énergie s'approchent aux gaps des constituants binaires quand les compositions x et y s'approchent de 0 et/ou 1 [206].

Nahory et collaborateurs [199] ont exprimé le gap d'énergie en fonction des compositions x et y par la relation suivante:

$$E(x,y) = 1.35 + 0.668 x - 1.17 y + 0.758 x^2 + 0.18 y^2 - 0.69 xy - 0.322 x^2y + 0.03 xy^2 \text{ (eV)}.$$

Par contre Laufer et ses collaborateurs [205], ont utilisé la relation suivante:

$$E(x,y) = 3.11 + 0.034 x - 0.885 y + 0.516 x^2 + 0.275 y^2 - 0.187 xy - 0.017 x^2y + 0.00 xy^2 \text{ (eV)}.$$

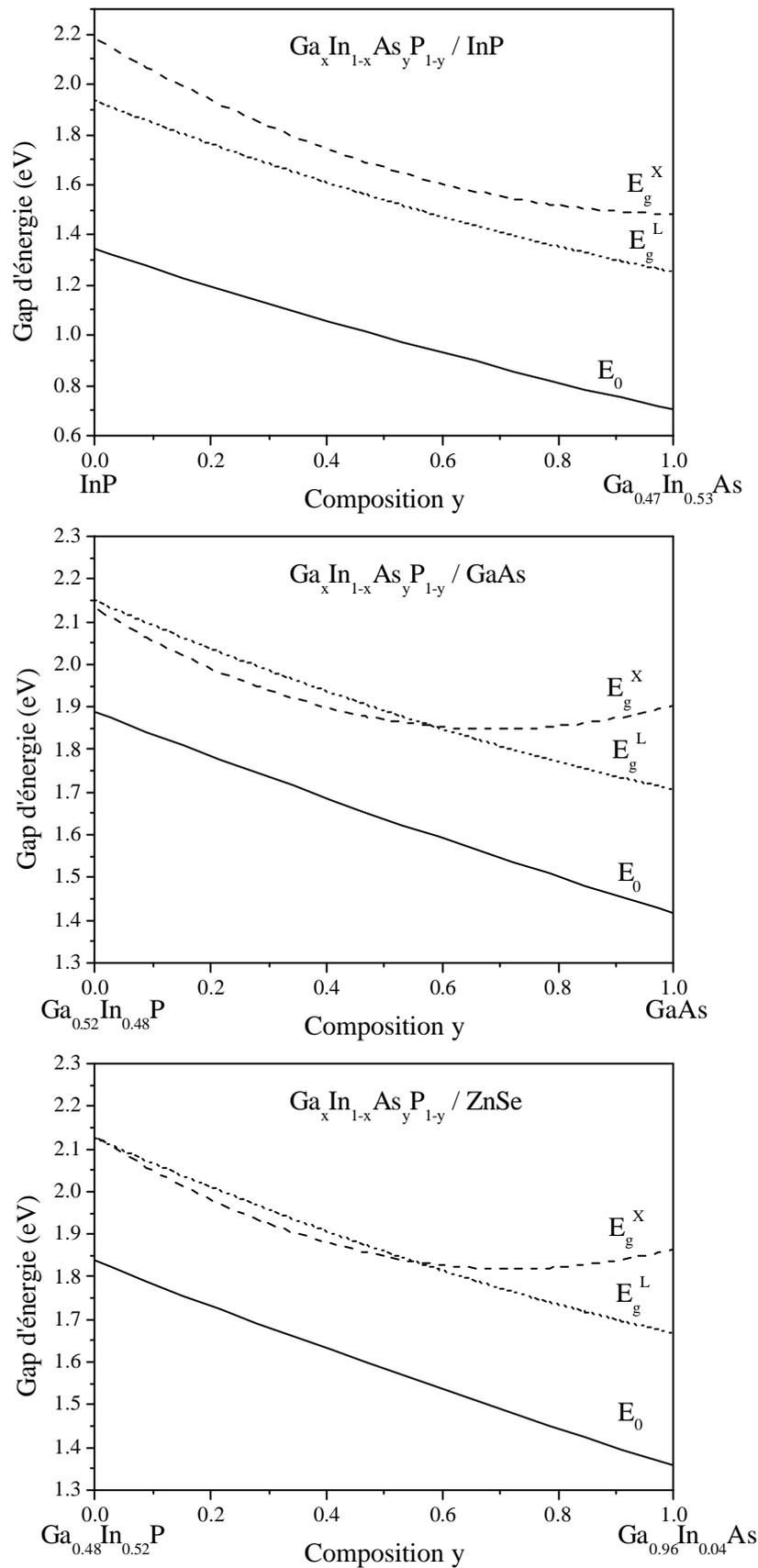


Figure VI-28 : Variation des gaps d'énergie directs et indirects en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic par la VCAA des alliages quaternaires  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$ .

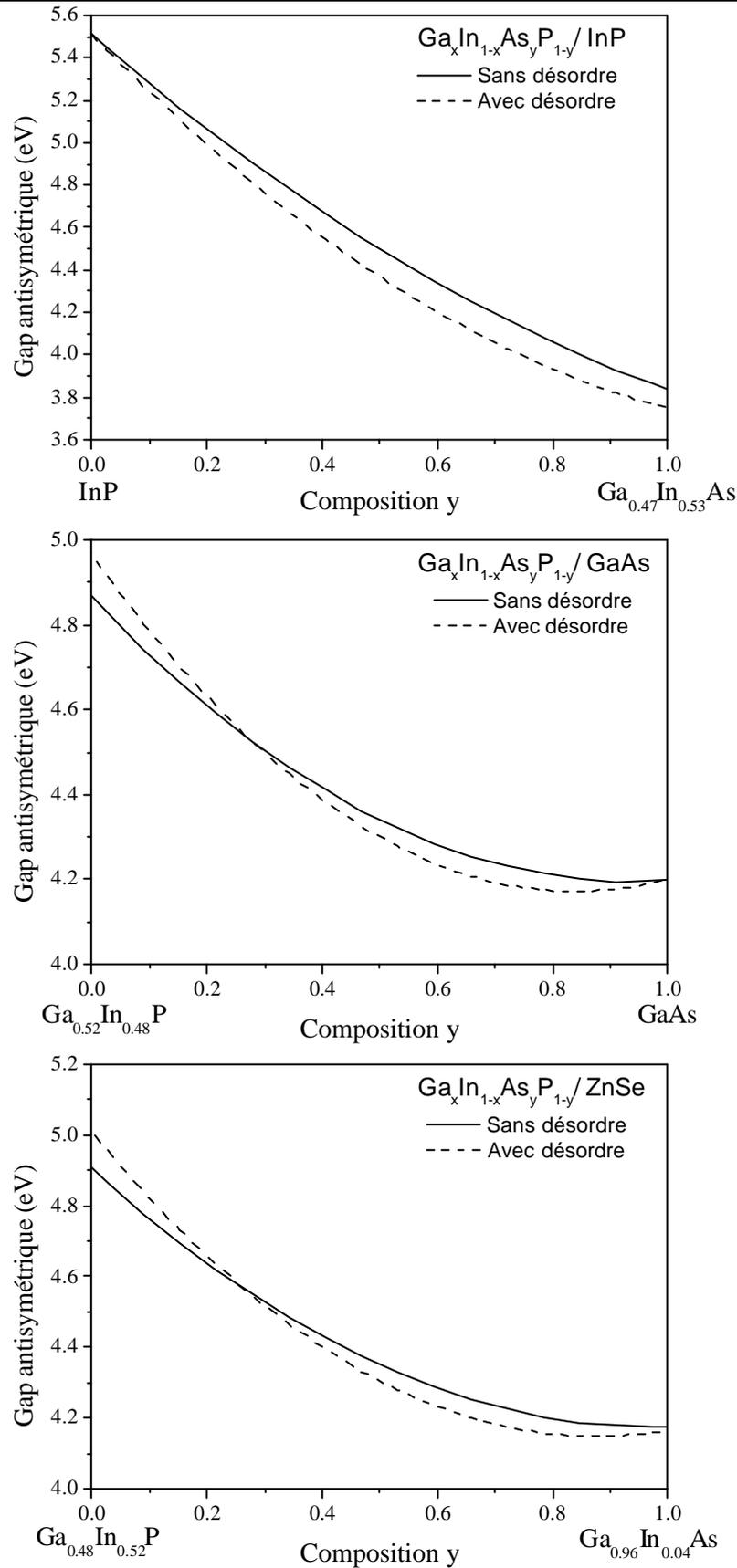


Figure VI-29 : Variation des gaps antisymétriques en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic des alliages quaternaires  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$ , sans désordre ( — ) et avec désordre ( - - - ).

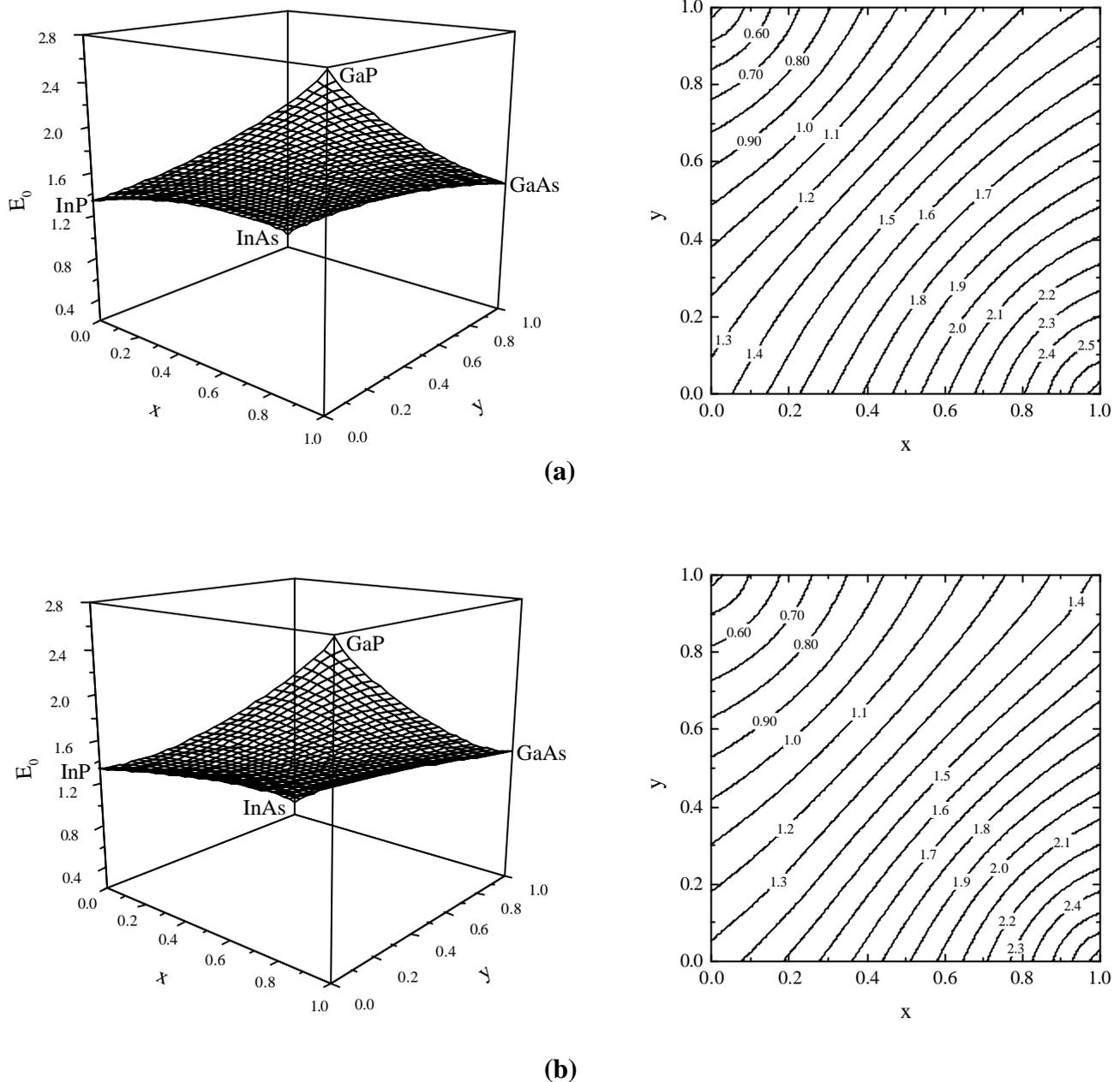


Figure VI-30 : Représentation de l'énergie du gap direct  $E_0$  en fonction de la composition  $x$  et la composition  $y$  de l'alliage quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ : à gauche représentation tridimensionnelle et à droite représentation du contour (a) par la méthode VCA, (b) par la méthode VCAA .

**VI-C-3-2- Effet du substrat :**

Les figures VI-31 - VI-32 représentent les gaps d'énergie directs, indirects et anti-symétriques. Ces figures montrent qu'il y a une diminution des gaps d'énergie avec l'augmentation de la composition de l'Arseenic  $y$ . On constate que les gaps d'énergie du substrat GaAs sont les plus élevés énergétiquement suivis par les gaps du substrat ZnSe (et même plus proche) et enfin les gaps du substrat InP.

Sur la [figure VI-31](#), nous montrons la variation des gaps d'énergies  $E_0$ ,  $E_g^X$  et  $E_g^X$  en fonction de la composition  $y$  sur l'intervalle  $[0-1]$ , pour le système quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  ajusté sur les substrats GaAs, InP et ZnSe. Pour l'accord de maille de l'InP, le gap optique de la bande d'énergie  $E_0$  varie de 0.71 à 1.34 eV ; cela est dû au gap direct induit par le minimum de la bande de conduction  $\Gamma$  sur toute l'intervalle de la composition  $y$ . Le gap de la bande  $E_0$  calculé par Shim et Rabitz [\[171\]](#) couvre l'intervalle  $0.72 \text{ eV} < E_0 < 1.42 \text{ eV}$ , alors que le gap de la bande expérimental a été reporté de 0.721 à 1.35 eV [\[169, 200\]](#). Notons que, malgré la légère différence entre les résultats expérimentaux et ceux de la réf [\[171\]](#), nos calculs sont en très bon accord avec l'expérience [\[206\]](#). Le gap optique calculé  $E_0$  pour l'accord de maille GaAs varie dans l'intervalle 1.42-1.88 eV, tandis que Shim et Rabitz [\[171\]](#) ont reporté le gap de la bande dans l'intervalle 1.51-1.97 eV. Aucune donnée expérimentale n'est jusqu'ici disponible pour commenter l'exactitude de ces résultats, cependant, les calculs de Chen et Sher employant l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [\[201\]](#) ont reporté un gap optique  $E_0$  variant dans l'intervalle 1.41-1.88 eV. De nouveau, nos résultats [\[206\]](#) sont en très bonne concordance avec ceux de Chen et Sher [\[201\]](#) qui sont en désaccord avec les résultats de la réf.[\[171\]](#). Pour l'accord de maille ZnSe, nos résultats concernant le gap d'énergie optique  $E_0$  s'avèrent s'étendre de 1.36 à 1.83 eV. A notre connaissance, il n'y a aucune donnée expérimentale ni théorique disponible, pour faire une comparaison concernant  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  ajusté sur le substrat ZnSe. Cependant, nous croyons que la satisfaction de nos résultats pour l'alliage étudié ajusté sur l'InP et le GaAs s'appuie sur la qualité des calculs de l'EPM. Il vaut la peine de mentionner que les intervalles du gap de la bande  $E_0$  montrent des différences significatives selon les différents substrats. Ceci implique que l'alliage d'intérêt pourrait fournir plus d'opportunités pour obtenir un gap de bande désiré selon les substrats et la composition  $y$ . Ce qui, alternativement, peut ouvrir la possibilité de développer de nouveaux dispositifs électroniques avec des propriétés et des usages spéciaux.

