

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

Présentée pour obtenir le grade de

MAGISTER

EN PHYSIQUE ELECTRONIQUE ET MODELISATION

Par

Mme BAGHDADLI Nawel née : KORTI

Sur le thème

ETUDE DES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES DES SEMI- CONDUCTEURS III-V A BASE DE GALIUM.

Soutenue le _____, devant le jury :

M ^F T. BENOUAZ	ProfesseurPrésident	<i>Univ. Tlemcen</i>
M ^F A. E. MERAD	Maitre de conférences.....Encadreur	<i>Univ. Tlemcen</i>
M ^F A. ZERGA	Maitre de conférences.....Examinateur	<i>Univ. Tlemcen</i>
M ^F B. LASRI	Maitre de conférences.....Examinateur	<i>Univ. Saida</i>

Année universitaire : 2009/2010

DEDICACE

Je dédie ce travail :

À mon cher mari

À mes adorables enfants

À mes chers parents, beaux parents

À mes frères, beaux frères

À mes sœurs, belles sœurs

À tous qui m'ont soutenue



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de physique électronique et modélisation (LAT); Département de physique, Faculté des Sciences de l'université de Tlemcen, dirigé par Monsieur le professeur T. BENOUAZ.

Je remercie très sincèrement M^r T. BENOUAZ de m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions. Je lui exprime ma reconnaissance pour ses nombreux et bons conseils et pour les diverses discussions scientifiques que nous avons pu partager, et qu'il trouve ici, l'expression de ma haute considération et de mon profond respect.

Je exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements particuliers à mon encadreur M^r Abdelkarim MERAD, qui m'a permis de réaliser ce travail, pour son suivi permanent, ses conseils, ses lectures attentives. J'ai beaucoup apprécié son enthousiasme pour la recherche et la physique. Il m'a largement fait profiter de son expérience dans le domaine des matériaux. Les échanges que j'ai pu avoir avec lui ont été très enrichissants. Il a assuré l'encadrement au quotidien du mémoire.

Je tiens à remercier aussi M^r A. CHIKAOUI, membre du LAT, pour l'aide qu'il m'a apporté et les encouragements tout le long de mon travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Mr T. BENOUAZ en acceptant de présider le jury de ce mémoire. Je le remercie pour sa lecture attentive du manuscrit et sa suggestion d'amélioration.

Je remercie également M^r A. ZERGA, Maître de conférences à l'université de Tlemcen et M^r B. LASRI, Maître de conférences à l'université de Saida pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je remercie vivement mes amies M^{elle} SOUFI Aicha et M^{elle} DERGAL Samiha pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apportées et les conseils enrichissants.

Je remercie aussi ma fidèle amie M^{me} ZERGA Kamila née BENYELLES pour ces encouragements et sa contribution à l'aboutissement de ce mémoire.

Enfin, je remercie tout mes collègues de laboratoire de physique Electronique et toute mes amies.



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....2

Chapitre I : LES SEMI-CONDUCTEURS III-V A BASE DE GALLIUM ET LEURS PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES

I-1 Introduction.....5

I-2 Définition des semi-conducteurs III-V à base de gallium.....5

I-3 Propriétés physiques des semi- conducteurs III-V à base de gallium.....6

I-3.1 Propriétés structurales.....6

I-3.1.1 La structure de la blende et la structure de la wurtzite.....6

I-3.1.2 La structure de la phase β -Sn (l'étain β).....10

I-3.2 Propriétés électroniques.....12

I-3.2.1 Structure de bande d'énergie électronique.....13

I-3.2.2 Gap direct et gap indirect.....14

I-3.2.3 Effets de perturbations externes sur les paramètres de bande.....16

I-3.3 Propriétés optiques.....18

I-4 Autres propriétés des semi- conducteurs III-V à base de gallium.....21

I-5 Les avantages des semi-conducteurs III-V à base de gallium.....23

Références.....25

Chapitre II : LA METHODE DE TIGHT BINDING

II-1 Introduction.....	27
II-2 La méthode de tight binding fondamentale (FTB).....	28
II-2.1 Les orbitales moléculaires et le recouvrement des paramètres.....	30
II-3 Le modèle de Vogl (le modèle sp^3s^*) (1983).....	34
II-4 Le modèle des orbitales liées B.O.M (Harrison, 1973).....	52
Références.....	56

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 La détermination des paramètres de tight binding.....	57
III-1.1 Le développement de la théorie.....	57
III-1.2 Les paramètres ajustés du tight binding (calculs et résultats).....	60
III-1.3 Les structures de bandes	63
III-2 Autres propriétés électroniques.....	69
III-3 Les propriétés optiques.....	70
Références.....	78
CONCLUSION	79

Introduction Générale

Les matériaux évoluent de nos jours beaucoup plus vite qu'a tout autre moment de leur histoire. Les pays industrialisés considèrent le développement des matériaux nouveaux ou meilleurs comme une technologie stratégique ; de fait, elle est susceptible de stimuler l'innovation dans tous les secteurs techniques, en permettant de concevoir de nouvelles structures, des supports, des moteurs, des systèmes électroniques ou optiques, des équipements de stockage de l'énergie, et bien d'autres applications. De nombreux pays ont mis sur pied des programmes, soutenus par les gouvernements, pour inciter au développement et à l'usage de nouveaux matériaux.

L'ensemble des matériaux peut être décomposé en quatre classes principales : les céramiques, les métaux, les semi-conducteurs et les polymères.

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. On peut avoir les semi-conducteurs élémentaires tels que le Si, et le Se ou des systèmes binaires tels que le GaAs. Plusieurs composés organiques comme le polyacétyle $(CH)_n$ sont des semi-conducteurs. Quelques semi-conducteurs présentent un comportement magnétique ou ferroélectrique, d'autres deviennent supraconducteurs. .

Dans les recherches sur les matériaux électroniques, les progrès scientifiques et technologiques sont intimement liés. Le besoin technologique en matériaux électroniques extrêmement purs et bien caractérisés nécessite le développement de nouvelles méthodes expérimentales et théoriques. L'application de ces méthodes a énormément amélioré la compréhension des semi-conducteurs, ainsi la connaissance de matériaux tels que le silicium et l'arsenic du gallium, au niveau microscopique a été approfondie.

Les semi conducteurs III-V et leurs alliages correspondants, occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique.

Le domaine de l'optoélectronique a connu un essor considérable grâce à l'utilisation des matériaux semi-conducteurs III-V (GaAs, GaSb, InP et alliages associés) à gap direct. Ces matériaux permettent notamment de réaliser tous les « émetteurs » performants (diodes laser, LEDs,.....) que nous connaissons aujourd'hui.

Depuis l'origine du développement de ces dispositifs optoélectroniques, de nombreuses études ont été consacrées à leur intégration avec les composants micro-électroniques.

Le succès de ces alliages s'explique avant tout par le fait que l'énergie de leur bande interdite peut être modelée selon nos désirs (à l'intérieur des limites intrinsèques des matériaux choisis) en développant des alliages de semi-conducteurs dérivé des composés binaires dont les propriétés sont connues. C'est ce qu'on appelle l'ingénierie des bandes interdites.

Pour comprendre les propriétés électroniques, optique,..... de ces semi-conducteurs III-V, il est nécessaire de connaître la façon dont sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide dans lequel se déplacent les électrons. Ainsi, l'étude de la structure énergétique semble être importante dans la compréhension de leur fonctionnement.

L'étude du comportement des électrons dans un cristal contenant en moyenne 10^{23} atomes/cm³ est très compliquée. L'approche adoptée est de faire des simplifications que ce soit dans la lecture cristalline à partir de la théorie des groupes ou bien au niveau des méthodes de calculs en faisant des simplifications mathématiques qui tiennent compte des considérations physiques.

Les calculs empiriques, sont utilisés particulièrement pour les structures complexes. Dans ces calculs les données obtenues expérimentalement ou à partir des calculs du premier principe (largeur de la bande interdite pour un semi-conducteur, surface de Fermi pour un métal), sont utilisées comme paramètres d'ajustement dans un schéma d'interpolation aussi simple que possible.

Une des rapproches, consiste dans sa formulation simple à rapprocher des atomes isolés où les électrons sont fortement liés aux noyaux. Quand leurs séparations deviennent comparables aux constantes de réseau dans les solides, leurs fonctions d'ondes se recouvrent. Nous faisons des approximations sur les fonctions d'onde électroniques dans le solide par les combinaisons linéaires des fonctions d'ondes atomiques. Cette approche est connue sous le nom d'approximation *des liaisons fortes (Tight Binding) ou de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)*.

Cette méthode s'est révélée être très fructueuse dans le calcul des structure de bandes, puisqu'elle peut être définie en terme d'un petit nombre de paramètres de recouvrement appelés *paramètres de tight binbing*, et qu'elle a fait preuve d'une grande efficacité par rapport aux autres méthodes de calcul.

L'approche empirique de la méthode tight binding (ETBM) consiste donc à déterminer les paramètres du tight binding correspondant à un modèle donné, par un ajustement théorique aux données expérimentales des énergies aux points de haute symétrie.

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier les propriétés optoélectroniques des composés binaires du semi conducteurs III-V à base de gallium : GaAs, GaSb et GaP en utilisant le modèle de Vogl (*le modèle sp^3s^**) et la loi d'échelle d'Harrison qui décrit la variation de l'interaction des paramètres du tight binding avec la distance interatomique a , à la pression nulle et à une haute pression de transition.

Ce travail a pour but d'atteindre cette méthode pour le calcul des transitions de phases de la structure zinc blende à la phase β -Sn. Ainsi :

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

Le deuxième chapitre sera destiné au traitement du principe de la méthode tight binding et le modèle sp^3s^* et savoir comment la pression a été introduite.

Enfin, nous étudions dans le troisième chapitre la procédure de calcul et les résultats sous l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques.

Et nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I

**LES SEMI-CONDUCTEURS III-V À BASE
DE GALLIUM ET LEURS
PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES**

I-1 Introduction :

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

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

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

En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, GaAlAs, InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

I-2 Définition des semi-conducteurs III-V à base de gallium:

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

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

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

Tableau I-1. Extrait de la classification périodique des éléments.

I-3 Propriétés physiques des semi-conducteurs III-V à base de Gallium:

I-3.1 Propriétés structurales :

I-3.1.1 La structure de la blende et la structure de la wurtzite :

La plupart des matériaux III-V ont une structure de type 'zinc-blende' [3] présentée sur la figure I-1, (les semi-conducteurs III-V formés à partir de Ga). Cette structure, est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de $a\sqrt{3}/4$ [111], où a représente le paramètre de maille du matériau.

Il ya le nitrure de Gallium qui se cristallise sous deux formes différentes :

- Le poly type thermodynamiquement stable est la phase hexagonale (structure wurtzite : h-GaN).
- Le poly type cubique (structure zinc blende : c-GaN), thermodynamiquement métastable, peut être également obtenu en choisissant des conditions de croissance adaptées.

La structure wurtzite présentée sur la figure 1-2 est constituée de deux réseaux hexagonaux, l'un avec les atomes de gallium, l'autre avec les atomes d'azote, interpénètrents et décalés suivant l'axe c de 5/8ème de la maille élémentaire.

Les deux structures cristallines sont proches ; la principale différence entre l'axe (0001) de la structure hexagonale et l'axe (111) de la structure cubique est la séquence d'empilement des plans cristallins. Il en résulte que l'entourage cristallographique de chaque atome ne diffère, entre les deux structures, qu'à partir de la position du troisième voisin. [4]

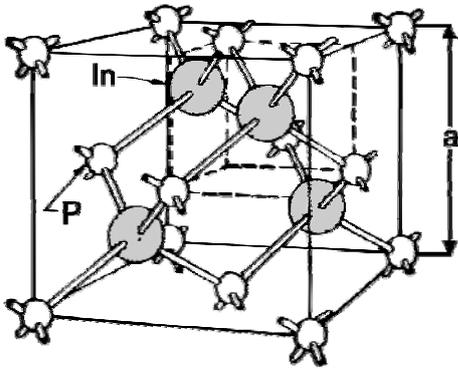


Figure I-1 : mailles cristallographiques de la structure Zinc Blende

**Zinc Blende
(GaAs, InP, etc.)**

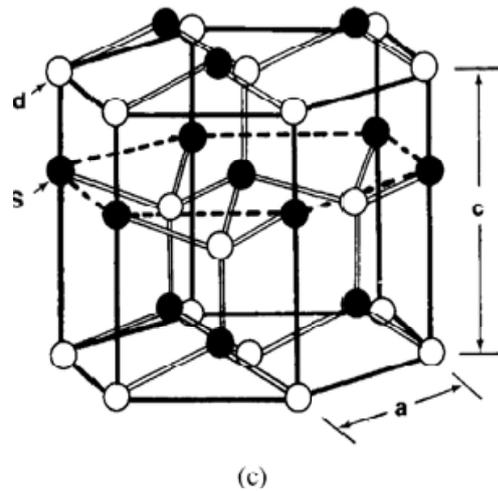


Figure I-2 : La structure hexagonale wurtzite (GaN Wurtzite $a = 3.175$; $c = 5.158$ 6.095)

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées (énergie- vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde \vec{k} caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) [5].

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure1-3.

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

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

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

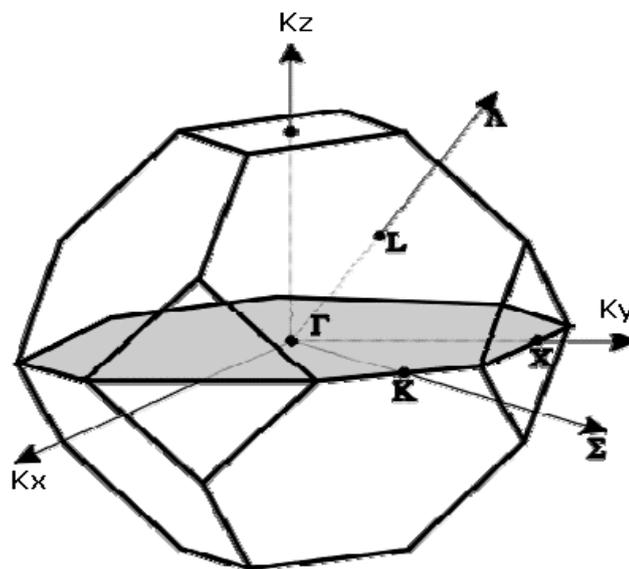


Figure I-3 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées



I-3.1.2 La structure de la phase β -Sn (l'étain β):

Cette phase est obtenue pour les composés III-V sous l'action de forte pression extérieurs. L'étain β a une structure quadratique centrée : la maille est un parallélépipède dont tous les angles sont droits, dont deux cotés sont égaux ($a = b = 0,32 \text{ nm}$) et l'autre coté plus grand ($c = 0,55 \text{ nm}$).

