

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF

M'SILA

Faculté des Sciences et sciences de l'Ingénieur

Département de Physique

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Par

Aouina Nabila Yasmina

Option

Physique et Chimie des Matériaux

Thème

Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés

électroniques du semiconducteur

AlAs dans la phase zinc blende

Soutenu le : / / 2003

Devant le jury :

M^r .A. Chikouche	Directeur de Recherche	Université de M'sila	Président
M^r .N. Bouarissa	Professeur	Université de M'sila	Rapporteur
M^r .F. Ali Sahraoui	Maître de Conférence	Université de Sétif	Examineur
M^r .K. Bouamama	Maître de Conférence	Université de Sétif	Examineur
M^r .B. Bennacer	Maître de Conférence	Université de Guelma	Examineur

Remerciements

Louange à Dieu le clément qui a éclairé mon chemin vers la science, qui m'a donné la volonté, la santé, la chance de poursuivre et de terminer mon travail dans de bonnes conditions et surtout de m'avoir donné comme guide protecteur et j'ose dire le flambeau qui a balayé les ténèbres sur ma voie ; l'éminent professeur Nadir Bouarissa que je remercie infiniment tout en lui souhaitant longue vie, santé, bonheur et prospérité ainsi qu'à sa noble épouse et ses biens aimés enfants.

Toutes mes reconnaissances et remerciements les plus chaleureux à Mr Chikouche Ahmed Directeur de recherche d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je tiens à remercier vivement les Docteurs : Mr Ali Sahraoui, Mr Bouamama et Mr Bennacer d'avoir accepté d'examiner mon travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Louange à Dieu tout puissant et clément de m'avoir donné une mère et un père si compréhensifs, si gentils et surtout très cléments à mon égard, je prie Dieu de les protéger, de les sauvegarder et de leur donner une longue vie ainsi qu'à mes sœurs, frères et beaux frères qui n'ont ménagé aucun effort pour me venir en aide.

Ma gratitude à M^{md} Mezrag Fadila que je considère comme ma grande sœur toute en lui souhaitant une bonne réussite dans sa carrière scientifique.

Sommaire

Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I</u> : Les méthode de calcul des structures des bandes énergétiques.....	4
II.1. Introduction.....	5
II.1.Les approximations de base.....	5
II.1.1.L'approximation adiabatique.....	5
II.1.2.Approximation à un électron.....	6
II.2. La méthode des électrons presque libres.....	8
II.3. La méthode des liaisons fortes.....	8
II.4. La méthode cellulaire.....	9
II.5. La méthode des ondes planes.....	11
II.6. La méthode des ondes planes augmentées (A.P.W).....	12
II.7. La méthode des ondes planes orthogonalisés (OPW).....	13
II.8. La méthode des pseudopotentiels.....	15
<u>Chapitre II</u> : Méthode des pseudopotentiels.....	16
III.1.Introduction.....	16
III.2.Formulation mathématique.....	16
III.3.Les modèles des pseudopotentiels.....	19
III.3.1. Modèle local.....	20
III.4.1.a. Modèle de Heirne et Aberenkov.....	20
III.4.1.b. Modèle d'Ashkroft.....	21
III.4.2. Modèle non local.....	21
III.4.2.a. La fonction de Heirne-Aberenkov.....	22
III.4.2.b. La fonction de Gauss.....	22

III.4.2.c. la fonction d'Aschkroft.....	23
III.5. La méthode empirique locale du pseudopotentiel (EPM).....	25

Chapitre III : L'effet de la pression sur les semiconducteurs III-V et critère

mécanique de la stabilité	29
III.1. Effet de la pression sur les semiconducteurs.....	29
III.1.1 Introduction.....	30
III.1.2. L'effet de la pression sur la géométrie de la structure.....	27
III.1.3. L'effet de la pression sur les niveaux électroniques.....	30
III.1.4. La technologie de la haute pression.....	31
III.2. Critère mécanique de la stabilité.....	31
III.2.1 Introduction.....	31
III.2.2 Formalisme mathématique.....	32
III.2.3 Le critère de la stabilité généralisé.....	37

ChapitreIV: Résultats et discussions.....37

Conclusion générale.....	63
--------------------------	----

Références

Annexes

Introduction générale

Les semi conducteurs ont joué un rôle majeur dans la révolution technologique courante. A présent, les composés semi conducteurs appartenant à la famille des éléments III-V sont potentiellement utiles dans la réalisation des composants électroniques et optoélectroniques.

L'arsenic d'aluminium AlAs est l'un des matériaux III-V qui a une importance technologique dans la formation épitaxial avec le GaAs [1-4]. Il est aussi toxique.

Le AlAs est un semi conducteur à gap indirect, le minimum de sa bande de conduction est situé près du point X de la zone de Brillouin et sa structure de bande est semblable à ceux du AlP ou GaP [5].

L'étude des matériaux à haute pression éprouve une très grande activité. La haute pression peut avoir un effet très large sur les propriétés chimiques et physiques de la matière et les matériaux exposent souvent des nouvelles phases cristallines.

La possibilité d'étudier la stabilité structurelle en fonction du volume a ajouté une nouvelle dimension à la question fondamentale concernant la relation entre la structure électronique et atomique.

Avec les développements de la technique de l'enclume du diamant (DAC) et l'extension de la portée des mesures optique et par rayon X sous pression hydrostatique, une large gamme de compressions peut être accédé qui a ouvert un nouveau domaine pour la physique de l'état solide et la cristallographie [6-8].

En plus des ces avances expérimentales, les méthodes de calculs fiables pour le calcul de la structure de bande électronique et les gaps d'énergie, ont fait un impact substantiel (réel) dans la physique de la haute pression [9-16] qui fournit des données complémentaires importantes pour les travaux expérimentaux.

Dans le cas spécifique étudié ici, les composés III-V exposent une coordination tétraédrale sous conditions ambiantes, typiquement dans la structure zinc blende ou wurtzite.

L'application de la pression approfondit extrêmement à fond la physique des liaisons atomiques et donc change les propriétés physiques des semiconducteurs.

En général, le comportement métallique est attendu pour la plupart des semiconducteurs à haute pression, les transformations de phase structurelles se produisent quand les atomes deviennent plus attentivement pleins [8,9].

Bien que les études de la haute pression des composés binaires III-V ont été le sujet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques [8-11,14,16,17], les comportements du composé binaire AlAs sous haute pression n'ont pas été complètement comprises.

Expérimentalement, le AlAs adopte la structure zinc blende à pression basses et modérées. Avec l'augmentation de la pression, le AlAs subit une transition de structure vers la structure NiAs [8,11].