Il faut signaler la remarque concernant le gap indirect  $E_g^X$  ([figure VI-31](#)), qui est le plus bas dans les intervalles :  $0 \leq y \leq 0.099$  pour le substrat GaAs,  $0.099 \leq y \leq 0.112$  pour le substrat ZnSe et  $0.112 \leq y \leq 1$  pour le substrat InP.

L'effort considérable a été consacré à l'interprétation des tendances dans les gaps optiques en termes de liaison chimique et d'ionicté du cristal. L'ionicté d'un semi-conducteur est un facteur important qui fait une distinction générale entre les liaisons covalente et ionique dans les solides [\[60,203\]](#). On a reporté dans la littérature que le gap antisymétrique (c.-à-d. le gap entre la première et

la deuxième bande de valence au point de haute symétrie X) croit avec l'augmentation de l'ionicté du semi-conducteur [143].

Sur la figure VI-32, le gap antisymétrique est tracé en fonction de l'As sur tout l'intervalle de la composition du  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  ajusté sur les substrats GaAs, InP et ZnSe. En conséquence, en allant de  $y=0$  à  $y=1$ , le gap antisymétrique diminue non-linéairement dans tous les cas (c.-à.d. quelque soit le substrat), un fait qui suggère un caractère de diminution de l'ionicté dans cet intervalle. D'autre part, on peut noter qu'aux basses concentrations de l'As le gap antisymétrique de  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  ajusté sur le substrat InP est plus grand que celui de  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  ajusté sur le substrat GaAs et ZnSe, ce qui indique donc, que  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / InP$  est plus ionique que  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / ZnSe$ . Cependant, en hautes concentrations (quand la composition de l'As excède 0.7),  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / GaAs$  devient plus ionique que  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / InP$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / ZnSe$ .

#### VI-C-4- Structure de bandes

Les figures VI-33 - VI-35, représentent la structure de bandes des alliages  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / ZnSe$  avec la variation de la composition  $y = 0, 0.5$  et  $1$  de l'Arsenic. Le maximum de la bande de valence est pris comme origine. Ces structures sont similaires à celles observées pour les alliages ternaires III-V [161] et quaternaires [151, 207]. Nous voyons que les bandes de valence montrent toujours la même conduite due aux hybridations des orbitales  $sp^3$ , alors que les bandes de conduction sont plus compliquées, car ces dernières sont plus délocalisées. La présence de l'Arsenic déplace pratiquement toutes les bandes. Alors que les minimums de la bande de conduction au point  $\Gamma$  s'abaissent, ce qui conduit à la diminution des gaps fondamentaux. Cela est en accord avec les résultats de Kassali [207] et de Bi et Tu [208].

Shan et *al.* ont expliqué ce résultat par l'interaction entre les bas états localisés de l'incorporé et la bande de conduction du semi-conducteur de base [209]. Quand plus d'Arsenic est incorporé, les plus basses bandes de conduction et de valence sont affectées. La première bande de conduction est abaissée au point  $\Gamma$ , ce qui conduit à une diminution du gap fondamental.

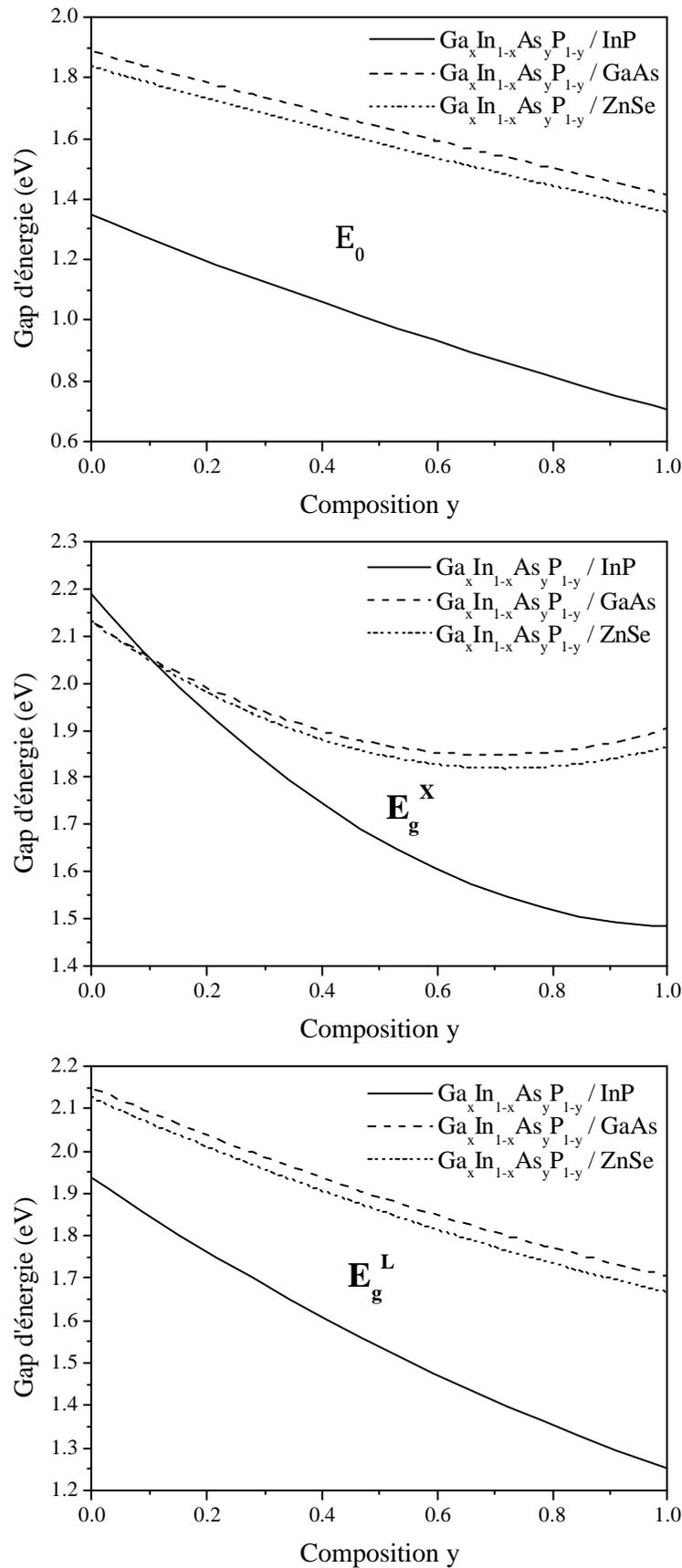


Figure VI-31 : Variation du gap fondamental direct  $E_0$  et du gap indirect  $E_g^X$  et  $E_g^L$  en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic, des alliages quaternaires  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$ .

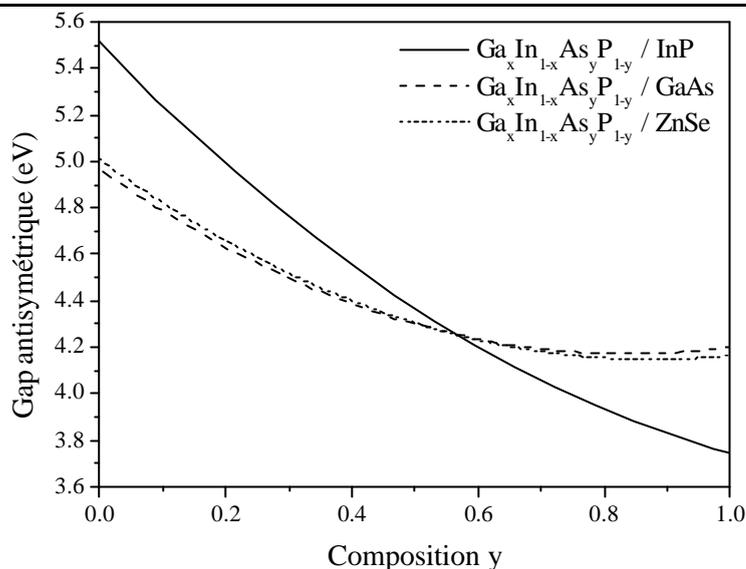


Figure VI-32 : Variation du gap antisymétrique en fonction de la composition y de l'Arsenic, des alliages quaternaires  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$ .

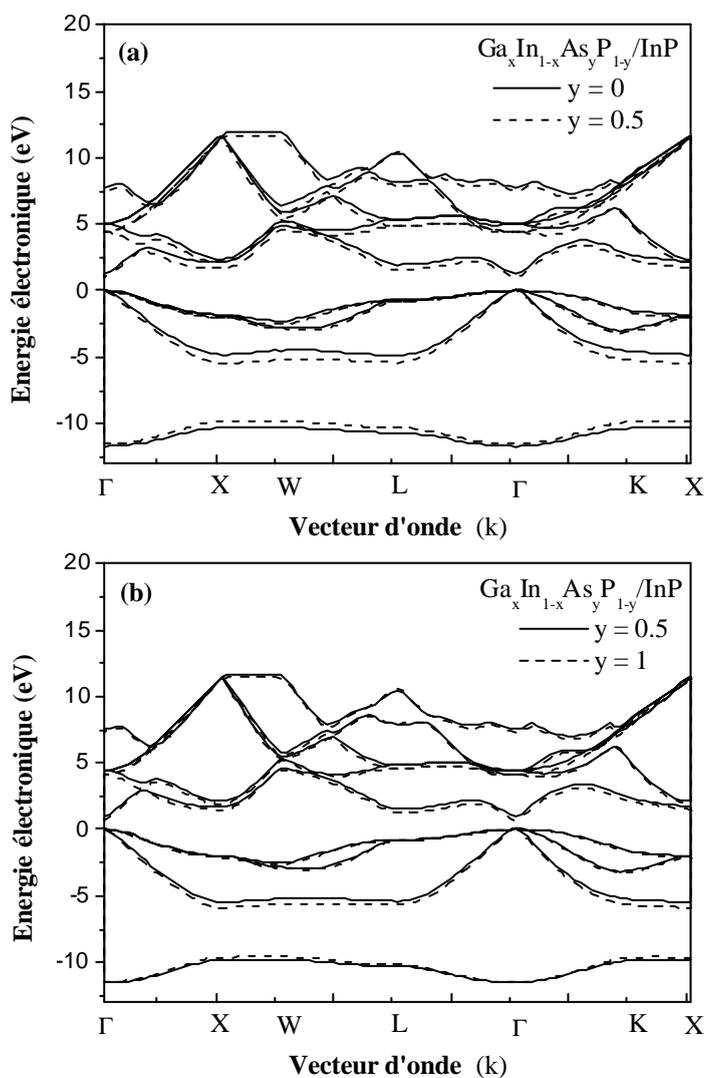


Figure VI-33 : Structure de bandes électroniques de l'alliage quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$  calculée par la méthode VCAA :  
 (a) (ligne continue : InP, ligne discontinue :  $Ga_{0.23}In_{0.77}As_{0.5}P_{0.5}$ )  
 (b) (ligne continue :  $Ga_{0.23}In_{0.77}As_{0.5}P_{0.5}$ , ligne discontinue :  $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ ).

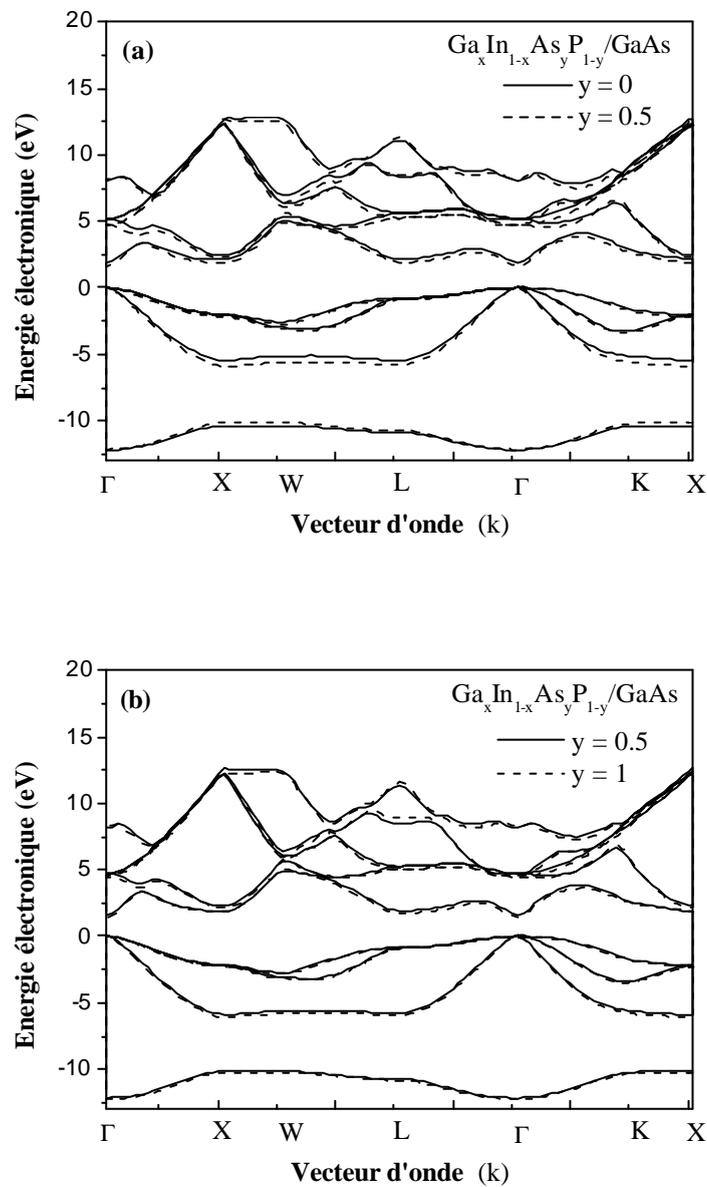


Figure VI-34: Structure de bandes électroniques de l'alliage quaternaire  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  calculée par la méthode VCAA :

(a) (ligne continue :  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ , ligne discontinue :  $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ )

(b) (ligne continue :  $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ , ligne discontinue :  $\text{GaAs}$ ).