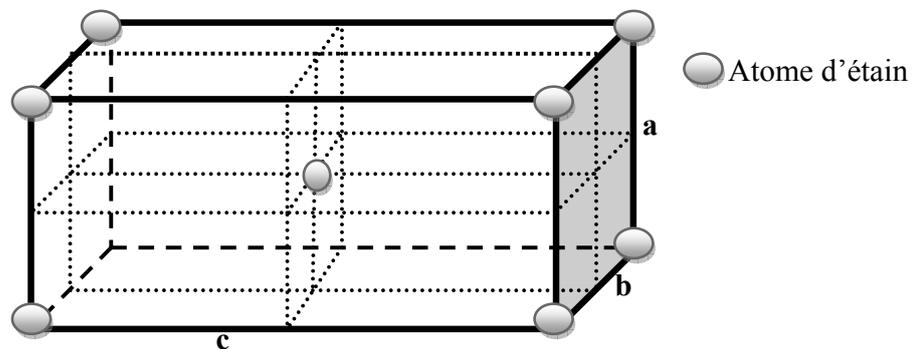


Figure I-6 : La structure quadratique centrée de l'étain β .

Le nombre d'atomes d'étain β par maille est de :

$$\frac{8}{8} + 1 = 2 \text{ Atomes.}$$

La masse volumique de l'étain β :

$$\rho_{\beta} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} \text{ avec } V_{\text{maille}} = abc = a^2 c \text{ et } m_{\text{maille}} = \frac{2M(\text{Sn})}{N_A}$$

Donc:

$$\rho_{\beta} = \frac{2M(\text{Sn})}{N_A a^2 c} \quad \boxed{\rho_{\beta} = 7,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \quad (\text{I-1})$$

La capacité calorifique molaire standard à pression constante de $\text{Sn}\beta$ est :

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{Sn}\beta) = 26,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Indiquons qu'il existe de nombreux autres exemples de transitions de phases entre variétés allotropiques d'un solide, comme le soufre, le carbone qui se présente soit sous forme de graphite soit sous forme de diamant, ou encore la glace lorsqu'elle est soumise à de très fortes pressions de l'ordre de 2000 bars. Un exemple assez remarquable de polymorphisme correspond au cas de l'étain dont on connaît au moins trois variétés pour la forme solide. Nous parlerons des deux principales : l'étain blanc (ordinaire) et l'étain gris.

La variété stable de l'étain dans les conditions habituelles de température est l'étain blanc $\text{Sn}(\beta)$, qui cristallise dans la forme quadratique centrée. C'est un métal blanc, de densité 7.28, peu dur et très malléable. L'étain blanc a été très longtemps utilisé pour la fabrication de la vaisselle, compte tenu de sa propriété de ne pas être facilement oxydé par des solutions faiblement acides. De plus, contrairement à d'autres métaux comme le cuivre ou le plomb, il ne forme pas de composés nocifs au contact des produits alimentaires. Au-dessous de 12 à 13°C, la forme cristalline de l'étain $\text{Sn}(\beta)$ devient instable. La forme stable est alors l'étain $\text{Sn}(\alpha)$ ou étain gris, qui cristallise dans la structure cubique à faces centrées.

En présence d'un germe, l'étain blanc se transforme alors en étain gris. Cette transformation s'accompagne d'une diminution importante de la densité, et donc d'une augmentation du volume dans la même proportion de sorte que l'objet se désagrège alors facilement et devient pulvérulent. Heureusement, ce phénomène ne se produit quasiment jamais car les germes qui pourraient amorcer ce processus n'existent pas en général. L'étain blanc conserve par conséquent sa forme métastable. Seul le contact par grand froid avec un grain de poussière d'étain gris arrête la métastabilité, l'objet passant brusquement dans la forme stable d'étain gris et se mettant alors à tomber en poussière... Ainsi peut se propager, de proche en proche, la "peste de l'étain" qui est connue depuis des temps très anciens.

Lorsque la température devient très basse, aux environs de -50°C , il y a production spontanée de germes. La vitesse de transformation d'étain blanc en étain gris étant maximale vers 0°C , la peste de l'étain s'observe également après des hivers très rigoureux. Les germes qui

ont été produits lors des très basses températures induisent la transformation lorsque la température remonte à une valeur proche de 0°C.

I-3.2 Propriétés électroniques :

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antiliantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à T=0K, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales antiliantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [6] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ .

En présence du couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales anti-liantes de type p donne naissance à une bande $\Gamma 8c$ doublement dégénérée et une bande $\Gamma 7c$ distante d'une énergie Δ_0 . La bande de conduction contient donc une bande $\Gamma 6c$ qui résulte de l'hybridation des orbitales de type s , et les deux bandes $\Gamma 8c$ et $\Gamma 7c$. De manière similaire, la bande de valence contient une bande $\Gamma 8v$ doublement dégénérée et une bande split-off $\Gamma 7v$ distante d'une énergie Δ_0 .

I-3.2.2 Gap direct – Gap indirect [7]:

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure (1.5) font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

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

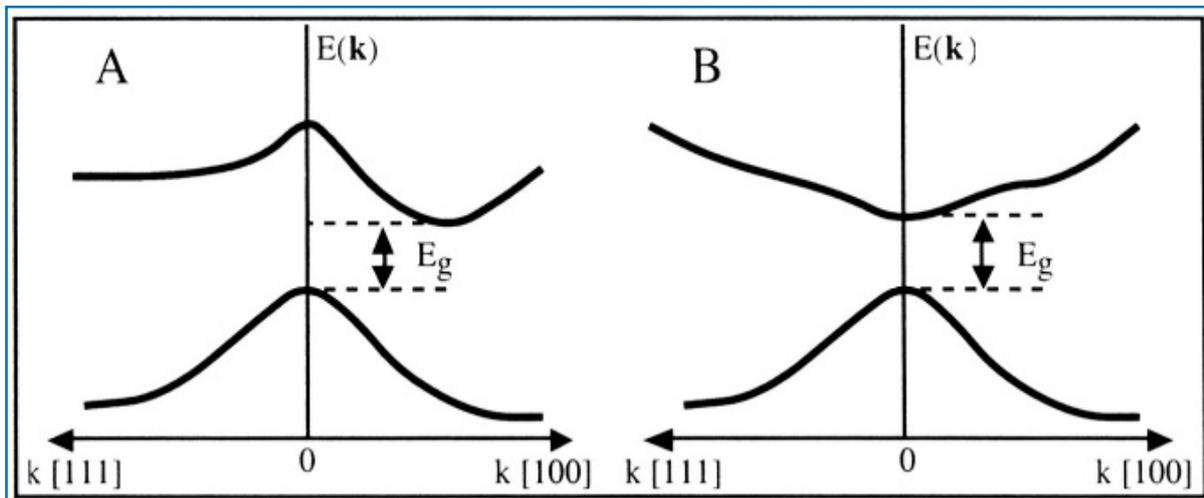


Figure 1.5 Structure de bande d'énergie du : **A**-gap indirect et **B**-gap direct



Le tableau I.2 résume les deux types d'énergie de gap de quelques semi-conducteurs III-V à base de gallium:

Semi-conducteur	Type d'énergie de gap
GaP	Indirect
GaAs	Direct
GaSb	Direct

Tableau I.2 : type d'énergie de gap des semi-conducteurs III-V

I-3.2.3 Effet des perturbations externes sur les paramètres de bande :

1-l'effet de la température :

Le changement de la température induite du gap de la bande d'énergie par exemple peut être généralement donné en termes des coefficients α et β de l'équation de Varshni [8] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.2)$$

Où $E_g(0)$ est le gap de la bande d'énergie à 0 K, α est en électronvolts par degré Kelvin, et β est proportionnel à la température de Debye (en kelvins).

Sans compter que les changements de la structure de bande induits par la dilatation thermique du réseau, la dépendance de la température de E_g est principalement due aux interactions de phonon-électron [terme de Debye-Waller (processus de deux-phonon) et terme de ventilateur (processus d'un phonon)]. [9]

Lautenschlager et al [10], ont récemment proposé une dépendance de la température avec une équation contenant le facteur d'occupation des phonons de Bose-Einstein

$$E_g(T) = E_B - a_B \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{T}{\theta}} - 1} \right) \quad (1-3)$$

Où le paramètre θ décrit la fréquence moyenne des phonons impliqués et a_B est la force d'interaction.

2-l'effet de la pression :

Les effets de la pression sur les paramètres de bande ont été étudiés pour le GaAs, GaSb, GaP et $\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ par beaucoup d'auteurs. [11] L'augmentation de la pression hydrostatique p augmente habituellement le gap de la bande d'énergie E_g de la façon suivante :

$$E_g(p) = E_g(0) + ap + bp^2 \quad (1.4)$$

Le tableau (1.5) donne les différentes valeurs expérimentales et théoriques des pressions de transition P_t pour quelque semi conducteurs.

	P_t (kPa) [exp]	P_t (kPa) [théo.]
GaAs	160-190 ^{b, c, d}	167.5 ^e
GaSb	62 ^b , 67-84 ^f	245.2 ^b
GaP	200-240 ^{b, c}	80.1 ^e

b: [12], c: [13], d: [14], e: [15], f: [16]

Il est à noter que ces pressions ont été appliquée de façon à respecter la stabilité de la phase zinc blende des trois semi-conducteurs, afin d'éviter le passage à la phase métallique du $\beta - Sn$ pour le GaAs, GaSb et GaP.

I-3.3 : Les propriétés optiques:

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons [17]. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.

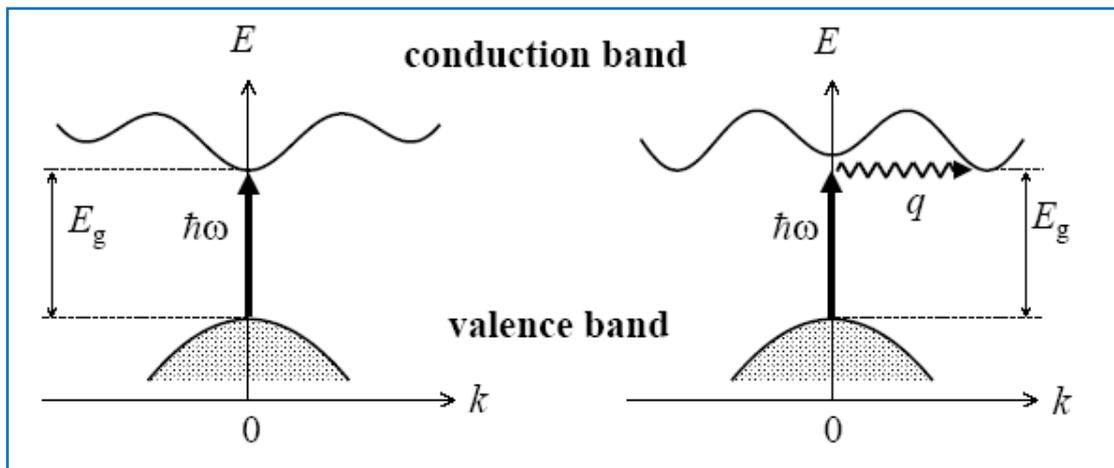


Figure I.6 les transitions optiques directes et indirectes

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

En revanche, un matériau à bande directe comme le GaAs, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point $\mathbf{k} = 0$ (voir Fig.I-6), est un très bon émetteur de lumière. En résumé:

« God created Si for microelectronics and GaAs for optoelectronics. And Carbon for life »

R. Suris (communication privée).



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

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

Les caractéristiques optiques des matériaux sont :

Le coefficient de réflexion R qui s'écrit :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \chi^2}{(n + 1)^2 + \chi^2} \quad (I.5)$$

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

et le coefficient de transmission T :

$$T = \frac{4n}{(n + 1)^2 + \chi^2} \quad (I.6)$$

Ces grandeurs sont liées à l'indice de réfraction n au coefficient absorption α .



L'indice de réfraction est complexe :

$$n_1 = n - j\chi \quad (\text{I-7})$$

Où χ est le coefficient d'extinction, relie au coefficient d'absorption α par l'expression :

$$\alpha = \frac{4\pi\nu\chi}{c} \quad (\text{I-8})$$

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

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I-9})$$

(P= partie principale)

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

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (\text{I-10})$$



I-4 : Autres propriétés des semi conducteurs III-V à base de gallium :

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composées à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le phosphure de gallium GaP, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optique soient efficaces. Le tableau résume les principales propriétés des semi conducteurs III-V à base de gallium [18].

Tableau I-3 : Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V à base de gallium :

Composé III-V à base de Ga	ϵ (eV)	λ (μm)	m^*/m_0	a_0 ($^\circ\text{\AA}$)
GaP	2.26	0.55	0.82	5.449
GaAs	1.42	0.87	0.063	5.653
GaSb	0.72	1.85		6.095

Le tableau I-4 ci-dessous résume les principales propriétés physico-chimiques du gallium Ga.

Tableau I-4 : Les principales propriétés du gallium Ga [19] :

Numéro atomique	31
Masse atomique	69.72 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	2.81
Masse volumique	5.1 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	29.8 °C
Température d'ébullition	2070°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.161 NM
Rayon ionique	0.083 NM _{5+3°}
Isotope	2
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
Potentiel standard	-0.25 V
Découverte :	Le Ga était un des éléments prévus par Mendeleiev dans sa classification périodique. Il fut découvert par Lecoq de Boisbaudran en 1875 à l'aide d'un spectroscope.

I-5 : Les avantages des semi-conducteurs III-V:

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

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

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [20].

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [21].

Les composés III-V sont donc parfaitement appropriés à la réalisation de circuits hyperfréquences. On peut classer ces circuits par type :

1- Les circuits bas niveau :

- Amplification faible bruit,
- Fonction de contrôle,
- commutation, etc.

2- Les circuits de puissance : Parmi les applications évoquée par la nouvelle technologie, le domaine des télécommunications pour les composants discrets et le balayage électronique radar pour les circuits intégrés micro-ondes

3- Les circuits numériques : Pour toutes les applications qui étaient couvertes jusqu'à présent par des circuits intégrés bipolaires au silicium.

Les matériaux pour microélectronique III-V à base de gallium :

Il s'agit de semi-conducteurs tels que GaAs (arséniure de gallium), et de composés ternaires de type GaAsAl (arséniure de gallium et d'aluminium). Les applications spécifiques de ces matériaux sont les amplificateurs de puissance pour la téléphonie mobile ou les circuits de commande pour les communications optiques à très haut débit. Les développements nécessaires concernent l'optimisation des technologies de croissance

Référence :

- [1] : CASTAGNE, R., DUCHEMIN, J.P., GLOANNEC, M., RUMELHARD, Ch., Circuits Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989)
- [2]: PANKOVE, J.L., Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971)
- [3] WILLARDSON, R.K., BEER, A.C., Semiconductors and semimetals, Academic Press.
- [4]: pdf Propriétés du GaN, structure et élaboration du matériau
- [5]: C.Kittel *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod (1972)
- [6]: S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [7]: Henry Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, paris, 2001
- [8] : J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556 (1976)S
- [9] : Resultats de S. N. Sahu et al. [Phys. status Solidi B 122, 661 1984]
- [10]: W.T.Anderson << simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms>>, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany.
- [11]: Z. Hang, H. Shen, and F. H. Pollak, Solid State Commun. 73, 15 (1990).
- [12]: S.C. Yu, I.L. Spain, E.F. Skelton, Solid State Commun. 25 (1978) 49.
- [13]: B.A. Weinstein, in: Proceeding of the 18th International Conference on the Physic of semiconductors, Stockholm, 1986
- [14]: A.L. Ruoff, M.A. Baublitz Jr, J. Appl. Phys. 53 (1982) 6179.
- [15]: A. Onodera, A. Ohtani, J Appl. Phys. 51 (1980) 2581..
- [16]: Minmura, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 451.
- [17]: S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [18]: S. Laval Physique des Semiconducteurs III-V Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS (URA 022) ? Bat, 220. Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France.
- [19]: www.Inp.cnrs.fr/fr/elphyse/nitdil.php.

