الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L' ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE COLONEL HADJ LAKHDAR
BATNA (ALGERIE)

# THESE

Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique
Pour l'obtention du Diplôme de

## DOCTORAT DE SCIENCES

OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Par :

**Baaziz Hakim**

**THEME**

# *Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs penternaire* $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$

**Soutenu le : 16 / 01 /2006**

**Devant la commission d'examen**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mr. M.Chahdi | Prof. | Université de Batna | Président |
| Mr. N.Bouarissa | Prof. | KKU Saudi Arabia | Rapporteur |
| Mr. Dj.Belbacha | M.C | Université de Batna | Examinateur |
| Mr. A. Belgacem Bouzida | Prof. | Université de Batna | Examinateur |
| Mr. F.Ali Sahraoui | M.C | Université de Setif | Examinateur |
| Mr. B.Bennacer | M.C | Université de Guelma | Examinateur |

*Je dédie ce modeste travail :*

***A mes parents***
***A ma femme***
***A mes enfants (Nour el Houda et Mohamed)***
***A mes frères et soeurs***
***A mes amis***

# *Remerciements*

Ce présent travail a été réalisé au département de physique de l'université Mohamed Boudiaf à M'sila , une partie de ce travail a été fait au " International Center for Theoretical Physics", (Abdus Salam ) Trieste, Italy.

Il m'est très difficile d'exprimer en quelques lignes toute ma gratitude à Monsieur le Professeur N. Bouarissa qui a dirigé ce travail. Sa disponibilité permanente et son aide ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils avisés m'ont été d'un grand secours.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M.Chahdi pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à messieurs le Docteur A. Belkacem Bouzida, et le Docteur B. Bennacer et le Docteur Dj. Belbacha et le Docteur F. Ali Sahraoui d'avoir accepter d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Je ne saurais comment exprimer toute ma gratitude à ma femme pour son soutien et son encouragement.

J'adresse mes vifs remerciements à toute ma famille. Un grand merci à ma mère et à mon père.

J'adresse mes vifs remerciements à mes collègues et à mes amis.

# *Introduction générale*

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semiconducteurs ….etc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, des alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences varies. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

Devant l'impossibilité de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de quatre particules et plus[2], on recourt à des méthodes d'approximation. Leur critère de validité est de conduire au meilleur accord possible entre la valeur calculée et la valeur expérimentale pour diverses grandeurs observables, comme par exemple les énergies et les longueurs des liaisons.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes empiriques qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Les méthodes les plus simples ne donnent pas un excellent accord entre le calcul et les données expérimentales. Les théoriciens se sont efforcés de perfectionner leurs outils. De très

bons résultats peuvent maintenant être obtenus avec des méthodes plus sophistiquées qui nécessitent l'utilisation d'ordinateurs. Les progrès technologiques dans le domaine de l'informatique permettent actuellement de traiter de nombreux problèmes avec des ordinateurs de bureau .

Parmi ces méthodes [3] qui ont été développées pour le calcul de la structure de bandes, on cite la méthode des liaisons faibles ( N.F.E.M ), la méthode des liaisons fortes (T.B), la méthode des ondes planes augmentées (A.P.W ), la méthode des ondes planes orthogonalisees (O.P.W ), la méthode des pseudopotentiels (P.M ). C'est cette dernière que nous avons utilisé pour étudier l'alliage penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ .

L'approche historique le plus simple pour étudier les alliages est l'approximation du cristal virtuel (VCA), dans lequel l'alliage réel désordonné est représenté par un solide cristallin d'atomes virtuels qui sont donnés par un moyen d'atomes réels [4], avec des propriétés qui sont intermédiaires entre celles des constituants purs. Cette théorie n'est pas " structural" dans le sens qu'elle considère seulement l'occupation moyenne des sites du réseau, conserve la topologie, mais ignore toutes les informations associées avec l'arrangement géométrique des atomes autour de chaque site et l'environnement local des atomes. Cette théorie est donc inadéquate pour l'étude des propriétés "comme les propriétés électroniques et vibrationnelles " qui dépendent fortement du désordre substitutionnel, il faut alors développer et améliorer cette approximation. Pour cela on a introduit l'effet de désordre dans la VCA en ajoutant un potentiel effectif du désordre dans le potentiel cristallin pour étuder l'alliage quaternaire par contre pour l'alliage pentenaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ , on se contente de l'utilisation de la VCA. En souhaitant de corriger (tenir en compte de l'effet du désordre) cette approximation dans le futur, pour qu'elle sera adéquate.

Les propriétés électroniques des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure. Les propriétés des binaires GaAs, InAs, GaSb , InSb, GaP, et InP étant les plus connues, par contre peu de résultats sont disponibles pour l'alliage semiconducteur quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ et penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$. Malgré l'importance des propriétés électroniques des alliages à plusieurs composants (multi-component) qui ont été utilisés comme des substrats, couche de revêtement (cladding layers), éléments actifs dans les dispositifs optoélectroniques et pour d'autres applications [5], beaucoup de recherches théoriques et expérimentales sont effectuées sur les alliages ternaires [5,6], mais seulement quelques alliages quaternaires ont été étudies [5,7,8,9]. Les alliages paternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ n'ont été pas étudiés d'une façon extensive ni expérimentalement ni théoriquement. A notre meilleur connaissance, la première étude qui a été faite récemment c'est celle de Shim et Rabitz [10-12] sur les alliages $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ , en utilisant le modèle de la liaison forte universelle basé sur une pseudo-cellule modifie. Les études théoriques de propriétés électroniques et structurales de l'alliage penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ [12], montre la possibilité de couvrir une large région de concentration x, y en utilisant le matériau InAs comme substrat.

Cette thèse à pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et optoélectroniques des alliages semiconducteurs penternaire du type III-V cristallisant dans la structure zinc-blende (cubique). Le but du travail est l`investigation des paramètres de la structure de bandes électronique**,** a savoir les gaps énergétiques, la densité de charge électronique, l`ionicité, la charge effective transverse, l`indice de réfraction, la constante diélectrique statique, la constante diélectrique de haute- fréquence, etc. La méthode de calcul utilisée pour les états

électroniques est la méthode des pseudopotentiels. Cette dernière a été couplée avec l`approximation du cristal virtuel (VCA) pour obtenir les propriétés électroniques des alliages semiconducteurs. Afin d`obtenir les propriétés optiques et structurales, on a utilisé des formules empiriques et a combiné la méthode des pseudopotentiels avec le modèle de Harrison [13]**.**

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend plusieurs parties: Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la méthode de calcul de la structure de bandes électronique des semiconducteurs adaptée à nos calculs "la méthode du pseudopotentiel empirique locale".

le deuxième chapitre a été l'objet d'un aperçu sur les liaisons cristallines, et un rappel de la théorie des alliages en exposant la méthode du cristal virtuel VCA en tenant compte de l'effet du désordre comme un potentiel effectif qui a été utilisé pour calculer la dépendance compositionnelle du gap énergétique de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ .

Le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

# *Chapitre I*

# *La méthode des pseudopotentiels*

## I.1- Equation de Schrödinger à un électron

### I.1.1- Hamiltonien exact du cristal:

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

$$H\psi = E\psi \qquad (I.1)$$

le problème générale peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons )

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \qquad (I.2)$$

$T_n$ est l'énergie cinétique des noyaux , $V_{nn}$ l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, $V_{ne}$ l'énergie potentielle d'attraction noyaux électrons, $V_{ee}$ l'énergie potentiel de répulsion entre les électrons et $T_e$ l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I.1) avec $H_{total}$ conduit à la résolution d'un problème à N corps.

## I.2- la méthode des pseudopotentiels (P. M):

La méthode des pseudopotentiels fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [13,14]. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des

métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du cœur seront supposés "gelés" et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique. Les coefficients utilisés dans la méthode O.P.W. pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur, peuvent être utilisés pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou "pseudopotentiel". Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquides, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structure des cristaux …etc.

**I.2.1- Formalisme mathématique:**

Comme dans la méthode O.P.W la fonction $\Psi$ est donné par la somme d'ondes planes $\Phi_k^v$ et des états atomiques occupés du coeur $\Phi_k^c$ [14]

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \tag{I.3}$$

La fonction d'onde $\Psi_k$ doit être orthogonale aux états du coeur $\Phi_c$

$$\left\langle \Phi_k^c \middle| \Psi_k \right\rangle = 0 \tag{I.4}$$

$$\Rightarrow \qquad \Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \Phi_k^c \left| \Phi_k^v \right\rangle \Phi_k^c \tag{I.5}$$

$\Psi_k$ vérifie l'équation de Schrodinger :

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \tag{I.6}$$

En remplaçant l'expression (I.5) dans (I.6), nous obtenons

$$H\,\Phi_k^v - H\sum_c \left\langle \Phi_k^c \middle| \Phi_k^v \right\rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \tag{I.7}$$

on sait que :

$$H\Phi_k^c = E_k^c \Phi_k^c \tag{I.8}$$

donc :

$$H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \left\langle \Phi_k^c \middle| \Phi_k^v \right\rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k = E_k \left[ \Phi_k^v + \sum_c - \left\langle \Phi_k^c \middle| \Phi_k^v \right\rangle \Phi_k^c \right]$$

$$H\Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \left\langle \Phi_k^c \middle| \Phi_k^v \right\rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \tag{I.9}$$

avec

$$V_R \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \left\langle \Phi_k^c \middle| \Phi_k^v \right\rangle \Phi_k^c \tag{I.10}$$

on peut écrire l'équation (I.9 ) d' une façon condensée :

$$(H + V_R)\Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \tag{I.11}$$

où

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V_c + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \tag{I.12}$$

on pose

$V_p = V_c + V_R$ c'est le pseudopotentiel qui est faible.

$V_c$ : potentiel attractif du coeur négatif.

$V_R$ : potentiel répulsif positif.

Dans l'équation (I.12 ) $\Phi_k^v$ est la pseudofonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie $\varepsilon_k = \varepsilon(k)$ n'est pas une pseudoénergie mais la vraie énergie correspond à la fonction d'onde $\Psi_k$ .

Dans ce cas pour résoudre l'équation de Schrodinger, on peut considérer le pseudopotentiel comme une perturbation.

**I.2.2. Les modèles des pseudopotentiels:**

Le théorème de l'annulation et les démonstrations analytiques basées sur le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman servaient de base pour expliquer comment la structure électronique d'un système réel peut être décrite par la méthode N.F.E.M ou par un faible potentiel. Cependant, l'approche de Phillips-Kleinman n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bandes d'un cristal. Ce qui fait que, des modèles et des potentiels empiriques furent utilisés pour "fitter" les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problèmes. Dans certains cas, le modèle de potentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, ensuite, il est utilisé pour le calcul de la structure des bandes d'un solide[15].

**I.2.2.1- Le modèle local :**

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable r, et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées :

Le premier modèle [14] consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du coeur. Une forme de ce potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \dfrac{-Ze}{r} & r > r_c \\ \dfrac{-Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \tag{I.13}$$

où

Z : est la valence atomique

$r_c$ : est le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques.

Heine et Aberenkov ont introduit plus de flexibilité pour cet ajustement par l'introduction d'un potentiel A considère comme constant dans la région du cœur. Dans ce cas la forme du potentiel sera:

$$V(r) = \begin{cases} \dfrac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases}$$

enfin Aschkroft proposa une autre forme de potentiel similaire et qui est beaucoup utilisée, c'est le potentiel des cœurs inoccupés donne par :

$$V(r) = \begin{cases} \dfrac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases}$$

**I.2.2.3- Le modèle non local :**

De la même façon, le potentiel (pseudopotentiel ) peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque l (l : nombre quantique) la dépendance en énergie peut être ainsi inclue en remplacant la constante A par $A_l(E)$. on peut donc écrire le pseudopotentiel non local sous la forme suivante [16] :

$$V_{NL}(r) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \tag{I.14}$$

ou: $A_l$ (E) : est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du coeur.

$P_l$ : est l'opérateur de projection de la $l^{eme}$ composante des moments angulaires.

$f_l$ (r) : est la fonction qui représente l'effet de l'état du coeur, elle a plusieurs formes parmi elle celle d'Aschroft, Heine-Abarenkov et la forme de Gauss.

$$V(r,E) = A(E)\, f(r) P \qquad (I.15)$$

Où $A_l$ (r,E) est la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du cœur, $f_l$ (r) est la fonction simulant les effets des états du cœur et $P_l$ est l'opérateur de projection de la $l^{ème}$ composante du moment angulaire.

**I.2.2.3.1- Modèle de Heine et Abarencov:**

La forme carré de la fonction de Heine et Abarencov [17], est très utilisée à cause de sa simplicité,

$$f_l(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases}$$

Où

$r_c$ : Le rayon du coeur ionique.

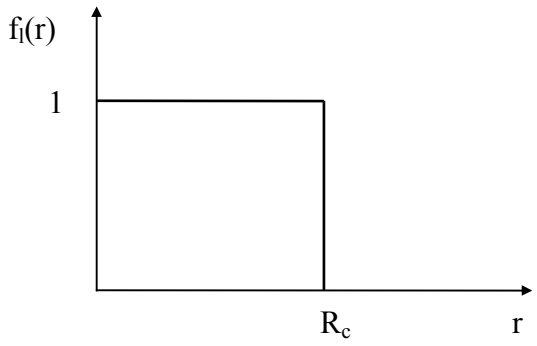


Figure 1: Fonction de Heine-Abarenkov

**I.2.2.3.2- Modèle de Gauss :**

La forme Gaussienne [18] est représentée dans la figure 2 et donné par l'expression suivante :

$$f_l(r) = \exp\left(-r^2 / R_c^2\right) \qquad \text{(I.16)}$$

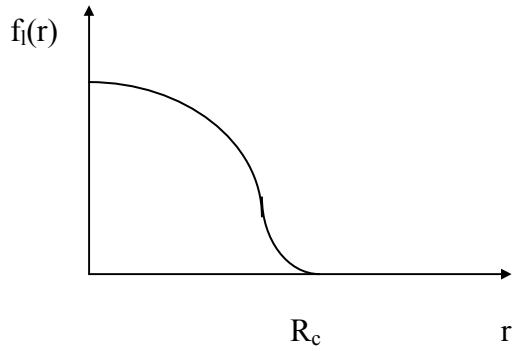


Figure 2 : Fonction de Gauss

A cause de la nature non locale du pseudopotentiel, les facteurs de formes V(G) sont non seulement fonction de G mais aussi dépendent du vecteur d'onde k.

Pour les formes carrés et Gaussiennes, les expressions analytiques de ces éléments de matrices ont été déjà faites. Les corrections non locaux sont négligeables pour les semiconducteurs, mais elles peuvent changer la topologie de la relation de dispersion de quelques structures de bandes et de la dimension des gaps.

**I.3- La méthode empirique des pseudopotentiels (E.P.M)**

La méthode empirique des pseudopotentiel (E.P.M) n'est pas utilisé extensivement pour étudier tous les métaux mais appliquée avec succès à une douzaine de semiconducteurs de structure diamant et zincblende. La première application de succès est le germanium et le silicium [18]. Elle utilise pour déterminer les facteurs de forme, les données expérimentales telles que celles obtenues par le spectre de réflexion ou le spectre de la partie imaginaire de la constante diélectrique que l'on calcule en partant du spectre de réflexion.

Les facteurs de structures peuvent être déterminés de l'analyse des expériences de diffraction de rayons X ou par les neutrons.

L'E.P.M à deux approximations importantes qui sont :

* L'approximation empirique locale.

** L'approximation empirique non locale.

**I.3.1- L'approximation empirique locale :**

L'E.P.M résoud le problème d'ajustement des facteurs de forme expérimentaux V(G) du pseudopotentiel $V^p$ ( r) qui représente la superposition linéaire des potentiels atomiques[19].

$$V(r) = \sum_{R,\tau} V_a\left(r - R - \tau\right) \tag{I.17}$$

où

R : est un vecteur du réseau direct.

$\tau$ : est le vecteur de translation du réseau direct.

Si on étend le potentiel dans le réseau réciproque il aura la forme suivante:

$$V(r) = \sum_{G} V_a(G) S(G) e^{iGr} \tag{I.18}$$

S(G) est le facteur de structure.

V(G) est le facteur de forme.

On peut se limiter à quelques facteurs de formes, par exemple, pour les structures diamant et zincblende, on utilise que trois facteurs de formes V(G) : $G^2$ = 3, 8, 11 en unité de $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$.

La fonction d'onde $\Psi_{n,k}(r)$ et les valeurs de la bande d'énergie E(k) sont les solutions de :

$$\left[\frac{p^2}{2m}+V_p(r)\right]\Psi_{n,k}(r)=E_n(k)\Psi_{n,k}(r) \tag{I.19}$$

ou n représente l'indice de la bande.