Dans le travail présent, nous nous concentrerons sur le calcul théorique de la dépendance de la pression des propriétés électroniques tels que la structure de bande, la masse effective électronique et la densité de charge, nous nous intéressons aussi à l'étude de la stabilité mécanique du AlAs sous pression hydrostatique en utilisant le critère de la stabilité généralisée pour tester et comparer les instabilités prédites par d'autres études théoriques et expérimentales.

Nos calculs concernant les propriétés électroniques sont basés sur la méthode des pseudopotentiels locale. Cette dernière a été couplée avec le modèle des orbites de liaisons de Harrison afin de déterminer les constantes d'élasticité qui sont utilisées pour formuler le critère de la stabilité généralisée.

Notre mémoire est organisé comme suit :

Après une introduction générale, le 1^{ème} chapitre a comporté une présentation de différentes méthodes théoriques utilisées dans le calcul de la structure de bande

électronique telles que la méthode des électrons presque libres, la méthode des liaisons fortes, la méthode OPW, la méthode APW et la méthode cellulaire.

Dans le 2^{ème} chapitre, nous nous concentrerons sur le principe de la méthode des pseudopotentiels empirique EPM que nous avons utilisée pour déterminer l'effet de la pression hydrostatique sur notre matériau AlAs.

Le 3^{ème} chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la pression sur les semiconducteurs III-V en général et plus précisément sur les propriétés électroniques ainsi que nous présentons la formulation mathématique du critère mécanique de la stabilité.

Dans le 4^{ème} chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs, leurs interprétations ainsi que une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Les méthodes de calcul de la structure des bandes électroniques

I.1. Introduction:

Un cristal est constitué d'un nombre infini de particules en interaction qui sont les électrons et les noyaux. Le calcul des états d'énergie exige la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour résoudre cette équation pour n'importe quel système plus large qu'un atome avec un seul électron, on a besoin de diverses approximations simplificatrices. Chaque approximation contribue sa propre inexactitude au résultat final [18].

L'équation ci-dessous arbore l'hamiltonien total d'un système moléculaire :

$$H = T_e(r) + T_n(R) + V_{ee}(r) + V_{en}(R, r) + V_{nn}(R) \quad (I-1)$$

Où T_e et T_n sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux.

V_{ee} , V_{en} , V_{nn} sont les énergies potentielles d'interaction électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau respectivement.

L'hamiltonien du système s'exprime de ce fait comme suit :

$$H = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (I-2)$$

Où i, j et I, J sont des indices qui se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux.

Z est la charge nucléaire.

En résolvant l'équation de Schrödinger, on peut trouver les états d'énergie et les fonctions d'onde du système, cette équation est écrite sous l'aspect :

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (\text{I-3})$$

Où R et r sont les coordonnées des noyaux et des électrons respectivement.

Cette équation donne précisément les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde du solide, mais ne peut pas être résolue sauf si on incorpore certaines approximations, parmi celles-ci :

I.1. Les approximations de base :

a) L'approximation adiabatique :

Une des plus appréciables approximations utilisées, lorsqu'on veut résoudre l'équation de Schrödinger pour un système plus complexe comportant un ou deux électrons, est l'approximation adiabatique dite l'approximation de Born Oppenheimer. Elle sépare le mouvement de l'électron de celui du noyau en se basant sur la notion que la masse du noyau est plus grande que celle de l'électron, pour cela les noyaux sont fondamentalement fixés [18].

Les états propres du système sont alors définis par des fonctions d'onde produits d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire.

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) + \psi_e(R, r) \quad (\text{I-4})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{en}] \psi_n(R) \psi_e(R, r) = E \psi_n(R) \psi_e(R, r) \quad (\text{I-5})$$

L'hamiltonien est découpé en deux hamiltoniens distincts, l'un se rapportant aux électrons et l'autre aux noyaux.

L'équation de Schrödinger aura la forme suivante :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}] \psi_e(R, r) = E_e(R) \psi_e(R, r) \quad (\text{I-6})$$

Cette équation transcrit l'évolution d'un système à N corps et demeure un problème très difficile non résolu. Pour simplifier ce problème, on se place dans l'approximation à un électron qui est appelée l'approximation de Hartree-Fock [19].

b) Approximation à un électron :

Cette approximation ramène le problème à N corps au problème à un électron. Elle consiste à supposer que chaque électron évolue indépendamment dans un potentiel moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons.

L'Hamiltonien approximative peut s'écrire comme suit :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I-7})$$

Avec :

$$H_i = \frac{P^2}{2m} + V(r) \quad (\text{I-8})$$

Où le potentiel V(r) possède la symétrie du réseau et contient les interactions électron-électron et l'interaction électron-cœur.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors comme suit :

$$\mathbf{H}_{HF} \psi(r) = E \psi(r) \quad (\text{I-9})$$

Où \mathbf{H}_{HF} est l'Hamiltonien de Hartree-Fock donnée par :

$$\mathbf{H}_{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r - R_I|} + V_{coul} + V_{exch} \quad (\text{I-10})$$

Le premier terme d'énergie potentielle représente l'interaction électron-noyaux, les termes V_{coul} et V_{exch} globalisent les interactions électron-électron, ces termes sont donnée par [18] :

$$V_{coul} = e^2 \sum_j \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} dr' \quad (\text{I-11})$$

$$V_{exch} \psi(r) = -e^2 \sum_j \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r') \psi(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{I-12})$$

La résolution de l'équation de Hartree-Fock reste encore un problème mathématique très difficile.

Les fonctions propres sont en fonction de l'Hamiltonien qui est lui-même en fonction d'autres fonctions propres par ses composantes V_{coul} et V_{exch} , c'est la raison pour laquelle on simplifie le problème en assimilant le potentiel que voient les électrons à un terme global $V_c(r)$ que l'on appelle potentiel cristallin, en tenant compte des propriétés de symétries du réseau et en utilisant le théorème de Bloch.

L'équation s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(r) \right] \psi_n(k, r) = E_n(k) \psi_n(k, r) \quad (\text{I-13})$$

Il existe différentes méthodes de résolution de cette équation pour obtenir les états électroniques du cristal, on distingue deux méthodes : la méthode de l'électron presque libre (N.F.E.M) et celle des électrons fortement liés (T.B.M).

1.2. La méthode des électrons presque libres :

Cette méthode considère que l'énergie d'interaction de l'électron avec le champ potentiel du réseau est beaucoup plus faible que son énergie cinétique et que l'influence du potentiel du réseau est analogue à une perturbation périodique.

Il est clair qu'une telle approximation reflète mieux les états des électrons de valence faiblement liés aux noyaux. Les énergies propres du solide ainsi que ses fonctions d'onde sont calculées, dans ce cas par la théorie de perturbation.

1.3. La méthode des liaisons fortes :

La méthode des liaisons fortes ou LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), 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 [18,19,20], et que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement des états atomiques, plus au moins perturbés par la nature périodique du cristal.