[20] J.Zimmermann, these de doctorat d'état << Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques>>, université de l'île 1, (1980)

[21] : W.T.Anderson << simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms>>, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)

Chapitre II

LA MÉTHODE DE TIGHT BINDING

II-1. Introduction

La théorie électronique des solides est basée sur la notion des porteurs de charges, c-à-d les électrons et les trous. Leurs mouvements dans le champ périodique d'un cristal diffèrent considérablement du mouvement de l'électron libre.

Dans la théorie des solides développée par Bloch [1] et Peierls [2], l'interaction d'un électron avec un réseau cristallin est décrite par l'introduction d'un champ électrique effectif avec un potentiel périodique.

La théorie de bandes énergétiques des solides est un modèle développé pour étudier les propriétés électroniques des structures périodiques, ou des cristaux. Dans le modèle de Bloch-Peierls, un cristal est traité comme une grande molécule singulière dans laquelle les électrons ne sont pas reliés à des atomes individuels et peuvent ainsi se déplacer librement dans le cristal.

Un autre modèle équivalent à celui de Bloch-Peierls, est le modèle de Heitler-London qui représente une approximation destinée pour étudier les molécules. Ce modèle considère chaque électron lié à un noyau défini.

Les principales hypothèses suivantes forment la base de la théorie des bandes qui conduit à l'image de bande du spectre énergétique de l'électron dans les solides.

- 1- Un solide est considéré comme un cristal périodique idéal.
- 2- Les positions d'équilibre des sites d'un réseau cristallin sont fixées, c-à-d que les noyaux atomiques sont considérés comme immobiles (approximation adiabatique). Les petites vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre, qui doivent être décrites par des phonons, sont introduites comme des perturbations dans le spectre énergétique des électrons.
- 3- Le problème de plusieurs électrons se réduit au problème d'un seul électron en décrivant l'effet de tous les électrons restant sur un électron seul par un champ périodique moyen.

Récemment, la théorie des bandes a vécu un succès considérable. Les structure de bandes de plusieurs semi-conducteurs et métaux ont été déterminées en utilisant plusieurs méthodes comme la méthode des ondes orthogonales (OPW), la méthode du pseudopotentiel (PP), les fonctions de Green, les ondes planes augmentées (APW), la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ et la méthode de liaisons fortes (Tight Binding) ou de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO).

La méthode de liaisons fortes procède de l'idée que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement des états atomique plus au moins perturbés par la nature périodique du cristal, dont les niveaux d'énergie électroniques et les fonctions d'onde, ainsi que le potentiel du solide sont de nature atomique avec des corrections exigées par le cristal.

Cette méthode consiste à développer les fonctions d'onde du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, en tenant compte du théorème de Bloch auquel doivent satisfaire les fonctions d'onde du cristal. La fonction d'onde est écrite sous formes d'une somme de Bloch d'orbitales atomiques.

Cette méthode donne de bon résultats lorsqu'il s'agit d'orbitales atomiques très localisées autour des noyaux. Donc cette approche est mieux adaptée pour le calcul des états de cœur.

II -2 La méthode de Tight Binding fondamentale (FTB):

En 1954 Slater et Koster [3] ont présenté la méthode tight-binding comme un schéma d'interpolation pour faciliter l'analyse de la structure de bande et la densité d'état. Ceci veut dire qu'on peut facilement avoir des solutions de bandes d'énergie en un point arbitraire dans la zone de Brillouin. C'est une méthode très utile en raison de son efficacité informatique ; il est maintenant possible de traiter un système contenant des milliers d'atomes avec l'exactitude comparable à celle des de premier principe [4].

Slater et Koster furent les premiers à développer ce qu'on appelle maintenant la méthode tight binding (TB) ou formalisme de Slater Koster (SK) qui est une extension de la méthode originale de Bloch, c-à-d la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [5].

Nous commençons par un ensemble d'atomes i , situés aux positions b_i , où les vecteurs du réseau sont dénotés R_m . Chaque atome a un ensemble d'orbitales atomiques $\Phi_{i\alpha}$, où α représente l'ensemble des nombre quantiques (n,l,m) .

En général, ces orbitales ne sont pas orthogonales, mais nous pouvons employer la méthode de Löwdin [6] pour construire un ensemble de fonctions d'onde $\Psi_{i\alpha}$, qui sont orthogonales, et qui ont les mêmes propriétés de symétrie que celle de $\Phi_{i\alpha}$:

$$\int \psi_{i\alpha}(r-R_m-b_i) \psi_{j\beta}(r-R_n-b_j) d^3r = \delta_{ij} \delta_{mn} \quad (\text{II-1})$$

De façon similaire au formalisme de la méthode LCAO et la théorie de la fonctionnelle densité de Kohn et Sham [7], nous supposons que le système peut être décrit par un ensemble de fonctions d'onde d'une seule particule sans interactions qui obéit à la statistique de Fermi. Si le système est un cristal périodique, alors La méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) ou de des liaisons fortes (tight binding) ou de Bloch, consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents atomes du cristal. Les coefficients correspondant représentent les valeurs de l'onde plane $\exp(i\vec{k}\vec{R})$ aux différentes positions \vec{R} sur lesquelles les atomes sont localisés.

Le modèle empirique de Slater et Koster peut décrire d'une manière satisfaisante l'énergie de dispersion de la bande de valence [8] mais ne reproduit pas correctement les gaps indirects des semi-conducteurs précisément au point X.

Le problème se pose donc pour les bandes de conduction antiliante. Il est alors nécessaire de penser à un autre modèle plus développé qui peut décrire les états de conduction.

II-2-1 Les orbitales moléculaires et le recouvrement des paramètres :

Les électrons de valence dont les atomes sont liés avec les semi-conducteurs sont les orbitales s et p . Ces orbitales dans les deux atomes qui sont isolés et identiques sont présentés dans les figures (1), (2) et (3) avant le recouvrement. Les orbitales p_z ne sont pas présentes puisque leurs propriétés sont identiques à celle des orbitales p_y .

Les schémas montrent ce qui se passe pour les orbitales atomiques où les deux atomes se réunissent tout le long de la direction x jusqu'au recouvrement des orbitales atomiques pour former une molécule diatomique.

L'interaction entre les deux orbitales atomiques produit deux autres nouvelles orbitales qui sont respectivement symétriques et antisymétriques.

Les orbitales p ont deux chemins de recouvrement, quand ils se chevauchent tout le long de la direction des orbitales p comme dans la figure (2), ils forment les bandes σ . Ils se recouvrent dans la direction perpendiculaire aux orbitales p , ils forment les bandes π comme la figure (3).

L'interaction entre les orbitales atomiques change leurs énergies. Typiquement à l'énergie de l'orbital anti-liant est augmentée par une quantité déterminée par une interaction Hamiltonienne H . L'énergie de l'orbitale lié est diminuée par la même quantité.

Ce changement est dans la figure (4) pour une molécule homopolaire et hétéropolaire. Dans les deux cas V est l'élément essentiel de l'interaction Hamiltonienne entre les orbitales atomiques et se rapporte aux recouvrements des paramètres.

Pour une molécule homopolaire contenant les électrons de valences s et p , il ya des paramètres non- zéro qui se recouvrent.

$$\langle s | H | s \rangle = V_{ss} \sigma \quad (\text{II-2})$$

$$\langle s | H | p_z \rangle = V_{sp} \sigma \quad (\text{II-3})$$

$$\langle p_z | H | p_z \rangle = V_{pp} \sigma \quad (\text{II-4})$$

Et

$$\langle p_x | H | p_x \rangle = V_{pp} \pi \quad (\text{II-5})$$

On note que $\langle p_x | H | p_y \rangle = 0$ et $\langle p_y | H | p_y \rangle = \langle p_x | H | p_x \rangle$ puisque le résultat est symétrique.

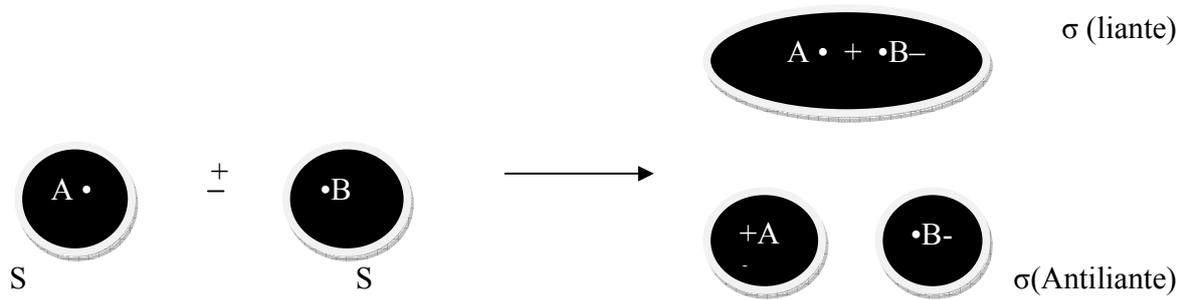


Figure (1): Recouvrement de deux orbitales S à partir des orbitales σ liantes et antiliantes

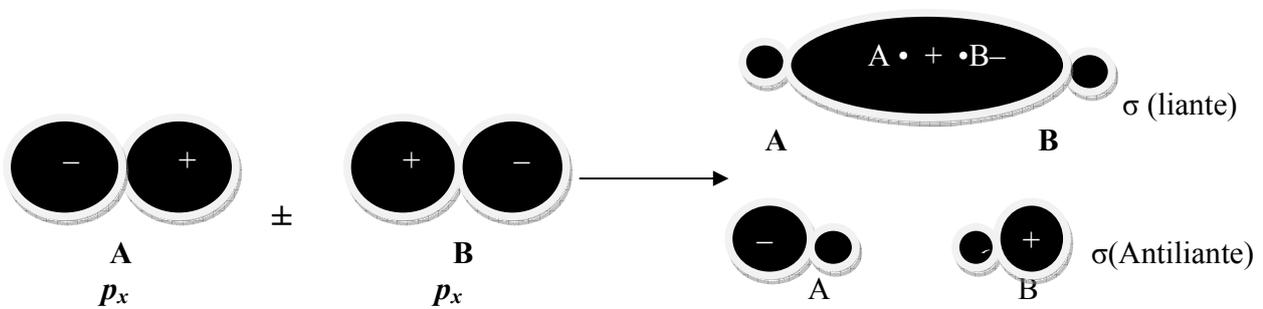


Figure (2) : Recouvrement de deux orbitales p_x le long de l'axe X à partir des orbitales σ liantes et antiliante

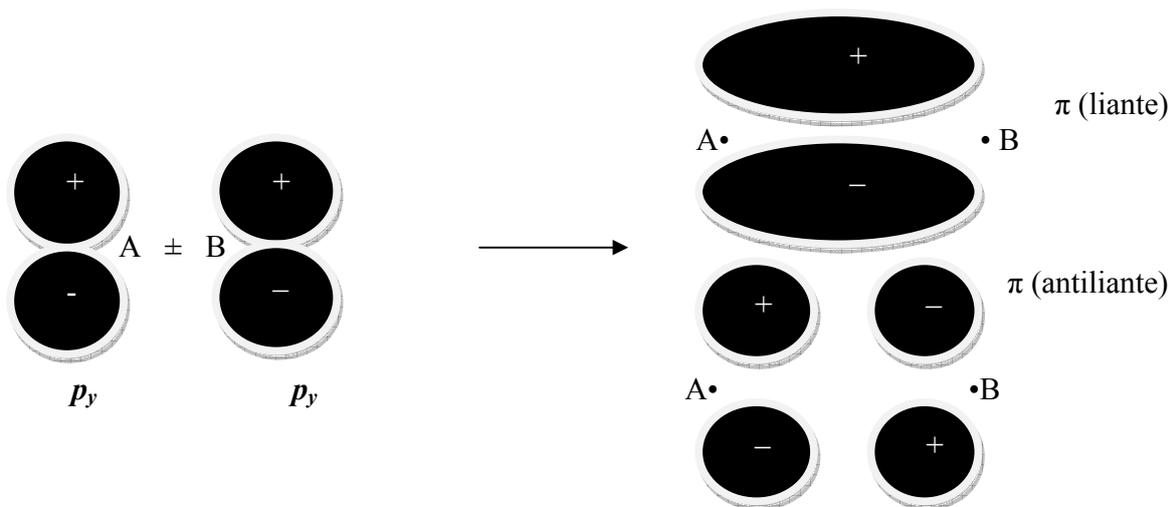
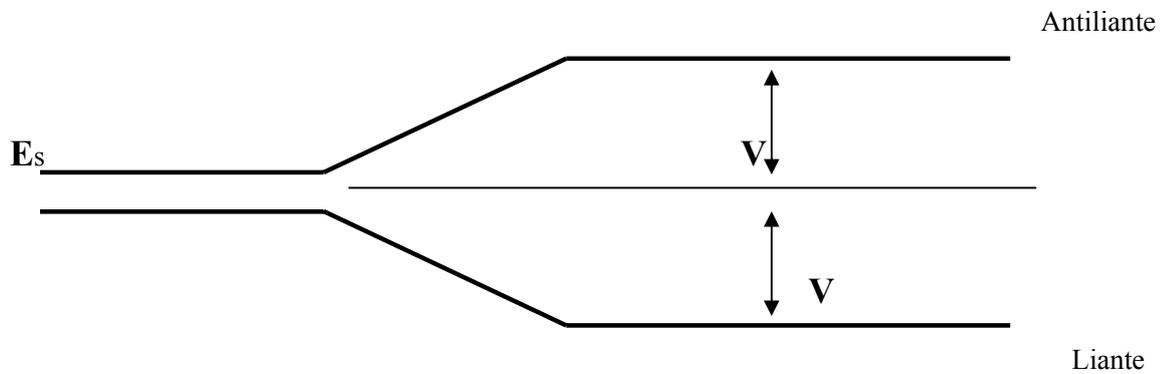


Figure (3): Recouvrement de deux orbitales p_y à partir des orbitales π liante et antiliantes

a) Molécule Homopolaire



b) Molécule hétéropolaire

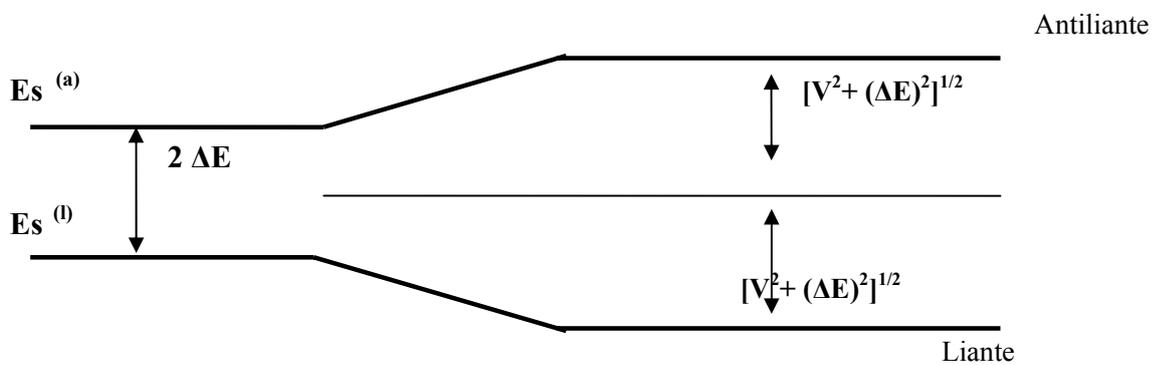


Figure (4) : Effet du recouvrement des orbitales de l'énergie égalisée de
(a) molécule homopolaire diatomique et **(b)** molécule hétéropolaire diatomique

Le concept des orbitales liantes et anti-liant introduit dans les molécules peut être facilement prolongé aux cristaux si seulement les orbitales de chaque atome se recouvrent du Crystal avec les proches voisins. C'est une approximation raisonnable pour tous les solides.