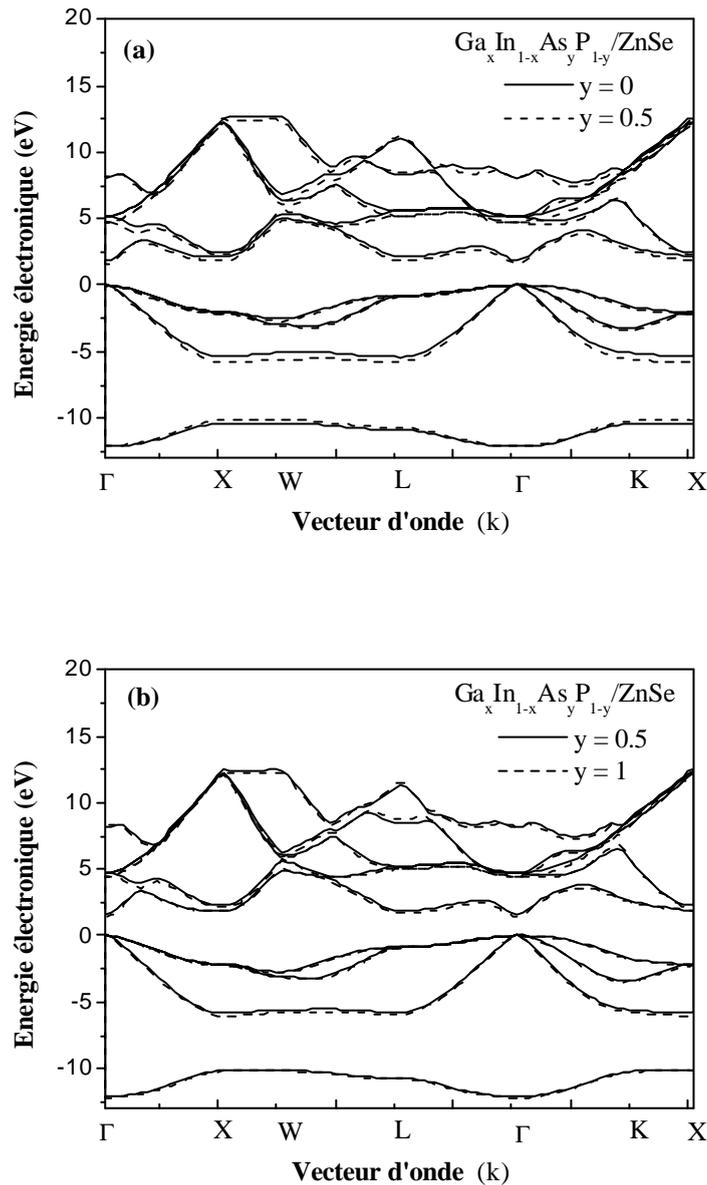


Figure VI-35: Structure de bandes électroniques de l'alliage quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$  calculée par la méthode VCAA :

(a) (ligne continue :  $Ga_{0.48}In_{0.52}P$ , ligne discontinue :  $Ga_{0.72}In_{0.28}As_{0.5}P_{0.5}$ )

(b) (ligne continue :  $Ga_{0.72}In_{0.28}As_{0.5}P_{0.5}$ , ligne discontinue :  $Ga_{0.96}In_{0.04}As$ ).

#### VI-C-4-1- Effet du désordre sur les structures de bandes :

Sur les figures VI-36 - VI-38, nous présentons les structures de bandes des alliages  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$  en tenant compte de l'effet du désordre. On constate que le maximum de la quatrième bande de valence est au point  $\Gamma$ , ainsi que le minimum de la première bande de conduction est au point  $\Gamma$ , ce qui montre que ces alliages quaternaires ont des gaps directs [207].

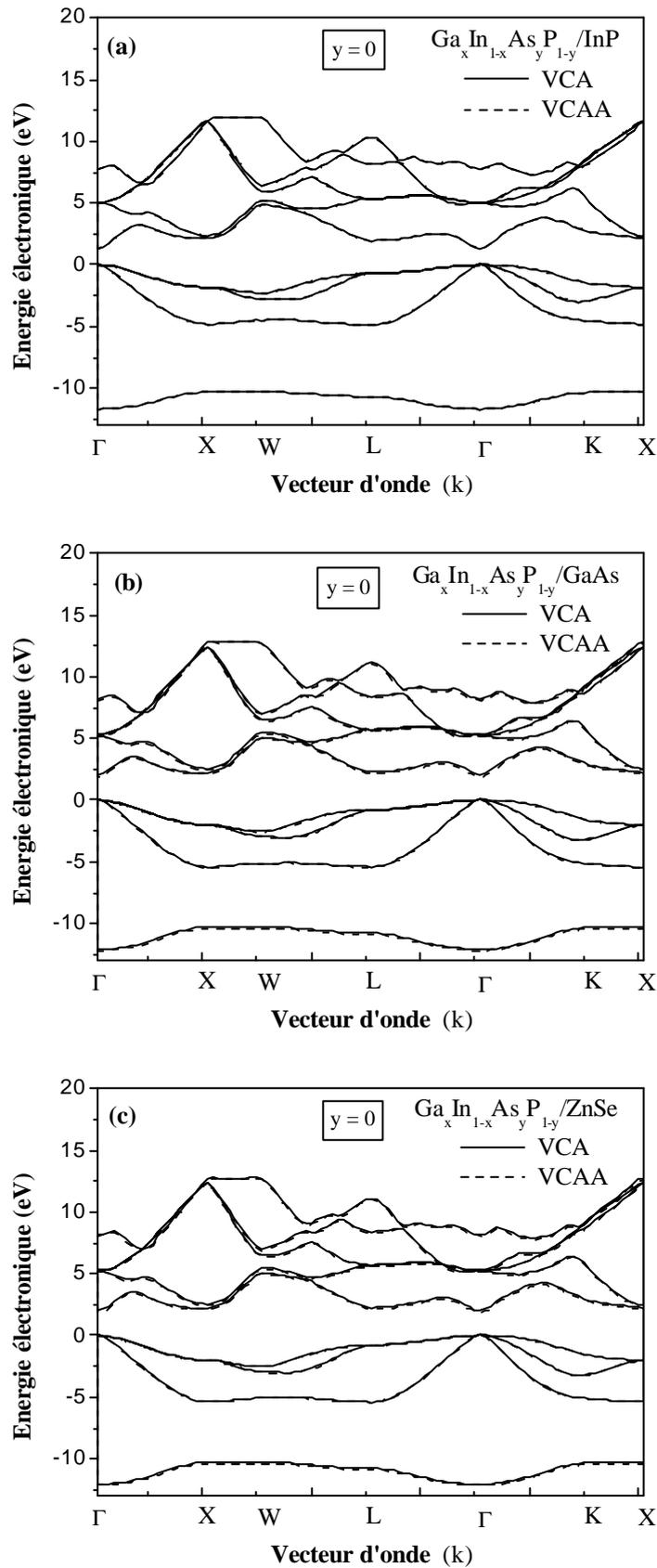


Figure VI-36 : Structure de bandes électroniques de l'alliage quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  à la composition  $y = 0$ , ajusté sur les substrats : (a)  $InP$  ( $InP$ ), (b)  $GaAs$  ( $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ ) et (c)  $ZnSe$  ( $Ga_{0.48}In_{0.52}P$ ) (ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

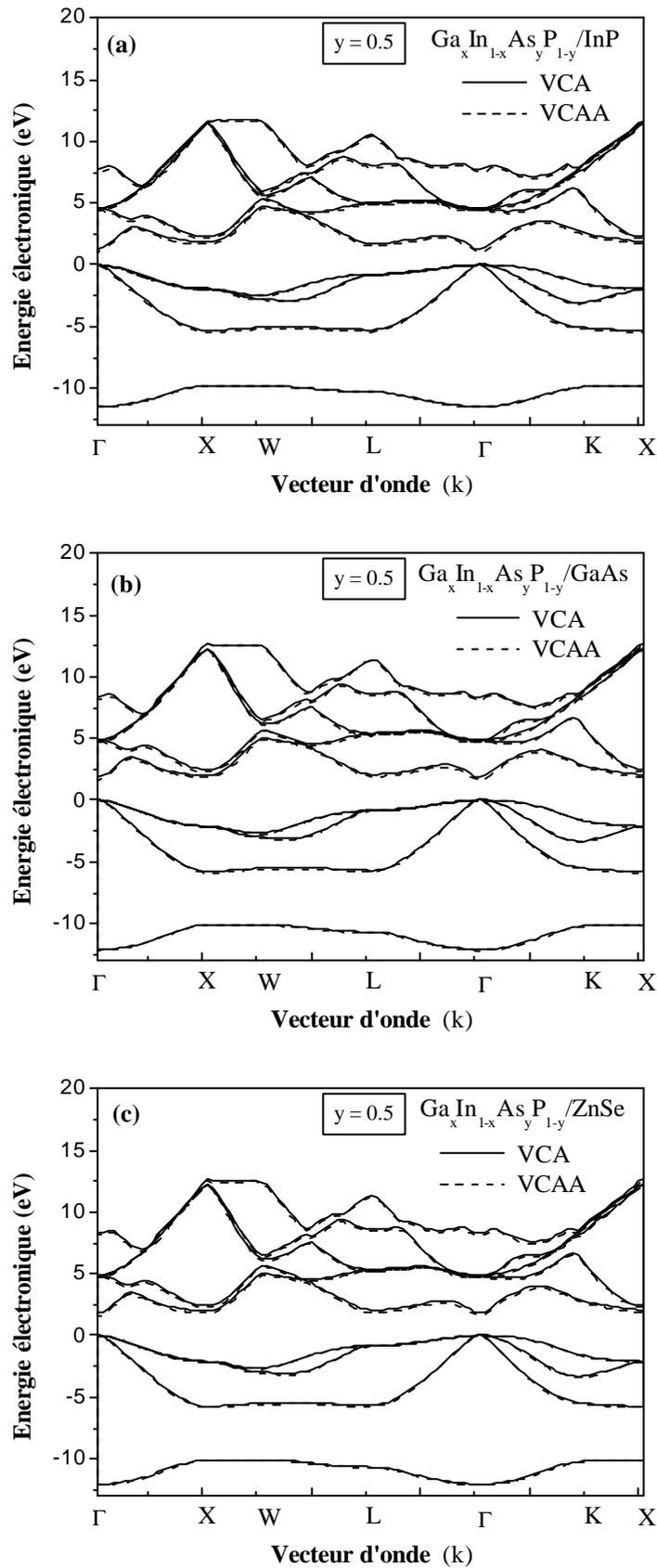


Figure VI-37: Structure de bandes électroniques de l'alliage quaternaire  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  à la composition  $y = 0.5$ , ajusté sur les substrats :  
 (a) InP ( $\text{Ga}_{0.23}\text{In}_{0.77}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ ), (b) GaAs ( $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ )  
 et (c) ZnSe ( $\text{Ga}_{0.72}\text{In}_{0.28}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ )  
 (ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

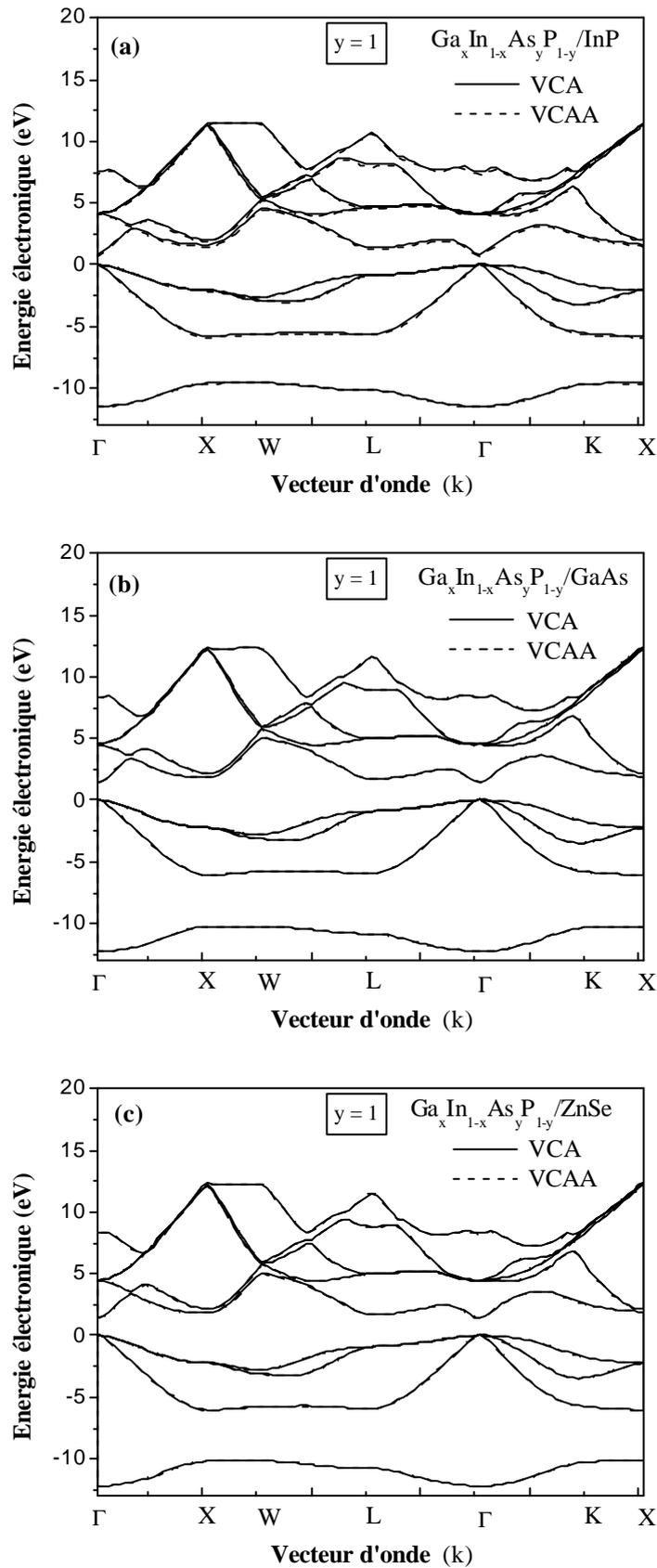


Figure VI-38 : Structure de bandes électroniques de l'alliage quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  à la composition  $y = 1$ , ajusté sur les substrats :  
 (a) InP ( $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ ), (b) GaAs ( $GaAs$ ) et (c) ZnSe ( $Ga_{0.96}In_{0.04}As$ )  
 (ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

La présence du désordre compositionnel affecte de manière significative les structures de bandes. Cet effet est important pour les alliages  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}/\text{GaAs}$ ,  $\text{Ga}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{P}/\text{ZnSe}$ ,  $\text{Ga}_{0.23}\text{In}_{0.77}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{InP}$ ,  $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{GaAs}$ ,  $\text{Ga}_{0.72}\text{In}_{0.28}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{ZnSe}$ ,  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{P}/\text{InP}$  [154]. L'effet du désordre déplace toutes les bandes, avec une diminution du minimum des bandes de conduction au point  $\Gamma$ , ce qui diminue les gaps fondamentaux.

Les deux figures VI-36-a - VI-38-b restent inchangées pour les composés binaires InP et GaAs respectivement et même remarque pour l'alliage  $\text{Ga}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{As}/\text{ZnSe}$  (figure VI-38-c).

#### VI-C-4-2- Effet du substrat sur les structures de bandes :

La figure VI-39 nous montre la structure de bandes des alliages  $\text{Ga}_{0.23}\text{In}_{0.77}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{InP}$ ,  $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{GaAs}$ ,  $\text{Ga}_{0.72}\text{In}_{0.28}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{ZnSe}$ . On constate que l'effet de substrat est plus grand pour les bandes de structures.

On remarque aussi que pour les bandes de valence, les bandes des substrats ZnSe et GaAs sont les plus basses énergétiquement par rapport à celles du substrat InP, par contre pour les bandes de conduction, c'est tout à fait le contraire.