Elle suppose que l'interaction de l'électron avec le noyau est bien supérieure à son énergie cinétique et que l'état de l'électron ne diffère que peu de son état dans un atome isolé [20].

L'Hamiltonien total du cristal prend la forme suivante :

$$H = H_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(r) \quad (\text{I-14})$$

Où H_a est l'Hamiltonien de l'atome isolé et $V_a(r)$ l'énergie potentielle de l'électron liée à l'atome considéré.

$$H_a \psi_a(r) = E_a \psi_a(r) \quad (\text{I-15})$$

E_a étant l'énergie de l'atome isolé.

$\psi_a(r)$ est la fonction d'onde correspondant à l'énergie E_a .

Les fonctions propres et les valeurs propres sont déterminées par l'équation de Schrödinger.

En résumé, la méthode des liaisons fortes est bien adaptée au calcul des bandes profondes étroites, un peu moins adaptée au calcul de la bande de valence et peu adaptée au calcul de la bande de conduction [18].

I.4. La méthode cellulaire :

C'est la première tentative de calcul de la structure de bande, introduite par Wigner et Seitz, déduit que la relation de Bloch est une bonne solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieure d'une cellule unitaire et qu'elle peut être déterminée dans n'importe quelle autre cellule primitive, en respectant les conditions de Bloch suivantes :

$$\psi(r+R) = \exp(ik \cdot R) \psi(r) \quad (\text{I-16})$$

$$\psi(r) = \exp(-ik \cdot R) \psi(r+R) \quad (\text{I-17})$$

$$n(r) \nabla \psi(r) = -\exp(-ik \cdot R) n(r+R) \cdot \nabla \psi(r+R) \quad (\text{I-18})$$

Avec r et $r+R$ appartiennent à la surface de la même cellule.

La première approximation dans cette méthode est de remplacer le potentiel $V(r)$ de la cellule unitaire par un potentiel sphérique $U(r)$ et de le choisir comme d'un seul ion à l'origine en ignorant la contribution des ions voisins.

La solution complète de l'équation de Schrödinger peut être trouvée de la forme :

$$\psi_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \quad (\text{I-20})$$

Où : $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et $\chi_l(r)$ les fonctions radiales qui satisfont l'équation de Schrödinger :

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r} \chi_l'(r) + \frac{2m}{h^2} \left[E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0 \quad (\text{I-21})$$

Donc n'importe quelle combinaison linéaire de $\psi_{lm}(r)$ est aussi solution de l'équation de Schrödinger

$$\Psi(r) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \quad (\text{I-22})$$

Les conditions aux limites donnent un système d'équations en A_{lm} qui sert à calculer l'énergie E en annulant le déterminant du système. De cette façon on détermine le spectre $E(k)$ pour k fixé [21].

La difficulté de la méthode réside essentiellement dans la maîtrise des conditions aux limites.

I.5. La méthode des ondes planes :

Dans cette méthode on considère que le potentiel $V(r)$ du cristal est un potentiel périodique qu'on peut écrire sous la forme d'une série de Fourier.

$$V(r) = \sum_b C_b \exp [i2\pi (b \cdot r)] \quad (\text{I-23})$$

Dans ce cas la fonction d'onde est une fonction périodique qui doit satisfaire la condition de Bloch.

$$\psi(r) = \sum_g a_g \phi(r) = \sum_k \exp(ik \cdot r) \phi(r) \quad (\text{I-24})$$

Avec $\phi(r)$ est une fonction d'onde périodique qui s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \sum_{k'} \exp(ik' \cdot r) \exp[i2\pi(k' \cdot r)] = \sum_g a_g \exp[i2\pi(g \cdot r)] \quad (\text{I-25})$$

Ce qui implique que :

$$\psi(r) = \sum_g a_g \exp [i(k + 2\pi g \cdot r)] \quad (\text{I-26})$$

En remplaçant $\psi(r)$ et $V(r)$ par leurs expressions dans l'équation de Schrödinger, on trouve :

$$a_g \frac{\hbar^2 (k + 2\pi g \cdot r)^2}{2m} + \sum_b C_b a_{g-b} = E a_g \quad (\text{I-27})$$

Ce système d'équation en a_g permet en faisant appel à l'équation de Schrödinger de calculer $E(k)$ en supposant que les coefficients C_b sont connus.

I.6. La méthode des ondes planes augmentées (A.P.W) :

La méthode APW (Augmented Plane Waves) a été proposée par J.C.Slater pour pallier les problèmes des conditions aux limites consubstantiels à la méthode cellulaire.

Cette méthode consiste à représenter la fonction d'onde $\psi_k(r)$ comme une superposition d'onde planes dans la région interatomique et de fonctions d'ondes atomiques dans la région du cœur. Ceci est réalisé par le développement de $\psi(r)$ en une série d'ondes planes augmentées [22].

La méthode des ondes planes augmentées utilise le modèle du solide qui contemple que tout atome est constitué d'un cœur sphérique de rayon R_0 , régi par un potentiel sphérique et une région de valence dont le potentiel régissant est constant (soit égale à zéro) [21,22].

Ce potentiel est dénommé le potentiel de « Muffin-tin » donné par la relation suivante :

$$V(r) = \begin{cases} v(r-R) & \text{si } |r-R| < R_0 \quad (\text{région du coeur}) \\ 0 & \text{si } |r-R| > R_0 \quad (\text{région interstitielle}) \end{cases} \quad (\text{I-28})$$

Les fonctions d'ondes sont développées en ondes sphériques dans les régions où le potentiel est de type atomique et en ondes planes dans les régions où le potentiel est constant, en vérifiant l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(r-R) \right) \phi_k(r) = E \phi_k(r) \quad (\text{I-30})$$

avec:

$$\phi_k(r) = \Theta(r-n) a_0 \exp(ik \cdot r) + \sum a \Theta(r-n_i) \psi_a(r) \quad (\text{I-31})$$

où :

$$\Theta(r-n) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r > n \\ 0 & \text{pour } r < n \end{cases} \quad (\text{I-32})$$

Ces fonctions d'onde sont appelées ondes planes augmentées. Elles sont continues et ne présentent de ce fait aucun problème de conditions aux limites.

La méthode APW nécessite des techniques numériques plus sophistiquées et par suite des machines plus performantes [18].

1.7. La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) :

La méthode OPW (orthogonalized plane method), la méthode des ondes planes orthogonalisées de Herring, découle de l'idée que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement les états de l'électron libre, plus au moins perturbés par la nature périodique du cristal [18,19].