Les résultats du recouvrement des orbitales dans les solides c'est l'élargissement dans les bandes des orbitales liantes et antiliantes. Ces dernières qui sont occupées par les électrons forment les bandes de valence et les autres vides forment les bandes de conduction.

Par exemple, dans un solide de coordonné tétraédrique, chaque atome est entouré par ses quatre proches voisins. Les vecteurs \mathbf{d} reliant l'atome centrale à ces quatre proches voisins sont différents, donc il n'est pas pratique de choisir l'axe Z parallèle à \mathbf{d} , mais on devrait choisir les axes cristallographiques comme des axes des axes coordonnées.

On peut donc maintenant faire un calcul quantitatif des structures de bandes électroniques, en utilisant cette description des interactions entre les orbitales atomiques.

Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs, elle suit la méthode de Vogl et al [9] est connue par le modèle sp^3s^* .

II-3 Le modèle de Vogl (le modèle sp^3s^*) (1983) :

Ce modèle est caractérisé par :

- i) La chimie de la liaison sp^3 est préservée manifestement.
- ii) Les éléments diagonaux de la matrice du modèle sont reliés aux énergies atomiques des constituants chimiques, permettant ainsi l'exploration des directions chimiques dans un traitement simple des alliages et dans les théories de semi-conducteurs avec défaut.
- iii) Les éléments matriciels non-diagonaux suivent la loi d'échelle de Harrison [10].

iv) Le modèle utilise un nombre minime de paramètres. Les éléments matriciels des proches voisins sont les seuls à être considérés.

v) La théorie reproduit avec succès non seulement la bande de valence mais aussi la bande de conduction la plus basse, et ceci même dans les semi-conducteurs à gap indirect.

L'introduction d'un état s excité s^* sur chaque atome est nécessaire. En effet pour le silicium (Si) par exemple, l'état excité s^* sera couplé avec les états de conduction anti-liants de type ' p ' près des points X et L de la zone de Brillouin. Ceci oblige ainsi ces états de baisser en énergie et les gaps indirects seront reproduits en ces points. Par conséquent, on construit de cette façon la nouvelle base sp^3s^* qui sera adaptée pour tous les semi-conducteurs et matériaux ayant la structure diamant ou zinc blende.

L'apport essentiel de ce modèle est l'introduction d'un état excité s^* qui fait baisser les états de conduction anti-liant de type ' p ' de telle manière qu'ils peuvent être utilisés par la suite dans l'amélioration du modèle sp^3 afin d'étudier les bandes de conduction.

Cette méthode incluse cinq orbitales de base (s, s^*, p_x, p_y, p_z) par atome, la base usuelle sp^3 avec une orbitale excité s^* . L'inclusion de cette orbitale excitée est physiquement importante pour une reproduction exacte des limites de bandes indirectes. Pour chaque vecteur d'onde dans la zone de Brillouin, la fonction de Bloch peut être construite par une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

$$|n_b k\rangle = N^{-1/2} \sum_{i,b} \exp[ik(R_i + \tau_b)] |n_b R_i\rangle \quad (\text{II-6})$$

Le nombre quantum n parcourt les orbitales $s, s^*, p_x, p_y, \text{ and } p_z$, les N vecteurs d'ondes k sont générés dans la première zone de Brillouin.

L'indice b s'applique à 'a' (pour anion) ou 'c' (pour cation) ;

R_i sont les positions ioniques ;

Le vecteur τ_b est le vecteur de position pour le $b^{\text{ème}}$ atome dans la cellule unitaire [(0,0,0) pour l'anion et $(a_L/4)(1,1,1)=d$ pour le cation], où a_L est la constante du réseau.

d est défini comme la position du cation relative à l'anion dans la $R^{\text{ème}}$ cellule.

Les fonctions quasi atomique sont les orbitales de Lowdin qui ont pour but d'orthogonaliser les orbitales atomiques symétriquement [11].

La résolution de l'équation de Schrödinger pour les fonctions de Bloch $|k\lambda\rangle$ est :

$$(H - E(k\lambda))|k\lambda\rangle = 0 \quad (\text{II-7})$$

Or, à partir de la base :

$$\sum_{m,b'} \left[\langle n_b k | H | m_b k \rangle - E(k\lambda) \delta_{n,m} \delta_{b,b'} \right] \langle m_b k | k\lambda \rangle = 0 \quad (\text{II-8})$$

En tenant compte du recouvrement entre les orbitales atomiques, et d'après la théorie de tight binding, le potentiel cristallin est de symétrie sphérique.

Ce potentiel résulte d'une super- position des potentiels atomique centrés sur chaque atome.

La résolution du problème se réduit à la résolution de l'équation séculaire (II-8) :

$$|k\lambda\rangle = \sum_{n,b} |n_b k\rangle \langle n_b k | k\lambda\rangle \quad (\text{II-9})$$

L'indice de bande λ possède dix valeurs selon le modèle sp^3s^* , donc la matrice Hamiltonienne dans la base $|n_b k\rangle$ est de l'ordre (10×10) :

Les 13 paramètres de la matrice tight binding sont :

→ $E_{sa}, E_{sc}, E_{pa}, E_{pc}, E_{s^*a}, E_{s^*c}$

→ $V_{ss}, V_{xx}, V_{xy}, V_{sa,pc}, V_{sc,pa}, V_{s^*c,pa}, V_{s^*a,pc}$

$$H = \begin{pmatrix} S_a & S_c & P_{xa} & P_{ya} & P_{za} & P_{xc} & P_{yc} & P_{zc} & S_a^* & S_c^* \\ S_a & E_{sa} & V_{ss1} & 0 & 0 & 0 & V_{sap2} & V_{sap3} & V_{sap4} & 0 & 0 \\ S_c & V_{ss1}^* & E_{sc} & -V_{pqs2}^* & -V_{pqs3}^* & -V_{pqs4}^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ P_{xa} & 0 & -V_{pqs2} & E_{pa} & 0 & 0 & V_{xx1} & V_{xy4} & V_{xy3} & 0 & -V_{pqs^*c2} \\ P_{ya} & 0 & -V_{pqs3} & 0 & E_{pa} & 0 & V_{xy4} & V_{xx1} & V_{xy2} & 0 & -V_{pqs^*c3} \\ P_{za} & 0 & -V_{pqs4} & 0 & 0 & E_{pa} & V_{xy3} & V_{xy2} & V_{xx1} & 0 & -V_{pqs^*c4} \\ P_{xc} & V_{sap2}^* & 0 & V_{xx1}^* & V_{xy4}^* & V_{xy3}^* & E_{pc} & 0 & 0 & V_{s^*ape2} & 0 \\ P_{yc} & V_{sap3}^* & 0 & V_{xy4}^* & V_{xx1}^* & V_{xy2}^* & 0 & E_{pc} & 0 & V_{s^*ape3} & 0 \\ P_{zc} & V_{sap4}^* & 0 & V_{xy2}^* & V_{xy2}^* & V_{xx1}^* & 0 & 0 & E_{pc} & V_{s^*ape4} & 0 \\ S_a^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{s^*ape2} & V_{s^*ape3} & V_{s^*ape4} & E_{sa}^* & V_{s^*s^*g1} \\ S_c^* & 0 & 0 & -V_{pqs^*c2} & -V_{pqs^*c3} & -V_{pqs^*c4} & 0 & 0 & 0 & V_{s^*s^*g1} & E_{sc}^* \end{pmatrix}$$

II-1La

matrice

Hamiltonienne

d'ordre

(10×10)

II-3-1 La résolution de la matrice Hamiltonienne :

$$H(K) = \begin{vmatrix} H_{ss} & H_{sp} & H_{ss^*} \\ H_{ps} & H_{pp} & H_{ps^*} \\ H_{s^*s} & H_{s^*p} & H_{s^*s^*} \end{vmatrix} \quad (\text{II-10})$$

Où H_{ss} est donné par :

	S_a	S_c	
S_a	$E(s,a)$	$V(s,s)g_0$	
S_c	$V(s,s)g_0^*$	$E(s,c)$	

(II-11)

H_{sp} est donné par:

$$H_{sp} = \begin{vmatrix} H_{s,pa} & H_{s,pc} \end{vmatrix} \quad (\text{II-12})$$

Où :

	X_a	Y_a	Z_a	
S_a	0	0	0	
S_c	$-V(p_a, p_c)g_1^*$	$-V(p_a, p_c)g_2^*$	$-V(p_a, p_c)g_3^*$	

$H_{s,pa} \equiv$

(II-13)

et:

$$H_{s,pc} \equiv \begin{array}{c|ccc} & x_a & y_a & z_a \\ \hline s_a & V(s_a, p_c)g_1 & V(s_a, p_c)g_2 & V(s_a, p_c)g_3 \\ s_c & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (\text{II-14})$$

H_{pp} est donné par :

$$\begin{array}{c|cccccc} & x_a & y_a & z_a & x_c & y_c & z_c \\ \hline x_a & E(p,a) & 0 & 0 & V(x,x)g_0 & V(x,y)g_3 & V(x,y)g_2 \\ y_a & 0 & E(p,a) & 0 & V(x,y)g_3 & V(x,x)g_0 & V(x,y)g_1 \\ z_a & 0 & 0 & E(p,a) & V(x,y)g_2 & V(x,y)g_1 & V(x,x)g_0 \\ x_c & V(x,x)g_0^* & V(x,y)g_3^* & V(x,y)g_2^* & E(p,c) & 0 & 0 \\ y_c & V(x,y)g_3^* & V(x,x)g_0^* & V(x,y)g_1^* & 0 & E(p,c) & 0 \\ z_c & V(x,y)g_2^* & V(x,y)g_1^* & V(x,x)g_0^* & 0 & 0 & E(p,c) \end{array} \quad (\text{II-15})$$

H_{ps}^* est donné par :

	s_a^*	s_c^*	
x_a	0	$-V(p_a, s_c^*)g_1$	(II-16)
y_a	0	$-V(p_a, s_c^*)g_2$	
z_a	0	$-V(p_a, s_c^*)g_3$	
x_c	$V(s_a^*, p_c)g_1$	0	
y_c	$V(s_a^*, p_c)g_2$	0	
z_c	$V(s_a^*, p_c)g_3$	0	

$H_{s^*s^*}$ est donné par :

	s_a^*	s_c^*	
s_a^*	$E(s^*, a)$	$V(s^*, s^*)g_0$	(II-17)
s_c^*	$V(s^*, s^*)g_0^*$	$E(s^*, c)$	

et $H_{ss^*} = H_{s^*s} = 0$

H_{ps} et H_{s^*p} sont obtenus par le transposé des matrices conjuguées H_{sp} et H_{ps^*} respectivement, et nous avons :

$$g_0(k) = \cos(q_1) \cos(q_2) \cos(q_3) - i \sin(q_1) \sin(q_2) \sin(q_3) \quad (\text{II-18})$$

$$g_1(k) = -\cos(q_1) \sin(q_2) \sin(q_3) + i \sin(q_1) \cos(q_2) \cos(q_3) \quad (\text{II-19})$$

$$g_2(k) = -\sin(q_1) \cos(q_2) \sin(q_3) + i \cos(q_1) \sin(q_2) \cos(q_3) \quad (\text{II-20})$$

et

$$g_3(\mathbf{k}) = -\sin(q_1) \sin(q_2) \cos(q_3) + i\cos(q_1) \cos(q_2) \sin(q_3) \quad (\text{II-21})$$

avec $q_i = (a_L/4)k_i$.

Les éléments indépendants de la matrice tight binding, peuvent être ajustés avec les données de la structure de bande d'énergie, ils sont exprimés dans la base localisée de Lowdin des orbitales symétriquement orthogonalité $|n_b R\rangle$:

$$Esa = \langle s_a R | H | s_a R \rangle, \quad (\text{II-22})$$

$$Epa = \langle x_a R | H | x_a R \rangle, \quad (\text{II-23})$$

$$Vss = 4\langle s_a R | H | s_c R \rangle, \quad (\text{II-24})$$

$$Vxx = 4\langle x_a R | H | x_c R \rangle, \quad (\text{II-25})$$

$$Vxy = 4\langle x_a R | H | y_c R \rangle, \quad (\text{II-26})$$

$$Vsa, pc = 4\langle s_a R | H | x_c R \rangle, \quad (\text{II-27})$$

Et

$$Vpa, sc = 4\langle x_a R | H | s_c R \rangle, \quad (\text{II-28})$$

Ici a est anion et c cation. Les neuf paramètres (quatre : énergies diagonales et cinq : éléments transverses V (d'interaction) de la matrice) déterminent la structure de bande dans le modèle voisin sp^3 .

L'état excité s^* qui est un état phénoménologique est compris dans le modèle $sp^3 s^*$, et permet l'accouplement des états p dans les sites adjacentes. Cela résume l'effet d'autres sites dans une haute énergie. Tout simplement, le couplage des états s dans différents sites est négligeable en mettant les nouveaux éléments de la matrice égale à zéro :

$$\langle s_a^* R | H | s_c^* R \rangle = \langle s_a^* R | H | s_c R \rangle = \langle s_a R | H | s_c^* R \rangle = 0 \quad (\text{II-29})$$

Donc ils sont quatre éléments matriciels supplémentaires, deux énergies diagonales et deux éléments transverses de la matrice :

$$Es^*a = \langle s_a^*R | H | s_a^*R \rangle, \quad (\text{II-30})$$

$$Vs^*a, pc = \langle s_a^*R | H | x_cR \rangle, \quad (\text{II-31})$$

Et

$$Vpa, s^*c = \langle x_aR | H | s_c^*R \rangle, \quad (\text{II-32})$$

Les paramètres de tight binding non-diagonaux ($V_{i,j}$) peuvent être reliés aux paramètres de Slater Koster donnés dans l'approximation à deux centre, comme suit [12] :

$$Vss = V_{ss, \sigma} \quad (\text{II-33})$$

$$Vsa, pc = (1/\sqrt{3})V_{s, p, \sigma} \quad (\text{II-34})$$

$$Vpasc = (-1/\sqrt{3})V_{p, s, \sigma} \quad (\text{II-35})$$

$$Vxx = (1/3)(V_{p, p, \sigma} + 2V_{p, p, \pi}) \quad (\text{II-36})$$

$$Vxy = (1/3)(V_{p, p, \sigma} - V_{p, p, \pi}) \quad (\text{II-37})$$

$$Vs^*a, pc = (1/\sqrt{3})Vs^*, p, \sigma \quad (\text{II-38})$$

Et

$$Vpa, s^*c = (-1/\sqrt{3})V_{p, s^*, \sigma} \quad (\text{II-39})$$

Pour étudier les propriétés optiques et électroniques des composés contraints, on commence par la description de TB sur les composés non contraints et on va utiliser la loi d'échelle qui décrit les variations des paramètres TB avec la distance interatomique.