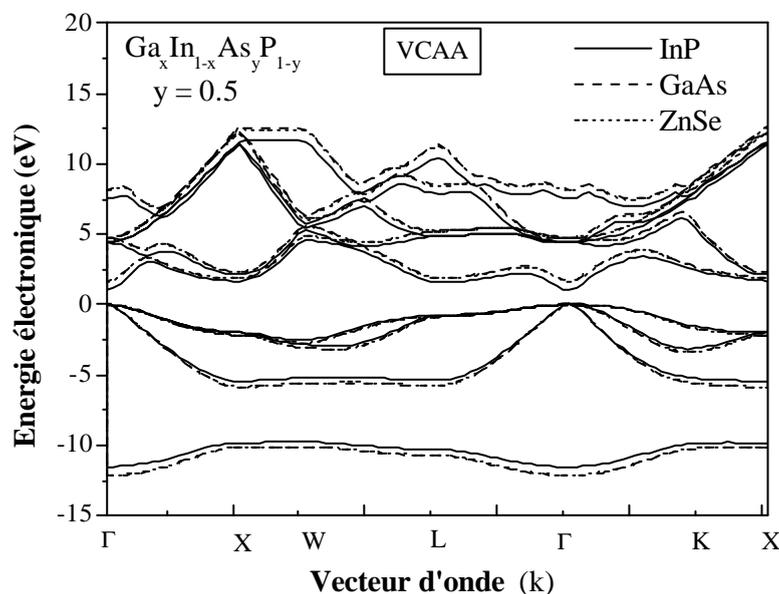


Figure VI-39 : Structure de bandes électroniques de l'alliage quaternaire  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  à la composition  $y = 0.5$ , ajusté sur les substrats InP, GaAs et ZnSe.

### VI-C-5- Densité de charge électronique au point $\Gamma$ :

#### VI-C-5-1- Effet du désordre :

La densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  des l'alliage  $\text{Ga}_{0.23}\text{In}_{0.77}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{InP}$  ,  $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{GaAs}$ ,  $\text{Ga}_{0.72}\text{In}_{0.28}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{ZnSe}$  est représentée sur les figures VI-40-a-b-c en tenant compte de l'effet de désordre, ces figures sont semblables à celles observées pour les composés ternaires III-V. Nous remarquons que la distribution de la densité de charge est centrée au centre de la liaison et que la plus part de la densité est localisée aux sites anioniques (As, P) par rapport aux sites cationiques (Ga, In). Pratiquement, la densité de charge dans les sites interstitiels est nulle. Les figures montrent que l'effet du désordre n'altère pas les bandes de valence.

#### VI-C-5-2- Effet du substrat :

Pour comprendre l'effet de substrat, on a calculé la densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  des l'alliage  $\text{Ga}_{0.23}\text{In}_{0.77}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{InP}$  ,  $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{GaAs}$ ,  $\text{Ga}_{0.72}\text{In}_{0.28}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{ZnSe}$  (figure VI-41).

On remarque que la densité de charge pour l'alliage  $\text{Ga}_{0.23}\text{In}_{0.77}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{InP}$  est un peu plus haute que celle de  $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_{0.72}\text{In}_{0.28}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}/\text{ZnSe}$  aux sites anioniques.

#### VI-C-5-3- Effet de composition stoechiométrique :

Les figures VI-42-a-b-c représentent la densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  des l'alliages  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$  pour des différents compositions ( $y=0, 0.5$  et  $1$ ).

Lorsque on augmente la concentration de l'Arsenic, il y a une diminution claire de la densité de charge du côté de l'anions (P, As) avec une petite augmentation du côté du cations (Ga, In). La liaison de charge tend à se déplacer de l'anion vers le centre de liaison.

On remarque aussi que l'effet de composition stoechiométrique est considérable pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  par rapport aux alliages  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{ZnSe}$  .

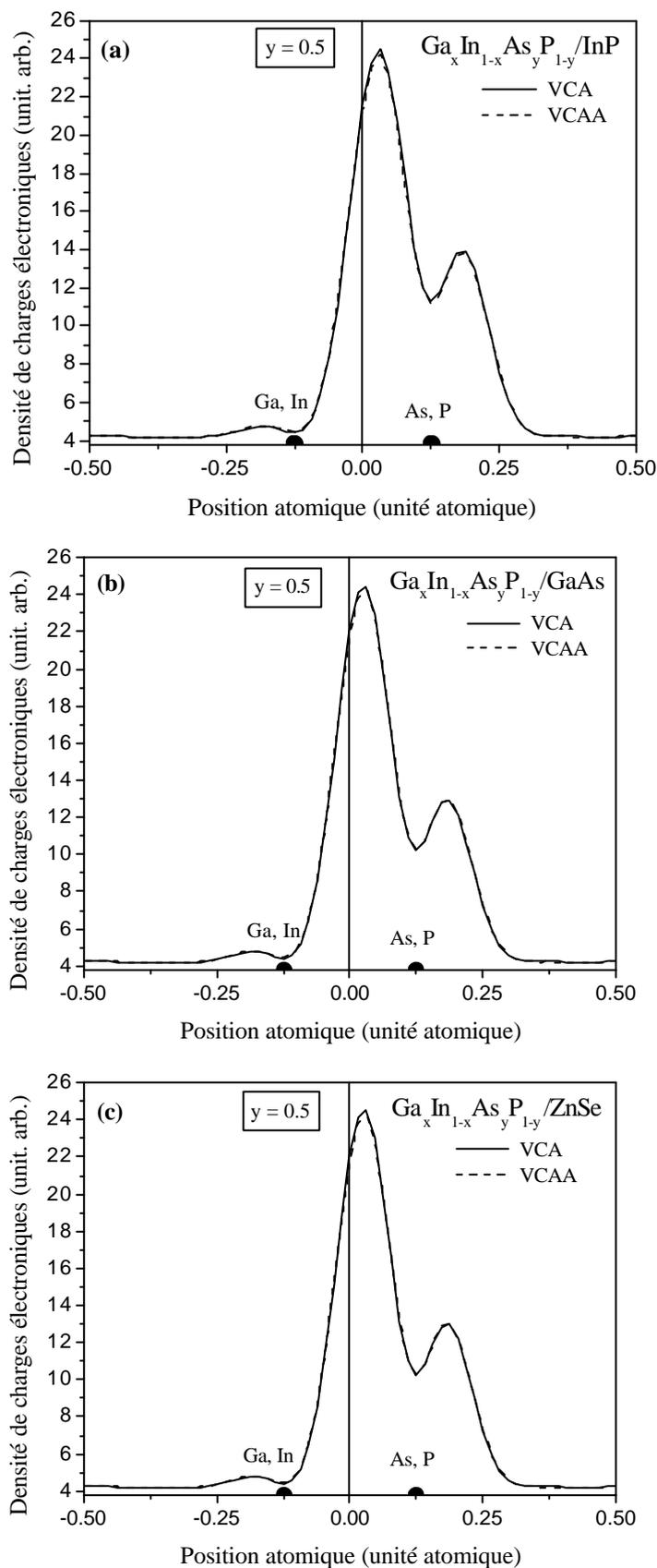


Figure VI-40 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  des l'alliages :

(a)  $Ga_{0.23}In_{0.77}As_{0.5}P_{0.5}/InP$ ,

(b)  $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.5}P_{0.5}/GaAs$

(c)  $Ga_{0.72}In_{0.28}As_{0.5}P_{0.5}/ZnSe$

(ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

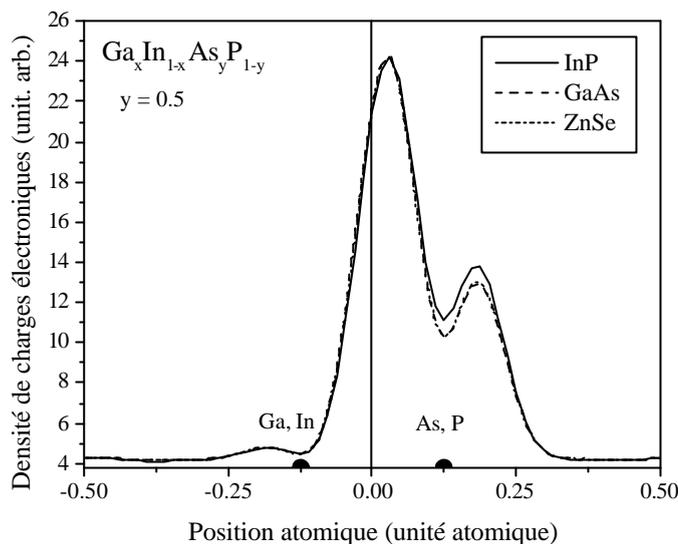


Figure VI-41 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  des alliages  $Ga_{0.23}In_{0.77}As_{0.5}P_{0.5}/InP$ ,  $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.5}P_{0.5}/GaAs$  et  $Ga_{0.72}In_{0.28}As_{0.5}P_{0.5}/ZnSe$ .

#### VI-C-6- Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X :

##### VI-C-6-1- Effet du désordre :

Les distributions de charges correspondantes à la première bande de conduction au point X (figure VI-43) sont caractérisées par une nature antiliante. Donc cette distribution de charges est de type « s ». Ce caractère « s » est fortement prononcé sur les anions avec un minimum de charges au centre de la liaison.

Nous constatons une absence totale de toute charge au niveau du site interstitiel  $V_A$  du côté de l'anion, par contre au niveau du site interstitiel  $V_C$  du côté du cation se manifeste une charge très importante.

L'effet de désordre a une petite influence du côté du cation là où il y a une petite augmentation de la densité de charges pour l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$  ( $y = 0.5$ ), et une petite diminution de la densité de charges toujours du côté du cation (Ga, In) pour les alliages  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$  ( $y = 0.5$ ) (figures VI-43-b et VI-43-c). On remarque que ces profils sont semblables à ceux des composés ternaires III-V.

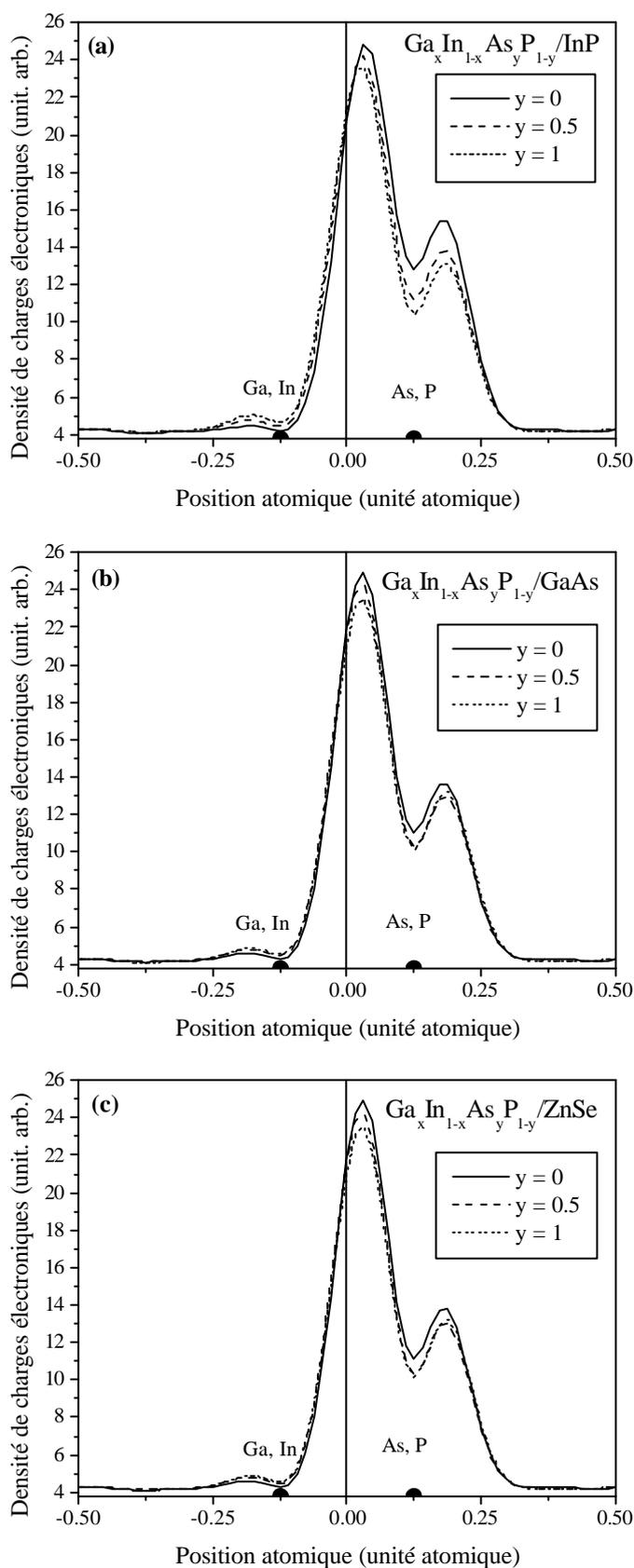


Figure VI-42 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\mathbf{G}$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ , ajusté sur les substrats : (a) InP, (b) GaAs et (c) ZnSe, pour les compositions de l'Arsenic  $y = 0, 0.5$  et  $1$ .

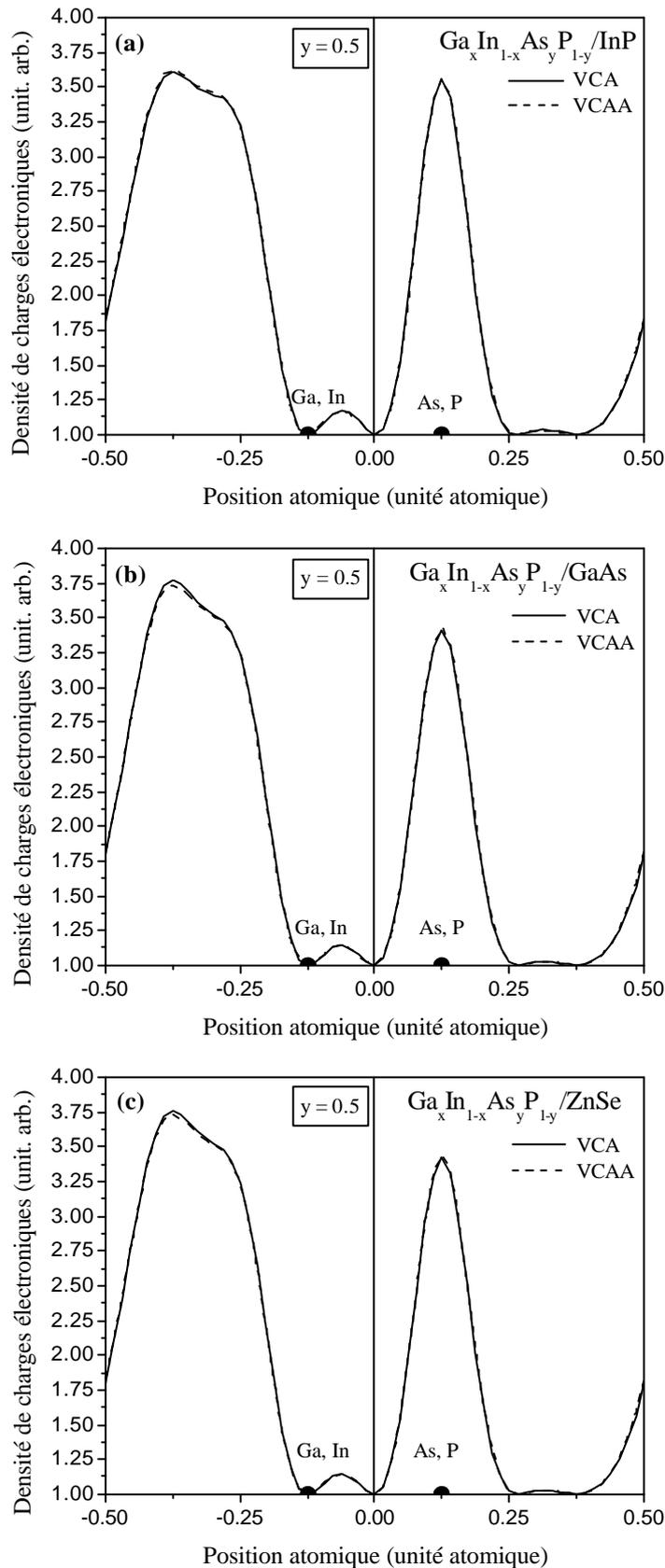


Figure VI-43 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X suivant la direction [111] des l'alliages :

(a)  $Ga_{0.23}In_{0.77}As_{0.5}P_{0.5}/InP$

(b)  $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.5}P_{0.5}/GaAs$

(c)  $Ga_{0.72}In_{0.28}As_{0.5}P_{0.5}/ZnSe$

(ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

### VI-C-6-2- Effet du substrat :

La [figure VI-44](#) qui nous montre la densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  sur des différents substrats InP, GaAs et ZnSe à la composition  $y = 0.5$ .