Herring note que le fait approximatif des fonctions d'ondes de valence ne produit pas les oscillations rapides de la région du cœur, pour cela il considère des ondes planes orthogonales, aux niveaux du cœur, satisfaisant aux conditions de Bloch et qui sont définis par :

$$\Psi_k(r) = \exp(ik \cdot r) + \sum_c b_c \Phi_k^c(r) \quad (\text{I-33})$$

L'indice c désigne le cœur ce qui indique que la sommation est sur tous les niveaux du cœur. La constante b_c est calculée par l'orthogonalité de Ψ_k avec chaque niveau du cœur [19], c'est à dire par :

$$\int dr \Phi_k^c(r) \Psi_k(r) = 0 \quad (\text{I-34})$$

Cette condition d'orthogonalité nous permet de calculer les coefficients b_c :

$$b_c = -\int dr \Phi_k^c(r) \exp(ik.r) \quad (\text{I-35})$$

Les états de conduction et de valence sont calculés en utilisant une base d'ondes planes constituée de combinaisons linéaires orthogonales aux états du cœur, d'où le nom d'ondes planes orthogonalisées, donc :

$$\Psi(r) = \sum C_k \Psi_k(r) \quad (\text{I-36})$$

Les coefficients C_k et l'énergie sont calculés en insérant $\Psi(r)$ dans l'expression variationnelle.

La méthode OPW a beaucoup été utilisée pour calculer les bandes de valence et de conduction des semiconducteurs de type IV-IV et III-V [18,19].

I.8. la méthode du pseudopotentiel :

La méthode du pseudopotentiel utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur, mais l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudopotentiel [19].

Nous allons voir cette méthode plus détaillée dans le chapitre suivant.

Chapitre II

La méthode du pseudopotentiel

II.1. Introduction :

Le développement de la méthode OPW a donné naissance à la méthode du pseudopotentiel qui est actuellement utilisé pour le calcul de la structure de bande où la fonction d'onde Ψ qui est constituée d'une combinaison linéaire d'ondes planes Φ et des états atomiques occupés du cœur Φ_c . C'est à partir de 1950 que son utilisation a été généralisée grâce à Philips et Kleinman en 1959 en se basant sur l'idée [23] que nous pouvons remplacer l'énergie potentielle réelle au voisinage de l'ion par une énergie potentielle efficace dite le pseudopotentiel, qui donne la même fonction d'onde, l'étonnant est que ce pseudopotentiel est presque nul au voisinage du cation ; Cette conclusion est basée sur une longue expérience et des arguments théoriques que l'on appelle théorème d'annulation, ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valences loin du cœur.

Le pseudopotentiel peut être traité en utilisant la méthode N.F.E.M ou autre méthode pour résoudre l'équation de Schrödinger.

II.2. Formulation mathématique :

Le potentiel du cristal est faible, la résolution de l'équation de Schrödinger, dans ce cas, est faite à partir de la méthode des NFEM.

La fonction d'onde décrivant le cristal est donné par :

$$\Psi = \Phi + \sum b_c \Phi_c \quad (\text{II-1})$$

La fonction d'onde Ψ doit être orthogonale aux états du cœur, c'est à dire :

$$\langle \Phi_c | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{II-2})$$

Ce qui nous donne :

$$\Psi = \Phi - \sum_c \langle \Phi_c | \Phi \rangle \Phi_c \quad (\text{II-3})$$

Avec :

Ψ est la fonction d'onde, elle satisfait l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-4})$$

En remplaçant la fonction d'onde par son expression dans l'équation de Schrödinger on obtient :

$$H\Phi + \sum_c (E - E_c) \Phi_c \langle \Phi_c | \Phi \rangle = E\Phi \quad (\text{II-5})$$

Philips et Kleinman ont noté que l'orthogonalization des ondes planes aux états du cœur est formellement équivalente à l'introduction d'un terme répulsive V_R , donc on peut réécrire l'équation (III-5) d'une façon condensée comme suit [22, 24] :

$$(H + V_R) \Phi = E\Phi \quad (\text{II-6})$$

où V_R représente le potentiel répulsif défini comme suit :

$$V_R \Phi = \sum_c (E - E_c) \Phi_c \langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (\text{II-7})$$

On est donc arrivé à formuler l'équation qui est satisfaite par Ψ sans oublier de noter que la valeur propre de l'énergie E n'est pas une pseudo énergie mais la vraie énergie correspondant à la vraie fonction d'onde Ψ .

Le pseudopotentiel est définie comme étant la somme du potentiel cristallin et le potentiel V_R :

$$H + V_R = T + V_c + V_R = T + V_P \quad (\text{II-8})$$

où $V_P = V_c + V_R$ est le pseudopotentiel, la pseudo équation de Schrödinger est donné par :

$$(H + V_R) \Phi = E \Phi \quad (\text{II-9})$$

Le potentiel V_R s'oppose au potentiel attractif cristallin V_c . Il est important de noter que V_R est très faible ce qui justifie l'utilisation de la méthode N.F.E.M pour résoudre l'équation de Schrödinger [18].

L'équation (II-9) devient :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_c + V_R \right) \Phi = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_P \quad (\text{II-10})$$

V_P devient faiblement attractif dans la région du cœur et faiblement répulsif dans la région des électrons de valence.

Le pseudopotentiel est considéré comme une perturbation, les éléments matrices du potentiel V_R sont donnée par [24] :

$$\Psi V_R \Psi = \sum_c (E^v - E^c) \left| \int dr \Psi^{c*} \Psi \right|^2 \quad (\text{II-11})$$

Etant donné que E^v est légèrement supérieur à E^c , donc V_R est toujours positif ainsi V_P est très faible d'où l'utilisation de la théorie des électrons presque libres pour le calcul des niveaux de valences.

Si on néglige l'effet du cœur, le pseudopotentiel devient local et dépend explicitement de la position r , il peut être écrit comme suit [20] :

$$V_R = V(r, r') = \sum_c (E - E_c) |\Phi_c(r)\rangle \langle \Phi_c(r) | \Phi \rangle \quad (\text{II-12})$$

Où la fonction Φ dépend de r .

Si on tient compte de l'effet du cœur, le pseudopotentiel devient non local. L'expression non locale du pseudopotentiel est réservée pour le moment angulaire, puisque V_R est la somme sur les états c occupés du cœur [21].

II.3. Les modèles du pseudopotentiel :

L'approche de Philips et Kleinman n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bande d'un cristal malgré le fait que le pseudopotentiel V_P dépend fondamentalement des composantes du moment angulaire présents dans les états du cœur, donc pour résoudre un certain nombre de problèmes, on utilise des modèles et des potentiels empiriques [22].

Il est important de réaliser que supposant que l'interaction d'échange des électrons ne sont pas explicitement traités ce qui justifie et permettent d'ignorer les non-localités du pseudopotentiel et de le supposer comme fonction simple de la position. C'est le pseudopotentiel local [24].