II-4. Le modèle des orbitales liées B.O.M (Harrison, 1973) :

Les bandes d'énergie représentent la structure électronique des solides. Pour les bandes obtenues par LCAO simple, il se présente deux obstacles fondamentaux à la compréhension des propriétés de liaison dans les solides [10].

Premièrement, les propriétés de liaison sont reliées à l'énergie totale, et le deuxième obstacle est plus fondamental ; les bandes d'énergie peuvent être obtenues seulement pour des cristaux parfaits. Pour surmonter cela, on utilise l'approximation des orbitales liées (B.O.M).

Cette approximation a été utilisée pour la première fois par Hall en 1952 [13-15], où seulement les bandes de valence ont pu à être étudiées. Elle a été ensuite généralisée par Weaire et Thorpe [16] pour des solides qui ont des coordonnées tétraédriques arbitraires dans le but d'étudier les matériaux amorphes. Puis, Harrison a donné une description plus générale, qui offre la possibilité d'étudier directement un ensemble de propriétés pour une gamme plus large de semi-conducteurs et isolants.

Dans le contexte de la matrice hamiltonienne d'après Harrison [10], *l'approximation des orbitales liées c'est de négliger tout les éléments matriciels qui représentent le couplage entre les états antiliants.*

Ceci réduit la matrice hamiltonienne à une matrice de la bande de valence et une matrice de la bande de conduction qui ne sont pas couplées entre elles, et qui sont diagonalisées en principe de façon indépendante.

Dans une structure zinc blende, la cellule unitaire contient deux types d'atomes, un anion et un cation. La première étape du modèle est la construction des hybrides de type sp^3 sur chaque atome, orienté vers les quatre proches voisins [17].

L'énergie hybride correspondante est donnée par :

$$E^b = \frac{1}{4}(E_s^b + 3E_p^b) \quad (\text{II-40})$$

Où b réfère le site anionique a ou cationique c .

Harrison a choisit pour simplifier dans l'approche LCAO et a créé un paramètre universel fixe qui peut être servi à exécuter des calculs aussi bien par la main que par l'ordinateur.

Harrison prend l'énergie de l'atome pour le sur-emplacement des paramètres dans ce hamiltonien. Pour la cubique simple et la structure tétraédrique des éléments de la matrice de cette théorie sont données par Froyen et Harrison [18]. La formule basique pour l'élément sp est donnée par :

$$V_{ijm} = \eta_{ijm} \frac{\eta^2}{m_e d^2} \quad (\text{II-41})$$

Où les indices i, j et m sont de nombres quantum, m_e est la masse d'électron, et d c'est la distance inter-nucléaire. Les coefficients $\eta_{ss\sigma}$, $\eta_{sp\sigma}$, $\eta_{pp\sigma}$ et $\eta_{pp\pi}$ peuvent être dérivés de l'équation LCAO et les bandes d'électron libre, y compris les interactions des premiers proche voisins. Les meilleurs valeurs de η_{ijm} sont établies par le premier principe des calculs propres.

Ces paramètres sont modérés avec succès pour les semi-conducteurs mais échoués pour les simples métaux.

Les éléments $V_{i,j}^{a,c}(a)$ de la matrice Hamiltonienne non-diagonale entre deux orbitales atomiques i et j centrés sur un anion et un cation se varient selon la loi :

$$V_{ij}^{a,c}(a) = \left[\frac{a}{a_0} \right]^{-\xi_{ij}} V_{ij}^{a,c}(a_0) \quad (\text{III-42})$$

Les éléments interatomiques de la matrice sont aussi donnés par *la loi d'échelle universelle* (Harrison). [19] :

$$V_{ij}^{a,c}(d) = \eta_{ijm} \frac{\hbar}{m_0} d^{-2}, m = \sigma, \pi \quad (\text{II-43})$$

Ici, η_{ijm} correspond au modèle sp^3s^* [19-21]. La longueur du lien est reliée au treillage constant a par $d = a\sqrt{3}/4$ pour la structure zinc blende. Les ξ_{ij} peuvent être déterminés par un ajustement aux données d'élasticité obtenu par l'expérience.

Ceci implique une dépendance totale aux matériaux déjà élaborés et constitue une limite pour entamer des prédictions pour des nouveaux matériaux. Pour remédier cette limite, le modèle de Merad [25,26] propose d'évaluer ces exposants analytiquement. En effet, par l'association des équations (II-42) et (II-43), les exposants ξ_{ij} sont exprimés comme une fonction des coefficients universels η_{ijm} qui sont indépendants des atomes [22-24].

$$\xi_{ij}(d) = -\log \left(\eta_{ijm} \frac{\hbar}{m_0 V_{ij}^{a,c}(d_0) d^{-2}} \right) / \log \left(\frac{d}{d_0} \right) \quad (\text{II-44})$$

où ξ_{ij} sont valides juste pour $d \neq d_0$ mais ils sont négligeable pour tout les d non proches de d_0 .

On voit qu'ils sont reliés aux paramètres de chaque composant ($V_{ij}^{a,c}(d_0)$ et d_0) dans la phase équilibrée. L'avantage c'est qu'on peut les évaluer directement comme une fonction des paramètres TB au lieu de les ajustés.

Il apparaît plus fondamental de relier le comportement de la pression de transition (haute pression) au type de liaisons existants entre les composants d'atomes plus proches voisins. En contrôlant l'évolution des liaisons en fonction de la pression on peut s'attendre à ce que l'effet haute pression soit relié au caractère ionique.

Ceci fournit une image réelle de la pression induite par les transitions de phase de la structure cristalline zinc blende coordonnée quadripôle à celle de coordonnée à six pôles.

Le chapitre suivant est consacré à répartir l'effet de la haute pression sur les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs III-V à base de Gallium. Les calculs sont représentés en utilisant le modèle sp^3s^* de la méthode semi empirique Tight Binding avec la loi d'échelle et l'équation de Murnaghans (EOS).

Références

- [1] F. Bloch, *Zs. Physik* 52, 555 (1928).
- [2] R. Peierls, *Ann. Phys.* 4, 121 (1930).
- [3] Slater J C and Koster G F 1954 *Phys. Rev.* 94 1498.
- [4] Bernstein N, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A, Papanicolaou N I, Bazant M Z and Kaxiras E 2000 *Phys. Rev. B* 62 4477
- [5] F. Bloch, *Phys* 52,555 (1950)
- [6] P.O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950)
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [8] D. J. Chadi, M.L. Cohen, *Stat. Sol. (B)* 68 (1975) 405.
- [9] P. Vogl, H P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. 44, N°5
- [10] W. Harrison, *Electronic Structures and the proprieties of solids* (Freeman, San Fransisco 1989).
- [11] P.O. Lowdin, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 365.
- [12] J.C. Slated and G.F. Koster, *Phys. Rev.* 94 (1954) 1498.
- [13] G. C. Hall. *Philos. Mag.* 43, 338 (1952).
- [14] G. Lehman and J. Freidel, *J. Appl. Phys.* 33, 281 (1962).
- [15] C. A. Coulson, L. R. Redeï, and D. Stocker, *Proc. Roy. Soc.* 270, 357 (1962)
- [16] D. Weaire and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* 4, 2508 (1971).
- [17] W. Harrison, *Phys Rev. B* 8, 4487 (1973).
- [18] S. Froyen and W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* 20, 2420 (1979).
- [19] W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* 24, 5835 (1981)
- [20] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [21] A. Blacha, H. Presting, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi (b)* 126, 11 (1984).
- [22] M. I. McMahon, R.J. Nelmes, N. G. Wright, and D. R. Allan, *Phys. Rev. B* 48, 16246 (1993).
- [23] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, *J. Chem. Solids* 44, 365 (1983)
- [24] A. Kobayashi, O.F. Sankey, and J.D. Dow, *Phys. Rev. B* 25, 6367 (1982).
- [25] A. E. Merad, M.B. Kanoun, H. Aourag, J. Cibert and G. Merad *Superlattices and Microstructures*, Vol. **32**, N° 1, 25-34 (2002)
- [26] A. E. Merad, M.B. Kanoun, J. Cibert, H Aourag and G. Merad, *Physics Letters A* **315**, 143-149 (2003) (2003)

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 La détermination des paramètres de Tight Binding :

III-1-1 Le développement de la théorie :

Notre approche est basée sur l'hamiltonien de tight binding empirique [1], décrit dans le langage de Slater- Koster en utilisant les bases orthogonales des cinq orbitales sp^3s^* .

L'orbitale s^* est introduit pour localiser comme il faut la bande d'énergie de conduction déjà formés par les états d dans les composés zinc blende du semi conducteurs III-V. On a assumé qu'il n'y a pas de recouvrement des orbitales seulement dans les interactions des proches voisins qui sont considérés dans l'approximation de Slater Koster.

L'hamiltonien est défini par 13 paramètres décrivant les interactions microscopique : E_{sa} , E_{sc} , E_{pa} , E_{pc} , E_{s^*a} , E_{s^*c} , ils sont les éléments essentiels de l'hamiltonien, et V_{ss} , V_{xx} , V_{xy} , $V_{sa,pc}$, $V_{sc,pa}$, $V_{s^*c,pa}$, $V_{s^*a,pc}$, décrivent les interactions des proches voisins. Ces paramètres sont ajustés par apport aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin Γ , X et L à partir des relations d'interpolation qui les lient entre eux [2].

On a donc construit l'hamiltonien de tight binding empirique, en suivant les formes générales développées par A. Kobayashi [3].

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\vec{R},i} \left(|a,i,\vec{R}\rangle E_{i,a} \langle a,i,\vec{R}| + |c,i,\vec{R}+\vec{d}\rangle E_{i,c} \langle c,i,\vec{R}+\vec{d}| \right) \\
 & + \sum_{\vec{R},\vec{R}',i,j} \left(|a,i,\vec{R}\rangle V_{i,j}(\vec{R}+\vec{R}'+\vec{d}) \langle c,j,\vec{R}'+\vec{d}| \right)
 \end{aligned} \tag{III-1}$$

Où, \vec{R} sont les positions des anions dans le réseau cubique à face centré, i et j les orbitales de base s , p_x , p_y , p_z et s^* et a et c l'anion et le cation respectivement, et \vec{d} est la position du cation relative à l'anion dans la \vec{R} ème cellule : $\vec{d} = (a_L/4)(1,1,1)$, où a_L est la constante du réseau.

Les éléments matriciels non diagonaux ($V_{i,j}$) s'annulent sauf pour \vec{R} et $\vec{R}'+\vec{d}$ qui réfèrent les atomes proches voisins. On doit noter dans notre calcul l'interaction spin-orbite été négligée.

Pour étudier les propriétés électroniques et optiques des composés déformés, on commence par la description Tight Binding (TB) des composés non déformés quand vient de mentionner, et on a utilisé la loi d'échelle qui décrit la variation de l'interaction des paramètres (TB) avec la distance interatomique a .

En effet, si la pression hydrostatique par exemple est appliquée, les distances interatomiques diminuent de la valeur non déformé a_0 à la valeur a menant à une augmentation des interactions. Les éléments $V_{i,j}^{a,c}(a)$ de la matrice Hamiltonienne non-diagonale entre deux orbitales atomiques i et j centrés sur un anion et un cation se varient selon la loi [4],

$$V_{ij}^{a,c}(a) = \left[\frac{a}{a_0} \right]^{-\xi_{ij}} V_{ij}^{a,c}(a_0) \quad (\text{III-2})$$

Les éléments interatomiques de la matrice sont aussi donnés par *la loi d'échelle universelle (Harrison)* qu'on a vue déjà dans le chapitre I.

$$V_{ij}^{a,c}(d) = \eta_{ijm} \frac{\hbar}{m_0} d^{-2}, m = \sigma, \pi \quad (\text{III-3})$$

Ici, η_{ijm} correspond au modèle sp^3s^* [5.6]. La longueur du lien est reliée au treillage constant a par $d = a\sqrt{3}/4$ pour la structure zinc blende.

La distance interatomique a utilisée dans l'équation (III-2) est obtenue par l'équation d'état de Murnaghan (EOS) qui décrit la variation du volume avec la pression appliquée.

Le point de départ de cette EOS est la définition thermodynamique de la plus grande partie du module de compression B qui représente la dureté du composé.

$$B = -V \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_{(T)} \quad (\text{III-4})$$

Murnaghan a assumé une dépendance linéaire du module de compression en fonction de la pression, $B(P) = B_0 + B'_0 P$, et l'équation (III-4) peut être écrite comme :

$$\frac{dP}{B_0 + B'_0 P} = -\frac{dV}{V} \quad (\text{III-5})$$

Intégrant cette dernière expression entre la pression atmosphérique et la pression appliquée finale P donne l'équation de Murnaghan EOS :

$$a(P) = a_0 \left[1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right]^{-\frac{1}{3B'_0}} \quad (\text{III-6})$$

Les valeurs expérimentales utilisées du treillage constant a , le module de compression B_0 et la première dérivée de la pression B'_0 à $P=0$ sont donnée dans le tableau (III-1) : [7]

	$a_0(\text{Å})$	B_0 (GPa)	B'_0 (GPa)
GaAs	2.45	75.5	4.78
GaSb	2.36	56.31	4.49
GaP	2.65	88.19	4.5

III-1-2 Les paramètres ajustés du Tight Binding : (Calcul et résultat)

Dans cette partie nous donnerons des calculs de la structure de bande électronique pour les composés binaires du semi conducteurs III-V à base de Gallium (GaAs, GaSb et GaP) en utilisant le modèle de la méthode semi-empirique standard Tight Binding, où nous utilisons cette procédure pour calculer et tester la validité du modèle empirique. Ce travail a pour but d'atteindre cette méthode pour le calcul des transitions de phases de la structure zinc blende à la phase β -Sn.

Nous avons focalisés notre attention sur le rôle de la pression hydrostatique. Notre étude montre que les résultats obtenus en utilisant le modèle sp^3s^* sont similaires a ceux obtenus en utilisant d'autres modèles.

Nous modélisons la structure de bande des semi-conducteurs binaires par les paramètres tight binding sp^3s^* de Vogl et al [1]. La détermination des éléments de la matrice pour les semi-conducteurs tétraédriques se fait à des points spéciaux et a été correctement décrite dans [1].