Nous constatons que l'effet du substrat a une influence plus claire que l'effet du désordre. En passant du substrat InP au GaAs et ZnSe, on remarque qu'il y a une diminution de densité de charges côté anion et légèrement au centre de la liaison et une augmentation côté site interstitiel cationique.

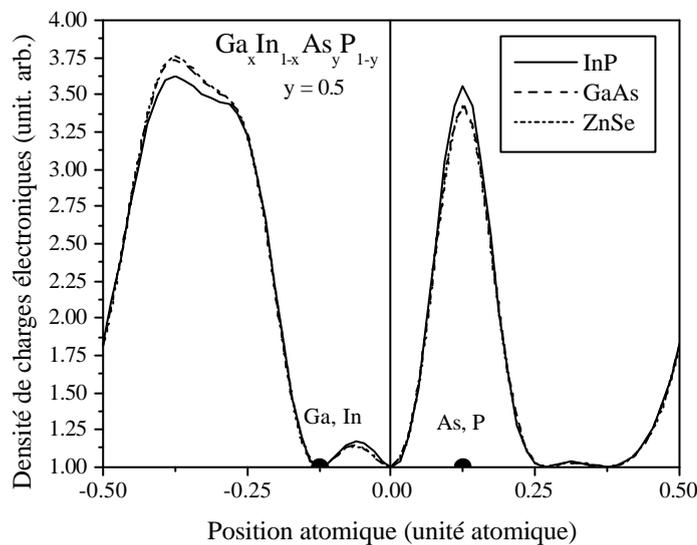


Figure VI-44 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $X$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  ajusté sur les substrats : InP, GaAs et ZnSe.

### VI-C-7- Densité de charges électroniques de la deuxième bande de conduction au point X :

#### VI-C-7-1- Effet du désordre :

Nous constatons sur [les figures VI-45-a-b-c](#) que l'effet de désordre est bien clair par rapport à l'effet de désordre à la première bande de conduction pour ces alliages à la composition stoechiométrique  $y = 0.5$ .

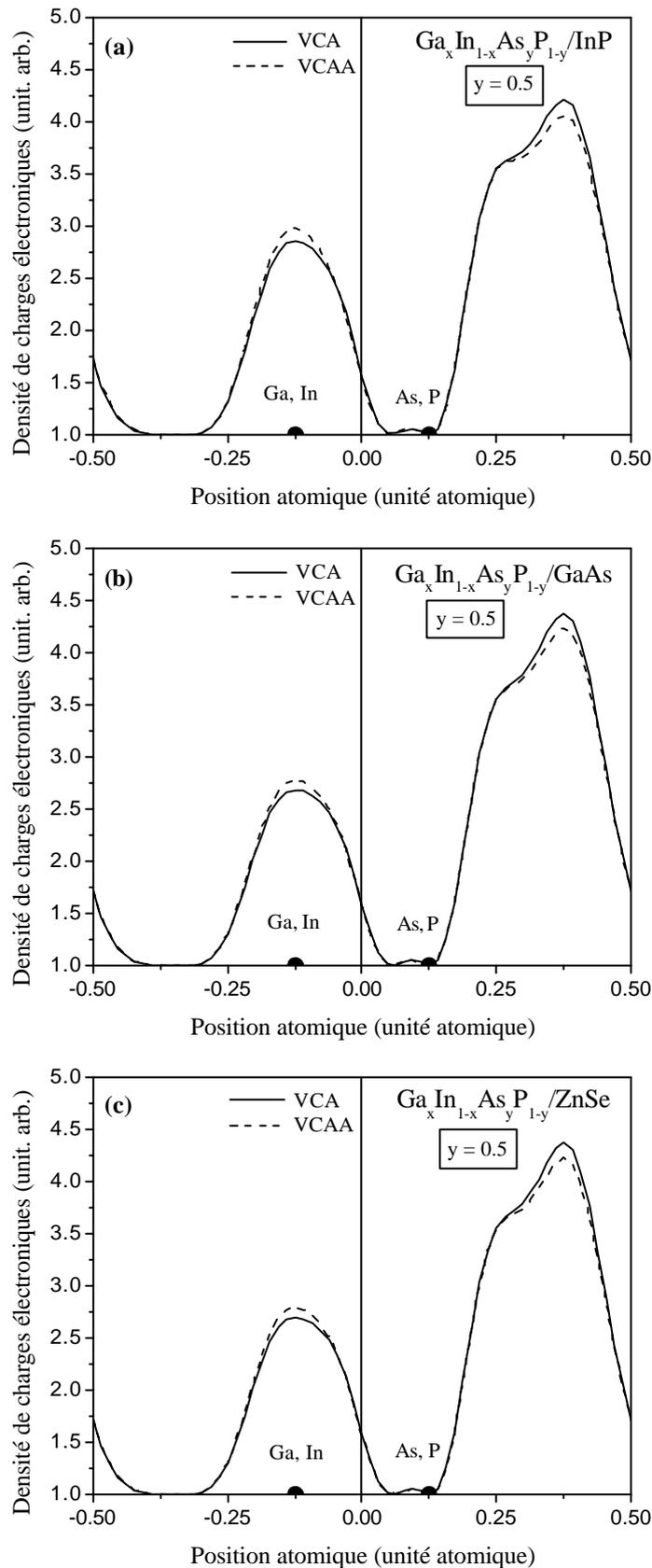


Figure VI-45 : Densité de charges électroniques de la deuxième bande de conduction au point X suivant la direction [111] des alliages  
 (a)  $Ga_{0.23}In_{0.77}As_{0.5}P_{0.5}/InP$   
 (b)  $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.5}P_{0.5}/GaAs$   
 (c)  $Ga_{0.72}In_{0.28}As_{0.5}P_{0.5}/ZnSe$   
 (ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

Nous remarquons que les distributions de charges sont caractérisées par une nature antiliante de type « s » de la bande de conduction. Ce caractère antiliant est accentué par la valeur significative de la charge qui entoure le cation (Ga, In) par opposition à celle de l'anion (P, As) où la densité de charge est nulle.

Notant que dans les régions interstitielles l'effet inverse est constaté par rapport à la première bande de conduction. La présence de la densité de charges au niveau d'un site interstitiel a des conséquences sur l'effet de l'insertion des impuretés interstitielles sur la structure de bande électronique du composé.

### VI-C-7-2- Effet du substrat :

La figure VI-46 illustre l'effet de substrats InP, GaAs et ZnSe sur le comportement de la densité de charges électroniques de la deuxième bande de conduction au point X suivant la direction [111] de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ . L'effet du substrat est tout à fait l'inverse de ce qu'on a vu de la première bande de conduction. Si on passe du substrat InP vers les substrats GaAs et ZnSe, on remarque qu'il y a une diminution de charge côté cation et légèrement au centre de la liaison de l'autre côté il y a une augmentation de la densité de charge électronique au niveau du site interstitiel.

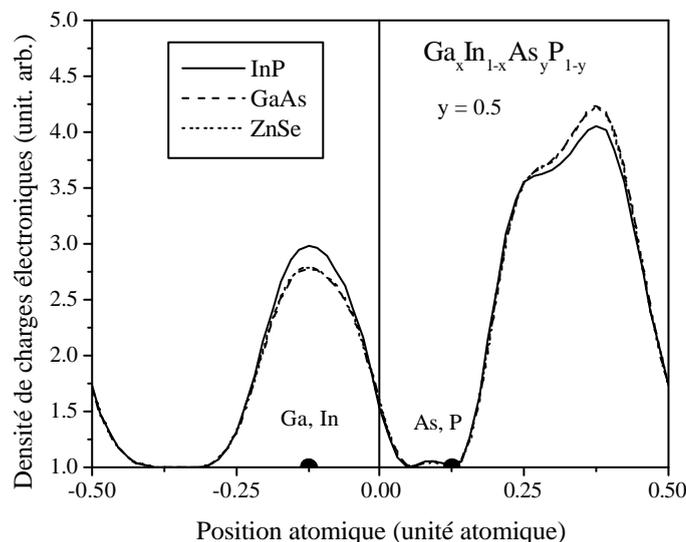


Figure VI-46 : Densité de charges électroniques de la deuxième bande de conduction au point X suivant la direction [111] de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  ajusté sur les substrats : InP, GaAs et ZnSe.

### VI-C-8-Masse effective

La masse effective électronique est un paramètre important à connaître, pour étudier les différentes propriétés physiques, surtout dans les phénomènes de transport dans les solides. Cette dernière peut être obtenue directement de la structure de bandes du matériau. L'approximation la plus simple, correspond à la dépendance parabolique de  $E(k)$ . Il est connu que pour les semi-conducteurs du type III-V, au voisinage du minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$  ( $k=0$ ), la bande de conduction est parabolique et isotropique. La masse effective devient une quantité scalaire et indépendante de la direction [191].

La masse effective électronique peut être obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (\text{VI-55})$$

Les résultats de nos calculs sont montrés dans les tableaux VI-16, VI-17 et VI-18. La valeur trouvée pour GaAs est de  $0.0813 m_0$ , est plus grande que la valeur trouvée par Adachi et Singh qui est  $0.067 m_0$  [169, 210]. Pour InAs, la valeur est de  $0.0380 m_0$  qui est plus grande que les valeur expérimentales  $0.023 m_0$  [169],  $0.027 m_0$  [210]. Par contre, il y a un bon accord entre nos résultat de calculs de GaP ( $0.1419 m_0$ ) et InP ( $0.0900 m_0$ ) par rapport aux valeurs trouvées par Adachi GaP ( $0.17 m_0$ ) et InP ( $0.08 m_0$ ).

Pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  / InP, il y a un très bon accord entre nos valeurs de calculs de la masse effective et les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Pour les alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  / GaAs et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  / ZnSe, nous n'avons pas en notre possession des résultats expérimentaux.

En plus, On peut calculé la masse effective des alliages quaternaires en utilisant l'équation (IV-40) :

$$m^*(x, y) = (1-x).y m^*_{BC} + (1-x).(1-y) m^*_{BD} + x.y m^*_{AC} + x.(1-y) m^*_{AD} \quad (\text{VI-56})$$

Tableau VI-16 : Masse effective électronique de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ .

Matériaux	$\frac{m_e^*}{m_0}$	
	Cal.	Exp.
GaAs	0.0813	0.067 <sup>[a], [b]</sup>
InAs	0.0380	0.023 <sup>[a]</sup> 0.027 <sup>[b]</sup>
GaP	0.1419	0.17 <sup>[a]</sup>
InP	0.0900	0.08 <sup>[a]</sup> 0.073 <sup>[b]</sup>
$Ga_{0.11}In_{0.89}As_{0.23}P_{0.77}/InP$	0.0854 <sup>*</sup> 0.0786 <sup>**</sup> 0.0835 <sup>***</sup> 0.063 <sup>[c]</sup> k.p 0.071 <sup>[c]</sup> Interpolation linear	0.071 <sup>[c]</sup> Magneto-Phonon Resonance 0.073 <sup>[c]</sup> Shubnikov-de Hass 0.0693 <sup>[d]</sup> Cyclotron resonance 0.059 <sup>[e]</sup> Restorff
$Ga_{0.24}In_{0.76}As_{0.53}P_{0.47}/InP$	0.0773 <sup>*</sup> 0.0662 <sup>**</sup> 0.0744 <sup>***</sup>	0.0603 <sup>[d]</sup> Cyclotron resonance
$Ga_{0.28}In_{0.72}As_{0.6}P_{0.4}/InP$	0.0751 <sup>*</sup> 0.0637 <sup>**</sup> 0.0722 <sup>***</sup> 0.047 <sup>[c]</sup> k.p 0.057 <sup>[c]</sup> Interpolation linear	0.052 <sup>[c]</sup> Shubnikov-de Hass 0.036 <sup>[e]</sup> Restorff
$Ga_{0.39}In_{0.61}As_{0.84}P_{0.16}/InP$	0.0664 <sup>*</sup> 0.0564 <sup>**</sup> 0.0643 <sup>***</sup>	0.0478 <sup>[c]</sup> Magneto-Phonon Resonance 0.0468 <sup>[d]</sup> Cyclotron resonance
$Ga_{0.47}In_{0.53}As/InP$	0.0597 <sup>*</sup> 0.0524 <sup>**</sup> 0.0587 <sup>***</sup> 0.038 <sup>[c]</sup> k.p 0.041 <sup>[c]</sup> Interpolation linear	0.042 <sup>[c]</sup> Magneto-Phonon Resonance 0.040 <sup>[c]</sup> Shubnikov-de Hass 0.041 <sup>[d]</sup> Cyclotron resonance 0.0340 <sup>[f]</sup> Cyclotron resonance 0.033 <sup>[e]</sup> Restorff

\* Nos calculs sans désordre

\*\* Nos calculs avec désordre

\*\*\* Nos calculs par l'équation (VI-56)

[a] Réf. [169].

[b] Réf. [210].

[c] Réf. [203].

[d] Réf. [211].

[e] Réf. [204].

[f] Réf. [212].

[g] Réf. [200].

Tableau VI-17 : Masse effective électronique de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / GaAs$ .

Matériaux	$\frac{m_e^*}{m_0}$	
	Cal.	Exp.
GaAs	0.0813	0.067 <sup>[a], [b]</sup>
InAs	0.0380	0.023 <sup>[a]</sup> 0.027 <sup>[b]</sup>
GaP	0.1419	0.17 <sup>[a]</sup>
InP	0.0900	0.08 <sup>[a]</sup> , 0.073 <sup>[b]</sup>
$Ga_{0.52}In_{0.48}P/GaAs$	0.1167* 0.1088** 0.1158***	
$Ga_{0.66}In_{0.34}As_{0.3}P_{0.7}/GaAs$	0.1086* 0.0982** 0.1059***	
$Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.5}P_{0.5}/GaAs$	0.1019* 0.0921** 0.0989***	
$Ga_{0.85}In_{0.15}As_{0.7}P_{0.3}/GaAs$	0.0942* 0.0870** 0.0916***	
$Ga_{0.95}In_{0.05}As_{0.9}P_{0.1}/GaAs$	0.0858* 0.0829** 0.0840***	

\* Nos calculs sans désordre

\*\* Nos calculs avec désordre

\*\*\* Nos calculs par l'équation (VI-56)

[a] Réf. [169].