II.3.1. Modèle local:

Le pseudo Hamiltonien pour un électron dans un cristal est donnée par :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II-13})$$

Selon le potentiel $V(r)$ on peut distinguer plusieurs modèles, le modèle le plus simple consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur ; le potentiel $V(r)$ est donné par la relation :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ -\frac{Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-14})$$

avec Z le nombre d'électrons

et r_c le rayon du cœur, il sert à ajuster les données atomiques.

II.4.1.a. Modèle de Heirne et Aberenkov :

Heirne et Aberenkov ont introduit un potentiel A considéré constant dans la région du coeur pour plus de flexibilité [24], le potentiel aura la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

Ce potentiel peut être non local pour différents choix de la constante A . La dépendance en énergie peut être introduite par le terme $A-A(E)$.

II.4.1.b. Modèle d'Ashcroft :

Ashcroft a proposé dans son modèle une autre forme de potentiel similaire qui est beaucoup utilisé, c'est le potentiel du cœur inoccupé « the empty core potential » [24] donnée par :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-16})$$

II.4.2. Modèle non local :

Le pseudopotentiel est essentiellement non local et dépend de r et de l'énergie E . La dépendance en énergie peut être incluse en remplaçant la constante A par $A_l(E)$ comme c'est mentionné auparavant [19].

En tenant compte de l'effet de la non localité, la correction apportée au potentiel est donnée par :

$$V^P = V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (\text{II-17})$$

où $A_l(E)$ est la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du cœur.

$f_l(r)$ est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur.

P_l est l'opérateur de projection de la $l^{\text{ème}}$ composante du moment angulaire.

La fonction $f_l(r)$ a plusieurs formes comme celle d'Ascroft, Heirne-Aberenkov et la forme Gaussienne.

II.4.2.a. La fonction de Heirne-Aberenkov :

La fonction de Heirne-Aberenkov est simple et a une forme carrée, son expression est la suivante :

$$f_i(r) = \begin{cases} 1 & r < R_c \\ 0 & r \geq R_c \end{cases} \quad (\text{II-18})$$

avec R_c le rayon du cœur ionique.

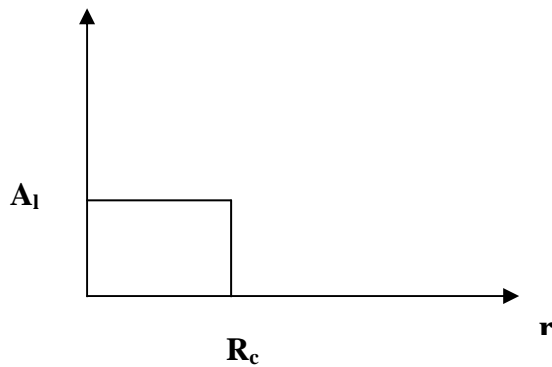


Fig1 : Fonction de Heirne-Aberenkov

II.4.2.b. La fonction de Gauss :

La fonction de Gauss est donnée par l'expression :

$$f_i(r) = \exp\left(-r^2 / R_c^2\right) \quad (\text{II-19})$$

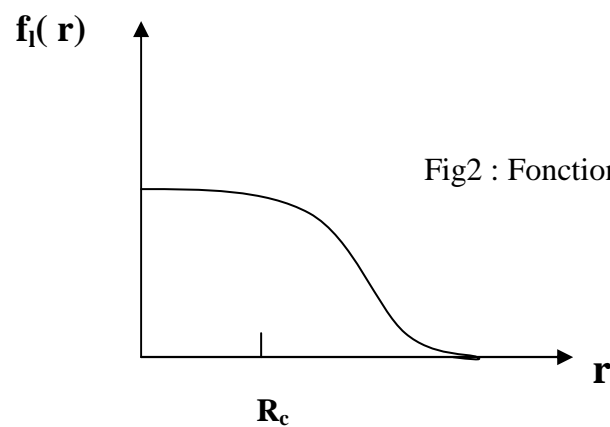
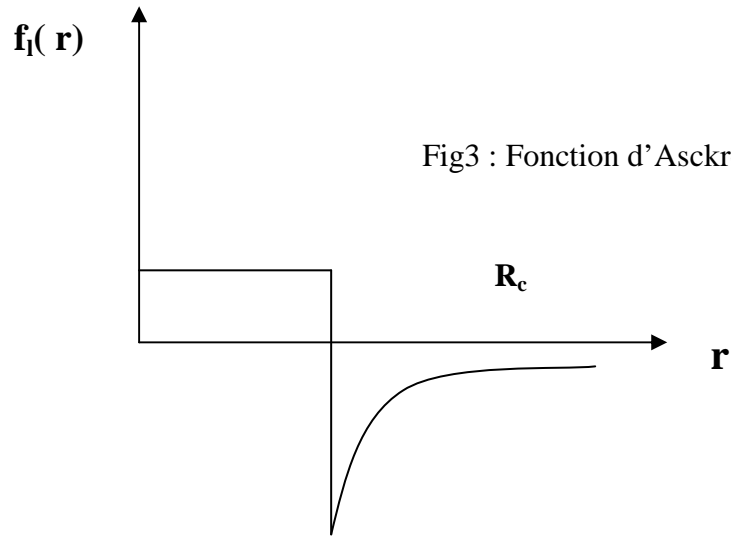


Fig2 : Fonction de Gauss

II.4.2.c. la fonction d'Aschkroft :

La fonction d'Aschkroft est :

$$f_l(r) = 0 \quad (\text{II-20})$$



Pour choisir une forme de $f_l(r)$ on emploie la forme carrée à cause de sa simplicité, sa précision et son large applicabilité [25].

A cause de la non localité du pseudopotentiel, les facteurs de formes $V(G)$ ne sont pas seulement fonction de G mais aussi dépendent du vecteur d'onde k , ceci peut être étudié en utilisant les éléments de matrice pris entre deux ondes planes qui sont données sous la forme [25] :

$$V_{NL}(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{4\pi}{\Omega_a} \sum A_l^i(E) (2l+1) P_l(\cos(\theta_{\vec{k}, \vec{k}'})) \times S^i(\vec{k} - \vec{k}') F_l^i(k, k') \quad (\text{II-21})$$

Avec

$$\vec{k} = \vec{k} + G, \quad \vec{k}' = \vec{k}' + G'$$

et

$$F_l^i(K, K') = \begin{cases} (1/2R^2) \{ [j_l(KR)]^2 - j_{l-1}(KR)j_{l+1}(KR) \} & K = K' \\ [R^2 / (K^2 - K'^2)] [Kj_{l+1}(KR)j_l(K'R) - K'j_{l+1}(K'R)j_l(KR)] & K \neq K' \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

Les $j_l(x)$ sont les fonctions sphériques de Bessel.