La procédure de calcul de la méthode Tight Binding (TB) est montrée dans le diagramme suivant :

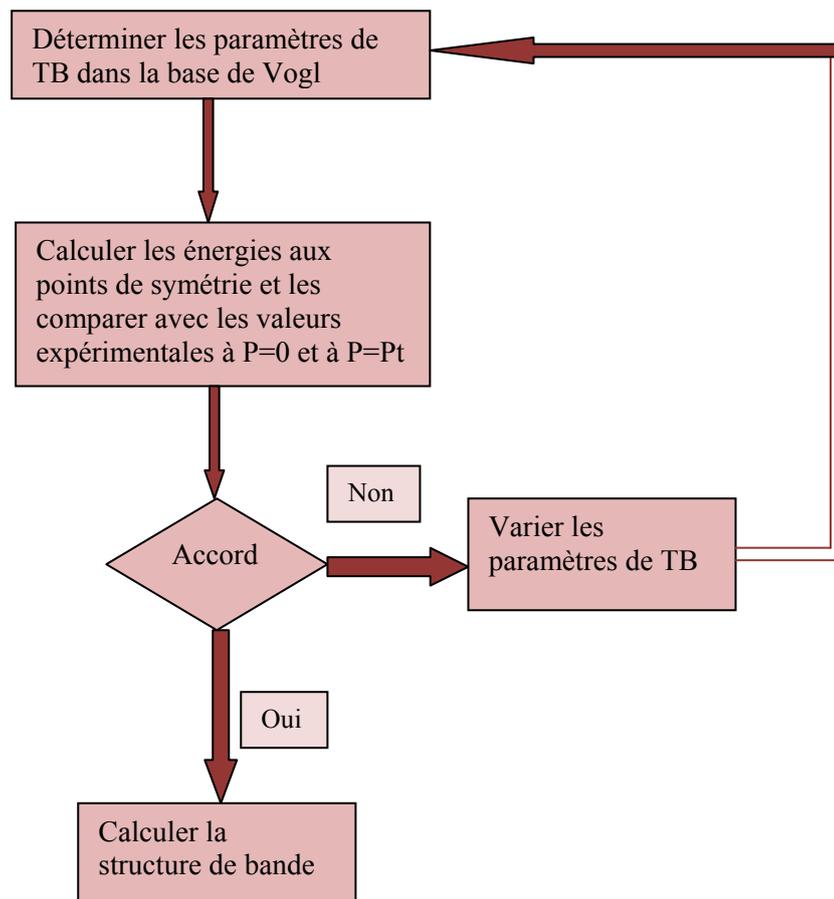


Tableau (III-2) : Les paramètres tight binding de GaAs, GaSb et GaP ajustés à P=0 et à P=P1

	GaAs	GaSb	GaP	GaAs	GaSb	GaP
Pression (eV) (GPa)	0	0	0	16	8	20
Energie						
<i>E_{sa}</i>	-9.415	-7.22518	-8.07437	-11.7425	-7.68794	-9.63189
<i>E_{pa}</i>	0.677297	1.01225	2.04654	0.460985	0.923129	1.82477
<i>E_{sc}</i>	-3.02806	-3.99159	-1.06207	-2.27657	-3.62028	-1.07318
<i>E_{pc}</i>	4.18882	2.62545	4.73647	3.75077	2.28010	4.00308
<i>E_{s*a}</i>	8.00887	6.34860	9.71072	7.60746	6.25823	8.64684
<i>E_{s*c}</i>	6.55857	5.83762	6.96350	6.66784	5.78124	6.68591
<i>V_{ss}</i>	-6.23433	-6.22370	-7.06027	-7.85399	-6.95678	-7.67849
<i>V_{xx}</i>	2.51765	1.51616	2.63322	2.78794	1.71314	4.37899
<i>V_{xy}</i>	5.42276	4.18765	4.82234	6.00083	3.95315	4.98747
<i>V_{sa,pc}</i>	4.39254	5.40065	4.19418	5.11838	5.73525	3.77985
<i>V_{sc,pa}</i>	5.53498	4.31182	6.32593	5.13135	4.47988	6.67209
<i>V_{s*a,pc}</i>	5.59313	5.11136	4.97309	6.31553	4.99376	6.20774
<i>V_{pa,s*a}</i>	4.38617	4.06264	2.42822	4.90284	5.04796	2.74271

Le tableau (III-2) donne les paramètres ajustés pour GaAs, GaSb et GaP pour une pression ambiante et une haute pression et qui sont en bon accord avec le principe expérimental des énergies de gap comme il est montré dans le tableau (III-3).

III-1.3 Les structure de bandes :

Les structures de bandes de GaAs, GaSb et GaP calculés aux points Γ , X et L sont illustrées par les figures (1,2 et 3)

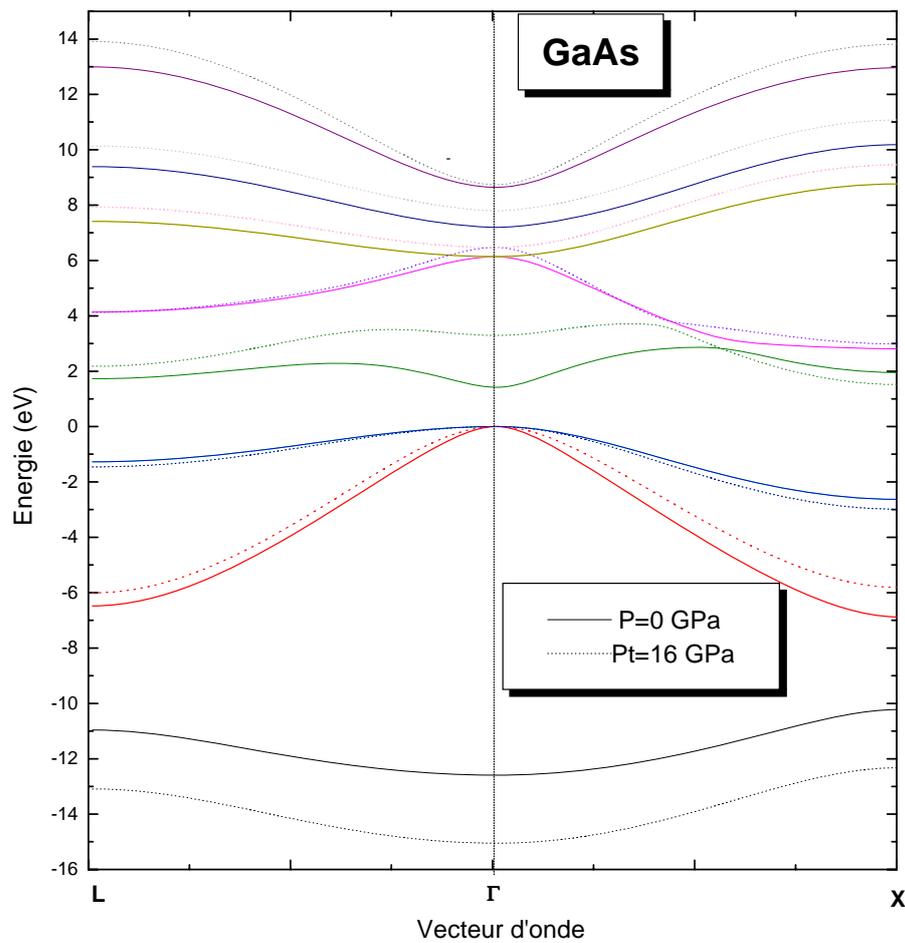


Figure 1: La structure de bande $E(\vec{k})$ de GaAs à P=0 GPa (ligne continue) et à P=Pt (ligne discontinue)

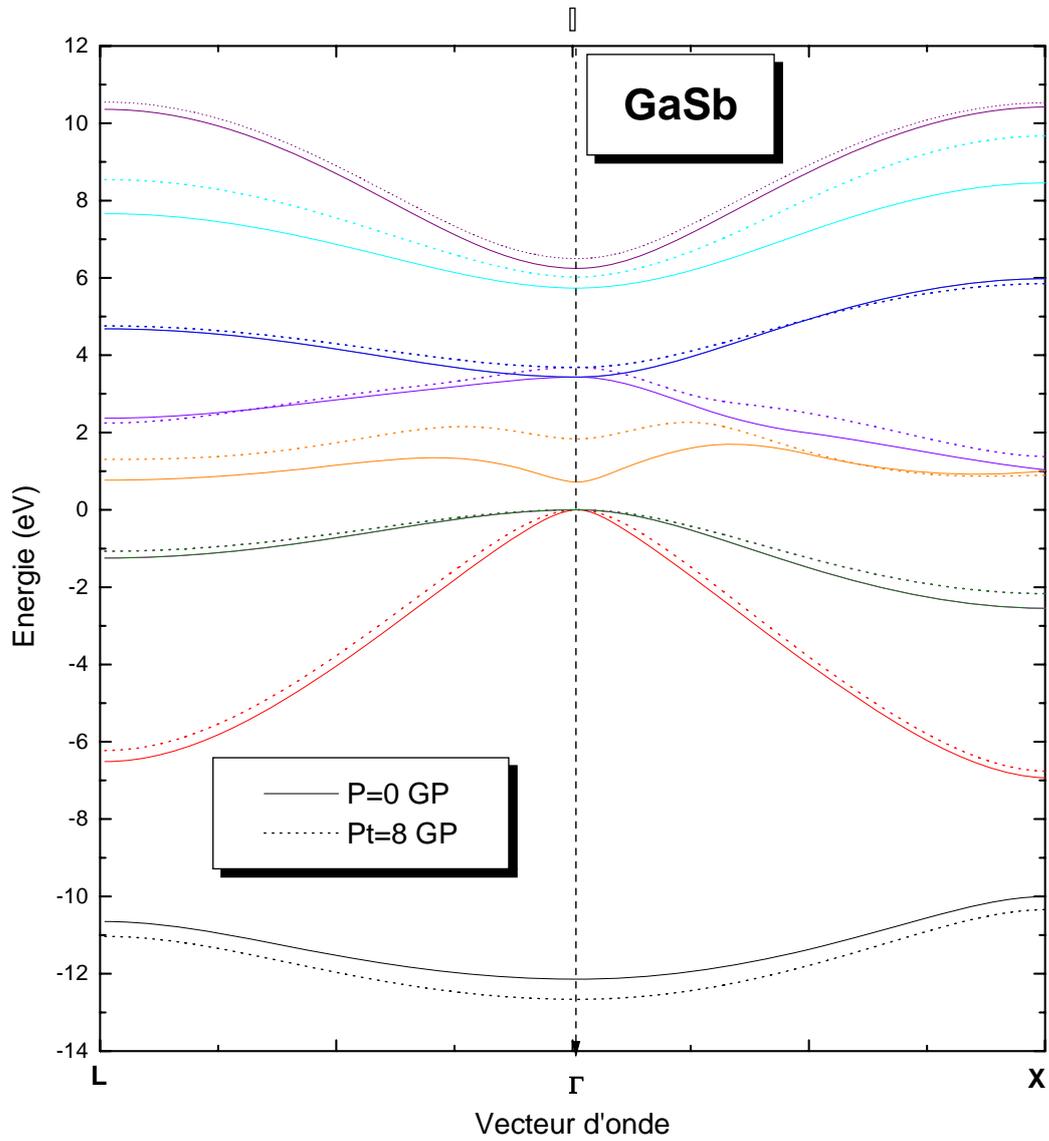


Figure 2: La structure de bande $E(\vec{k})$ de GaSb à P=0 GPa (ligne continue) et à P=Pt (ligne discontinue)

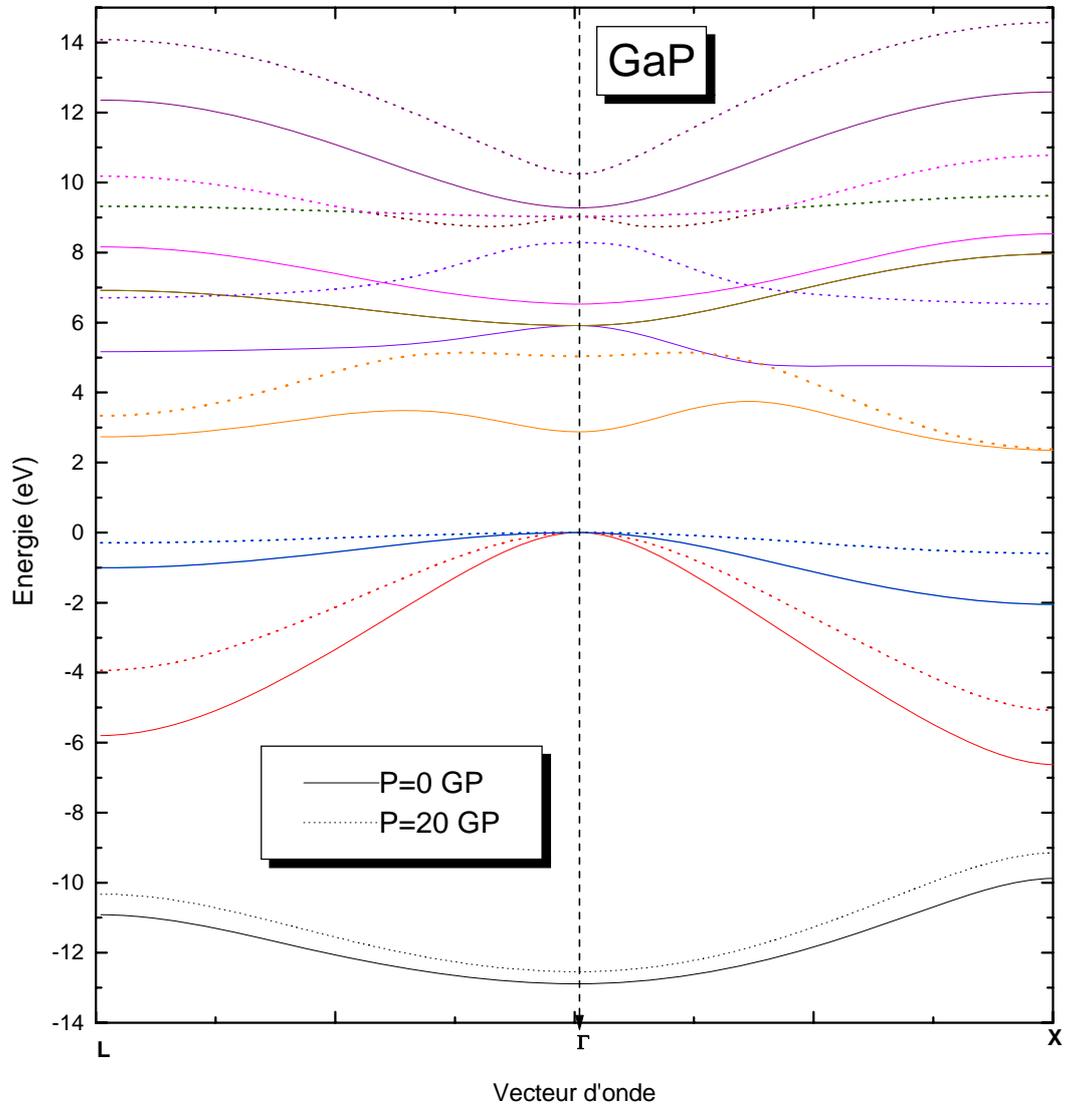


Figure 3: La structure de bande $E(\vec{k})$ de GaP à $P=0$ GPa (ligne continue) et à $P=20$ GPa (ligne discontinue)

Tableau (III-3) : Les gaps d'énergie aux points Γ , L et X (expérimentale et calculé) pour GaAs, GaSb et GaP à P=0

	GaAs		GaSb		GaP	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
$E_{\Gamma\Gamma}$	1.42 ^a	1.419	0.72 ^b	0.72	2.88 ^c	2.88
$E_{\Gamma X}$	1.95 ^a	1.95	1.02 ^b	1.02	2.35 ^c	2.35
$E_{\Gamma L}$	1.73 ^a	1.729	0.77 ^b	0.769	2.74 ^c	2.739

à voir [8,10], b voir [10], c voir [9-11]

Tableau (III-4) : Les gaps d'énergie aux points Γ , L et X (calculé) pour GaAs, GaSb et GaP à P=0 et à P=P1 (pression de transition)

	GaAs		GaSb		GaP		
	Pression (GPa)	P=0 (ZB)	P= 16 (β -Sn)	P=0 (ZB)	P= 8 (β -Sn)	P= 0 (ZB)	P= 20 (β -Sn)
Energie (eV)							
$E_{\Gamma\Gamma}$		1.419	3.2914	0.72	1.8348	2.88	5.0367
$E_{\Gamma X}$		1.95	1.5179	1.02	0.8932	2.35	2.3839
$E_{\Gamma L}$		1.729	2.1782	0.769	1.3035	2.739	3.3368

Du moment que dans nos calculs nous négligeons les interactions des seconds plus proches voisins qui jouent un rôle essentiel à l'ajustement des structures de bandes électroniques au point L de l'expérience.