[b] Réf. [210].

**VI-C-8-1-L'effet du désordre et du substrat sur la masse effective :**

La variation de la masse effective électronique des alliages  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / ZnSe$  en fonction de la concentration y de l'Arsenic, avec la VCA et la VCAA est montrée dans la figure VI-47. Nous constatons que dans le cas de la VCA seule, une dépendance non-linéaire est obtenue, décrite par les expressions analytiques suivantes :

$$\text{- Pour le substrat InP : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.08994 - 0.01681y - 0.01343y^2 \quad (\text{VI-57})$$

$$\text{- Pour le substrat GaAs : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.1168 - 0.02402y - 0.01157y^2 \quad (\text{VI-58})$$

$$\text{- Pour le substrat ZnSe : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.11497 - 0.02331y - 0.01171y^2 \quad (\text{VI-59})$$

Tableau VI-18 : Masse effective électronique de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$ .

Matériaux	$\frac{m_e^*}{m_0}$	
	Cal.	Exp.
GaAs	0.0813	0.067 <sup>[a], [b]</sup>
InAs	0.0380	0.023 <sup>[a]</sup> 0.027 <sup>[b]</sup>
GaP	0.1419	0.17 <sup>[a]</sup>
InP	0.0900	0.08 <sup>[a]</sup> , 0.073 <sup>[b]</sup>
$Ga_{0.48}In_{0.52}P/ZnSe$	0.1149* 0.1070** 0.1140***	
$Ga_{0.62}In_{0.38}As_{0.3}P_{0.7}/ZnSe$	0.1070* 0.0962** 0.1042***	
$Ga_{0.72}In_{0.28}As_{0.5}P_{0.5}/ZnSe$	0.1004* 0.0901** 0.0973***	
$Ga_{0.82}In_{0.18}As_{0.7}P_{0.3}/ZnSe$	0.0928* 0.0849** 0.0901***	
$Ga_{0.91}In_{0.09}As_{0.9}P_{0.1}/ZnSe$	0.0845* 0.0807** 0.0825***	
$Ga_{0.96}In_{0.04}As/ZnSe$	0.0800* 0.0790** 0.0785***	

\* Nos calculs sans désordre

\*\* Nos calculs avec désordre

\*\*\* Nos calculs par l'équation (VI-56)

<sup>[a]</sup> Réf. [169].

<sup>[b]</sup> Réf. [210].

Les mêmes variations sont obtenues, lorsqu'on tient compte de l'effet du désordre (VCAA), mais avec des « bowings » positifs et faibles :

- Pour le substrat InP : 
$$\frac{m_e^*}{m_0} = 0.08969 - 0.05228y + 0.01501 y^2 \quad (VI-60)$$

$$\frac{m_e^*}{m_0} = 0.041 + 0.022y + 0.014 y^2 \quad [200]$$

$$\frac{m_e^*}{m_0} = 0.080 - 0.082y + 0.036 y^2 \quad [212]$$

- Pour le substrat GaAs : 
$$\frac{m_e^*}{m_0} = 0.10885 - 0.03938y + 0.01175 y^2 \quad (VI-61)$$

- Pour le substrat ZnSe : 
$$\frac{m_e^*}{m_0} = 0.10705 - 0.03976y + 0.01166 y^2 \quad (VI-62)$$

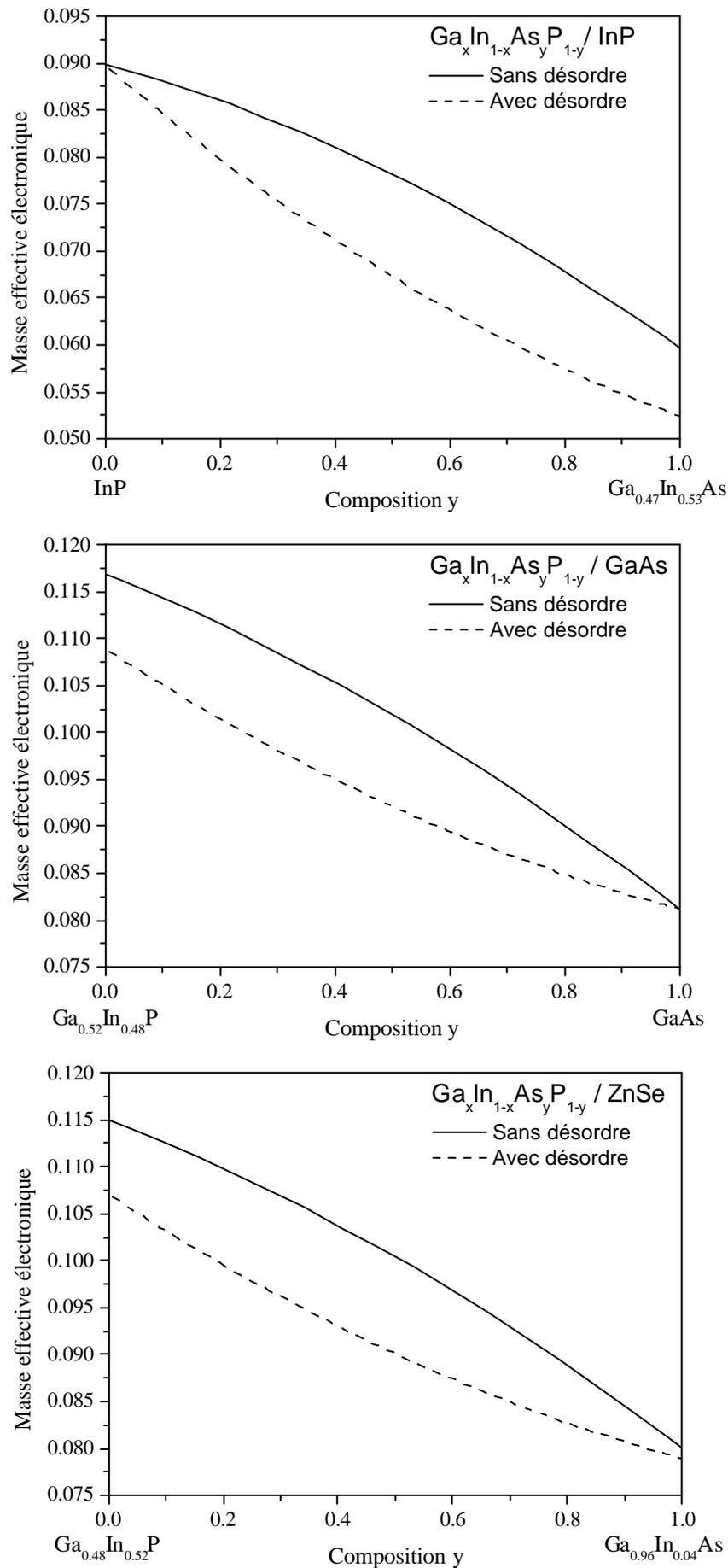


Figure VI-47: Variation de la masse effective électronique en fonction de la composition y de l'Arsenic des alliages  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / ZnSe$ , sans désordre (—) et avec désordre (- - -).

On note que pour  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$ , le bowing trouvé par nos calculs est de 0.01501 avec désordre et il est en accord avec celui trouvé par Perea et *al.* [200] qui est de 0.014.

En utilisant l'équation VI-56, on constate que les masses effectives des alliages quaternaires sont similaires avec celles qu'on a calculées par la VCA, mais avec des bowings qui sont plus petits que ceux de la VCA. On trouve dans ce cas, que la variation de la masse effective de ces alliages en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic, suit les expressions analytiques suivantes :

$$\text{- Pour le substrat InP : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.09 - 0.02727 y - 0.00399 y^2 \quad (\text{VI-63})$$

$$\text{- Pour le substrat GaAs : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.11579 - 0.03183 y - 0.00408 y^2 \quad (\text{VI-64})$$

$$\text{- Pour le substrat ZnSe : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.11399 - 0.0313 y - 0.00414 y^2 \quad (\text{VI-65})$$

On remarque sur les figures VI-47 que l'effet de désordre a une influence très claire sur les masses effectives.

Pour la variation de la masse effective d'électron  $m^*$  (par unité de la masse d'électron) du quaternaire  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur un substrat InP en fonction du paramètre de la composition  $y$  de l'Arsenic, comme déduit des mesures. Il y avait une certaine anomalie entre les résultats expérimentaux de Restorff et *al.* [204] qui ont obtenu à partir des quatre interpolations ternaires dans la relation:

$$m^* = 0.08 - 0.116x + 0.026y - 0.059xy + (0.064 - 0.02x)y^2 + (0.06 + 0.032y)x^2.$$

Perea et *al.* [200] ont également obtenu une dépendance quadratique:

$$m^* = 0.077 - 0.050y + 0.014y^2.$$

Nicholas et *al.* [211], ont précisé que généralement la valeur acceptable de  $m^*$  est un rapport linéaire:

$$m^* = 0.080 - 0.039y.$$

Nicholas *et al.* [203, 211] ont également obtenu les valeurs de  $m^*$  par la théorie de  $k.p$ . Cependant, une anomalie évidente, existe entre le calcul de  $k.p$  et l'expérience qui est pensée, peut être, due aux effets du désordre de l'alliage. Les valeurs théoriques de  $m^*$  peuvent également être obtenues en employant la méthode d'interpolation (équation IV-40) des masses relatives des binaires. Il est clair qu'il y a une déviation des données expérimentales qui peuvent également être dues aux effets du désordre de l'alliage. Nicholas *et al.* [213] ont mesuré la résonance de cyclotron et l'absorption infrarouge dans tout l'intervalle des alliages  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$  dans la région du gap direct, et ils ont obtenu que les masses effectives sont en fonction linéaire de la composition de l'alliage. C'est contrairement à la prévision de la théorie de  $k.p$  (c.-à-d., il prévoit un bowing fort de  $m^*$ ) [169].

Ainsi, l'effet du substrat a une importance pour les calculs de la masse effective. On constate dans la figure VI-48, qu'il y a une augmentation de la variation de la masse effective de l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic en allant du InP au ZnSe.

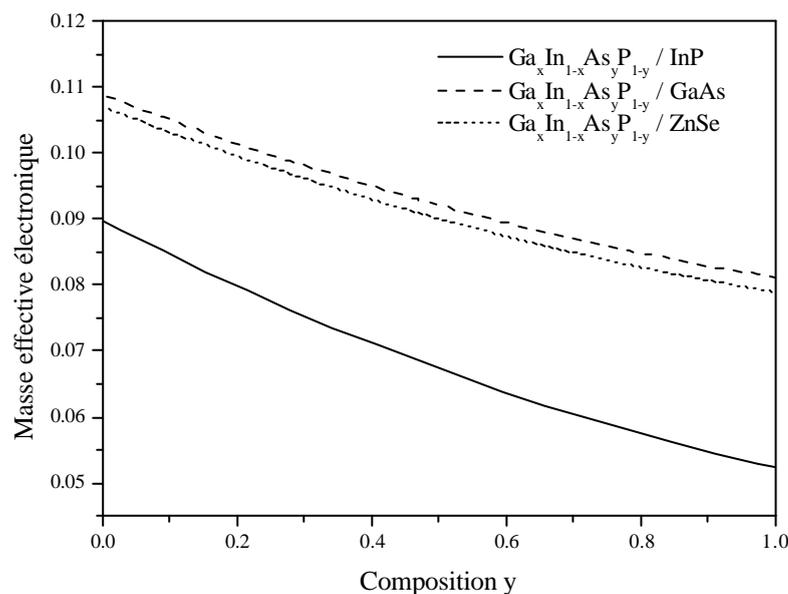


Figure VI-48: Variation de la masse effective électronique en fonction de la composition  $y$  de l'Arsenic des alliages  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{ZnSe}$ ,

## **CONCLUSION GENERALE**

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié quelques propriétés électroniques des alliages semi-conducteurs binaires : GaAs, AlAs, InP, InAs, GaSb, InSb, AlSb ; ternaires :  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$ ,  $InP_xSb_{1-x}$  et quaternaires :  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  / InP,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  / GaAs et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  / ZnSe.

La méthode utilisée qui est celle du pseudopotentiel empirique (EPM) couplée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA), a fait preuve d'une efficacité particulière pour l'estimation des gaps directs  $E_0$  (gap  $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirects  $E_g^X$  (gap  $\Gamma$ -X) et  $E_g^L$  (gap  $\Gamma$ -L); et l'estimation du paramètre de courbure. Ce dernier a été parfaitement vérifié par une comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques. Les autres propriétés électroniques obtenues (les structures de bandes, les densités de charges électroniques) sont en parfait accord avec les prédictions théoriques et expérimentales. Cela prouve la puissance de notre procédure d'ajustement et la qualité de nos facteurs de forme.

Nous avons noté que la contribution du paramètre de courbure est remarquable dans les alliages ternaires ( $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$ ,  $InP_xSb_{1-x}$ ) et que la variation de ce paramètre en fonction de la variation de paramètre du réseau  $\Delta a$  présente une forme non-linéaire. L'effet du désordre devient plus important quand la variation de paramètre du réseau  $\Delta a$  est plus grande.

Nous avons déterminé les structures de bandes des alliages (binaires, ternaires et quaternaires) le long des points de hautes symétries dans la zone de Brillouin, avec et sans désordre pour les ternaires et les quaternaires, et sous l'influence de la composition molaire  $x$  pour les ternaires et les compositions  $(x, y)$  pour les quaternaires, ainsi que l'effet du substrat (InP, GaAs et ZnSe) pour l'alliage quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ .

Nous avons calculé la variation des différents gaps directs  $E_0$  et indirects  $E_g^X$ ,  $E_g^L$  en fonction de la composition  $x$  pour les alliages ternaires et en fonction des compositions  $(x, y)$  pour les alliages quaternaires. Les calculs effectués montrent qu'il n'y a pas de transition entre les gaps directs et indirects pour les alliages ternaires  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$ ,  $InP_xSb_{1-x}$ , avec une remarque concernant l'alliage  $GaAs_xSb_{1-x}$ , ce qu'il y a une transition du gap direct  $E_0$  au gap indirect  $E_g^L$  dans l'intervalle  $0.13 \leq x \leq 0.6$  et il se transforme une autre fois en gap direct  $E_0$  à l'intervalle  $0.6 \leq x \leq 1.0$  en tenant compte de l'effet du désordre.

Par contre, pour l'alliage  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ , il y a des transitions du gap  $E_0$  au gap indirect  $E_g^X$  dans l'intervalle  $0.3 \leq x \leq 1.0$ , si on ne tient pas compte de l'effet du désordre et dans l'intervalles  $0.4 \leq x \leq 1.0$ , si on tient compte de l'effet du désordre. En ce qui concerne l'alliage  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , il y a une transition du gap direct  $E_0$  au gap indirect  $E_g^L$  dans l'intervalle  $0.3 \leq x \leq 0.45$  et une autre transition du gap indirect  $E_g^L$  au gap indirect  $E_g^X$  dans l'intervalle  $0.45 \leq x \leq 1.0$ , tout cela sans tenir compte de l'effet du désordre. Mais, si on tient compte de l'effet du désordre les intervalles des transitions changent un petit peu et ils deviennent  $0.38 \leq x \leq 0.52$  pour la transition  $E_0-E_g^L$  et  $0.52 \leq x \leq 1.0$  pour  $E_g^L-E_g^X$ .