$V_p(r)$ : est le pseudopotentiel.

$\Psi_{n,k}(r)$ Les fonctions de Bloch et peuvent être développées en une série d'onde planes.

Le plus important dans ce calcul est la connaissance des facteurs de forme et les facteurs de structure.

Pour les semiconducteurs de type diamand ou zincblende :

$$V(G)=V^s(G)\cos(G\tau)+iV^A(G)\sin(Gr) \tag{I.20}$$

où

$$V^s(G)=\frac{1}{2}\left[V_A(G)+V_B(G)\right] \tag{I.21}$$

$$V^a(G)=\frac{1}{2}\left[V_A(G)-V_B(G)\right] \tag{I.22}$$

où $\tau=\pm\frac{1}{8}(1,1,1)\,a$

a est la constante du réseau.

$V^s$ et $V^a$ sont respectivement les facteurs de forme atomiques symétriques et antisymétriques.

Le procédé de calcul de L' E.P.M comme le montre le diagramme suivant est : choisi V(G). La structure est inclue par le facteur de structure et l'équation de Schrodinger est résolu pour les valeurs propres E(k) d'énergie et les pseudofonctions d'ondes $\Psi_{n,k}(r)$. Ces énergies sont comparées avec l'expérience et V(G) est altéré si on obtient pas un bon accord

entre l'expérience et la théorie. Le procédé est répété jusqu'à l'obtention d'un bon accord entre l'expérience et la théorie.

Généralement un petit nombre d'itération suffit pour concorder entre la théorie et l'expérience .

En plus de L'E.P.M, qui constitué la méthode la plus utilisée dans le calcul des structures de bandes, d'autres variétés de la méthode pseudopotentiel ont été développées. Ce sont notamment la méthode Self-consistante et Ab initio.

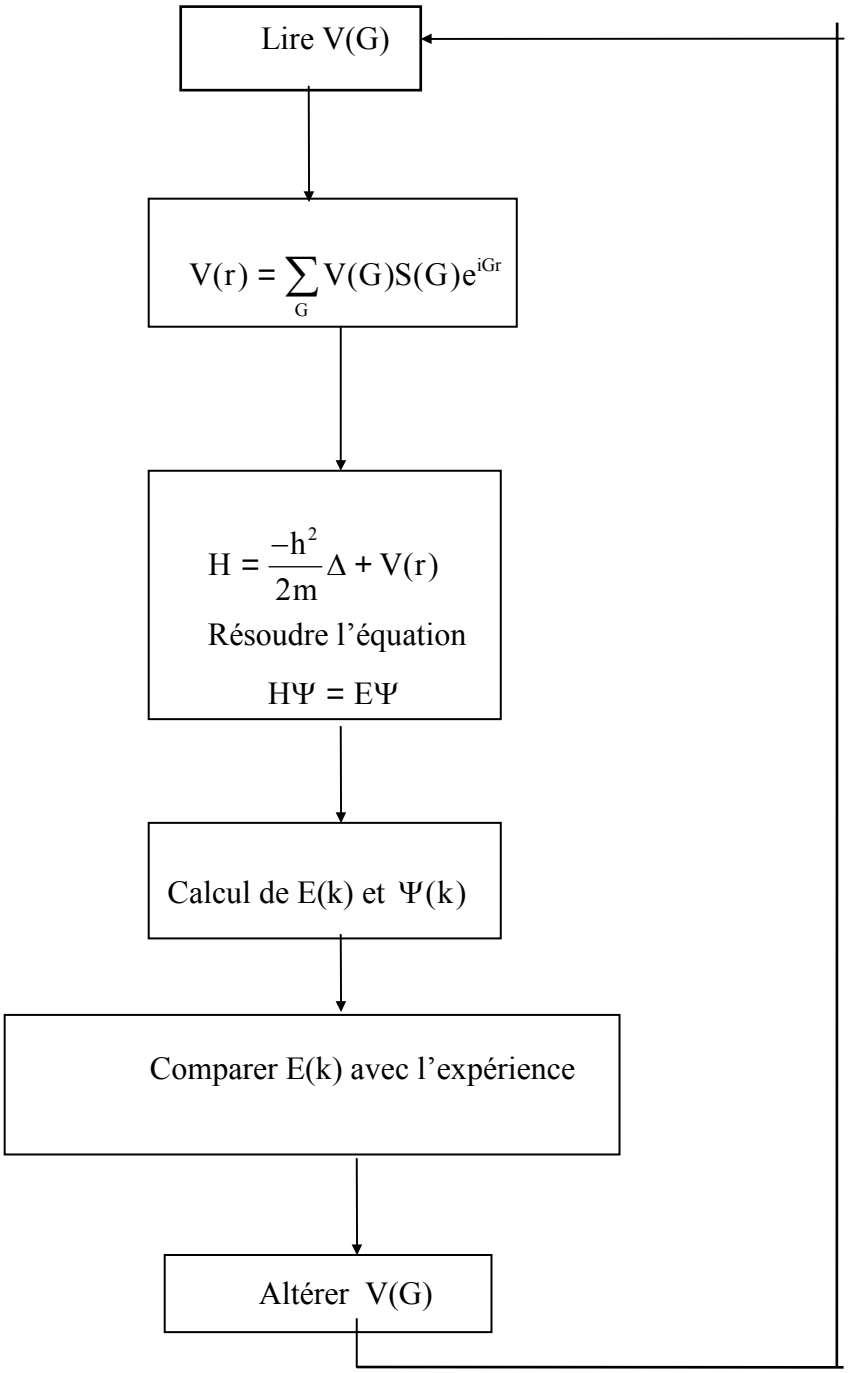


Diagramme bloc de la méthode E.P.M locale

# *Chapitre II*

# *Les liaisons* cristallines *et la théorie des alliages semiconducteurs*

## II.1- *Les liaisons* cristallines*:*

### II.1.1- Introduction :

les solides peuvent être classés sur la base de la symétrie géométrique de leurs structures cristallines mais cette méthode de classification reste aveugle aux aspect structurales importants d'un solide qui affectent ses propriétés physiques. Nous décrivons une autre méthode qui n'est pas fondée sur la symétrie, mais qui insiste sur les propriétés physiques. Cette dernière est basée sur la configuration des électrons de valence. Entre deux atomes, il peut se manifester deux types d'interactions. Des forces de répulsion entre les nuages électroniques et entre les noyaux , qui portent des charges de même signe, et des forces d'attraction entre les électrons de l'un et le noyaux de l'autre qui portent des charges de signes contraires.

L'attraction électrostatique entre les charges négatives des électrons et les charges positives des noyaux est entièrement responsable de la cohésion d'un cristal. Les forces magnétiques n'ont qu'un effet assez faible sur la cohésion et les forces de gravitation sont négligeables [26], la différence observé entre les différentes formes de matière condensée sont dues aux différences dans la distribution des électrons externes et des ions. Un cristal est stable si son énergie totale est inférieure à l'énergie totale des atomes ou molécules libres.

**II .1.2- Classification des solides :**

La distinction entre les métaux et les isolants est basée sur la distribution électronique dans l'espace k qui précise lesquels des niveaux k possibles sont occupes. Cependant, il serait d'une grande utilité d'obtenir d'autres distinction électronique spatiale.

**II.1.2.1- Les Cristaux covalents :**

ceux-ci décrits comme ayant des distributions électroniques spatiales qui ne sont pas tellement différentes de celles des métaux mais leurs bandes partiellement remplies dans l'espace k [3]. Par conséquent, les électrons dans les cristaux covalents ne sont pas nécessairement fortement localises au voisinage des cœurs ioniques. D'autres part les cristaux covalents n'ont probablement pas la distribution presque uniforme de la densité électronique dans la région interstitielle caractéristique des métaux simples. Il est plus probable que la distribution électronique dans la région interstitielle est localisée dans certaines directions privilégiées, conduisant à ce qui est appelé des liaisons. Cette dernière est forte. Les spins des deux électrons de la liaison sont antiparallèles [26].

Le diamant est typique des structures cristallines formées à partir des éléments de la colonne IV de la table périodique: le Carbone , le Silicium, le Germanium et l'étain gris. Tous ces éléments cristallisent dans la structure du diamant à coordinence tétraédrique. Chaque atome participe à quatre liaisons covalentes en partageant un électron avec chacun de ces quatre voisines. Les cristaux covalents ne sont pas d'aussi bon isolants que les cristaux ioniques; ceci est compatible avec la délocalisation de la charge dans la liaison covalente. Les semi conducteurs sont tous des cristaux covalents contenant parfois comme les composés (III-V) une trace de liaison ionique [3] .

**II.1.2.2- Les Cristaux moléculaires:**

les exemples remarquables de cristaux moléculaires sont les gaz nobles comme le néon, l'argon, le krypton et le xénon qui cristallisent tous dans des réseaux de bravais monoatomiques. Dans l'état atomique, ils ont des couches électroniques complètement remplis, une configuration hautement stable qui n'est que faiblement perturbée dans le solide [26]. Du point de vue de la structure de bandes les gaz nobles sont d'excellents exemples de solides a liaison extrêmement fortes, autrement dit , il y a très peu de densité électronique entre les cœurs ioniques, tous les électrons restant bien localisés au voisinage de leurs ions parents [3]. Les cristaux moléculaires sont composés d'atomes ayant de très hautes énergie d'ionisation. Dans les cristaux de gaz rares, les atomes s'empilent d'une manière aussi dense que possible [26]. La cohésion du solide est assurée par de faibles forces, appelées forces de van der waals ou forces de dipôle fluctuant. Considérons deux atomes sépares par une distance r. même si la distribution moyenne de la charge dans un seul atome de gaz rare a une symétrie sphérique, il doit y avoir à chaque instant un moment dipolaire P1 (dont la valeur moyenne sur le temps doit être nulle). Il y' aura alors un champ électrique égal à P1/r**3. celui-ci va introduire un moment dipolaire dans le deuxième atome proportionnel au champ:

$$P_2 = \alpha E \approx \frac{\alpha P_1}{r^3} \qquad \text{(II.1)}$$

$\alpha$: la polarisabilité de l'atome

l'énergie d'interaction des deux dipôles sera.

$$\frac{P_1 P_2}{3} \approx \frac{\alpha P_1^2}{6} \qquad \text{(II.2)}$$

la moyenne temporelle de cette quantité n'est pas nulle, bien que la moyenne de $P_1$ le soit. En raison de sa décroissance rapide avec la distance. Cette dernière est extrêmement faible. D'ou les points de fusion et d'ébullition peu élevés des gaz nobles condenses.

Les gaz nobles sont traités comme des atomes maintenus ensembles par des interactions de van der waals à courte portée, et maintenus à l'écart les uns des autres par la répulsion cœur –cœur, de portée encore plus courte. Les atomes dans un gaz rare solide comme nous l'avons dit sont légèrement déformés par rapport à la configuration stable de couche complète qu'ils possèdent à l'état d'équilibre. Cette légère déformation peut être décrite par les interactions de van der waals et représentée comme un faible potentiel attractif. C'est cette faible attraction qui assure la cohésion du solide. Quand les atomes s'approchent trop les uns des autres, la répulsion du cœur de l'ion intervient. Le potentiel résultant à donc la forme:

$$\phi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad \text{(II.3)}$$

qui est appelé potentiel de Leonurd-Jones.

Oû:

$$\sigma = \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{6}} \quad , \qquad \varepsilon = \frac{A^2}{4B}$$

r: est la distance entre les atomes.

A , B sont des constantes positives

Il n'y a aucune raison de choisir une puissance égale à 12 pour le terme répulsif, à part la simplicité analytique qui en découle et la condition selon laquelle le nombre doit être supérieur à 6. avec ce choix, cependant, les propriétés

thermodynamiques du néon , de l'argon, du krypton et du xénon gazeux à faible densité peuvent être reproduites par des choix adéquates de ε et σ pour chacun de ces gaz. Les valeurs ainsi obtenues sont présentées dans le tableau (1).

| | Ne | Ar | Kr | Xe |
|---|---|---|---|---|
| ε ($10^{-13}$ erg ) | 0.050 | 0.167 | 0.225 | 0.320 |
| ε (ev) | 0.0031 | 0.0104 | 0.0140 | 0.0200 |
| σ ($A^0$ ) | 2.74 | 3.40 | 3.65 | 3.98 |

Tableau 1. Valeurs des paramètres de Lennard- Jones pour les gaz nobles.

Nous insistons sur le fait que la forme précise du potentiel (II.3) ne devrait pas être prise trop au sérieux. Ce n'est rien d'autre qu'une façon simple de prendre en compte ce qui suit.

1- le potentiel est attractif et varie comme $\frac{1}{6}$ pour de grandes séparations.

2- Le potentiel est fortement répulsif pour de faibles séparations.

3- Les paramètres ε et σ représentent la puissance de l'attraction et le rayon du cœur répulsif, détermine par l'ajustement des données dans l'état gazeux .

**II.1.2.3- Les Cristaux ioniques :**

La liaison ionique résulte de l'interaction électrostatique entre ions de charges opposés. La configuration électronique de tous les ions d'un cristal ionique simple correspond à des couches électroniques complètes comme pour les atomes des gaz inerte , et la distribution des charges a une symétrie sphérique avec une certaine distorsion près de la région de contact entre deux atomes voisins et cela est confirmée par des études par rayons x [26]. Puisque, cependant, les entités localisées constituant un cristal ionique ne sont pas des atomes neutres , mais des

ions chargés, les immenses forces électrostatiques jouent un rôle prépondérant dans la détermination des propriétés des cristaux ioniques.

Le modèle le plus naïf d'un cristal ionique traite tous les ions comme des sphères chargées et impénétrables. La cohésion du cristal est assurée par l'attraction électronique entre les sphères chargées positivement et celles chargées négativement. L'effondrement du cristal étant évité grâce à leur impénétrabilité. Cette dernière est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli et des configurations stables de couches complètes des ions. Lorsque deux ions sont amenés l'un prés de l'autre au point que leurs distributions de charge électronique commencent à se recouvrir, le principe de Pauli d'exclusion requiert que l'excès de charge introduit dans le voisinage de chaque ion par l'autre soit placé dans les niveaux inoccupés.

Si on suppose que l'énergie de cohésion est entièrement donnée par l'énergie potentielle de particules classiques localisées aux positions d'équilibre. Puisque les particules dans les cristaux ioniques sont des ions électriquement chargées, le terme le plus grand dans l'énergie d'interaction est celui de l'interaction inter ionique de coulomb. On représente l'énergie de cohésion totale par paire d'ions sous la forme.

$$u(r) = u^{coeur}(r) + u^{coul}(r) = \frac{-\alpha e^2}{} + \frac{c}{n} \qquad \text{(II.4)}$$

où :

r : est la distance entre plus proches voisins.

α : constante de Madelung, dépend uniquement de la structure cristalline. Dans le tableau (2), on donne des valeurs de α pour les structures cubiques les plus importantes.

| Structure cristalline | Constante de Madelung $\alpha$ |
|---|---|
| Chlorure de césium | 1.7627 |
| Chlorure de sodium | 1.7476 |
| Zinc blende | 1.6381 |

Tableau 2. Constante de Madelung $\alpha$ pour quelques structures cristallines cubiques

**II.1.2.4- Les métaux:**

La liaison covalente s'étend jusqu'a ce qu'il apparaisse une densité d'électrons notable dans toutes les régions interstitielles. Un modèle [1] très simplifie de la liaison repose sur l'idée de la mise en commun de tous les électrons de valence entre tous les atomes de l'échantillon de métal quelque soit son volume. C'est donc une extension de la notion de covalence. Les atomes peu électronégatifs puisqu'il s'agit d'un métal, perdent leurs électrons de valence et deviennent des ions positifs qui occupent les uns par rapport aux autres des positions fixes. Les électrons ainsi libérés constituent une sorte de gaz d'électrons qui se répand dans le cristal et qui baigne les ions; ils sont constamment en mouvement, de façon totalement désordonnées.

**II.1.2.5- Les cristaux à liaison hydrogène :**

Dans certaines classifications, les cristaux à liaison hydrogène sont classé comme une quatrième catégorie d'isolants. Ceci est dû au fait que l'hydrogène est unique pour trois raisons importantes [3].

- le cœur de l'ion d'atome d'hydrogène est un proton nu d'un rayon de l'ordre de $10^{-13}$ cm , plus petit d'un facteur de $10^5$ que n'importe quel autre cœur .

- il manque à l'hydrogène un électron pour atteindre la configuration stable de l'hélium, qui est unique parmi les configurations stables n'a pas huit mais seulement deux électrons dans la couche externe.
- Le potentiel de première ionisation de l'hydrogène atomique est inhabituellement élevé ( 13.50 eV).