La structure de bandes électronique à une pression ambiante résulte de l'utilisation de ces paramètres dans le maximum de la bande de valence à Γ_v^{15} et le minimum de la bande de conduction à Γ_c^1 , c'est un gap direct pour GaAs et GaSb tandis que pour GaP c'est un gap indirect. La transition indirecte pour le dernier composé est de **2.35 eV** qui correspond à la transition $\Gamma_{15}^v \rightarrow X_c^1$.

Du moment que les valeurs de la bande de gap aux principaux points de symétrie Γ , X, et L sont ajustés, nous estimons que nos structures de bandes électroniques dans les figures de 1 à 3 sont raisonnables.

Quand la pression est appliquée, les transitions des énergies de gap changent à des transitions indirectes pour les composés ci-dessus.

A une pression normale, les semi-conducteurs covalents sont coordonnés quadripôles, la raison est que la densité est si basse et les proches voisins sont reliés ensemble en se recouvrant par des orbitales hybrides, qui sont bien connues par les hybrides sp^3 des directions tétraédriques.

Cependant les composés covalents peuvent être transformés par un changement chimique ou sous une pression à une structure dense, qui peut être ionique ou métallique.

Du point de vue thermodynamique, les trois structures sont séparées par des transitions de phase du premier ordre, mais macroscopiquement, la responsable des interactions dans les transitions de phase peuvent être la même que celle d'orientation chimique dans les structures covalentes.

Nous remarquons que le caractère covalent liant est toujours fort à une pression de transition. La raison peut être interprétée par la considération d'énergie. La stabilité relative de la phase zinc blende contre la phase β -Sn avant la transition résulte des contributions électroniques covalentes à l'énergie totale.

Cette contribution favorise la phase zinc blende plus que celle qui compense la contribution d'Ewald qui favorise la phase β -Sn.

L'effet de la pression est de transformer le composant d'une structure de coordination à 04 liaisons à une structure plus dense de coordination à 06 liaisons qui est la phase β -Sn (ou NaCl).

III-2 : Autres propriétés électroniques :

Nous pouvons calculer les différentes transitions énergétiques et les différents gaps d'énergie à partir des structures de bandes précédentes.

Tableau (III-5) : les différentes transitions énergétiques et les différents gaps d'énergie des composées GaAs, GaSb et GaP dans les deux phases ZB et β -Sn

	GaAs		GaSb		GaP	
	ZB	β -Sn	ZB	β -Sn	ZB	β -Sn
TVBW	12.58983	15.0484	12.14015	12.6611	12.88583	12.5442
UVBW	6.87786	6.00651	6.93291	6.76033	6.62859	5.0788
ΔX_{13}	3.34325	6.5111	3.067101	3.57865	3.24742	4.06493

REMARQUE :

Quand la pression augmente, le caractère ionique qui est défini par le gap ΔX_{13} de la bande de valence, augmente aussi (pour le GaAs : ΔX_{13} a passé de 3.34325 à 6.5111) jusqu'à une valeur critique caractérisée par un comportement aléatoire, la valeur critique peut être expliquée par le modèle d'ionité de Phillips [12].

III-3 Propriété optique :

Les semi conducteurs III-V sont très importants dans les applications optoélectroniques, il est utile de calculer leurs propriétés optiques.

Un semi-conducteur à bande interdite indirecte est un très mauvais émetteur de lumière. En revanche, un matériau à bande directe comme le GaAs, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point $\mathbf{k} = 0$, est un très bon émetteur de lumière c'est pourquoi c'est un bon matériau pour l'optoélectronique.

En pratique, l'indice de réfraction n est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques. En point de vue théorique, ils sont fondamentalement deux approches différentes dans ce sujet : d'une part, considérant le cristal comme une collection des entiers individuels polarisables sous l'action du champ électrique, l'indice de réfraction pourrait être relié à la densité et à la polarisation locale de ces entiers [13].

D'autre part, considérant une structure cristalline représentée par une figure délocalisée, l'indice de réfraction n sera relié à l'énergie du gap E_g de la structure de bande du matériau par la constante diélectrique. En Plusieurs modèle empirique reliant n à l'énergie du gap E_g on été établis [13,17]. Cependant, dans ces relations l'indice de réfraction est indépendant de la température et de l'énergie du photon incident.

Notre but est de montrer comment ces expressions donnent une bonne approximation pour l'indice de réfraction sous haute pression. Nous allons utiliser les quatre modèles les plus réputés dans ce domaine et qui ont été appliqués pour les semi-conducteurs II-VI par A E Merad [18] Nous allons voir brièvement les variantes relations entre l'indice de réfraction et l'énergie de gap direct E_0 (nous pouvons l'appliqués pour le composés GaP à gap indirect vue qu'il n'y a pas une étude qui montre scientifiquement une interdiction).

Moss et al [19] présentaient l'équation suivante basée sur le modèle atomique :

$$n^4 E_0 = k \quad (\text{III-7})$$

où la constante $k= 108 \text{ eV}$ est établie par Ravindra et Srivastava [20].

Plus tard, Ravindra et al [21] donne une forme linéaire :

$$n = \alpha + \beta E_0 \quad (\text{III-8})$$

où $\alpha = 4.084$ et $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$.

Inspiré par la physique simple de réfraction et dispersion. Hervé et Vandamme [22] proposa la relation empirique suivante :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_0 + B} \right)^2} \quad (\text{III-9})$$

avec $A = 13.6 \text{ eV}$ et $B = 3.4 \text{ eV}$.

Ghosh et al [23] ont publiés un rapport empirique basé sur la structure de bande et les considérations de quantum-diélectrique de Penn [2] et Van Vechten [25] :

$$n^2 - 1 = \frac{A}{(E_0 + B)^2} \quad (\text{III-10})$$

où $A = 25E_0 + 212$, et $B=0.21E_0 + 4.25$, et E_0 est dans l'unité de l'eV.

Ainsi, En utilisant ces quatre modèles nous avons calculés la variation de l'indice de réfraction :

Tableau (III-6) : La variation de l'indice de réfraction des quatre modèles à la phase zinc blende ZB et β -Sn :

Pression <i>n</i> (GPa)	GaAs		GaSb		GaP	
	0	16	0	8	0	20
n1	2.9531	2.39	3.499	2.77	2.6036	2.595
n2	3.2036	2.043	3.6376	3.94	2.621	2.606
n3	2.9935	2.26	3.4491	2.78	2.5679	2.556
n4	2.8193	2.31	3.1256	2.67	2.5260	2.518

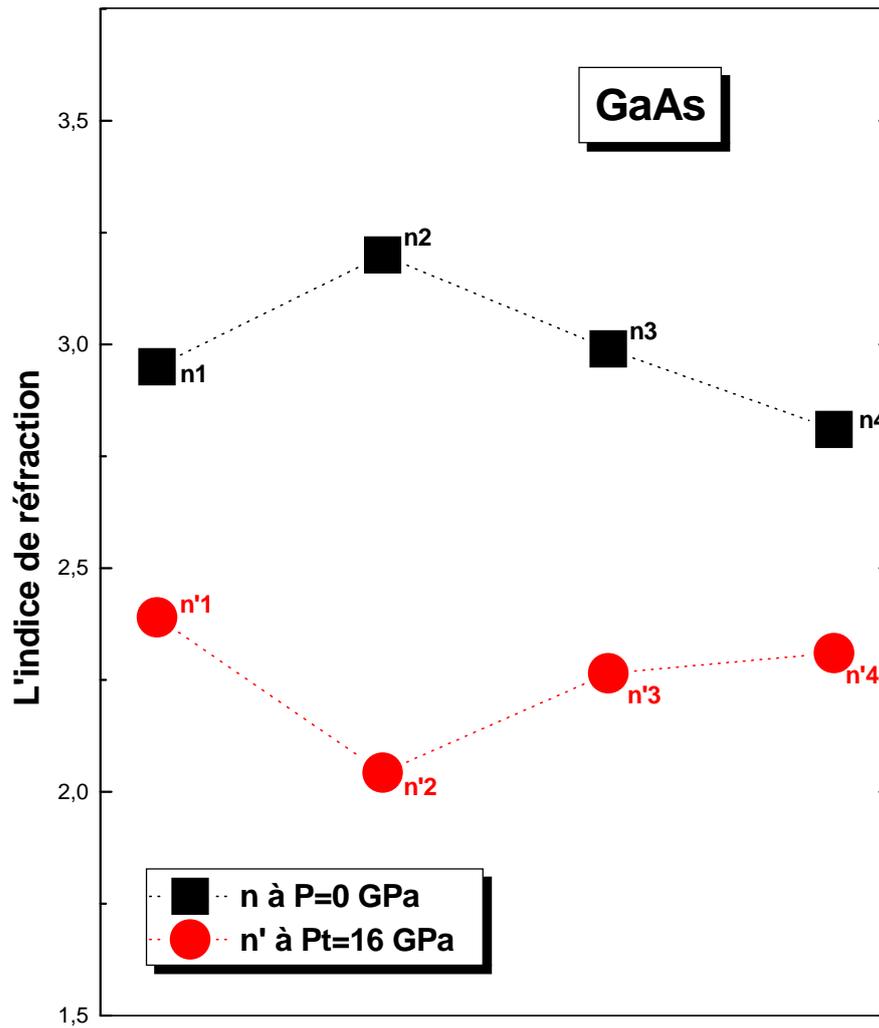


Figure 4 : Indice de réfraction pour le GaAs à P=0 (ZB) et P=Pt (β -Sn) en utilisant les quatre modèles :

n1 : modèle de Moss et al. (**n'1** le même modèle pour P=Pt)

n2 : modèle de Ravindra et al. (**n'2** le même modèle pour P=Pt)

n3 : modèle d'Hervé et Vandamme. (**n'3** le même modèle pour P=Pt)

n4 : modèle de Ghosh et al. (**n'4** le même modèle pour P=Pt)

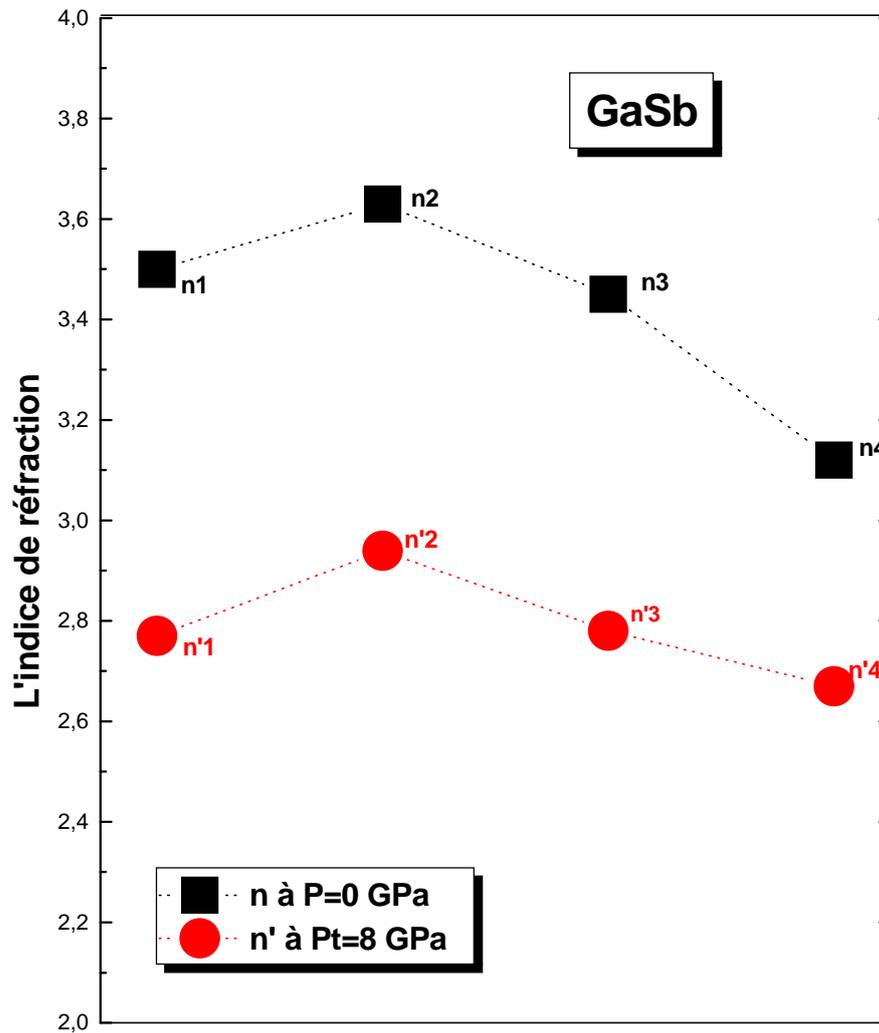


Figure 5: Indice de réfraction pour le GaSb à $P=0$ (ZB) et $P=Pt$ (β -Sn) en utilisant les quatre modèles :

n1 : modèle de Moss et al. (**n'1** le même modèle pour $P=Pt$)

n2 : modèle de Ravindra et al. (**n'2** le même modèle pour $P=Pt$)

n3 : modèle d'Hervé et Vandamme. (**n'3** le même modèle pour $P=Pt$)

n4 : modèle de Ghosh et al. (**n'4** le même modèle pour $P=Pt$)