Concernant les quaternaires, Nous avons trouvé : (i) une très bonne concordance a été obtenue entre les prévisions du gap de la bande et les données expérimentales disponibles pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajuster sur les substrats InP et GaAs. (ii) Nos calculs ont prévu que l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur les substrats InP, GaAs et ZnSe exhibent un gap direct ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) sur tout l'intervalle de la composition y. (iii) Le système d'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur le substrat InP est suggéré convenir pour un matériel de dispositif d'émission de la lumière efficace (ELED). (iv) Des différences considérables selon l'accord de maille particulier des substrats ont été trouvées pour des gammes du gap de la bande  $E_0$  dans l'alliage d'intérêt qui pourrait fournir des opportunités additionnelles pour obtenir un gap de bande désiré. (v) Aux basses concentrations, l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur le substrat InP s'est avéré plus ionique que  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur le substrat GaAs et ZnSe, tandis que l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ajusté sur le substrat GaAs devient le plus ionique quand la concentration excède 0.7.

Nous avons montré également qu'en étudiant la densité de charge électronique au point  $\Gamma$ , on peut se renseigner sur la nature des liaisons chimiques de ces composés. On peut confirmer qu'il y a une présence d'une mixture des caractères de covalonicité et d'ionité dans tous ces composés, mais le caractère covalent est légèrement prononcé que le caractère ionique.

Ainsi, par cette étude de la densité de charge électronique au point X et plus particulièrement dans les bandes de conduction, on peut faire changer le type de transition de la bande interdite en insérant des impuretés dans les sites interstitiels.

La variation de la masse effective en fonction de la concentration de l'arsenic est non-linéaire avec des bowings très petits, dans le cas où on tient compte de l'effet du désordre (VCAA). Ce dernier a une influence très claire sur les masses effectives. Pour l'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$ , malgré l'anomalie entre les résultats expérimentaux de la masse effective de Restorff *et al.*, les travaux de Perea *et al.* et les données de Nicholas *et al.*, ainsi que l'anomalie qui existe entre le calcul de  $k.p$  et l'expérience qui est peut être due aux effets du désordre de l'alliage, nos calculs sont satisfaisants et proches des résultats de Nicholas *et al.*.

Une attention particulière a été portée à l'effet du désordre sur les propriétés électroniques des alliages ternaires ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ,  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ ,  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ ,  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$ ) et à l'effet du désordre et du substrat sur les propriétés électroniques des alliages quaternaires ( $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{GaAs}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{ZnSe}$ ). Nous avons trouvé que l'effet du désordre est important et nous ne pouvons pas le négliger. Ainsi, l'effet de la composition  $x$  pour les alliages ternaires et celui des compositions  $(x, y)$  pour les alliages quaternaires, nous a montré qu'il est possible en jouant sur le dosage (fractions molaires) de contrôler à volonté les gaps des alliages. Le contrôle de ces paramètres est d'importance capitale pour la conception des dispositifs optoélectroniques.

Ces résultats ont un intérêt important pour concevoir des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes, les diodes laser, les diodes Gunn et pour la réalisation des photodétecteurs pour les communications par fibres optiques aussi que les transistors à hétérojonction à vitesse rapide.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et composants électroniques » édition Dunod, Paris (2001).
- [2] L. K. Anderson, M. Didomenico, Jr, and M. B. Fisher «High-speed photoconductors for microwave demodulation of light » Advances in microwaves, vol 5, Academic, New-York (1970).
- [3] H. Melchior, «Demodulation and photodetection techniques », in F. T. Arecchi and E. O. Shultz-Dubois, Ed. Laser Handbook, vol 1, North-Holland, Amsterdam (1972).
- [4] H. Melchior, Detector for Lightwave Communication Phys. Today, p. 32 (1977).
- [5] G. E. Stillman and Wolfe, «Avalanche Photodiode» in «Semiconductors and semimetals», vol 12, Infrared Detector II, Academic, New York, p. 291 (1977).
- [6] Fanjia-Hua, Thèse de docteur-Ingénieur, Université de Montpellier (1985).
- [7] L. L. Chang, J. Vac. Sci. Technol. B1, 120 (1983).
- [8] P. Voisin, C. Delalande, and M. Voos Phys. Rev. B30, 2276 (1984).
- [9] Y. Hirayama, Y. Ohmori and H. Okamoto , J. Appl. Phys. 23, 488 (1984).
- [10] J. Chelikowsky and M. L Cohen Phys. Rev B14, 552 (1976).
- [11] M. T. Yin and M. L. Cohen, Phys. Rev. B26, 5668 (1982).
- [12] L. Hameurlaine, thèse de magister Université d'Oran (1991).
- [13] M. Shluter, J. Chelikowsky, S. Louie and M. L. Cohen Phys. Rev. B 12, 4200 (1975).
- [14] M. Gell and *al.* Phys. Rev. B35, 1196 (1987).
- [15] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).
- [16] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, «Properties of the thirty-two points groups», Massachussets Institute of Technology (1969).

- [17] C. Hermann and C. Weisbuch, Phys. Rev. B15, 823 (1977).
- [18] S. Adachi, Phys. Rev. B35, 7454 (1987).
- [19] S. Adachi, Phys. Rev. B41, 1003 (1990).
- [20] C. Ohler, C. Daniels, A. Förster and H. Lüth, Phys. Rev. B58, 7864 (1998).
- [21] P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties, springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York (2001).
- [22] F. Seitz, « The modern theory of solids », New-York (1964).
- [23] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [24] A. Sommerfeld, Z. Phys. 47, 1 (1928).
- [25] C. Kittel, « Quantum theory of solids », Wiley, N. Y. (1963).
- [26] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Dunod université (2001).
- [27] F. Gautier, Journal de physique, C3 (1967).
- [28] Y. Quéré, « Physique des matériaux », Ellipses, Paris (1988).
- [29] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [30] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [31] E. P. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933).
- [32] G. Olivier, « Mécanique quantique approfondie », O. P. U. (1983).
- [33] B. Seggal, Phys. Rev. 105, 108 (1957).
- [34] E. P. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 46, 509 (1934).
- [35] W. Shockely, Phys. Rev. 78, 173 (1950).

- [36] G. Dresslhauss, A. Kip and C. Kittel, *Phys. Rev.* 98, 368 (1955).
- [37] E. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* 1, 82 (1956).
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [39] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [40] H. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* B26, 4571 (1982).
- [41] A. R. Williams, J. Kübler, and C. D. Gelatt, Jr., *Phys. Rev.* B19, 6094 (1979).
- [42] O. K. Andersen, *Phys. Rev.* B12, 3060 (1975).
- [43] I. M. Tsidilkowsky, « Band structure of semiconductors », Pergamon press. (1982).
- [44] J. A. Appelbaum and D. R. Hamman, « Transition metals », edited by M. J. G. Lee, J. M. Perz and E. Fawcett, Institute of physics, aristol (1980).
- [45] P. J. Feiblmann, J. A. Appelbaum and D. R. Hamman, *Phys. Rev.* B20, 1433 (1979).
- [46] W. A. Harison, « Electronic Structure and the Properties of Solids » (Freeman, San Francisco) (1980).
- [47] D. W. Bullett, *Solid State Phys.* 35, 129 (1980).
- [48] D. N. Talwar and C. S. Ting, *Phys. Rev.* B25, 2660 (1982).
- [49] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* 94, 1498 (1954).
- [50] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Stat. Solidi* 68, 405 (1975).
- [51] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem.* 44, 365 (1983).
- [52] D. J. Chadi, *Phys. Rev.* B29, 785 (1984).
- [53] D. A. Papaconstantopolous, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum, New York) (1986).

- [54] S. M. Sze, « Physique of semiconductor devices », Willey-Interscience , New-York (1981).
- [55] D. Brust, J. C. Phillips and F. Bassani, Phys. Rev. Lett. 9, 94 (1962).
- [56] D. Brust and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 9, 389 (1962).
- [57] W. A. Harrison, « Pseudopotentials in theory of metals », Benjamin, New York (1966).
- [58] M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. 141, 789 (1966).
- [59] M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Physics 24, Eds, H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull , Academic press, New-York (1970).
- [60] J. C. Phillips, « Bond and Bands in Semiconductors » Academic, New-York (1973).
- [61] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, « Electronic structure and optical properties of semiconductors », Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [62] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [63] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [64] F. Herman, Phys. Rev. 93, 1214 (1954).
- [65] M. L. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. 112, 1821 (1961).
- [66] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 23, 48 (1966).
- [67] I. V. Abarenkov and V. Heine, Phil. Mag. 13, 529 (1965).
- [68] H. Hellmann, W. Kassatotschkin, Acta Physicochim. U.R.S.S. 5, 23 (1936).
- [69] E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, 249 (1957).
- [70] D. L. Greenway and G. Harbeke, in international school of monographs in the science of the solid state on « optical properties and structure of semiconductors », Vol. 1 (1968).

- [71] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958);  
F. Bassani and V. Celli, J. Phys. Chem. Solid 20, 64 (1961);  
M. L. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. 122, 1821 (1961);  
B. I. Austin, V. Heine and L. I. Shen, Phys. Rev. 127, 276 (1962).
- [72] V. Heine, «The Physics of metals », Vol. I, Electron (J. M. Ziman ed.), Chapter I,  
Cambridge Univ. Press. London and New-York (1968).
- [73] W. Pickett, Computer Phys. Reports 9, 115 (1989).
- [74] D. Brust, Phys. Rev. 134, A1337 (1963);  
D. Brust and J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 9, 94 (1962).
- [75] M. L. Cohen and T. Bergstresser Phys. Rev. 141, 789 (1966);  
M. L. Cohen and T. Bergstresser Phys. Rev. 164, 1069 (1976).
- [76] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 32, 674 (1974);  
W. A. Harrison, Phys. Rev. B14, 702 (1976).
- [77] J. C. Phillips and K.C. Pandey, Phys. Rev. Lett. 30, 787(1973).
- [78] P. K. Lam and M. L. Cohen, Phys. Rev. B25, 6139 (1982).
- [79] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 31, 1582 (1973);  
J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 32, 674 (1974);  
J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B10, 5095 (1974).
- [80] W. A. Harrison, Phys. Rev. 136, A1107 (1964).
- [81] H. Nara and T. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 41, 1429 (1976).
- [82] H. Nara and A. Morita, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1852 (1966).
- [83] F. Aymerich, Phys. Rev. B26, 1968 (1982).
- [84] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).

- [85] A. Mircea, R. Azoulay, L. Dugrand, R. Mellet, K. Kao and M. Sacillotti , J. of Electro. Mat., vol 13, N° 3 (1984).
- [86] T. Kagawa and G. Motosugi, Jpn. J. Appl. Phys. 18, 2317 (1979).
- [87] A. Sasaki, M. Nishiuma and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1698 (1980).
- [88] I. M. Dolginov, L. V. Druhinina, Soviet. J. Quantum Electro. 8, 416 (1978).
- [89] H. Kano, K. Sugiyama, Electronics Letters, 16, N° 4 (1980).
- [90] J. C. Dewinter, M. A. Pollack, J. of Electro. Mat. 14, 729 (1985).
- [91] I. P. Kaminov, An introduction to electrooptic devices, Academic Press (1974);  
T. S. Narasimha Murty, Photoelastic and electrooptic properties of crystals, Plenum Press (1981);  
D. F. Nelson, Electrooptic and acoustic interactions in dielectrics, John Wiley and sons (1979).
- [92] Su-Huai Wei and Alex Zunger, Phys. Rev. 35, 2340 (1987).
- [93] R. Glosser, J. Kinoshita and B. Rennex, Phys. Rev. Lett. 33, 1027 (1974);  
W. E. Spicer and G. J. Lapeyere, Phys. Rev. 139, A565 (1965).
- [94] Y. Fu and M. Willander Wen la Xu, J. Appl. Phys. 79, 3103 (1996);  
C. -Y. Mou and J. W. P. Hsu, Phys. Rev. B53, R7610 (1996);  
K. Pressel, S. Nilson, R. Heitz, A. Hoffmann and B. K. Meyet, J. Appl. Phys. 76, 3214 (1996).
- [95] P. A. Fedders und C. W. Myles, Phys. Rev. 1129, 802 (1984).
- [96] T. Ito, J. Appl. Phys. 77, 4845 (1995).
- [97] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199 (1987).

- [98] A. N. Voloshinski, N. V. Ryzhanova, L. Yu. Vishnekov and A.G. Obukhov, Phys. Stat. Sol. (b) 133, 735 (1986).
- [99] S. J. Lee, T. S. Kown, K. Nahm and C. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2, 3253 (1990).
- [100] N. Bouarissa, N. Amrane and H. Aourag, Infrared Phys. Technol. 36, 755 (1995).
- [101] N. Bouarissa and H. Aourag, Infrared Phys. Technol. 36, 973 (1995).
- [102] J. Mycielsky and A. M. Witowski, Phys. Stat. Sol. (b) 134, 675 (1986).
- [103] C. Nordheim, Phys. K9, 607 (1931).
- [104] R. Parmenter, Phys. Rev. 97, 587 (1955).
- [105] L. Vegard, Z.Phys. 5, 17 (1921).
- [106] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B1, 3351 (1970).
- [107] D. Jones and A. H. Lettington, Solid Stat. Commun. 7, 1319 (1969).
- [108] D. Richardson, J. Phys.: Solid Stat. Phys. 4, L289 (1971).
- [109] D. Richardson, J. Phys.: Solid Stat. Phys. 5, 27 (1972).
- [110] N. K. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova and F. V. Shudnova, Semiconductor II-VI, IV-V and V-VI compounds, pleunum, New-York (1969).
- [111] N. A. Gorunova, The chemistry of dimond like semiconductors, Cambridge (1963).
- [112] A. N. Pikhtin, Sov. Phys. Semicond. 11, 245 (1977).
- [113] S. S. Vishnubhatha, B Eyglunet and J. C. Wooly, Can. J. Phys. 47, 1661 (1968).
- [114] D. Long, In semiconductors and semimetals, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, vol. 1, 143, Academic, New-York (1966).
- [115] O. Madelung, Phys of III-V compound, 269, Wiley, New-York (1964).