A cause de son grand potentiel d'ionisation, il est beaucoup plus difficile d'arracher complètement un électron à l'hydrogène, et par conséquent, il ne se comporte pas comme un ion d'un métal alcalin dans la formation des cristaux ioniques. D'autre part, il ne peut se comporter comme des atomes dans les cristaux covalents et comme il lui faut seulement un électron pour arriver à une configuration de couche complète ; il peut , en termes chimiques, former une seule liaison covalente à l'aide d'un partage de l'électron.

**II .1.3 - Les cristaux III-V:**

Les cristaux qui apparient des éléments des colonnes III et V du tableau périodique ont un caractère encore moins ionique.

Ils adoptent presque tous la structure de la blende caractéristique des cristaux covalents. La plupart se comportent comme des semi conducteurs plutot que comme des isolants, leur nature ionique est très faible, et que les électrons ne sont pas fortement localisés. Les composés III-V sont de bons exemples de substances qui sont partiellement ioniques et partiellement covalentes. Ils sont conventionnellement décrits comme étant essentiellement covalents, avec une concentration résiduelle d'excès de charge autour des cœurs des ions [3].

## II.2- La théorie des alliages semiconducteurs

### II.2.1 - Introduction

Dans la science des matériaux, les alliages quaternaires et penternaires III-V de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ et $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$ ont été connus très utile pour la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Ceci est dû à la possibilité d'ajuster la largeur du gap d'énergie en variant la composition de ces alliages. Plusieurs approches ont été élaborés pour l'étude de propriétés physiques (électronique, structurales, optiques…..) des alliage semiconducteurs. L'approximation du cristal virtuel (VCA ) a cause de sa simplicité est restée la méthode la plus préférée pour le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteur.

### II.2.2- L'approximation du cristal virtuel (VCA )

#### II.2.2.1- Cas d'un alliage ternaire

La VCA postule que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel atomique moyen[4].

Un semi-conducteur est supposé uniforme , cependant l'effet des fluctuations du à la composition x sont inévitable, Généralement on considère, ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche VCA [20].

##### II.2.2.1.1- Procédure de calcul de la propriété physique

Le cristal ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction (1-x) [21], la valeur moyenne de la propriété physique F étant.

$$F(x) = x\,F_{AC} + (1-x)\,F_{BC} \qquad \text{(II.5)}$$

les expériences révèlent que la constante du réseaux a(x) de l'alliage ternaire est donnée par les concentrations moyennes de leurs composés binaires. Cette constante suit la loi de Vegard [22].

$$a(x) = x\ a_{AC} + (1 - x)\ a_{BC} \qquad \text{(II.6)}$$

$a_{AC}$ : est la constante de réseau du composé AC .

$a_{BC}$ : est la constante de réseau du composé BC.

Par contre le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donnée par

$$E_g(x) = \overline{E_g(x)} + bx(1 - x) \qquad \text{(II.7)}$$

$$\overline{E_g(x)} = xE_{AC} + (1 - x)E_{BC} \qquad \text{(II.8)}$$

avec $E_{AC}$ est le gap du composé AC

$E_{BC}$ est le gap du composé BC

Le paramètre de courbure b est souvent positif pour des gaps d'énergie basses. Il est important d'insister sur le fait qu'aucun nouveau état ne se forme dans un alliage , mais les niveaux de bandes se déplacent continuellement avec la variation de la composition x.

**II.2.2.1.2- Calcul du potentiel total du cristal :**

L'hamiltonien total du cristal dans l'approche E.P.M couplée avec la VCA en tenant compte du désordre (VCAA) est donné par [20].

$$H = \frac{-\eta^2}{2m}\Delta + V^p(r) \qquad \text{(II.9)}$$

avec

$$V^p(r) = V_{VCA}(r) + V_{des}(r) \qquad \text{(II.10)}$$

ou:

$V^p(r)$ est le pseudopotentiel du cristal.

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

$V_{des}(r)$: potentiel non périodique , il est dû à l'effet du désordre du cristal.

pour une distribution particulière de molécules AC et BC

$V_{des}(r)$ s'écrit [20].

$$V_{des}(r) = (1-x)\sum_{j_A} \Delta(r - R_j) - x\sum_{j_B} \Delta(r - R_j) \quad \text{(II.11)}$$

$$\Delta(r) = V_{AC}(r) - V_{BC}(r) \quad \text{(II.12)}$$

où:

$j_A$, $j_B$ indique que la sommation est sur les sites moléculaires AC et BC respectivement.

La VCA , considère les approximations suivantes [14].

$$\sum_{j_A} \Delta(r - R_j) = x\sum_{j} \Delta(r - R_j) \quad \text{(II.13)}$$

et

$$\sum_{j_B} \Delta(r - R_j) = (1-x)\sum_{j} \Delta(r - R_j) \quad \text{(II.14)}$$

ainsi $V_{des}(r)$ 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 VCA.

**II.2.2.1.3- L'approximation du cristal virtuel améliorée.**

En 1975, Baldereschi et Masckhe [23] ont traité l'effet de désordre compositionnel comme une perturbation et ils ont fait le calcul jusqu'au deuxième ordre. Cette approche pertubative n'était pas complètement satisfaisante dans l'explication du bowing [24], ainsi, elle demande des efforts computationels substantiels, cela rend cette méthode difficile à appliquer.

La VCA améliorée tient compte de ce potentiel du désordre en introduisant d'autres suppositions qui sont [20].

$$\sum_{j_A} \Delta(r - R_j) = \alpha x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(II.15)}$$

$$\sum_{j_B} \Delta(r - R_j) = \beta(1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(II.16)}$$

où α et β sont des fonctions du désordre et dépendent des concentrations x et de l'énergie potentielle. Dans ce cas, le potentiel du désordre devient:

$$V_{des} = (\alpha - \beta)\, x\, (1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(II.17)}$$

dans le cas où tous les sites du réseau sont supposés occupés par des molécules virtuelles AC ou AB qui ont l'énergie potentielle $V_{VCA}$ [20].

$$\alpha - \beta = -\frac{1}{N[x(1-x)]^{1/2}} \left( N^2 \frac{(1-x)}{x} + \sum_{n=0}^{N} C_n^N x^{N-n-1} (1-x)^{n-1} [n^2 - 2nN(1-x)] \right)^{1/2} \quad \text{(II.18)}$$

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

après simplification de l'expression (α-β) on trouve la forme simple du potentiel de désordre:

$$V_{dés}(r) = -\left[ \frac{x(1-x)}{N} \right]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(II.19)}$$

en considérant tous les sites du cristal étudie , l'expression du potentiel de désordre devient.

$$V_{dés}(r) = -P\, [x\,(1-x)]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{(II.20)}$$

P est le paramètre d'ajustement produisant le bowing

Ou :

$$P = \left(\sum_{i=1}^{n} N_i \Delta(d_i)^2\right)^{1/2} \Big/ \sum_{i=1}^{n} N_i \Delta(d_i) \qquad \text{(II.21)}$$

et :

i : indiquent le $i^{eme}$ plus proche voisin.

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

$d_i$ : La distance entre $i^{eme}$ plus proche voisins.

Enfin en additionnant ce potentiel du désordre avec le potentiel périodique effectif du cristal , on aura l'expression finale du pseudopotentiel.

$$V(r) = V_{VCA}(r) - P\left[x(1-x)\right]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \qquad \text{(II.22)}$$

le modèle local empirique du pseudopotentiel couplé avec l'approche VCAA, donne une expression générale des facteurs de formes du pesudopotentiel

$$V(G) = xV_{AC}(G) + (1-x)V_{BC}(G) - P\left[x(1-x)\right]^{1/2}\left[V_{AC}(G) - V_{BC}(G)\right] \qquad \text{(II.23)}$$

$V_{AC}(G)$, $V_{BC}(G)$ sont respectivement les facteurs de formes des potentiels des composes AC et BC

**II.2.2.2- Cas d'un alliage quaternaire:**

Un système quaternaire de la forme $A_xB_{1-x}$ $C_yD_{1-y}$ est constitué de quatre composés binaires AC, BC, AD, et BD. C'est pour cela qu'on peut utiliser les paramètres physiques des composés binaires pour estimer ceux du système quaternaire**.** pour un système quaternaire les facteurs de forme sont calculés par la formule suivante.

$$V_{VCA}(G) = xyV_{AC}(G) + (1-x)yV_{BC}(G) + x(1-y)V_{AD}(G) + (1-x)(1-y)V_{BD} \qquad \text{(II.24)}$$

mais lorsqu' on tient compte du désordre compositionnel [25], le potentiel s'écrit.

$$V(G) = V_{VCA}(G) - x(1-x)\left[yC_{ABC} + (1-y)C_{ABD}\right] - y(1-y)\left[xC_{ACD} + (1-x)C_{BCD}\right] \qquad \text{(II.25)}$$

avec $C_{ABC}$ , $C_{ABD}$ , $C_{ACD}$ et $C_{BCD}$ sont les paramètres de courbure des facteurs de forme pour les alliages ternaires $A_xB_{1-x}$ C, $A_xB_{1-x}$ D, $AC_yD_{1-y}$ et $BC_yD_{1-y}$ respectivement.

La constante a(x, y) de l'alliage quaternaire est estimé à partir d'une d'interpolation entre les constantes de ses constituants binaires comme:

$$a_{ABCD}(x,y) = xya_{AC} + (1-x)ya_{BC} + x(1-y)a_{AD} + (1-x)(1-y)a_{BD} \qquad \text{(II.26)}$$

Nous avons étudié l'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ qui est déposé sur un substrat GaSb et InAs.

Donc La condition d'accord de maille avec le substrat GaSb est.

$$y = \frac{0.372 - 0.372x}{0.432 + 0.033x} \qquad (0 \le x \le 1.0) \qquad \text{(II.27)}$$

La condition d'accord de maille de $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$/InAs est :

$$y = \frac{0.432 - 0.372x}{0.432 + 0.033x} \qquad (0 \le x \le 1.0) \qquad \text{(II.28)}$$

### II.2.2.3- Cas d'un alliage penternaire

Un système penternaire de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$ est constitué de six composés binaires AC, AD, AE, BC, BD et BE. C'est pour cela qu'on peut utiliser les paramètres physiques des composés binaires pour estimer ceux du système penternaire**.**

Pour étudier l'alliage semiconducteur penternaire, on s'est basé sur la théorie des alliages quaternaires , la développer et l'utiliser pour calculer différentes propriétés physiques.

En utilisant l'approximation VCA. Les facteurs de formes d'un alliage penternaire sont donnés par .

$$V_{VCA}^{S,A}(G) = xyV_{AC}^{S,A}(G) + xzV_{AD}^{S,A}(G) + x(1-y-z)V_{AE}^{S,A}(G) + (1-x)yV_{BC}^{S,A}(G)$$

$$+ (1-x)zV_{BD}^{S,A}(G) + (1-x)(1-y-z)V_{BE}^{S,A}(G) \qquad \text{(II.29)}$$

où:

$V_{AC}^{S,A}(G)$, $V_{AD}^{S,A}(G)$, $V_{AE}^{S,A}(G)$, $V_{BC}^{S,A}(G)$, $V_{BD}^{S,A}(G)$ et $V_{BE}^{S,A}(G)$ sont respectivement les facteurs de formes symétriques et antisymétriques des composes AC, AD, AE, BC, BD et BE

Le paramètre du réseau a(x,y,z) d'un alliage penternaire suivre toujours la loi de Vegard.

$$a_{ABCDE}(x,y,z) = xya_{AC} + xza_{AD} + x(1-y-z)a_{AE} + (1-x)ya_{BC} + (1-x)za_{BD}$$
$$+(1-x)(1-y-z)a_{BE} \qquad \text{(II.30)}$$

Nous avons étudié l'alliage penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ qui est déposé sur deux substrat GaSb et InAs.

Donc La condition d'accord de maille avec le substrat GaSb et le substrat InAs est :

$$y = \frac{a_{sub} - 0.033xz + 0.405x - 0.432z - 6.058}{-(0.013x + 0.189)} \qquad \text{(II.31)}$$

avec

$a_{sub} = a_{InAs} = 6.058$ Å et $a_{sub} = a_{GaSb} = 6.118$ A$^o$

# *Chapitre III*

# *Résultats et discussions*

## III.1. Introduction :

De nos jours le progrès scientifique et technologique est dans une large mesure déterminé par le niveau de développement de la physique des semiconducteurs et des dispositifs à semi-conducteurs. La mise en oeuvre de dispositifs à semiconducteurs dans différents domaines d'application impose un incessant effort d'extension d'un nombre de matériaux semiconducteurs utilisables et d'amélioration de leur qualité. Les propriétés électroniques des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure. Les propriétés des binaires GaAs, InAs, GaSb, InSb,GaP, InP étant les plus connues, par contre peu de résultats sont disponibles pour l'alliage semiconducteur quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ et penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ .

Actuellement, Les alliages à plusieurs composants ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs utilisations comme substrats, couches de revêtement, éléments actifs dans les dispositifs optoélectroniques des apparieils photoniques à haute vitesse [27-30], et pour d'autres applications [5]. Les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs dépendent des propriétés électroniques des matériaux constitutifs. Ces propriétés peuvent être améliorées par l'utilisation des alliages à plusieurs composants et pourraient mener à de nouveaux matériaux semiconducteurs possédant des gaps d'énergie qui couvrent la bande spectrale .

Malgré l'importance des propriétés électroniques des alliages à plusieurs composants (multi-component), beaucoup de recherches théoriques et expérimentales sont effectuées sur les alliages ternaires [5,6], mais seulement quelques alliages

quaternaires ont été étudies [5-8]. l'alliage penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ n'a pas été investigué en détaille ni expérimentalement ni théoriquement. A notre meilleur connaissance, la première étude qui a été faite récemment est celle de Shim et Rabitz [7-9], sur l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ , en utilisant le modèle de la liaison forte universelle basé sur une pseudo cellule modifie. Les études théoriques sur les propriétés électroniques et structurales de l'alliage penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ [9], montre que l'utilisation du composant InAs comme substrat laisse les concentrations x, z couvrir une large région de composition à une concentration déterminé de y.

**III.2- Etude des propriétés électroniques :**

**III.2.1- L'alliage quaternaire** $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ **:**

La méthode du pseudopotentiel empirique locale combinée avec l'approximation du cristal virtuel qui introduit l'effet du désordre comme un potentiel effectif, est utilisée pour étudier les propriétés électroniques à savoir le gap d'énergie, la structure de bandes, la densité de charge ainsi que leurs variations en fonction de la composition x et y de l'alliage semiconducteur $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ .

Le pseudopotentiel empirique est défini comme étant la superposition des pseudopotentiels atomiques qu'on écrit sous la forme:

$$V_p(r) = V_L(r) + V_{NL}(r,E) \qquad \text{(III.1)}$$

où $V_L(r)$ et $V_{NL}(r,E)$ sont respectivement les parties locales et non locales du pseudopotentiel.

Dans notre travail on se contente de la partie locale de telle sorte qu'on a:

$$V_p(r) = V_L(r) = \sum_G V(G)S(G)\exp(iGr) \qquad \text{(III.2)}$$

où V(G) sont les paramètres du pseudopotentiel ou les facteurs de forme. Ces derniers ont été, au départ tirés de la littérature, ensuite ajustés par la méthode non

linéaire des moindres carrées, dans laquelle tous les paramètres sont optimisés sous un critère bien défini de minimisation de la moyenne de la racine carrée de l'écart qu'on note (rms).

La structure de bandes expérimentale est utilisée afin d'ajuster les facteurs de forme du pseudopotentiel $V_p(r)$.

La méthode des moindres carrées non linéaire nécessite que l'écart (rms) des gaps des niveaux d'énergie calculés par la méthode des pseudopotentiels par rapport à ceux trouvés expérimentalement définit par:

$$\delta = \left[ \sum_{i,j} \frac{\left(\Delta E_{ij}\right)^2}{m - N} \right]^2$$

doit être minimale.

Où: $\Delta E_{ij} = E^{ij}_{\exp} - E^{ij}_{cal}$

$E^{ij}_{exp}$ et $E^{ij}_{cal}$ sont respectivement les énergies observées et calculées entre le $i^{eme}$ état au vecteur d'onde ($k = k_i$) et le $j^{eme}$ état ( $k = k_j$ ) dans les m paires choisies ( i, j).

N étant le nombre des paramètres du pseudopotentiel empiriques.

Les valeurs de départ de ces paramètres sont modifiés par itération jusqu'à minimisation de δ.