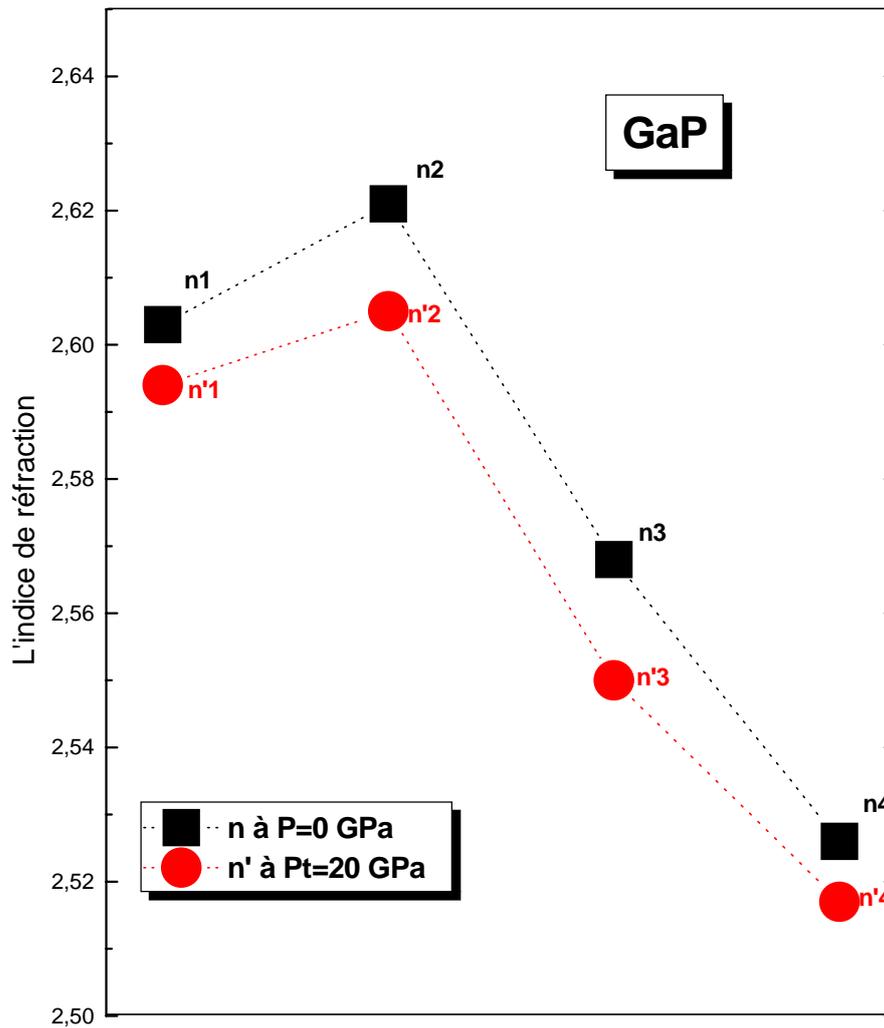


Figure 6 : Indice de réfraction pour le GaP à P=0 (ZB) et P=Pt (β -Sn) en utilisant les quatre modèles :

n1 : modèle de Moss et al. (**n'1** le même modèle pour P=Pt)

n2 : modèle de Ravindra et al. (**n'2** le même modèle pour P=Pt)

n3 : modèle d'Hervé et Vandamme. (**n'3** le même modèle pour P=Pt)

n4 : modèle de Ghosh et al. (**n'4** le même modèle pour P=Pt)

Nous avons remarqué que dans les trois figures précédentes que l'indice de réfraction (n) à $P=0$ GPa est toujours supérieure à celui (n') à $P=Pt$.

Donc nous pouvons conclure que l'indice de réfraction est meilleur dans la phase zinc blende que dans la phase β -Sn, c-à-d quand $\mathbf{P}\uparrow \rightarrow \mathbf{Eg}\uparrow \rightarrow \mathbf{n}\downarrow$.

Les expressions de la constante diélectrique ε et la susceptibilité diélectrique χ sont données par :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III-11a})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III-11b})$$

Où k est le coefficient d'extinction, si en simplifiant par $k=0$ nous trouvons que :

$$\varepsilon_1 = n^2 \quad (\text{III-12})$$

$$\chi_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{4\pi} \quad (\text{III-13})$$

Le tableau (III-7) résume les résultats calculés pour l'indice de réfraction n , la constante diélectrique ϵ_1 et la susceptibilité diélectrique χ_1 .

Tableau (III-7) : Les propriétés optiques calculées de GaAs, GaSb et GaP :

	n		ϵ_1		χ_1	
	P=0	P=Pt	P=0	P=Pt	P=0	P=Pt
GaAs	2.95	2.39	8.720	5.71	0.614	0.375
	3.20	2.043	10.26	4.172	0.737	0.252
	2.99	2.26	8.96	5.107	0.633	0.326
	2.81	2.31	7.94	5.336	0.552	0.345
GaSb	3.5	2.77	12.243	7.672	0.895	0.531
	3.63	2.94	13.232	8.64	0.973	0.608
	3.45	2.78	11.896	7.72	0.867	0.535
	3.12	2.67	9.7693	7.12	0.698	0.487
GaP	2.603	2.594	6.7927	6.728	0.461	0.456
	2.621	2.605	6.7132	6.786	0.454	0.460
	2.568	2.55	6.5941	6.502	0.445	0.438
	2.526	2.517	6.3806	6.335	0.428	0.424

References:

- [1] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow , Chem. Solids 44, 365 (1983).
- [2] W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of solids* (Freeman, San Francisco, 1980), (reprinted by Dover, New York, 1988).
- [3] A. Kobayashi, O. F. Sankey and J.D. Dow, Phys, Rev. B 25, 6327 (1982).
- [4] W. A. Harrison, Phys. Rev. B24, 5835 (1981)
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [6] A. Blacha, H. Presting, and M. Cardona, Phys. Status Solidi (b) 126, 11 (1984).
- [7] John Wiley and Sons, Ltd, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, Japan, 2005
- [8] S. Adachi, J. Appl. Phys. 53 (1982) 8775.
- [9] A. C. Carter, P.J. Dean, M.S. Skolnick, R.A. Stadling, J. Phys. C10 (1977) 5111.
- [10] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [11] D.M. Roessler, D.E. Swets, J. Appl. Phys. 49 (1978) 804.
- [12] J.C. Phillips, Bonds and bands in semiconductors, Academic press; San Diego, 1973
- [13] N. M. Balzarette and J. A. H. da Jornada, Solid State Commun. 99 (1996) 943.
- [14] T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. B 63 (1950) 167
- [15] V. P. Gupta and N. M. Ravindra, Phys. Status. Solidi (b) 100 (1980) 715.
- [16] A.L. Ruoff, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 22 (1984) 287.
- [17] R. R. Reddy, S. Anjneyulu and C. L. N. Samara, J. Phys. Chem. Solids 54 (1993) 635.
- [18] A.E Merad, Thèse de Doctora “Semi Empirical and Ab initio Staties of Tellurieum-Based II-VI Semiconductors, under Stress and Doped with Manganese”. University Abou-Bekr BELKAID- TLEMEN. (2004).
- [19] P. J. L. Hervé and L. K. J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.
- [20] N. M. Ravindra and V. K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [21] N. M. Ravindra, S. Auluck and V. K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. (b) 93 (1979) k155.
- [22] P. J. L. Hervé and L.K.J. Vandamme , J. Appl. Phys. 77 (1995) 5476.
- [23] D. K. Ghosh, L. K. Samanta and G. C. Bhar, Infrared Phys. 24 (1984) 34.
- [24] D. R. Penn, Phys, Rev. 128 (1962) 2093.
- [25] J. A. Van Vechten, Phys. Rev. 182 (1969) 891.

CONCLUSION

Les semi-conducteurs III-V à base de gallium représentent actuellement une classe importante de matériaux dans le domaine technologique. Ils sont très intéressants dans le domaine de l'optoélectronique.

Pour cette raison, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et optiques des composés binaires des semi-conducteurs III-V à base de gallium (GaAs, GaSb et GaP) dans leurs phases zinc blende et β -Sn.

L'étude a été réalisée dans le cadre de la méthode tight binding en utilisant le modèle de Vogl et la loi d'échelle d'Harrison.

Les structures de bandes ont été obtenues par l'approche empirique de la méthode en utilisant la base sp^3s^* . Nous modélisons la structure de bande des semi-conducteurs binaires par les paramètres tight binding sp^3s^* de Vogl et al en faisant un ajustement des paramètres aux énergies des points de haute symétrie à la pression nulle et à la pression de transition (haute pression).

Nous avons focalisés notre attention sur le rôle de cette haute pression et ces conséquences sur le comportement électronique et optique des semi-conducteurs III-V à base de gallium.

La structure de bandes électroniques à une pression nulle montre que le GaAs et le GaSb sont des semi-conducteurs à gap direct (Γ - Γ) tandis que le GaP est un semi-conducteur à gap indirect (Γ -X).

Les résultats obtenus montrent aussi qu'à une haute pression appliquée les transitions des énergies de gap changent à des transitions indirectes pour les composés semi-conducteurs III-V (GaAs, GaSb et GaP)

Nous avons constaté aussi que l'effet de la pression est de transformer le composant d'une structure coordonnée quadripolaire zinc blende à une structure plus dense qui est la phase β -Sn.

Nous avons aussi calculé les différentes transitions énergétiques et les différents gaps d'énergie (TVBW, UVBW et le caractère ionique ΔX_{13}) des composées GaAs, GaSb et GaP dans les deux phases ZB et β -Sn.

La structure de bande à haute pression montre que le caractère ionique est plus fort pour la phase β -Sn à travers l'augmentation de l'énergie de gap GaAs (3.343 \rightarrow 6.511), GaSb (3.067 \rightarrow 3.578) et GaP (3.247 \rightarrow 4.064).

Nous avons passé par cette transition, du caractère conducteur pour (ZB) au caractère isolant pour (β -Sn). ($E_g > 3$ eV)

Nous avons étendu notre travail à l'étude de l'indice de réfraction pour les quatre modèles : modèle de Moss et al, le modèle de Ravindra et al, le modèle d'Hervé et Vandamme et le modèle de Ghosh et al.

En utilisant ces quatre modèles nous avons déterminé l'indice de réfraction dans la phase zinc blende ZB et dans la phase β -Sn.

Nous avons remarqué que l'indice de réfraction à pression nulle est toujours supérieur à l'indice de réfraction à haute pression (pression de transition), c-à-d quand :

$$\mathbf{P} \uparrow \rightarrow \mathbf{E}_g \uparrow \rightarrow \mathbf{n} \downarrow.$$

Nous avons aussi calculés la constante diélectrique ϵ et la susceptibilité diélectrique χ pour la phase zinc blende et la phase β -Sn.

Nous pouvons conclure donc, que sous l'effet de la haute pression les propriétés électroniques et optiques seront modifiées.

Finalement, nous pouvons dire que lors de cette étude, grâce à une méthode de calcul qui est *la Tight Binding*, nous avons pu déterminer un ensemble de propriétés intéressantes concernant trois matériaux binaires de la famille des semi-conducteurs III-V à savoir le GaAs, le GaSb et le GaP.

Les résultats obtenus, nous paraissent très satisfaisant et nous stimulent à étendre notre champ d'investigation vers des alliages plus complexes tels que les ternaires, les quaternaires et leurs hétérostructures, et vers des matériaux plus complexes tel que les matériaux amorphes.

Résumé

Les semi conducteurs III-V et leurs alliages correspondants, occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique.

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier les propriétés optoélectroniques (électroniques et optiques) des composés binaires du semi conducteurs III-V à base de gallium : GaAs, GaSb et GaP en utilisant la méthode tight binding empirique développée dans la base sp^3s^* de Vogl et la loi d'échelle d'Harrison qui décrit la variation de l'interaction des paramètres du tight binding avec la distance interatomique a , à la pression nulle et à une haute pression de transition. Ce travail a pour but d'atteindre cette méthode pour le calcul des transitions de phases de la structure zinc blende à la phase β -Sn.

Les propriétés optiques ont été déterminées par les quatre modèles : modèle de Moss et al, le modèle de Ravindra et al, le modèle d'Hervé et Vandamme et le modèle de Ghosh et al. En utilisant ces quatre modèles nous avons déterminé l'indice de réfraction dans la phase zinc blende ZB et dans la phase β -Sn, ainsi que la constante diélectrique ϵ et la susceptibilité diélectrique χ .

Ce travail nous a amené à conclure que les propriétés électroniques et optiques seront modifiées sous l'effet de la haute pression.

Mats clés: Les semi-conducteurs III-V à base de gallium, La méthode tight binding, Le modèle sp^3s^* de Vogl, La loi d'échelle de Harrison, Propriétés électroniques, Propriétés optiques.

Abstract

The semiconductor III-V and their corresponding alloys, currently occupy a privileged position in several application areas such as optoelectronics.

The main objective of this paper is to study the optoelectronic properties (electronic and optical) of the binary compound III-V semiconductor based gallium: GaAs, GaSb and GaP using the empirical tight binding method developed in the base sp^3s^* for Vogl and scaling law of Harrison describes the variation of interaction parameters of tight binding with the interatomic distance a , at zero pressure and high pressure transition. This work aims to achieve this method for calculating the phase transition of zinc blende structure to the β -Sn phase.

The optical properties were determined by the four models: model of Moss et al, the model Ravindra et al, model Herve and Vandamme and model of Ghosh et al. Using these four models we determined the index of refraction in zinc blende ZB phase and the β -Sn phase and the dielectric constant ϵ and the dielectric susceptibility χ .

This work led us to conclude that the electronic and optical properties will change under the influence of high pressure.

Key words: III-V semiconductors gallium-based, tight binding method, sp^3s^* model, scaling law of Harrison, Electronic properties, optical properties.

تلخيص

تحتل حالياً أشباه الموصلات ثالثاً الخامس وسبائكها المناظرة، مكانة متميزة في مجالات تطبيق عدة مثل مجال البصري لالكتروني (l'optoélectronique) الهدف الرئيسي من هذه الورقة هو دراسة الخصائص البصرية الالكترونية (الالكترونية والبصرية) للثنائي شبه موصل مركب من الثالث إلى الخامس تستند الغاليوم GaAs، GaSb و GaP باستخدام الأسلوب التجريبي ضيق (tight-binding) ملزمة المتقدمة في قاعدة (sp^3s^*) لفوغل وتوسيع نطاق القانون لهاريسون يصف اختلاف المعالم تفاعل ضيق ملزمة وفقاً للمسافة interatomic a ، عند مستوى الصفر الضغط والضغط العالي التي تمر بمرحلة انتقالية. هذا العمل يهدف إلى تحقيق هذا الأسلوب لحساب المرحلة الانتقالية من هيكل الزنك blende إلى المرحلة β -Sn. تحدد الخصائص البصرية أربعة نماذج : نموذج للموس وآخرون ، والنموذج رافيندرا وآخرون ، والنموذج الفرنسي هيرفيه Vandamme ونموذج غوش وآخرون. نحن نحدد مؤشر الانكسار باستخدام هذه النماذج الأربعة في المرحلة الزنك ZB blende والمرحلة β -Sn - و ثابت العزل الكهربائي وقابلية χ عازلة. هذا العمل أدى بنا إلى الاستنتاج بأن الخصائص الإلكترونية والبصرية سوف تغير تحت تأثير الضغط المرتفع.

المصطلحات: أشباه الموصلات من الثالث إلى الخامس لقائم لغاليوم ، طريقة مشددة ملزمة (tight binding) ، ونموذج فوغل (sp^3s^*) ، وتوسيع نطاق القانون لهاريسون ، والخصائص الالكترونية ، الخصائص البصرية.