- [116] A. Baldereschi and K. Maschke, *Solid Stat. Commun.* 16, 99 (1975);  
A. Zunger and J. E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.* 51, 662 (1983).
- [117] A. B. Chen and A. Sher, *Phys. Rev. B* 23, 5360 (1981) ; *Phys. Rev. Lett.* 40, 900 (1978);  
M. Bugajski, A. M. Kontkiewicz and H. Mariette, *Phys. Rev. B* 28, 7105 (1983);  
H. Ehtenreich and K. C. Hass, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 133 (1982);  
D. Y. Ting and Y. C. Chang, *Phys. Rev B* 30, 3309 (1984).
- [118] R. Hill, *J. Phys. C.: Solid. Stat. Phys.* 7, 521 (1974).
- [119] A. G. Thomson J. C. Wooly, *Can. J. Phys.* 45, 255 (1967).
- [120] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61, 4869 (1987).
- [121] S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 39, 3279 (1989).
- [122] S. Krishnwllurthy, M. A. Berding, A. Sher and A.B. Chen, *Phys. Rev. B* 37, 4254 (1988).
- [123] A. Baldereschi, E. Hese, K. Maschke, H. Neumann, K.-R. Schulze and K. Unger: *J. Phys. C : Solid State Phys.* 10, 4709 (1977).
- [124] W. Porod and D. K. Ferry, *Phys. Rev. B* 27, 2587 (1983).
- [125] N. Bouarissa and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 190, 227 (1995).
- [126] N. Bouarissa, R. N. West and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 188, 723 (1995).
- [127] B. Freytag, P. Pavone and U. Rossler, *Solid-State Commun.* 94, 103, (1995).
- [128] H. C. Poon, Z. C. Feng and M. F. Li, *J. Phys: Condens. Matter* 7, 2783 (1995).
- [129] Y. P. Feng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C.K. Ong and J. B. Xia, *J. Appl. Phys.* 74, 3948 (1993).
- [130] K. L. Teo, Y. P. Feng, M. F. Li, T. C. Chong and J. B. Xia, *J. Appl. Phys.* 74, 349 (1994).

- [131] Abid, N. Badi, M. Driz, N. Bouarissa, K. H. Benkabou, B. Khelifa and H. Aourag, *Materials Science and Engineering B33*, 133 (1995).
- [132] T. P. Pearsall, in *GaInAsP alloy semiconductors*, edited by T. P. Pearsall, Wiley, New-York (1982).
- [133] V. B. Gera, R. Gupta, and K. P. Jain, *Phys. Rev. B36*, 9657 (1987).
- [134] J. C. Phillips, *Science* 169, 1035 (1970) ; *Rev. Mod. Phys.* 42, 317 (1970).
- [135] L. Pauling, *The nature of chemical bond*, Ithaca, New-York (1960).
- [136] C. A. Coulson, L. B. Redei and D. Stocker, *Pro. Roy. Soc.* 270, 352 (1962).
- [137] J. P. walter and M. L. Cohen, *Phys Rev. B4*, 1877 (1971).
- [138] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B7*, 5212 (1973).
- [139] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Rev. B8*, 5747 (1973).
- [140] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Status Solidi (b)* 62, 238 (1974).
- [141] H. T. Diep, « *Physique de la matière condensée* » édition Dunod, Paris (2003).
- [142] E. Rosencher et B. Vinter, « *Optoélectronique* » édition Dunod, Paris (2002).
- [143] J. R. Chelikowsky, T. J. Wagner A. Tin and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B40*, 9644 (1989).
- [144] J. C. Phillips and J. A. Van Vachten, *Phys. Rev. B2*, 2147 (1970).
- [145] N. E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, *Phys. Rev. B36*, 1032 (1987).
- [146] A. Garcia and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B47*, 4215 (1993).
- [147] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001) and references cited therein..
- [148] F. Devaux, S. Chelles, A. Ougazzaden, A. Mircea, J. C. Harmand, *Semicond. Sci. Technol.* 10, 887 (1995).

- [149] M. Feng, C. L. Lau, V. Eu, C. Ito, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1233 (1990).
- [150] K. Shim, H. Rabitz, *Phys. Rev.* B58, 1940 (1998).
- [151] N. Bouarissa, *Superlattice Microst.* 26, 279 (1999).
- [152] K. Kassali, N. Bouarissa, *Solid State Electron.* 44, 501 (2000).
- [153] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), *Handbook series on semiconductor parameters*, vol. 2, World Scientific, Singapour, (1999) and references cited therein.
- [154] N. Bouarissa, *Phys. Lett. A* 245, 285 (1998).
- [155] T. Kobayasi, H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ.* 2, 7 (1993).
- [156] A. F. Wright, J. S. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* 66, 3465 (1995).
- [157] N. Dai, F. Brown, R.E. Doezema, S. J. Chung, K. J. Goldammer, M. B. Santos, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3132 (1998).
- [158] M. Wada, S. Araki, T. Kudou, T. Umezawa, S. Nakajima, T. Ueda, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2722 (2000).
- [159] N. Bouarissa, A. Tanto, H. Aourag, T. Bent-Meziane, *Comput. Mater. Sci.* 3, 430 (1995).
- [160] F. Benmakhlouf, A. Bechiri and N. Bouarissa, *Solid-State electronics* 47, 1335 (2003).
- [161] A. Bechiri, F. Benmakhlouf and N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 77, 507 (2002).
- [162] T. Fukui and Y. Horikoshi, *Jpn J. Appl. Phys.* 20, 587 (1981).
- [163] N. Bouarissa, *Solid State Electron.* 44, 2193 (2000).
- [164] H. W. Rompa, M. F. H. Schuurmans and Williams, *Phys. Rev. Lett.* 52, 675 (1984).
- [165] K. Iga, S. Kinoshita, *Process Technology for Semiconductor Lasers* (Springer, Berlin, 1996).

- [166] M. Quillec, *Materials for Optoelectronics* (Kluwer Academic Pub., Boston, 1996).
- [167] K. Shim, H. Rabitz, *J. Korean Phys. Soc.* 37, 124 (2000).
- [168] T. P. Pearsall, B. I. Millev and R. J. Capik, *Appl. Phys. Lett.* 28, 499 (1976).
- [169] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 53, 8775 (1982).
- [170] N. Bouarissa, *Infrared. Phys. Technol.* 40, 423 (1999).
- [171] K. Shim, H. Rabitz, *Phys. Rev. B* 57, 12874 (1998).
- [172] H. Horugushi and H. Osanai, *Electron Lett.* 12, 310 (1976).
- [173] D. N. Payne and W. A. Gambling, *Electron Lett.* 11, 177 (1975).
- [174] S. Adachi, *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds : InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs and InGaAsP* (Wiley, New York, 1992)..
- [175] V. Swaminathan and A. T. Macrander, *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures Chap.1* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991).
- [176] V. Swaminathan, in *Indium Phosphide and related Materials : Processing, Technology, and Devices, Chap.1*, edited by A.Katz (Artech House, Boston, 1992).
- [177] R. A. Wood, R. J. Pasko, *J. Vac. Technol. A* 1, 1608 (1983).
- [178] D. D. Edwall, E. R. Geertner and W. E. Tennant, *J. Appl. Phys.* 55, 1453 (1984)
- [179] M. Ishikawa, T. Onda, N Ogasawara and R. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 2332 (1990).
- [180] T. Kato, T. Matsumoto and T. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 1513 (1989).
- [181] T. Sugiuran, N Hase, Y. Iguchi and N. Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 544 (1998).
- [182] Q. S. Zhu, K Hiramatsu, N. Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L 1326 (1989).
- [183] Z. L. Xu, W. J. Xu, L. Li, C.Q. Yang, H. D. Liu, *Appl. Phys. A* 66, 565 (1998).

- [184] S. K. Ghandi and I. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* 44, 779 (1984).
- [185] G. Zhang, H. Asonen and M. Pessa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L 1049 (1994).
- [186] G. B. Stringfellow, *Rep. Prog. Phys.* 45, 469 (1982).
- [187] M. J. Ludwise, *J. Appl. Phys.* 58, R31 (1985).
- [188] T. Y. Seong, D.G. Kim, D. H. Jang and J. K. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 5607 (1996).
- [189] M. Ohkubo, A. Iketani, M. Ikeda and T. Ninomiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L993, (1994).
- [190] T. J. Kim, J. K. Ji, Y. C. Keh, H. S. Kim, S. D. Lee, A. G. Choo and T. I. Kim, *J. of Korean Phys. Society* 34, S315 (1999).
- [191] K. Kassali, Thèse de doctorat d'état, université de Ferhat Abbas-Setif (2004).
- [192] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, *Phys. Rev.* B57, 2257 (1998).
- [193] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 66, 6030 (1989).
- [194] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 53, 5863 (1982).
- [195] F. Manghi, G. Riegler, C. M. Bertoni and G. B. Bachelet, *Phys. Rev.* B31, 3680 (1985).
- [196] D. E. Aspnes, C. G. Olson and D. W. Lynch, *Phys. Rev. Lett.* 37, 766 (1976).
- [197] A. A. Bernussi W. Carvalho, Jr. And M. K. Dias Franco, *J. Appl. Phys.* 89, 4898 (2001).
- [198] S. Adachi, *Phys. Rev.* B39, 12612 (1989).
- [199] R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. Johnston, Jr. and R. L. Barns, *Appl. Phys. Lett.* 33, 659 (1978).
- [200] E. H. Perea, E. E. Mendez and C. G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.* 36, 978 (1980).
- [201] A. B.Chen, A. Sher, *Phys. Rev.* B19, 3057 (1979).

- [202] W.A.Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, CA, (1980).
- [203] R. J. Nicholas, J. C. Portal, C. Houlbert, P. Perrier and T. P. Pearsall, *Appl. Phys. Lett.* 34, 492 (1979).
- [204] J. B. Restorff, B. Houston, J. R. Burke and R. E. Hayes, *appl. Phys. Lett.* 32, 189 (1978).
- [205] P. M. Laufer, F. H. Pollack, R. E. Nahory, and M. A. Pollak, *Solid State Commun.* 36, 419 (1980).
- [206] A. Bechiri and N. Bouarissa, *Superlattices and Microstructures*, accepted, (2005).
- [207] K. Kassali and N. Bouarissa, *Microelectronic Engineering* 54, 277 (2000).
- [208] W. G. Bi and C. W. Tu *App. Phys. Lett.* 72 , 1161 (1998) and references cited therein.
- [209] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager *et al.*, *J. Appl. Phys.* 86, 2349 (1999) and references cited therein.
- [210] J. Singh, *physics of semiconductors and their heterostructures*, Mc Graw-Hill (1993).
- [211] R. J. Nicholas, S. C. Sessions and J. C. Portal, *Appl. Phys. Lett.* 37, 178 (1980).
- [212] H. Brendecke, H. L. Strömer and R. J. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* 35, 772 (1979).
- [213] R. J. Nicholas, R. A. Stradling and J. C. Ramage, *J. Phys. C* 12, 1641 (1979).

**Abstract:**

In this work, we have investigated the electronic properties of the alloys semiconductors binaries: GaAs, AlAs, InP, InAs, GaSb, InSb, AlSb ; ternaries :  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$ ,  $InP_xSb_{1-x}$  and quaternaries :  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  and  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$ . These alloys have a significant interest to design optoelectronic devices such as the electroluminescent diodes, the lasers diode.

Our calculations are based on the empirical pseudopotential method (EPM) combined with the virtual crystal approximation (VCA). These methods are simple and expected to give quick and reasonably reliable results. The present work demonstrates that the simplicity of these methods is not only convenient in computation but is also useful for providing an efficient and accurate means for predicting the material properties in the full range of an alloys composition, thereby aiding in the discovery of new materials with desired material properties.

Our results, for the important direct and indirect band-gap energies, band structure, electronic charge densities, antisymmetric gaps and electron effective masses of the binary compounds InP, InAs, GaAs GaP, and their ternary and quaternary alloys in the cubic phase, agree well with the available experimental and theoretical data.

A detailed attention was paid to the effect of the disorder on the electronic properties of ternary alloys ( $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$ ,  $InP_xSb_{1-x}$ ) and the effect of the disorder and the substrate on the electronic properties of quaternary alloys ( $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/ZnSe$ ).

Moreover, the agreement between our results concerning the electronic properties of these compounds, the experimental data and other theoretical available was satisfactory.

## ملخص:

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص الإلكترونية للسبائك نصف الناقلة الثنائية :  $\text{InSb}$  ،  $\text{AlSb}$  ،  $\text{GaAs}$  ،  $\text{AlAs}$  ،  $\text{InP}$  ،  $\text{InAs}$  ،  $\text{GaSb}$  ،  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  ،  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  ،  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  ،  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  : والثلاثية  $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{GaAs}$  ،  $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$  ،  $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{ZnSe}$  و الرباعية :  $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{GaAs}$  ،  $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$  ،  $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{ZnSe}$  . لهذه السبائك أهمية كبيرة لصنع الأجهزة الإلكترونية الضوئية كالديودات الكهرومتألقة و الديودات الليزرية.

حساباتنا معتمدة على طريقة شبه الكمون التجريبي المحلي المقرون بتقريب البلورة الافتراضية. هاته الطرق بسيطة و تعطي نتائج سريعة و حسنة. هذا العمل يبين أن بساطة هذه الطرق ليست فقط ملائمة في الحسابات بل كذلك مفيدة للتزود بوسائل فعالة و دقيقة للتنبؤ بالخواص المادية في كل مجال تركيب السبيكة، مما يسهل من إكتشاف مواد جديدة ذات خواص مادية مراد الحصول عليها.

نتائجنا، للنطاق الممنوع المباشر و غير المباشر، بنيات عصابات الطاقة ، كثافة الشحنة الإلكترونية ، النطاق ضد المتناظر و الكتلة الفعالة للمركبات:  $\text{GaAs}$  ،  $\text{GaP}$  ،  $\text{InP}$  ،  $\text{InAs}$  و سبائكها الثلاثية و الرباعية المتبلورة بطور "كبريت-الزنك"، موافقة جدا للمعطيات التجريبية الموجودة و بعض الحسابات النظرية المتوفرة.

أهمية خاصة أعطيت لتأثير العشوائية على الخواص الإلكترونية للسبائك الثلاثية ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ) ،  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  ،  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  ،  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  ،  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  و تأثير العشوائية و المسند على الخواص الإلكترونية للسبائك الرباعية ( $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$  ،  $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{GaAs}$  ،  $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{ZnSe}$ ).

علاوة على ذلك، هناك تطابق مرضي بين نتائجنا المحصل عليها بالنسبة للخواص الإلكترونية لهذه المركبات، و بين المعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés électroniques des alliages semi-conducteurs binaires : GaAs, AlAs, InP, InAs, GaSb, InSb, AlSb ; ternaires :  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$ ,  $InP_xSb_{1-x}$  et quaternaires :  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / ZnSe$ . Ces alliages ont un intérêt important pour concevoir des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes et les diodes laser.

Nos calculs sont basés sur la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) combinée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA). Ces méthodes sont simples et donnent des résultats rapides et raisonnablement fiables. Le travail actuel démontre que la simplicité de ces méthodes est non seulement commode dans les calculs mais également utile pour fournir des moyens efficaces et précis pour prévoir les propriétés matérielles dans toute la gamme de la composition des alliages, facilitant de ce fait la découverte de nouveaux matériaux de propriétés matérielles désirées.

Nos résultats, pour les gaps directs et indirects, les structures de bandes, les densités de charges électroniques, les gaps antisymétriques et la masse effective des composés binaires InP, InAs, GaAs GaP et leurs alliages ternaires et quaternaires cristallisant dans la phase zinc-blende, sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Une attention particulière a été portée à l'effet du désordre sur les propriétés électroniques des alliages ternaires ( $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$ ,  $InP_xSb_{1-x}$ ) et à l'effet du désordre et du substrat sur les propriétés électroniques des alliages quaternaires ( $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / InP$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / GaAs$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / ZnSe$ ).

En outre, l'accord entre nos résultats concernant les propriétés électroniques de ces composés, les données expérimentales et autres théoriques disponibles était satisfaisant.