Les facteurs de formes ajustés des matériaux semiconducteurs GaAs, InAs, GaSb, InSb, GaP et InP ainsi que leur constantes du réseau sont illustrés dans le tableau (1).

| Matériaux | Les facteurs de forme (Ry) | | | | | | Constantes du réseau (Å) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V_S(3)$ | $V_S(8)$ | $V_S(11)$ | $V_A(3)$ | $V_A(4)$ | $V_A(11)$ | |
| GaAs | -0.239833 | 0.0126 | 0.059625 | 0.060536 | 0.05 | 0.01 | 5.653 |
| InAs | -0.182147 | 0.00 | 0.047107 | 0.094714 | 0.05 | 0.03 | 6.058 |
| GaSb | -0.191206 | 0.005 | 0.043533 | 0.045340 | 0.03 | 0.00 | 6.118 |
| InSb | -0.201822 | 0.01 | 0.028443 | 0.064645 | 0.03 | 0.015 | 6.49 |
| GaP | -0.210510 | 0.03 | 0.072244 | 0.132668 | 0.07 | 0.02 | 5.451 |
| InP | -0.213862 | 0.00 | 0.070499 | 0.088818 | 0.06 | 0.03 | 5.869 |

**Tableau 1:** Les facteurs de forme et les paramètres du réseau des binaires GaAs, InAs, GaSb, InSb, GaP, InP.

En utilisant nos facteurs de forme, nous avons trouvé des gaps d'énergie qui sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales et qui sont ullistrés dans le tableau (2 ) [31].

| Matériaux | Gap d' énergie en (eV) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_0$ | | $E_g^X$ | | $E_g^L$ | |
| | Exp. | Cal. | Exp. | Cal. | Exp. | Cal. |
| GaAs | 1.42 [32] | 1.42 | 1.81 [32] | 1.81 | 1.72 [32] | 1.72 |
| InAs | 0.36 [33] | 0.36 | 1.37 [33] | 1.37 | 1.07 [33] | 1.07 |
| GaSb | 0.725 [34,35] | 0.715 | 1.03 [32] | 1.012 | 0.761 [35] | 0.777 |
| InSb | 0.18 [33] | 0.18 | 1.63 [33] | 1.63 | 0.93 [33] | 0.93 |
| GaP | 2.78 [36] | 2.77 | 2.26 [36] | 2.25 | 2.6 [36] | 2.6 |
| InP | 1.35 [33] | 1.35 | 2.21[33] | 2.21 | 2.05[33] | 2.05 |

**Tableau 2 :** Comparaison entre les gaps d'énergie calculés et observés dans GaAs, InAs, GaSb, InSb, GaP, InP.

Avant d'étudier les propriétés électroniques et de réseau de l'alliage quaternaire il faut tout d'abord trouver le paramètre ajustable P ainsi que le bowing optique du gap énergétique $E_0$ pour les quatre ternaires .

Le tableau (3) expose les valeurs du paramètre P pour les ternaires GaInAs, GaInSb, InAsSb, et GaAsSb et le bowing optique du gap d'énergie $E_0$ [37]. A partir du tableau 3, on constate qu'il y'a un bon accord entre nos résultats et ceux de l'expérience.

| Ternaire | P | paramètre de courbure | |
|---|---|---|---|
| | Cal | Cal | Exp |
| (Ga, In)As | 0.20 | 0.4 | 0.4[38] |
| (Ga, In)Sb | 0.27 | 0.41 | 0.415[39] |
| Ga(As, Sb) | 0.72 | 1.2 | 1.2[33] |
| In(As, Sb) | 0.87 | 0.5 | 0.58[33] |

**Tableau 3:** le paramètre ajustable et le bowing du gap d'énergie $E_0$ des alliages ternaires.

**III.2.1.1-Structure de bandes d'énergie:**

Nous avons étudié la structure de bandes électronique de l'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ en accord de maille avec le substrat GaSb en utilisant la VCA avec et sans désordre. Vu la similarité de ces structures nous avons seulement présenté cette dernière pour x = 0.5 figure (1).

On note que le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est aussi au point Γ, donc $Ga_{0.5}In_{0.5}As_{0.41}Sb_{0.59}$/GaSb est un semiconducteur a bande interdite directe ( $E_0$ ). On voit clairement que le désordre compositionnel à un effet non négligeable sur la structure de bandes et surtout celles de conduction.

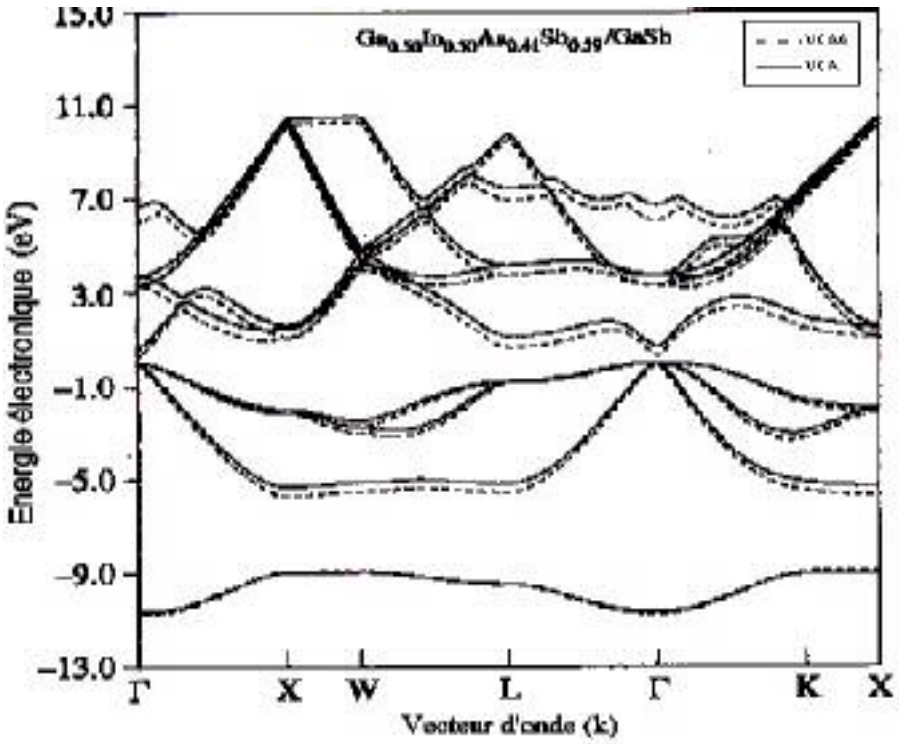


**Fig. 1.** La structure de bandes calculée le long des principales lignes de symétrie de l'alliage $Ga_{0.5}In_{05}As_{0.41}Sb_{0\cdot59}$/GaSb

### III.2.1.2-Gap d'énergie :

Pour avoir une idée générale sur les transitions optiques, on à étudié la variation du gap énergétique direct $E_0$ et indirects $E_g^X$ , $E_g^L$ en fonction de la composition x en utilisant la VCA avec et sans tenir compte de l'effet du désordre.

La figure(2). montre la variation du gap d'énergie $E_0$ en fonction de la composition x ($0 \le x \le 1$, $0 \le y \le 0.86$) calculé en utilisant la VCA avec et sans désordre. Les courbes sont interpolées par les deux équations :

$$E_0 = 0.39 + 0.83x - 0.52x^2 \qquad \text{VCA} \qquad \text{(III.3)}$$

$$E_0 = 0.33 + 0.44x + 0.82x^2 \qquad \text{VCAA} \qquad \text{(III.4)}$$

On observe clairement l'importance du désordre compositionnel dans la détermination du gap fondamental $E_0$ pour $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ / GaSb.

En tenant en considération de l'effet du désordre compositionnel , on a calculé les gaps d'énergie direct et indirect ($E_0$ , $E_g^X$ , $E_g^L$) du $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ /GaAs à l'aide de l'approximation VCAA. Nos résultas sont illustrés sur la fig(3).

De cette figure on peut confirmer que notre alliage quaternaire possède vraiment un gap fondamental direct.

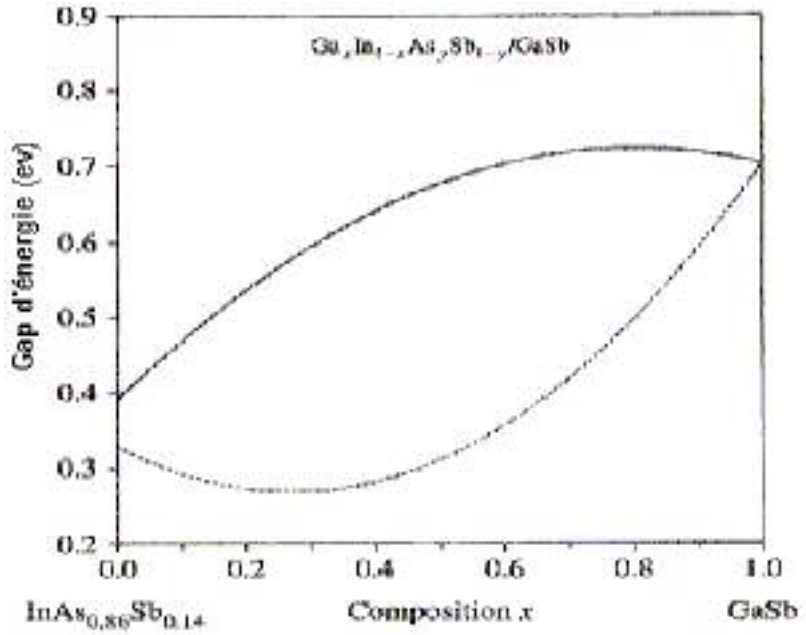


**Fig.2.** La variation du gap d'énergie Fondamental $E_0$ en fonction du composition x sans désordre (—) et avec désordre (---)

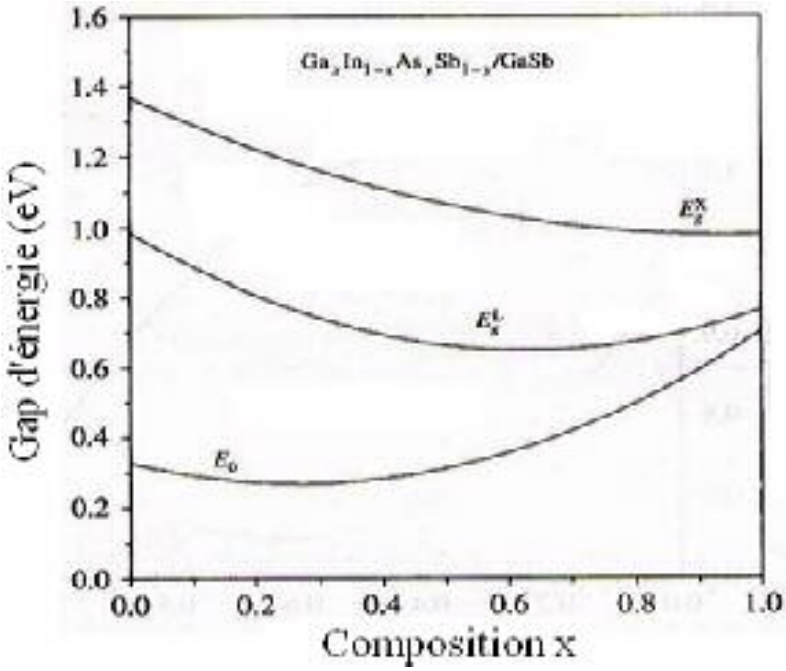


**Fig.3.** La variation du gap d'énergie direct et indirect ($E_0$ , $E_g^X$ , $E_g^L$) du $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ /GaAs en fonction du composition x

### III.2.1.3- Densité de charge électronique:

La fonction de la probabilité des électrons dans une région spatiale du volume d $\Omega$ est donnée par $|\psi_{n,k}(r)|^2$ d $\Omega$ pour des électrons dans la bande n et l'état k. la densité de charge pour chaque bande de valence peut être écrite comme,

$$\rho_n(r) = \sum_k e\,|\psi_{n,k}(r)|^2 \qquad \text{(III.5)}$$

ou la sommation est portée sur tous les états k dans la zone de Brillouin pour une bande donnée n.

Pour obtenir une convergence adéquate pour $|\psi_{n,k}(r)|^2$, il est nécessaire d'exprimer la fonction d'onde sous forme d'un grand nombre d'onde planes et d'évaluer cette fonction d'onde sur beaucoup de points dans la zone de Brillouin.

La densité de charge totale pour un semiconducteur peut être obtenue en ajoutant la densité de charge de toutes les bandes de valence ,

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n \qquad \text{(III.6)}$$

ou la somme est sur toutes les bandes occupées. Cependant, dans ce travail, nous ne sommes pas intéressés à toute la densité de charge dans toute la zone de Brillouin, mais seulement au point de haut symétrie $\Gamma$.

Ainsi ,

$$\rho(r) = e\,|\psi_{n,k}(r)|^2 \qquad \text{(III.7)}$$

avec $k = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$ représente le point $\Gamma$ ( a est la constante de réseau ).

L'étude de la densité de charge donne une idée générale et claire sur la nature de la liaisian cristalline dans le solide pour cela nous avons calculé la densité de charge de la somme des quatre bandes de valence suivant la direction [111] par la VCA et la VCAA dans l'alliage $Ga_{0.50}In_{0.50}As_{0.55}Sb_{0.45}$ en accord de maille avec GaSb au point $\Gamma$.

On observe de la figure (4) que Le maximum de la densité de charge est décalé vers l'anion et localisé dans la région de la liaison ce qui signifie que l'alliage $Ga_{0.50}In_{0.50}$ $As_{0.55}Sb_{0.45}$ est un semiconducteur ionique. Il n' y a pratiquement aucune charge dans les régions interstitielles. Il est également important de noter a partir de la Fig (4) (ligne discontinue) que la densité de charge électronique est affectée par la présence du désordre.

Les mêmes résultants sont obtenus en remplacant le substrat GaSb par le substrat InAs, avec un petit décalage de la densité de charge vers l'anion dans le semiconducteur $Ga_{0.50}$ $In_{0.50}$ $As_{0.41}$ $Sb_{0.59}$ / InAs figure (5).

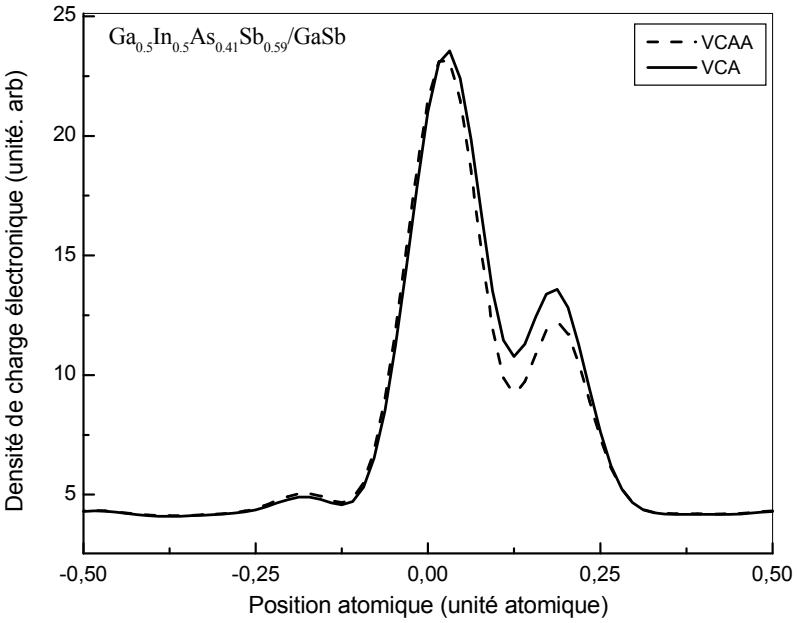


**Fig.4.** Densité de charge de la somme des quatre bandes de valence suivant la direction [111] calculée par la VCA et la VCAA dans l'alliage $Ga_{0.50}$ $In_{0.50}$ $As_{0.41}$ $Sb_{0.59}$ en accord de maille avec GaSb.