$P_l(x)$ sont les polynômes de Legendre et i est la somme des espèces atomiques. Pour simuler la dépendance de l'énergie de l'état s , on met l'approximation des éléments matrice entre K et K' comme suit :

$$A_0(E) = \alpha_0 + \beta_0 \left\{ [E^0(K)E^0(K')]^{1/2} - E^0(K_F) \right\} \quad (\text{II-23})$$

où $E^0(K) = \eta^2 K^2 / 2m$

Les paramètres utilisés par notre potentiel sont fixés par une comparaison avec des valeurs expérimentales comme la réflectivité et la photoémission. [25]

Généralement, ces corrections non locales sont négligeables pour les semi conducteurs, mais elles peuvent changer la topologie de quelques structures de bande.

Pour le calcul de la structure de bande ou les densités de charge, les vecteurs propres et les énergies propres sont données par la résolution de l'équation suivante :

$$\det \left| H_{\mathcal{G}, \mathcal{G}'}(\mathbf{K}^{\mathcal{P}}) - E(\mathbf{K}^{\mathcal{P}}) \delta_{\mathcal{G}, \mathcal{G}'} \right| = 0 \quad (\text{II-24})$$

Pour l'approximation locale on a :

$$H_{\mathcal{G},\mathcal{G}'} = \frac{\eta^2}{2m} (\mathcal{K} + \mathcal{G})^2 \delta_{\mathcal{G},\mathcal{G}'} + V(|\mathcal{G} - \mathcal{G}'|) \quad (\text{II-25})$$

Pour la correction non locale, on a :

$$H_{\mathcal{G},\mathcal{G}'}^{NL} = H_{\mathcal{G},\mathcal{G}'}^L + \frac{4\pi}{\Omega_a} \sum_{la} A_l^\alpha (2l+1) P_l(\cos \theta_{KK'}) \times F_l^\alpha(K, K') S^\alpha(\mathcal{G} - \mathcal{G}') \quad (\text{II-26})$$

La somme autour α se réfère aux espèces atomiques. Les fonctions $F_l(K, K')$ sont définies comme dans l'équation (III-22), et la dépendance en énergie est incluse dans A_l .

II.5. La méthode empirique locale du pseudopotentiel (EPM) :

La méthode empirique des pseudopotentiels est extensivement appliquée dans les semiconducteurs diamant ou zinc blende, l'étude sur ces matériaux est basée sur une approximation locale [25]. Dans cette approximation, les expériences de la réflectivité, de la photoémission des rayons X et des ultraviolets, jouent un rôle très important dans la détermination des paramètres entrant dans le calcul de la structure de bande.

Les facteurs de structure peuvent être déterminé de l'analyse des expériences de diffraction des rayons X [26].

La méthode empirique des pseudopotentiels (EPM) résout le problème d'ajustement des facteurs de forme expérimentaux $V(\mathcal{G})$ du pseudopotentiel $V_P(\mathbf{r})$ qui représente la superposition linéaire des potentiels atomiques[19], avec :

$$V_P(\mathbf{r}) = \sum_{\mathcal{G}} V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \quad (\text{II-27})$$

\mathbf{R} est vecteur du réseau direct, $\boldsymbol{\tau}$ est le vecteur de translation du réseau direct.

Le potentiel $V_P(r)$ prend dans le réseau réciproque la forme suivante [27]:

$$V_P(r) = \sum_{G \leq G_0} V(G) \exp(iG.r) \quad (\text{II-28})$$

Avec

$$V(G) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G) V_{\alpha}(G) \quad (\text{II-29})$$

$V_{\alpha}(G)$ est le facteur de forme associé à α atomes.

$S_{\alpha}(G)$ est le facteur de structure pour les atomes du type α , il est donné par [26]:

$$S_{\alpha}(G) = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_r \exp(iG.r) \quad (\text{II-30})$$

Dans le cas des composés $A^N B^{8-N}$ cristallisant dans la structure zinc blende les facteurs de forme symétriques et antisymétriques sont donnés par [28] :

$$V^S(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) + V_B(G)] \quad (\text{II-31})$$

$$V^A(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) - V_B(G)] \quad (\text{II-32})$$

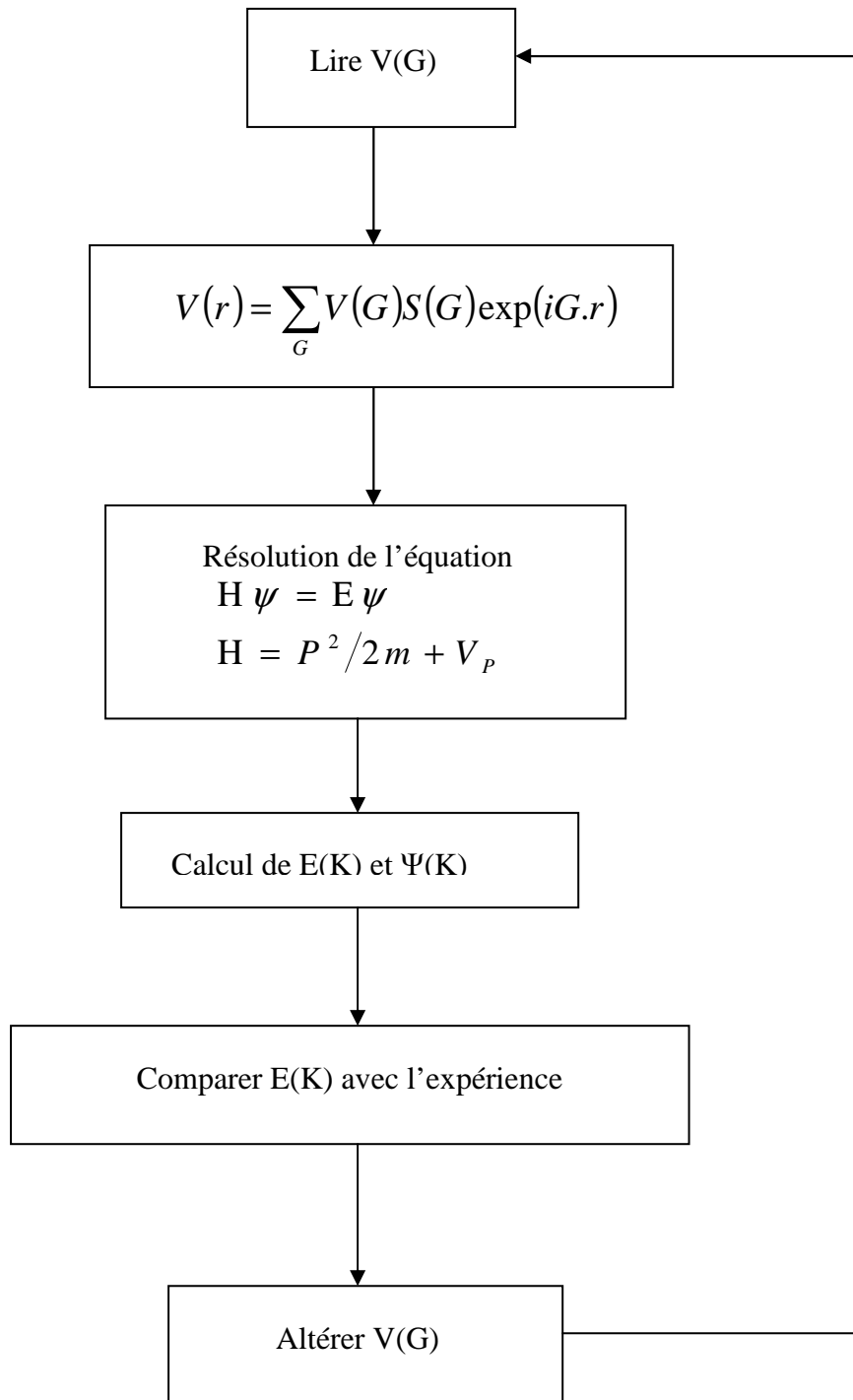
Avec V^S et V^A sont respectivement les facteurs de forme symétriques et antisymétriques.