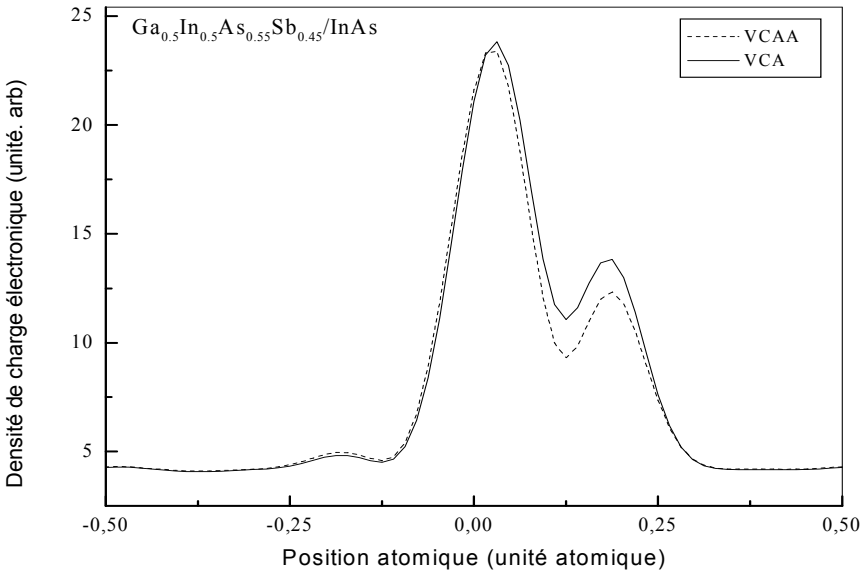


**Fig.5.** Densité de charge de la somme des quatre bandes de valence suivant la direction [111] calculée par la VCA et la VCAA dans l'alliage $Ga_{0.50}In_{0.50}$ $As_{0.55}Sb_{0.45}$ en accord de maille avec InAs

### III.2.2- L'alliage paternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$

#### III.2.2.1- Structure de bandes d'énergie.

le paramètre du réseau a(x,y,z) d'un alliage paternaire suit la loi de Vegard.

$$a_{ABCDE}(x,y,z) = xya_{AC} + xza_{AD} + x(1-y-z)a_{AE} + (1-x)ya_{BC} + (1-x)za_{BD}$$

$$+(1-x)(1-y-z)a_{BE} \qquad \text{(III.8)}$$

Nous avons étudié l'alliage paternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ qui est déposé sur deux substrat GaSb et InAs [31].

Donc La condition d'accord de maille avec le substrat GaSb et le substrat InAs sont :

$$y = \frac{a_{sub} - 0.033xz + 0.405x - 0.432z - 6.058}{-(0.013x + 0.189)} \qquad \text{(III.9)}$$

Ou:

$0 \langle x \langle 1$ et $0 \leq y + z \leq 1$

avec

$a_{sub} = a_{InAs} = 6.058$ Å ou $a_{sub} = a_{GaSb} = 6.118$ A$^o$ .

On montre la relation entre la composition x (0 < x < 1) et la composition y (0 < y < 0.6 ) pour chaque valeur de la composition z.

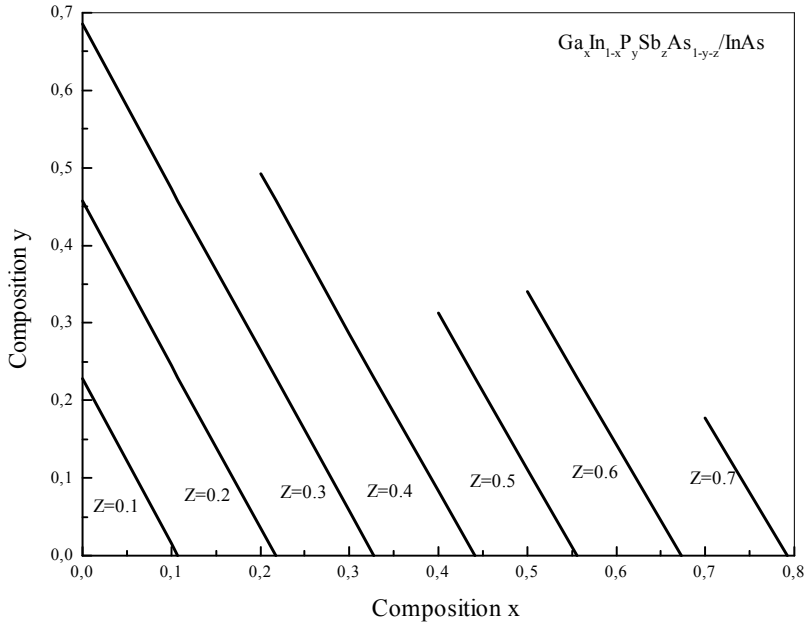


**Fig.6.** La relation entre les compositions x, y et z dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec le substrat InAs.

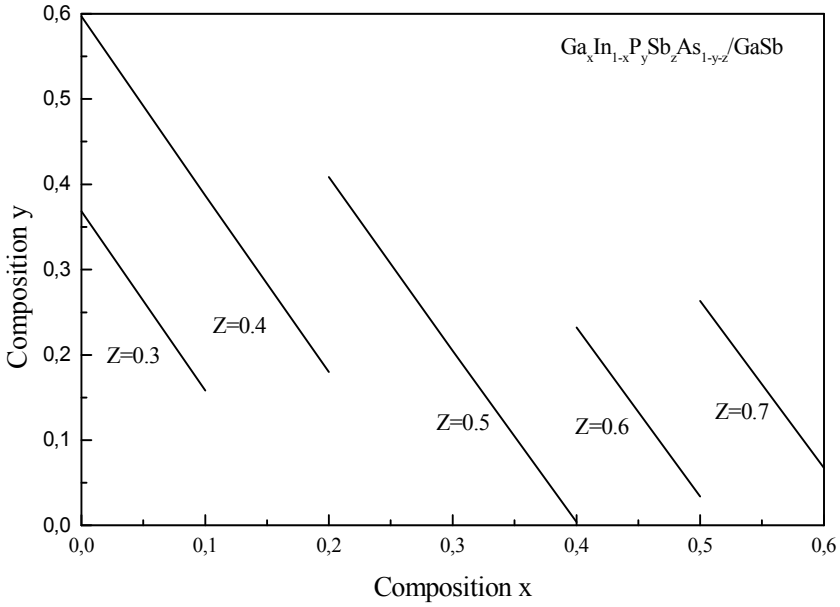


**Fig.7.** La relation entre les compositions x, y et z dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec le substrat GaSb.

Nous avons étudié la structure de bandes électronique de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec le substrat InAs calculée le long des principales points de symétrie Γ , X, W, L, et K dans la zone de Brillouin. Nos résultats pour x = 0.2 sont présentés sur la figure (8)[31]. le maximum de la bande de valence est pris comme origine des énergies . La forme globale de la structure de bandes apparaît semblable a celles des alliages $Ga_{0.6}In_{0.4}P_{0.1}Sb_{0.1}As_{0.8}$ et $Ga_{0.6}In_{0.4}P_{0.7}Sb_{0.1}As_{0.2}$ [12].

A partir de la figure (8) on voit que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se produisent au point de haute symétrie Γ.

Donc $Ga_{0.2}In_{0.8}P_{0.5}Sb_{0.4}As_{0.1}/InAs$ est un matériaux a gap direct Γ -Γ ( $E_0$ = 1.08 eV). Selon les résultats de Réf [12]. Le gap énergétique $E_0$ pour l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ ( avec z = 0.4, y = 0.5, et x = 0.181 ) est égale à 0.814 eV. Cette valeur est plus petite que celle de 1.08 eV obtenue par nos calculs. On pense que ce désaccord est du au VCA qui néglige l'effet du désordre compositionnel. Les valeurs des gaps d'énergie $E_g^L$ et $E_g^X$ sont respectivement 1.63 et 1.94 eV qui sont en accord raisonnable avec ceux reportées dans la Réf [12] et qui sont $E_g^L$ = 1.528 et $E_g^X$ = 1.858 eV. Généralement nos gaps d'énergie calculés dans ce travail sont plus large que ceux reportés dans Réf [12]. Presque la même dispersion a été observé entre les bandes de valence et de conduction obtenues dans ce travail et celle de la Réf [12]. Les bandes de conduction semblent être plus dispersives que les bandes de valence. D'après la figure (8), on voit l'existence d'un gap d'énergie au point de haute symétrie X entre la première et la deuxième bande de valence pour toute valeur de y∈[0, 0.6].

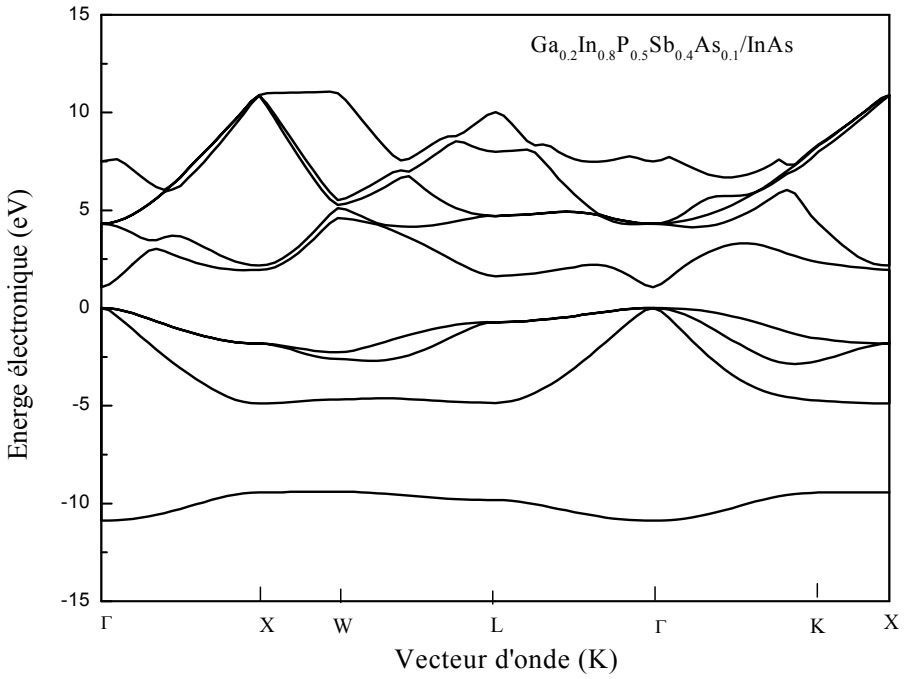


**Fig .8**. La structure de bandes calculée le long des principales lignes de symétrie de l'alliage $Ga_{0.2}In_{0.8}P_{0.5}Sb_{0.4}As_{0.1}$ / *InAs*

Ce gap à été proposé par Chelikowsky et al [40], comme une mesure qualitative de l'ionicité. Ce dernier croit avec l'augmentation de l'ionicite et le transfert de charge. Cela signifie que l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ est un matériau semiconducteur ionique.

**III.2.2.2- Gap d'énergie:**

La figure (9) représente la variation des gaps d'énergie $E_0$ , $E_g^L$ , et $E_g^X$ dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ en accord de maille avec le substrat InAs en fonction de la composition y ( 0 < y < 0.6).

Cette figure confirme le fait que l'alliage possède un gap d'énergie direct $E_0$ . On observe une augmentation de la valeur du gap d'énergie $E_0$ , $E_g^X$ , $E_g^L$ avec la croissance de la concentration y de l'élément P. Le même comportement a été reporté pour ces gaps dans les Réf [11] et [12] .

Dans la Réf [11], le gap d'énergie de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec le substrat InAs sur tout l'intervalle de la composition y est rangé comme suit:

0.31 eV < $E_0$< 0.96 eV , 1.26eV < $E_g^L$ < 1.62 eV , et 1.71 eV< $E_g^X$ <2.15eV.

Quand z = 0.4 et 0 < y < 0.6, le gap d'énergie couvre l'intervalle

0.375 < $E_0$ < 0.962 eV, 1.256 eV< $E_g^L$ <1.620 eV et 1.897eV< $E_g^X$ <1.9095 eV [12].

Nos résultats montre que le gap d'énergie de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ /InAs couvre l'intervalle, 0.72 eV < $E_0$ < 1.13 eV, 1.21 eV < $E_g^L$ < 1.72 eV et

1.53 eV < $E_g^X$ < 2.04 eV.

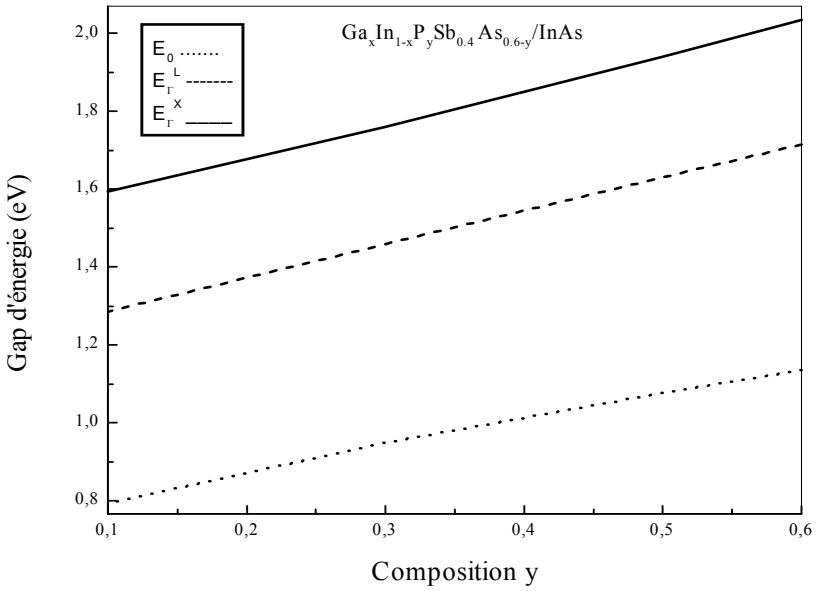


**Fig. 9.** La variation du gap énergétique direct $E_0$ , et indirect $E_g^X$ , $E_g^L$ en fonction de la composition y.

Il apparut que nos valeurs sont plus supérieurs que celles de la Ref [12]. En plus pour y = 0 ( qui indique l'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}Sb_{0.4}As_{0.6}$ ), le gap d'énergie de cet alliage a été reporté par Adachi [33], en utilisant la technique d'interpolation est trouvé égal à 0.42 eV qui est en bon accord avec le résultat obtenu par la méthode de la liaison forte universel. Cette dernière valeur est plus petite que notre valeur obtenue de (0.73). Une autre fois, on peut dire que cette désaccord peut être attribue à l'approximation VCA qui néglige le désordre compositionnel .

Les relations obtenue de l'interpolation quadratique des valeurs calculées par la méthode des moindres carrées sont:

$$E_0(eV) = 0.72 + 0.83y - 0.22y^2 \quad \text{(III.10)}$$

$$E_g^X(eV) = 1.53 + 0.68y + 0.28y^2 \quad \text{(III.11)}$$

$$E_g^L(eV) = 1.21 + 0.79y + 0.09y^2 \quad \text{(III.12)}$$

Les termes quadratique sont les paramètres de bowing des gaps d'énergie. On note le bowing se comporte différemment pour les gaps d'énergie Γ, X, et L, le gap d'énergie au point Γ montre un bowing négatif mais l'énergie au point X montre un bowing positif. Par contre le bowing d'énergie au point L est trouvé d'être très faible en indicant un comportement presque lineaire de $E_g^L$ .

Une autre caracteristique importante observée, dans la structure de bandes figure (8) est l'existance d'un gap énergétique au point de haute symetrie X entre la premiere et la deuxieme bande de valance. Ce gap est appelé " gap antisymétrique".

Les facteurs de forme antisymétriques du pseudopotentiel ont été introduit pour le calcul de ce drenier. Ce gap augmente avec la croissance de l'ionicité ou du transfert de charge.

Figure (10) montre la variation du gap antisymetrique en fonction de la composition y pour z = 0.4 de l'allaige paternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ .

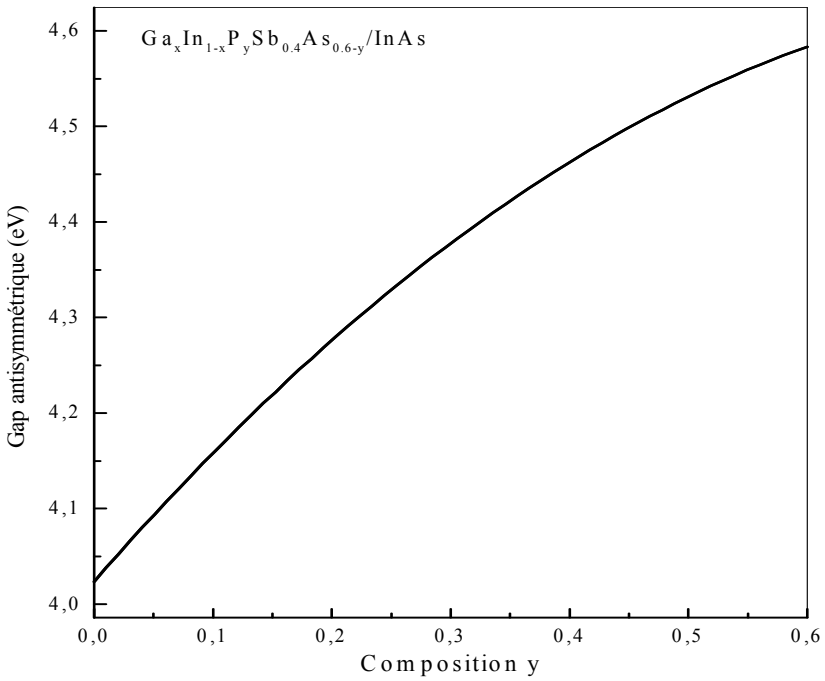


**Fig.10.** La variation du gap antisymétrique en fonction de la composition y

On note que ce gap croit avec la croissance de y en allant de 0 à 0.6. cela signifie que l'ionicité du matériau étudie croit en allant de $Ga_{0.441}In_{0.559}Sb_{0.40}As_{0.6}$/ InAs à $Ga_{0.15}In_{0.75}P_{0.60}Sb_{0.40}$/ InAs.