Le potentiel $V(G)$ est attractif pour les G faible et devient positif à cause de la nature répulsive du cœur atomique pour les grands G et lorsque G devient très petit le potentiel devient faible [20].

Cette approximation se base sur l'interpolation des facteurs de forme à partir des expériences comme l'expérience de la réflectivité et pour la raison que le potentiel

$V(G)$ soit plus faible pour les petites valeurs de G , on se limite à quelques facteurs de forme [26].

La procédure de calcul de la méthode EPM est illustrée dans le diagramme suivant :



Digramme de la procédure de calcul par EPM

Chapitre III

L'effet de la pression hydrostatique sur les semiconducteurs III-V et le critère mécanique de la stabilité

III.1.L'effet de la pression hydrostatique sur les semiconducteurs III-V

III.1.1. Introduction :

Malgré l'intense scientifique et les besoins de la technologie dans la nature des matériaux, leur comportement sous des conditions extrêmes a longtemps été un sujet d'intérêt capital. Durant les dernières années, l'étude des matériaux sous haute pression est devenue un sujet extrêmement important jouant un accroissement explosif, ceci est premièrement dû aux deux développements ; théorique et expérimental qui ont facilité un tel travail. Expérimentalement, les études de la haute pression sont souvent confrontées à des difficultés pratiques qui substantiellement compliquent les mesures [8]. Ceci est dû au fait que la haute pression peut souvent être générée seulement dans des échantillons de volumes très petits avec un récipient qui peut affecter le signal. Le développement majeur envers ces difficultés est la DAC (Diamond Anvil Cell) dans laquelle la dureté du diamant est utilisée pour appliquer la pression et sa transparence pour faciliter le signal ; avec la DAC, il est possible d'accomplir un large rangé de mesures expérimentales à haute pression [8].

La pression est particulièrement une variable thermodynamique attractive, elle est définie comme étant le quotient d'une force par la surface sur laquelle elle s'exerce. Lorsque la pression s'exerce sur une substance, elle provoque un rapprochement des particules, il en résulte une diminution du volume ou un accroissement de la densité de la substance [26].

III.1.2. L'effet de la pression sur la géométrie de la structure :

La compressibilité d'un cristal s'accompagne par des modifications de la géométrie de la structure, cela apparaît comme suit :

Pour les substances fortement comprimés, il y'aura un rétrécissement des liaisons atomiques qui correspondent à une diminution de la taille des tétraèdres qui responsable à la réduction du volume, même pour les cristaux où l'empilement atomique n'est pas compact, la diminution du volume résulte d'une rotation des tétraèdres autours des sommets ou d'arrêts communes [26]. Lors de cette rotation, les distances entre un atome et ses plus proches voisins ne varient que très peu, mais les seconds voisins se rapprochent beaucoup plus.

III.1.3.L'effet de la pression sur les niveaux électroniques :

L'application de la pression sur les semiconducteurs agit d'une manière isotrope sur la distance interatomique du réseau mais ne provoque pas aucun changement sur la symétrie. Cependant, les modifications apportées sur la distance interatomique entraînent des déplacements des états électroniques qui modifient par la suite la disposition relative des bandes d'énergie, ceci est du à la redistribution des électrons dans les minima de ces bandes principalement dans les points de haute symétrie Γ , X et L dans le cristal [26], cette redistribution entraîne un élargissement des bandes et donc une augmentation des bandes interdites.

III.1.4. La technologie de la haute pression :

Deux bases de l'équipement de la haute pression sont en un usage commun. Equipment à volume large qui typiquement compte sur la presse hydraulique pour

comprimer l'échantillon en une variété de configurations expérimentales. De grandes avancées dans cette technologie ont été récemment produites, tel qu'il est maintenant possible de comprimer des échantillons considérablement large aux plus hautes pressions maximums.

Un type de presse à volume large est la presse à multi enclume octaédrale qui peut être utilisée pour comprimer des échantillon avec des volumes de l'ordre de quelques mm^3 aux pressions dans la rangée de 40 GPa [7].

Les cellules de l'enclume du diamant (DAC) compriment des échantillons entre ces faces de petit ($\sim 1/3$ carat) diamant de la qualité de la pierre précieuse [8].

Les avantages de la cellule du diamant incluent la capacité d'atteindre la plus haute pression (>150 GPa). Bien que les dimensions de l'échantillon comprimé soient assez petites, la cellule du diamant est convenue idéalement pour la caractérisation des matières à haute pression [7,8].

III.2.Le critère mécanique de la stabilité :

III.2.1.Introduction :

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. Il a été suggéré que les conditions de stabilité de Born sont seulement valides pour l'analyse des réseaux qui n'ont soumis à aucune contrainte extérieure [8].

La généralisation du critère de la stabilité élastique au cas de la stresse non zéro (c'est à dire dans le cas où une contrainte est appliquée) peut être fait en formulant le critère de la stabilité en terme des coefficients de la raideur élastique au lieu des constantes d'élasticité [13].

Il est devenu possible dans la dernière décade de calculer avec grande exactitude un nombre important des propriétés électroniques et structurelles des

solides à travers plusieurs calculs théoriques. Parmi les quantité obtenues de ce genre d'étude sont la structure du cristal, spectres de phonon, la constante du réseau, les modules de charge, de cisaillement et autres propriétés statiques et dynamiques des matières [7,13].