### III.2.2.3 -Densité de charge électronique:

Une des caractéristiques intéressante qui découle de la structure de bandes est l'étude de la topologie de la densité de charge des électrons le long des niveaux de bandes des matériaux.

Dans la fig 11. nous montrons la densité de charge totale de la somme des quatre bandes de valence calculée le long de la directions [111] au point Γ pour $Ga_{0.2}In_{0.8}P_{0.5}Sb_{0.4}As_{0.1}$ / InAs [31]. Le profil de fig.11 prouve que la majeure partie de la densité de charge électronique est décalée vers l'anion et localisée dans la région de la liaison. Pratiquement il n'y a aucune charge dans les régions interstitielles. Cette image est généralement commune pour d'autres semiconducteurs binaires, ternaires et quaternaires III –V [41-44 ].

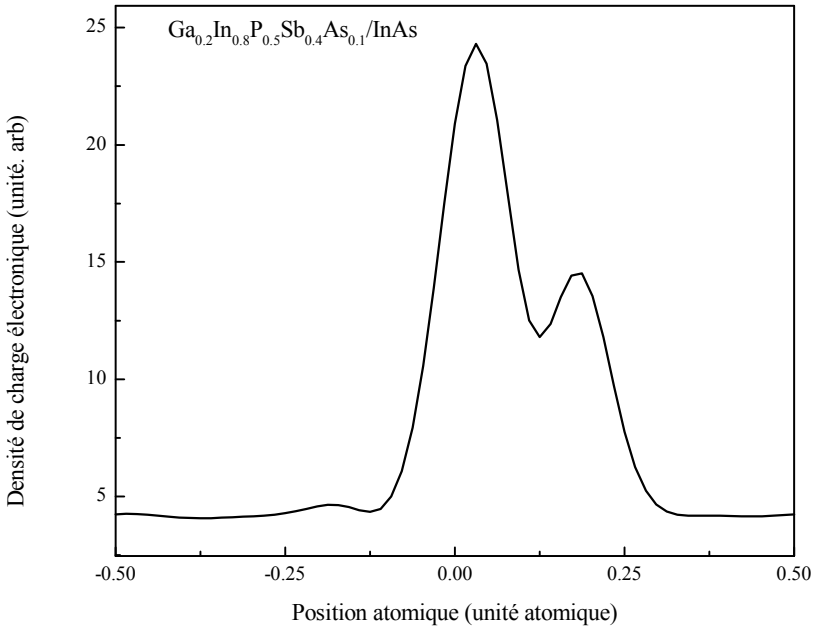


**Fig.11.** Densité de charge de la somme des quatre bandes de valence suivant la direction [111] dans l'alliage $Ga_{0.2}In_{0.8}P_{0.5}Sb_{0.4}As_{0.1}$ / $InAs$ au point Γ.

## III.3- Etude des propriétés structurales :

### III.3.1-L'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ :

#### III.3.1.1- L'ionicité:

Pour mieux étudier les liaisons cristalline du matériau $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$, nous avons calculé le facteur d'ionicité en utilisant la relation empirique suivante [44]:

$$f_i = \left( \frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^{\lambda} \qquad \text{(III.13)}$$

avec : $S_A$ : la surface du coté de l'anion. $S_C$: la surface du coté du cation.

où $\lambda$ est un paramètre qui sépare les éléments fortement ionique de ceux faiblement ionique. dans notre cas $\lambda$= -1 pour les composés semiconducteurs III – V.

Nos résultats sont montrés dans le tableau (4). Pour la comparaison on a aussi exposé des résultats disponibles dans la littérature[37].

| Matériaux | Ionicité ($f_i$) | |
|---|---|---|
| | Cal | Exp |
| InAs | 0.431* | 0.450 [45]<br>0.357 [46]<br>0.553 [47] |
| GaSb | 0.247* | 0.169 [45]<br>0.261 [46]<br>0.108 [47] |
| $InAs_{0.86}Sb_{0.14}$ / GaSb | 0.423* ,a<br>0.403*,b | |
| $GaAs_{0.13}Sb_{0.87}$ / InAs | 0.240* ,b | |
| $Ga_{0.5}In_{0.5}As_{0.41}Sb_{0.59}$ / GaSb | 0.332* ,a<br>0.302* ,b | |
| $Ga_{0.5}In_{0.5}As_{0.55}Sb_{0.45}$ / InAs | 0.312* ,b | |

* notre travail, * ,a notre travail (sans désordre ), * ,b notre travail (avec désordre)

**Tableau (4):** Les valeurs de l'ionicité des deux binaires InAs et GaSb anissi que leur alliages ternaires et quaternaires.

Les valeurs d'ionicité obtenues ($f_i$) en utilisant nos méthodes sont loin de ceux de Christensen et al [47], mais en accord raisonnable avec ceux de Phillips [46] et Garcia et Cohen [45].

On pense que ceci est dû au fait que nos calculs sont basés sur la mesure de l'antisymétrie de toute la densité de charge de valence.

La variation du facteur d 'ionicité en fonction de la composition x est illustrée sur la Figure (12). l'effet du décorder est très important sur le facteur d'ionicité. On voit une diminution du facteur d'ionicite en augmentant la composition de x = 0 jusqu'à x = 1. Ce que signifie la décroissance de la contribution de la liaison ionique dans la liaison cristalline.

le facteur d'ionicité a été calculé par l'approximation VCA avec et sans tenir compte de l'effet du désordre mais cette fois –ci en changeant le substrat GaSb par le substrat InAs [37], Les résultats sont montrés sur Figure (13).

Dans la figure (14) on note que le facteur d'ionicité pour $x \geq 0.7$ est plus supérieur dans l'alliage $Ga_x In_{1-x} As_y Sb_{1-y}$ /GaSb que celui dans l'alliage $Ga_x In_{1-x} As_y Sb_{1-y}$ /InAs , on voit l'inverse pour $x \leq 0.7$. Cela montre que les propriétés structurale (ionicité) dépendent du substrat utilisé lors de la croissance du matériau.

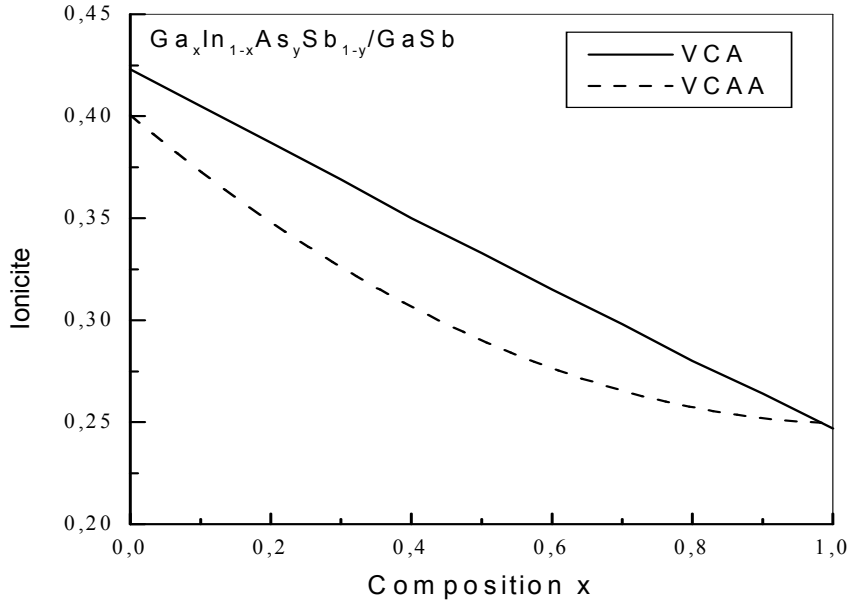


**Fig.12.** La variation de l'ionicité en fonction de la composition x de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$/GaSb avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

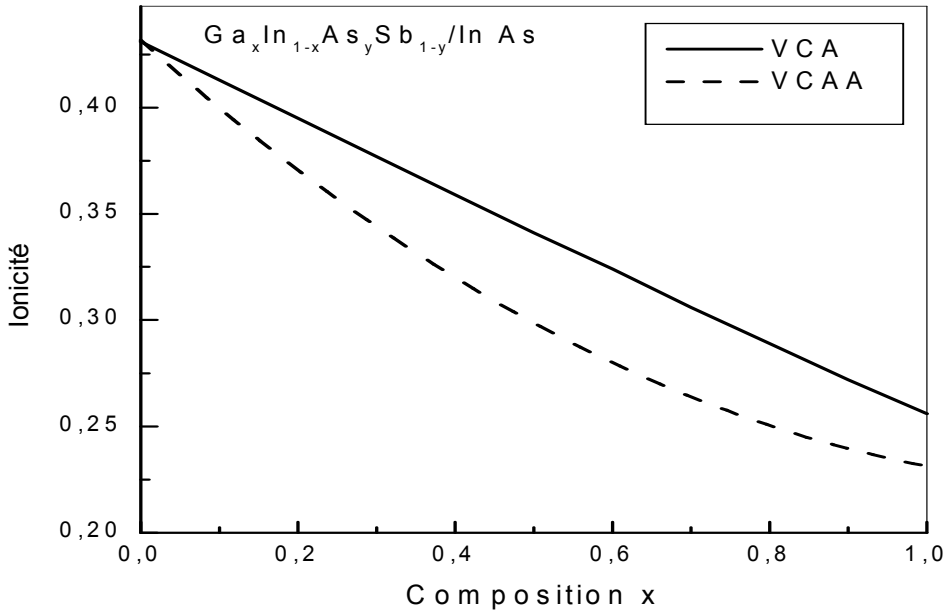


**Fig.13.** La variation de l'ionicité en fonction de la composition x de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$/InAs avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

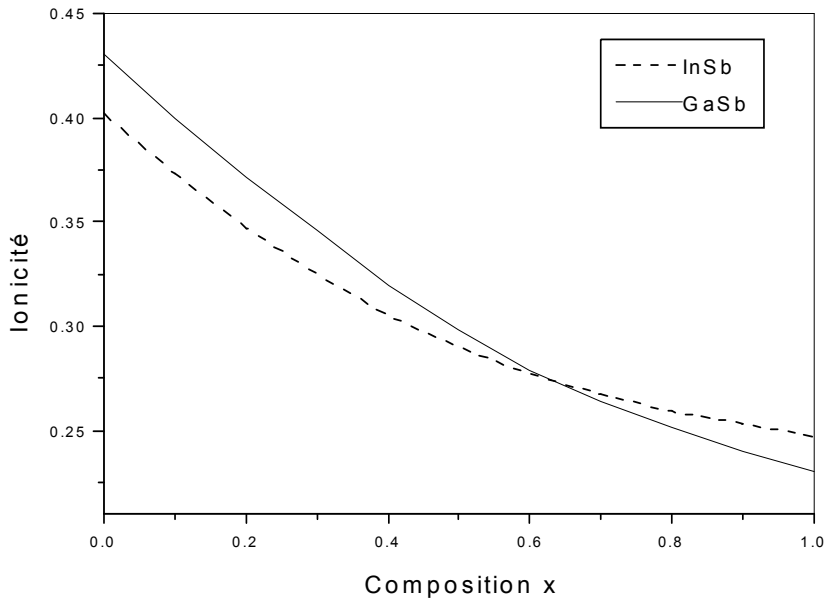


**Fig.14.** La variation de l'ionicité en fonction de la composition x dans les alliages $Ga_x In_{1-x} As_y Sb_{1-y}$ /GaSb et $Ga_x In_{1-x} As_y Sb_{1-y}$ /InAs.

### III.3.1.2. La charge effective transverse:

La charge effective transverse est une grandeur principale dans l'étude mécanique du réseau cristallin. Cette quantite est relie implicitement a la polarité de la liaison du materiau et peu être prise comme une mesure de son inoinité.

Pour déterminer la charge effective transverse dans les alliages semiconducteurs quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ on suggeste la formule suivant [44].

$$2e_T^* = -\Delta Z^* + \frac{8\alpha}{1+\alpha^2} \qquad \text{(III.14)}$$

avec : α est la polarité

$$\alpha = \frac{-V_A(3)}{V_S(3)} \qquad \text{(III.15)}$$

et : $\Delta Z^* = xZ_A^* + (1-x)Z_B^* - \left[yZ_C^* + (1-y)Z_D^*\right]$

ou : $Z_i^*$ représente le nombre des électrons de valence du matériau considéré.

et i=A, B, C, ou D. Nos résultats sont exposés sur le tableau (5). Pour la comparaison on a aussi exposé des résultats disponibles dans la littérature [37].

| Matériaux | ($e_T^*$) Cal | Exp |
|---|---|---|
| InAs | 2.64*<br>1.57 [48] | 2.53 [48] |
| GaSb | 1.90 *<br>1.53 [48]<br>1.03 [47]<br>1.74[49] | 2.15[47] |
| $InAs_{0.86}Sb_{0.14}$ / GaSb | 2.63 *[,a] , 2.49*[,b] | |
| $GaAs_{0.13}Sb_{0.87}$ / InAs | 1.91 *[,a] , 1.90*[,b] | |
| $Ga_{0.5}In_{0.5}As_{0.41}Sb_{0.59}$ / GaSb | 2.15*[,a] , 2.10*[,b] | |
| $Ga_{0.5}In_{0.5}As_{0.55}Sb_{0.45}$ / InAs | 2.19 *[,a] , 2.13*[,b] | |

* notre travail, *[,a] notre travail (sans désordre ), *[,b] notre travail (avec désordre)

**Tableau (5):** Les valeurs de la charge transverse effective des deux binaires InAs et GaSb ainsi que leurs alliages ternaires et quaterniares.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement [47,48]. De plus , ils sont mieux que ceux trouvés par d'autres méthodes théoriques [47,49,49]. Cela montre la qualite de notre facteurs de forme adjustés ainsi que la procedure proposée.

Dans la figure (15), on expose la dependence compositionnelle de la charge effective transverse pour l'alliage quaternaire $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ /GaSb. La charge effective decroit avec l'augmentation de la concentration du galluim en allant de $InAs_{0.86}Sb_{0.14}$ a GaSb. Cette variation de la charge effective transverse avec la composition x pour l'alliage quaternaire ($Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$) est qualitativement similaire a celle des materiaux ternaires [4]. Il a été reporté dans la literatture que la variation de la charge effective transverse pour les semiconducteurs est corrélée avec le changement dans le caractere ionique de la liaison [50]. Cela peut implique que la décroissance de la charge effective transverse indique l'augmentation de la covalonicité de la liaison dans le materiau. L'effet du désordre sur la charge effective transverse a été aussi étudié. Il est trouve que l'effet du désordre sur la charge effective transverse est plus important à basse concentrations du gallium figure (15) (ligne discontinuee). Cela peut etre vue par les equations suivantes fittées par la méthode des moindres carrées.

$$e_T^* = 2.57 - 1.01x + 0.34x^2 \qquad \text{sans désordre} \qquad \text{(III.16)}$$

$$e_T^* = 2.48 - 1.01x + 0.46x^2 \qquad \text{avec désordre} \qquad \text{(III.17)}$$

De ces équations, on peut conclure que l'effet du désordre sur la charge effective transverse dans l'alliage $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ /GaSb n'est pas trés important que dans les cristaux $Ga_xIn_{1-x}As$ [6].

En plus de l'effet du désordre sur la charge effective transverse, il est intéressant aussi de voir quel est l'effet du substrat sur $e_T^*$ [37]. Cela est montré dans la

figure (16). La charge effective transverse dans l'alliage $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ / InAs et plus grande que celle dans l'alliage $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ /GaSb.

Pour une concentration $0 \leq x \leq 0.6$ cet effet est disparé presque complètement lorsque x dépasse 0.6.

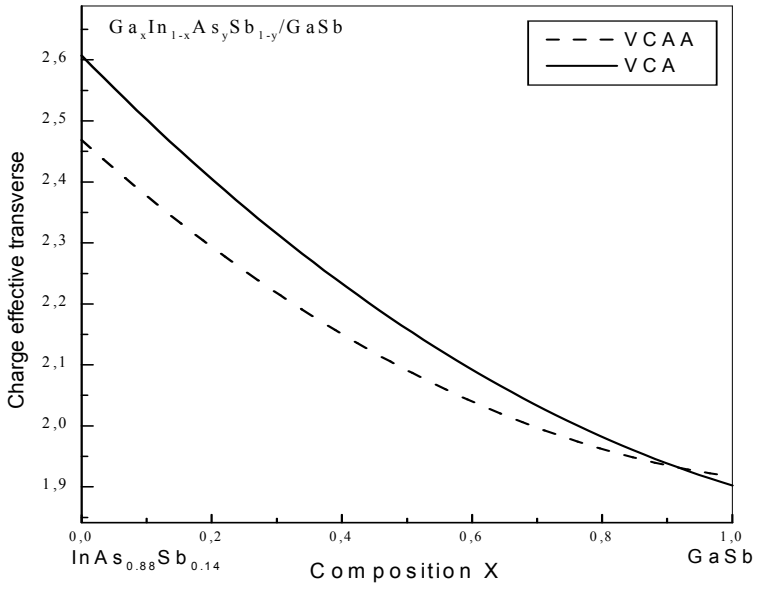


**Fig.15.** La variation de la charge effective transverse en fonction de la composition x de l'alliage $Ga_x$ $In_{1-x}$ $As_y$ $Sb_{1-y}$ /GaSb avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

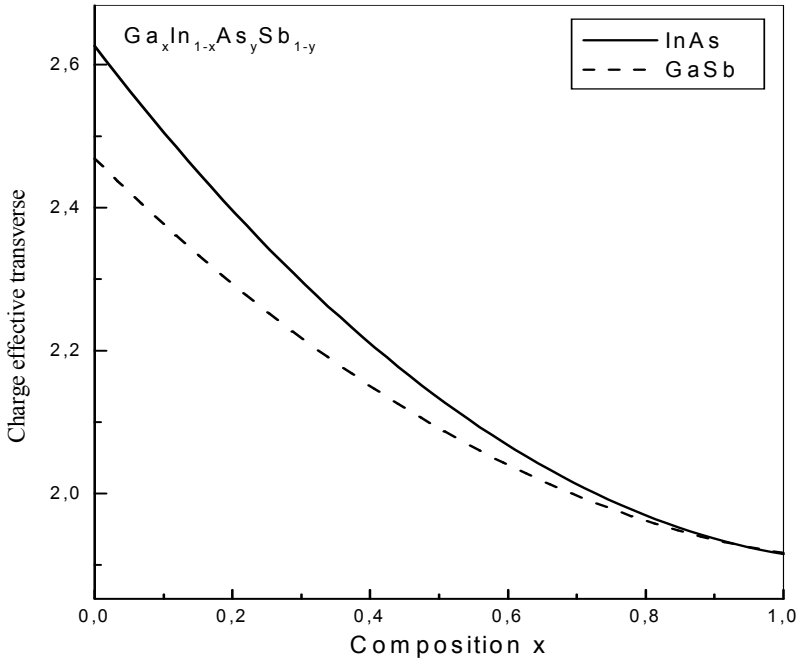


**Fig.16.** La variation de la charge effective transverse en fonction de la composition x des alliages $Ga_x$ $In_{1-x}$ $As_y$ $Sb_{1-y}$ /GaSb et $Ga_x$ $In_{1-x}$ $As_y$ $Sb_{1-y}$ /InAs.

**III.3.2-L'alliage paternaire :** $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$

**III.3.2.1- Ionicité:**

Les concepts empiriques comme l'électronégativité et l'ionicité, sont d'une grande importance pour l'étude et la compréhension des propriétés de base des molécules et des solides. Cependant , l'un des problèmes posé pour évaluer l'ionicite d'une liaison est la difficulté de transformer un concept qualitatif en une formule mathématique contenant des grandeurs physiques mesurables.

Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont vu le jour, et chacune d'elles comprend une part d'arbitraire.

par définition , on a la relation:

$$f_c + f_i = 1 \qquad \text{(III.17)}$$

ou $f_i$ est la fraction du caractère ionique ou héteropolaire de la liaison, et $f_c$ la fraction de son caractère covalent ou homopolaire.

Dans un cristal élémentaire comme le silicium Si, nous devons avoir $f_c = 1$ et $f_i = 0$.

Afin d'évaluer $f_i$ beaucoup de méthodes ont été proposées.

Dans notre cas l'ionicité $f_i$ est estimé alors de la relation [51].

$$f_i = 1 - \alpha_c^3 \qquad \text{(III.18)}$$

ou $\alpha_c$ est le covalence de la matière étudiée qui est en rapport avec la polarité par l'expression :

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_P^2 \qquad \text{(III.19)}$$

ou : $\alpha_P$ c'est la polarité qui est déterminée de la relation [37].

$$\alpha_P = \frac{-V_A(3)}{V_S(3)} \qquad \text{(III.20)}$$

ou: $V_S(3)$ et $V_A(3)$ sont les facteurs de forme symétrique et antisymétrique à G (111) respectivement.

La figure (17) montre la variation de l'ionicité de l'alliage paternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec les deux substrat InAs et GaSb en fonction de la concentration y [52].

les expressions analytiques correspondantes sont:

$$f_i = 0.17 + 0.23y - 0.24y^2 \quad (\text{ pour } Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y} / InAs) \qquad \text{(III.21)}$$

$$f_i = 0.20 + 0.16y - 0.26y^2 \quad (\text{ pour } Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y} / GaSb) \qquad \text{(III.22)}$$

on note que pour de basse concentrations de P (y < 0.405) l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ en accord de maille avec le substrat GaSb est plus ionique que l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ en accord de maille avec le substrat InAs, on voit l'inverse lorsque la concentration de P dépasse la valeur de 0.405.

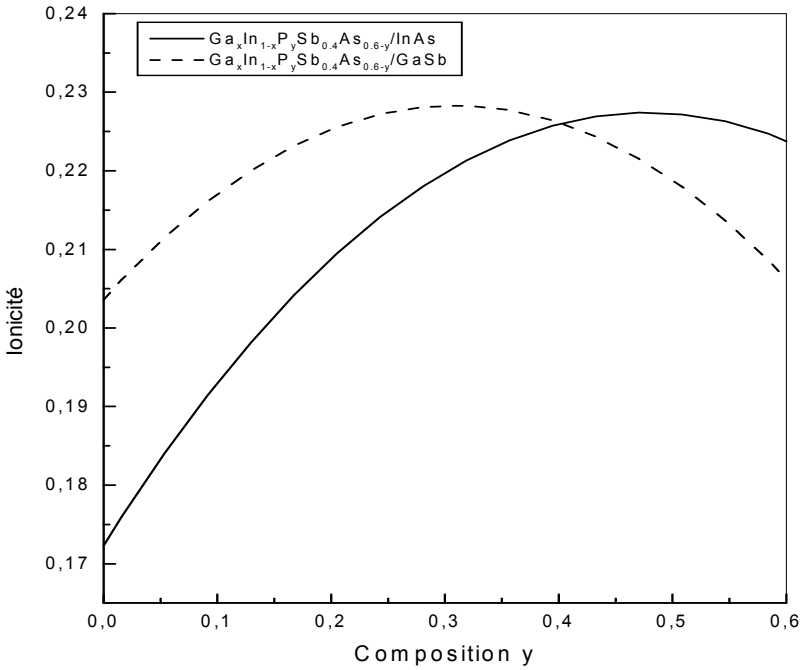


**Fig 17.** La variation de l'ionicite dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec le substrat InAs et GaSb en fonction de la composition y.

**III.3.2.2- la charge effective transverse**:

Les charges effectives transverses et les constantes diélectrique sont des paramètres importants dans les semiconducteurs. La charge effective des ions est une quantité fondamentale dans l'étude de la dynamique de réseau cristallin qui est implicitement en rapport avec la polarité. Cette quantite peut être prise comme une mesure de son ionicité . En revanche, le concept du comportement diélectrique du solide est important pour plusieurs propriétés des composants électroniques [53].

Malgré l'importance de ces quantités , seulement des études limites ont été repportées sur ces alliages ternaires et quaternaires de type III-V [54,55]. A notre meilleur connaissance les charges effectives et les constantes diélectriques, ont été jamais reportées précédemment pour les alliages semiconducteurs paternaires. La charge effective transverse est déterminée par l'expression que nous avons utilisé précédemment dans la Réf [37].

$$2e_T^* = -\Delta z^* + \frac{8\alpha_P}{1+\alpha_P^2} \qquad \text{(III.23)}$$

avec : α est la polarité, et : $\Delta z^* = x z_{Ga}^* + (1-x) z_{In}^* - y z_P^* - z z_{Sb}^* - (1-y-z) z_{As}^*$

ou : Z représente le nombre des électrons de valence des matériaux considérés.

Dans le tableau (6), on montre la charge effective transverse calculée [52] et comparée avec d'autres resultats disponibles dans la literature.

| Matériau | $e_T^*$ | |
|---|---|---|
| | Cal | Exp [48] |
| GaAs | 1.94 | 2.16 |
| InAs | 2.64 | 2.53 |
| GaSb | 1.89 | 2.15 |
| InSb | 2.16 | 2.42 |
| InP | 2.41 | 2.55 |
| GaP | 2.80 | 2.04 |

**Tableau (6):** La valeurs de la charge effective transverse ( $e_T^*$ ) pour les binaires GaAs, InAs, GaSb, InSb, InP et GaP.

La figure (18) montre la variation de la charge effective transverse en fonction de la composition y pour les alliages $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ en accord de maille avec le substrat GaSb et InAs[52] :

On note que cette variation est non linéaire lorsqu'on varie y de 0 à 0.6. On observe qu'aux concentrations y < 0.395, la charge effective transverse pour l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ en accord de maille avec le substrat GaSb est plus grand que pour l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ en accord de maille avec le substrat InAs . une fois la concentration y dépasse la valeur 0.395, la charge transverse effective dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ /InAs devient plus grande que dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ /GaSb. L'allure de $e_T^*$ est qualitativement la même que celle de l'ionicité (voir figure 17).

La variation de la charge effective transverse ( $e_T^*$ ) et le caractère ionique de la bande ont été reporté d'être corrélés [50], on croit que cela peut être la raison pour la ressemblance qualitative entre le comportement de l'ionicité et de la charge effective transverse en fonction de y, comme il est montré sur les figure (17) et (18).

L'interpolation quadratique des résultats obtenus pour $e_T^*$ par la méthode des moindres carrées donne les relations suivantes

$$e_T^* = 2.2321 + 0.60507y - 0.64167y^2 \qquad (Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y} / InAs) \qquad \text{(III.24)}$$

$$e_T^* = 2.31636 + 0.38179y - 0.61714y^2 \qquad (Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y} / GaSb) \qquad \text{(III.25)}$$

Le terme quadratique dans les équations précédentes représente le paramètre du bowing de la charge transverse effective. les paramètres sont plus grand que ceux trouvé pour la charge effective transverse dans les alliages quaternaires [37]. Cela indique donc que l'effet du désordre sur $e_T^*$ dans l'alliage paternaire est plus important que dans l'alliage quaternaire.

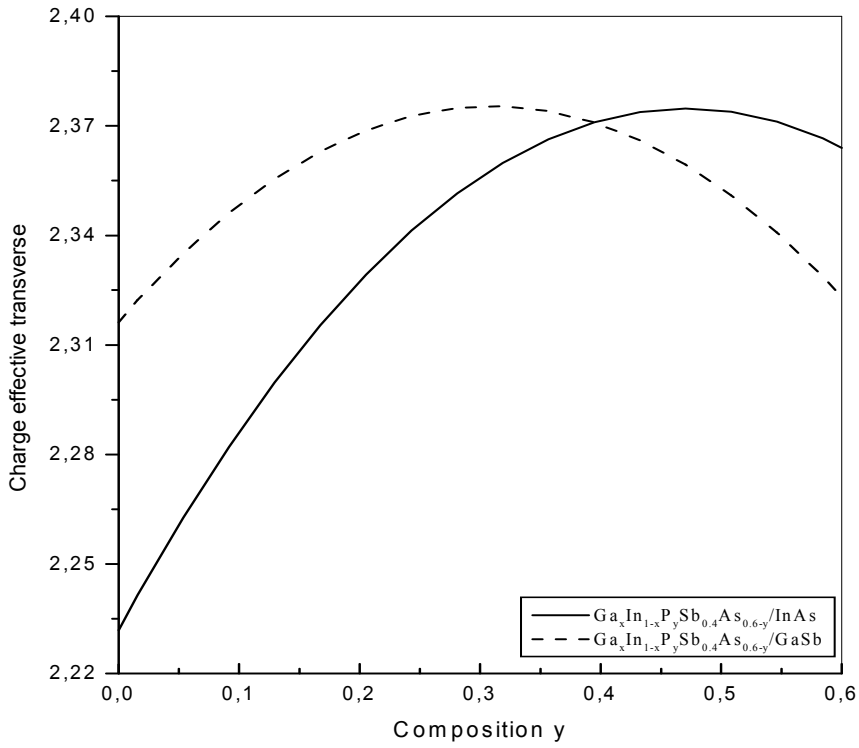


**Fig.18.** La variation de la charge effective transverse dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec le substrat InAs et GaSb en fonction de la composition y.

### III.3.2.3-La constante diélectrique statique et la constante diélectrique de haute fréquence :

La constante diélectrique de haute fréquence est estimé de la relation [56].

$$\varepsilon_\infty = n^2 \qquad \text{(III.26)}$$

ou n est l'indice de réfraction qui a été calculé en utilisant l'expression d 'Herve et Vandamme [57] , pour $\omega << \omega_0$

ou: $\omega_0$ est la fréquence de la résonance ultraviolette,

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \qquad \text{(III.27)}$$

ou $E_g$ est le gap d'énergie fondamental et A = 13.6 e V et B = 3.4 e V.

la constante diélectrique statique est obtenue de l'expression suivante (le modele de Harrison) [51].

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_\infty - 1} = 1 + v \qquad \text{(III.28)}$$

ou $\nu$ est donné par [50].

$$\nu = \frac{\alpha_P^2 (1 + 2\alpha_C^2)}{2\alpha_C^4} \qquad \text{(III.29)}$$

Tableau (7) exposé la constante dielectrique statique et de haute frequence calculées [52],et comparées avec des resultats experimentales.

| Materiaux | $\varepsilon(\infty)$ Cal | $\varepsilon(\infty)$ Exp[58] | $\varepsilon_0$ Cal | $\varepsilon_0$ Exp[48] |
|---|---|---|---|---|
| GaAs | 8.9612954 | 10.9 | 9.7923201 | 12.9 |
| InAs | 14.082843 | 12.3 | 22.253723 | 15.5 |
| GaSb | 11.870009 | 14.4 | 12.860736 | 15.7 |
| InSb | 15.43151 | 15.7 | 18.000668 | 16.8 |
| InP | 9.1976731 | 9.6 | 11.938668 | 12.5 |
| GaP | 6.7940324 | 9.1 | 13.777911 | 11.1 |

**Tableau (7) :** Les valeurs de $\varepsilon(\infty)$ et $\varepsilon_0$ pour les binaires GaAs, InAs, GaSb, InSb, InP, GaP.

La variation de la constante diélectrique statique ( $\varepsilon_0$ ) et la constante diélectrique de haute fréquence ( $\varepsilon_\infty$ ) en fonction de la composition y sont montrées dans les figures (19) et (20).

les deux quantités décroissent avec l'augmentation de la composition y de 0 à 0.6.
les expressions analytiques correspondantes sont trouvées:

$$\varepsilon_0 = 14.20 - 1.65y - 1.58y^2 \qquad (Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y} / InAs) \qquad \text{(III.30)}$$

$$\varepsilon_0 = 15.87 - 2.8y - 1.74y^2 \qquad (Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y} / GaSb) \qquad \text{(III.31)}$$

$$\varepsilon(\infty) = 11.90 - 4.41y + 2.08y^2 \qquad (Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y} / InAs) \qquad \text{(III.32)}$$

$$\varepsilon(\infty) = 12.80 - 4.42y + 2.22y^2 \qquad (Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y} / GaSb) \qquad \text{(III.33)}$$

Dans $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$/InAs la constante diélectrique ( $\varepsilon_0$ ) couvre l'intervalle 12.6 à 14.20, cependant la constante de haute fréquence ( $\varepsilon_\infty$ ) varie de 10 à 11.89. par contre quand l'alliage paternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ est en accord de maille avec le substrat GaSb la constante diélectrique ( $\varepsilon_0$ ) varie dans l'intervalle de 13.56 à 15.86 et la constante de haute fréquence ( $\varepsilon_\infty$ ) varie de 11 à 12.80.

Donc pour un choix convenable du substrat, x et z on peut obtenir des constantes diélectriques et des charges effectives dynamiques désirées dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ .

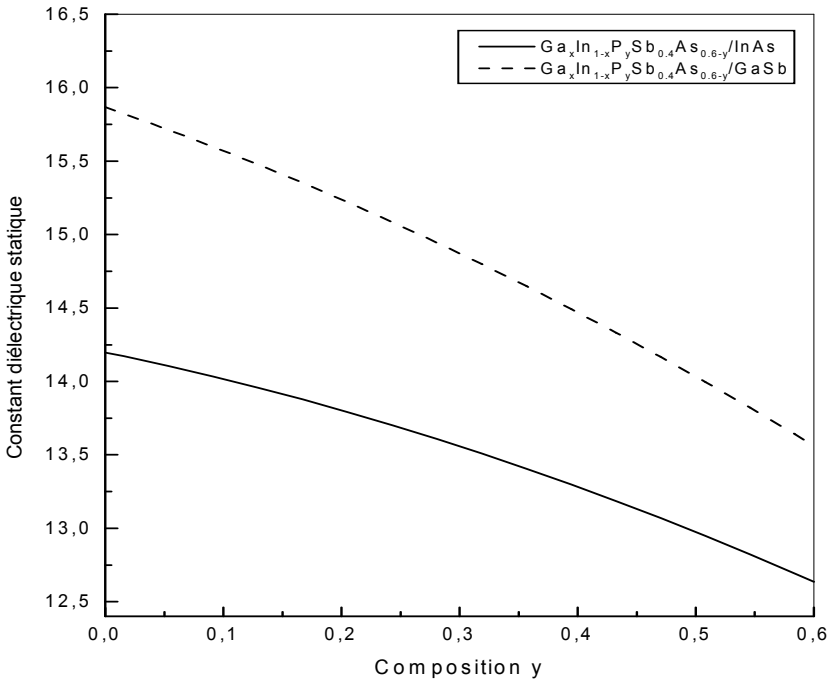


**Fig.19.** La constante diélectrique statique dans les alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec le substrat InAs et GaSb en fonction de la composition y .

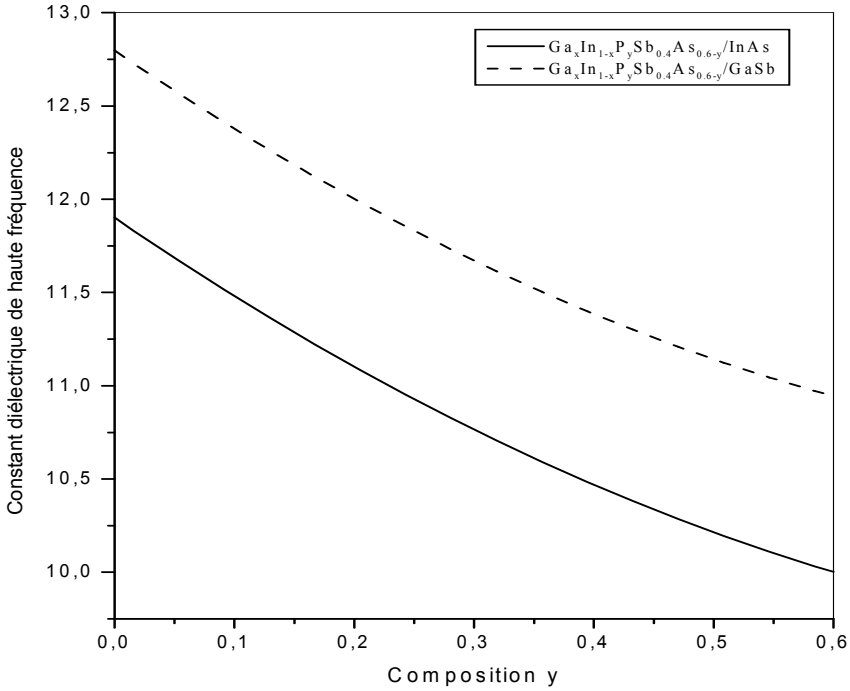


**Fig.20.** La constante diélectrique de haute fréquence dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ en accord de maille avec le substrat InAs et GaSb en fonction de la composition y .

## *Conclusion générale*

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des alliages semiconducteurs quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_y\ Sb_{1-y}$ et penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ qui se cristallise dans la phase zinc blende, en se basant sur la methode pseudopotetiel empirique combinée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA).

Dans l'étude des propriétés électronique on a trouve:

- La structure de bandes de l'alliage $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ est affectée par la présence du désordre compositionnel.
- Le gap d'énergie de l'alliage $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ varie non –linéairement en allant de x = 0 à x = 1
- Le désordre compositionnel a un effet très important sur les gaps d'énergie.
- La densité de charge électronique est affectée par la presence du désordre compositionnel.
- l'utilisation de differents substrats lors de la croissance du materiau affecte les propriétés électronique de dernier.
- Les deux semiconducteurs $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ et $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ ont un gap d'énergie direct (Γ- Γ) pour la composition $0 < x < 1$.
- Les gaps d'energie $E_{\Gamma\Gamma}$ , $E_g^X$ , et $E_g^L$ dans l'alliage quaternaire $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ croissent avec l'augmentation de la fraction molaire x par contre dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ , la variation se fait suivant une loi quadratique en fonction de la concentration $0 < y < 0.6$.

- La proposition de Chelikowsky et ses collaborateurs, reliant l'ionicité du cristal au "gap antisymétrique " entre la première et la deuxième bande de valence au point X est vérifiée pour les deux alliages quaternaire $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ et penternaire $Ga_x In_{1-x} P_y Sb_z As_{1-y-z}$

- L'étude de la densité de charge montre que l'alliage penternaire $Ga_x In_{1-x} P_y Sb_z As_{1-y-z}$ est un semiconducteur ionique et confirme les résultats tirés de la structure de bandes.

Les résultats conclus de l'étude des propriétés structurales sont les suivants:

- Le facteur d'ionicité décroît en allant de x = 0 a x = 1 dans l'alliage quaternaire $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ et l'augmentation de 0 <y< 0.6 dans l'alliage penternaire $Ga_x In_{1-x} P_y Sb_z As_{1-y-z}$ .

- Le désordre compositionnel a un effet non-néglegeable sur l'ionicité du matériau quaternaire $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ .

- la variation du facteur d'ionicité en fonction de x montre que l'alliage $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$/GaSb est moins ionique que $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ /InAs pour $x \leq 0.7$ .

-L'alliage $Ga_x In_{1-x} P_y Sb_z As_{1-y-z}$ /GaSb est plus ionique que l'alliage $Ga_x In_{1-x} P_y Sb_z As_{1-y-z}$ /InAs dans l'intervalle 0 < y <0.405, l'image se renversera dans 0.405 < y < 0.6.

- La décroissance de la charge effective transverse indique l'augmentation de la covalonicité de la liaison dans le matériau.

- La variation de la charge effective transverse pour les semiconducteur quaternaire et penternaire est corrélée avec la variation du caractère ionique de la liaison.

- La charge effective transverse dans l'alliage $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ /InAs est plus grande que celle dans l'alliage $Ga_x\ In_{1-x}\ As_y\ Sb_{1-y}$ /GaSb pour une concentration $0 < x < 0.6$.

- La charge effective transverse dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ /GaSb est plus grand que pour l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ /InAs pour une concentration $y < 0.395$.

- La constante diélectrique statique ($\varepsilon_0$) dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ /InAs couvre l'intervalle 12.6 a 14.20, cependant la constante de haute fréquence ($\varepsilon_\infty$) varie de 10 a 11.89. Par contre quand l'alliage penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{0.4}As_{0.6-y}$ /GaSb la constante diélectrique $\varepsilon_0$ varie dans l'intervalle de 13.56 à 15.86 et la constante de haute fréquence $\varepsilon_\infty$ varie de 11 a 12.80.

## *Références*

[1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod ( 2001).

[2] P. Kiréev, ‘ La physique des semiconducteurs’, Ed Mir. Moscou, (1975).

[3] N. W . Aschroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", Ed Holt, Renehart and Winston Philadelphia, (1976).

[4]J. Mycielshy and A. M.W. Itowski, Phys.Stat.Sol.(b) 134 (1986) 134

[5] K. Shim, H.Rabitz, Ji-H.Chang, and T.Yao, J.Cryst.Growth, 214/215 (2000) 350.

[6] N.Bouarissa, Phys.Lett.A 245 (1998) 285.

[7] K.Shim and H.Rabitz, Phys. Rev. B 57 (1998) 12874.

[8] K.Kassali and N.Bouarissa, Microelectron.Eng. 54 (2000) 277.

[9] I.Vurgaftman, J.R.Meyer and L.R.Ram-Mohan, J.Appl.Phys.89 (2001) 5815 and references cited therein.

[10] K.Shim and H.Rabitz, Phys.Rev.B 58 (1998) 1940.

[11] K.Shim and H.Rabitz, J.Korean.Phys.Soc.34 (1999) S28.

[12] K.Shim and H.Rabitz, J.Appl.Phys.85 (1999)7705.

[13] W. A. Harrisan , and S. Ciraci, Phys. Rev B 10 (1974) 1516.

[14] M.L.Cohen and J.R.Chelikosky, ' in electronic structure and optical proprieties of semiconducteurs , springer series in solid state sciences ed springer new york ( 1988)

[15] K. Kassali, Thèse de Doctorat, Université de Sétif , Algeria, (2005).

[16] H. Aourag, Pseudopotentiel Method theory and practice, Winter College on Computational condensed matter physics (1995) University of Sidi-Bel-Abbes (1995).

[17] I.V.Abarencov and V.Heine , Phil. Mag.12 (1965) 529.

[18] H.Nara and T.Kobayasi , J.Phys.Soc.Japan 41 (1976) 1429.

[19]J.R.Chelikowsky and M.L.Cohen , Phys.Rev. B14, (1976) 556.

[20]S.J.Lee, T.S.Kown, K.Nahm and C.Koo Kim, J.Phys. Condens..Matter 2, (1991) 3253.

[21] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199 (1987).

[22] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17 (1921)..

[23] A. Baldereschi and K. Masckhe, Solid State Commun, 1699, (1975).

[24] W. Porod and D K Ferry, Phys. Rev, B27, 2587, (1983).

[25] N. Bouarissa, R. N. West and H. Aourag, Phys stat sol (b),188, 723, 1995.

[26] C. Kittel, ‘Physique de l’état solide’, Ed. Dunod Université, (1983).

[27] N.Bouarissa, R.Bachiri and Z.Charifi, Phys.Stat.Sol.(b) 226 (2001) 293.

[28] K.I, S.Kinoshita, Process Technology for Semiconductor Lasers (Springer, Berlin, 1996).
[29] M.Quillec, Materials for Optoelectronics (Kluwer Academic, Boston, (1996).
[30] T.H.Glisson, J.R.Hauser, M.A.Littlejohn, C.K.Williaims, J.Electron.Mater.7 (1978) 1.
[31] N. Bouarissa, **,** H.Baaziz, **,** and Z.Charifi, Phys.Stat.Sol.(b) **231** (2002) 403
[32] The experimental (Exp) gaps at room temperature are obtained from the photoemission and optical data measured by D.E. Aspnes,C.G.Olson and D.W.Lynch [.Phys.Rev.Lett. 37, (1976) 766], and reported by F.Manghi, G.Riegler,C.M.Bertoni and G.B.Bachelet [Phys.Rev.B31 (1985) 3680 ].

[33] S.Adachi, J.Appl.Phys.61 (1987) 4869 and references cited therein.
[34] S.Zollner, M.Garriga, J.Humlicek, S.Gopalan and M.Cardona, Phys.Rev B43 (1991) 4349.
[35] C.Alibert, A.Joullié, A.M.Joullié and C.Ance, Phys.Rev B.27 (1983) 4946.
[36].Handbook Series on Semiconductor Parameters, Ed. M.Levinshtein, S.Rumyantsev and M.Shur, World Scientific , Vol.1 (1996).
[37] H. Baaziz, Z.Charifi, N.Bouarissa, Mater.Chem.Phys.68 (2001) 197.
[38] O.Madelung (ed), Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III, Vol 22 a (1987).
O.Madelung (ed), Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III, Vol 22 a (1987).
[39] The experimental bowing parameter of the fundamental gap is that cited in: [Phys.Stat.Sol (b) 190 (1995) 227] by N.Bouarissa and H.Aourag.
The experimental bowing parameter of the fundamental gap is that cited in: [Phys.Stat.Sol (b) 190 (1995) 227] by N.Bouarissa and H.Aourag.
[40]J.R.Chelikowsky, T.J.Wagener, J.H.Weaver and A.Jin, Phys.Rev.B 40 (1989) 9644.
[41] T.Kobayasi and H.Nara, Bull.Coll.Med.Sci., Tohoku Univ.2 (1993) 7.
[42] N.Bouarissa, Mater.Chem.Phys.65 (2000) 107.
[43] K.Kassali and N.Bouarissa, Solid-State Electron.44 (2000) 501.
[44] N.Bouarissa, Phys. Lett.A. 245 (1998) 285.
[45] A.Garcia and M.L.Cohen, Phys.Rev.B 47 (1993) 4215.

[46] J.C.Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press, New York, (1973).

[47] N.E.Christensen, S.Satpathy and Z.Pawlowska, Phys.Rev.B 36 (1987) 1032.

[48] P.Vogl, J.Phy.C: Solid State Physics, 11 (1978) 251.

[49] W.A.Harrison, Electronic Strucutre and the Properties of Solids (Freeman, San Francisco, 1980).

[50].J.Liu, Y.K.Vohra, Phys.Rev.Lett.72 (1994) 4105.

[51] .S.Yu.Davdov, S.K.Tikhonov, Semiconductors 32 (1998) 947.

[52] H. Baaziz, Z.Charifi, N.Bouarissa, Mater. Lett. In press (2005)

[53] S.M.Sze, PHYSICS OF Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1981).

[54] N.Bouarissa, Phys. Lett.A. 245 (1998) 285.

[55].S.Adachi, J.Appl.Phys.58 (1985) R1.

[56].G.A.Samara,Phys, Rev.B 27 (1983) 3494.

[57].P.J.L.Herve, L.K.J.Vandamme, Infrared Phys. Technol.35 (1994) 609.

[58] M.Levinshtein, S.Rumyantsev, M.Shur (Eds), handbook Series on semiconductor Vol.2, Word Scientific , Singapore, 1999 and references cited.

## *Sommaire*

*Introduction générale*.....01

***Chapitre I***

*I. La méthode des pseudopotentiels*

I.1- Equation de Schrödinger à un électron …….....05

I.1.1- Hamiltonien exact du cristal…….....05

I.2- La méthode des pseudopotentiels (P.M)…….....05

I.2.1- Formalisme mathématique ……....06

I.2.2- Les modèles du pseudopotentiel .....08

I.2.2.1- Le modèle local……...08

I.2.2.2- Le modèle non local…….09

I.2.2.2.1- Modèle de Heine et Abarencov…….....10

I.2.2.2.2- Modèle de Gauss …….....11

I.3-La méthode empirique du pseudopotentiel (E.P.M).....11

I.3.1- L'approximation empirique locale..... ……...12

***Chapitre II***

*II. Les liaisons* cristalline*s et la théorie des alliages semiconducteurs*

II.1- Les liaisons cristallines ……16

II.1.1- Introduction ……16

II.1 .2- Classification des solides ……17

II.1.2.1- Les Cristaux covalents ……17

II.1.2.2- Les Cristaux moléculaires……..18

II.1.2.3- Les Cristaux ioniques……20

II.1.2.4- Les métaux…….. …….22

II.1.2.5- Les cristaux à liaison hydrogène ……..22

II 1.3 - Les cristaux III-V……23

II.2- La théorie des alliages semiconducteurs……...24

II.2.1 – Introduction……24

II.2.2- L'approximation du cristal virtuel (VCA )…….....24

II.2.2.1- Cas d'un alliage ternaire……24

II.2.2.1.1- Procédure de calcul de la propriété physique…….24

II.2.2.1.2- Calcul du potentiel total du cristal ……25

II.2.2.1.3- L'approximation du cristal virtuel améliorée…….26

II.2.2.2- Cas d'un alliage quaternaire……28

II.2.2.3- Cas d'un alliage penternaire……29

***Chapitre III***

*III. Résultats et discussions*

III.1- Introduction.....31

III.2- Etude des propriétés électroniques.....32

III.2.1- L'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$..... .32

III.2.1.1- Structure de bandes d'énergie..... 35

III.2.1.2- Gap d'énergie.....37

III.2.1.3- Densité de charge électronique..... 39

III.2.2- L'alliage penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ ..... .42

III.2.2.1- Structure de bandes d'énergie .....42

III.2.2.2- Gap d'énergie.....46

III.2.2.3 - Densité de charge électronique.....50

III.3- Etude des propriétés *structurales* .....52

III.3.1- L'alliage quaternaire $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$.....52

III.3.1.1- L'ionicité .....52

III.3.1.2- la charge effective transverse..... 56

III.3.2- L'alliage penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ ..... 60

III.3.2.1- Ionicité ..... 60

III.3.2.2- la charge effective transverse .....63

III.3.2.3-La constante diélectrique statique et la constante diélectrique de haute fréquence .....66

*Conclusion générale*.....69