Ce développement a ouvert beaucoup de possibilités passionnantes et intéressantes dans l'étude de la matière condensée ; depuis aujourd'hui, il est possible de faire de bonnes prédictions et tester les propriétés d'un solide lequel précédemment était inaccessible aux expériences [8].

La base fondamentale pour l'étude de la stabilité mécanique des matériaux à l'état solide se réside dans la formulation du critère de la stabilité, un ensemble de conditions qui spécifient la tension interne critique ou la stresse externe sous lesquels l'homogène réseau devient structurellement instable.

III.2.2. Formalisme mathématique :

L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang qui ont formulé le critère de la stabilité, il est exprimée en terme des constantes d'élasticité C_{ij} d'où pour le cristal cubique, elle est donnée par [8,29] :

$$B = \frac{C_{11} + 2 C_{12}}{3} > 0 \quad \text{(III-1)}$$

$$C_{44} > 0 \quad \text{(III-2)}$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} > 0 \quad \text{(III-3)}$$

Les quantités B et C' sont les modules de la charge et du tétragonale d'un cristal cubique (*the bulk and tetragonal moduli*).

Suivant la description améliorée par Baranowski [30] et l'interaction covalente à travers les composés tétraédriques et après simplification les constantes élastiques sont données par [31]:

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{4d^5} \left[4.37 \frac{\eta^2}{m} (5 + \lambda)(1 - \alpha_p^2)^{3/2} - 0.6075 (1 - \alpha_p^2)^{1/2} \frac{\eta^2}{m} \right] \quad (\text{III-4})$$

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{4d^5} \left[4.37 \frac{\eta^2}{m} (3 - \lambda)(1 - \alpha_p^2)^{3/2} + 0.6075 (1 - \alpha_p^2)^{1/2} \frac{\eta^2}{m} \right] \quad (\text{III-5})$$

$$C_{44} = \frac{\sqrt{3}}{4d} (\alpha + \beta) - 0.136 SC_0 - C \zeta^2 \quad (\text{III-6})$$

avec $d = \frac{\sqrt{3}a}{4}$ est la distance du plus proche voisin, a est la constante du réseau, λ est le paramètre de dimensionnalité avec une valeur constante de 0.738 [32].

En utilisant les facteurs de forme symétriques et antisymétriques ajustés, on a pu calculé la polarité qui définie comme [32] :

$$\alpha_p = - \frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad (\text{III-7})$$

avec $V_S(3)$ et $V_A(3)$ sont respectivement les facteurs de forme symétriques et antisymétriques.

Le calcul de la polarité nous a permet de déduire la charge transverse effective, en utilisant la relation suivante :

$$2e_T^* = -\Delta Z + \frac{8\alpha_p}{1 + \alpha_p^2} \quad (\text{III-8})$$

avec

$$\Delta Z = -(Z_{Al} - Z_{As}) \quad (\text{III-9})$$

où Z_{Al} et Z_{As} sont les valences du Al et As respectivement.

$$S = \frac{Z^*}{\epsilon_0} \quad (\text{III-10})$$

et

$$C_0 = \frac{e^2}{d^4} \quad (\text{III-11})$$

La charge effective Z^* est obtenue en utilisant l'expression suivante [31] :

$$Z^* = e_T^* - \frac{8}{3} \alpha_P (1 - \alpha_P^2) \quad (\text{III-12})$$

C est donné par [33] :

$$C = \frac{\sqrt{3}}{4d} (\alpha + \beta) - 0.266 S C_0 \quad (\text{III-13})$$

α et β représentent les constantes de force d'allongement (*bond-stretching force constants*) et de force de courbure (*bond-bending force constants*). En utilisant la relation entre C_{11} et C_{12} mentionnée dans la réf.[33] et après simplification [31], la valeur de α et β est trouvée pour être :

$$\alpha = \frac{d}{\sqrt{3}} (C_{11} + 3C_{12}) + \frac{d}{3\sqrt{3}} (1.473 S C_0) \quad (\text{III-14})$$

$$\beta = \frac{d}{\sqrt{3}} [(C_{11} - C_{12}) - 0.053 S C_0] \quad (\text{III-15})$$

Alors que ζ est le paramètre de la tension interne (*internal-strain parameter*) définie par Kleinman [34] comme :

$$\zeta = \frac{2C_{12} - 0.314 SC_0}{C_{11} + C_{12} - 0.314 SC_0} \quad (\text{III-16})$$

ϵ_0 présent dans l'équation (11) est la constante diélectrique statique. A pression ambiante est prise égale à 10.06 pour le AlAs [5].

Donc pour différentes valeurs de pression on a attribué un caractère non linéaire à ϵ_0 sous pression, dans cette base $\frac{\partial \epsilon_0}{\partial P}$ est calculé comme suit [35]. En utilisant la relation qui lie entre la constante diélectrique statique ϵ_0 et la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ à travers le modèle des orbites de liaisons de Harrison [35] :

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_\infty - 1} = 1 + \nu \quad (\text{III-17})$$

ϵ_∞ à pression zéro est prise égale 8.16 pour le AlAs [5], alors que ν est obtenue par [35] :

$$\nu = \alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2) / 2\alpha_c^4 \quad (\text{III-18})$$

α_c est la covalence du compose définie comme :

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2 \quad (\text{III-19})$$

Il apparaît de l'équation (III-17) que :

$$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial P} = (\varepsilon_\infty - 1) \frac{\partial \nu}{\partial P} + (1 + \nu) \frac{\partial \varepsilon_\infty}{\partial P} \quad (\text{III-20})$$

et

$$\frac{\partial \nu}{\partial p} = -\frac{2\alpha_p^2}{3\beta\alpha_c^2} \left(3 + 2\frac{\alpha_p^2}{\alpha_c^2} \right) \quad (\text{III-21})$$

Et la fonction $\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial P}$ a été obtenue d'après l'expression suivante dérivée dans la ref.[36], en utilisant la définition du module B [37],

$$\frac{\partial \varepsilon_\infty}{\partial P} = -\eta \frac{\varepsilon_\infty - 1}{3B} \quad (\text{III-22})$$

où

$$\eta = 2 \left(1 - 3\alpha_p^2 \right) \quad (\text{III-23})$$

III.2.3. Le critère de la stabilité généralisé :

Récemment, Wang et al. [38,39] ont montré que sous pressions externes les conditions (1-3) devraient être modifiées pour décrire les changements dans l'enthalpie plutôt que l'énergie. Donc, le critère de la stabilité qui est basé sur les constantes élastiques, est seulement valide pour le cas spécial de la contrainte zéro et la généralisation du critère de la stabilité aux cas des non zéro contraintes a besoin de la reformulation du critère de la stabilité en terme des coefficients de la raideur élastiques où le tenseur de la raideur élastique est donné par :

$$B_{ijkl}(X) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{kl}(x)} \quad (\text{III-24})$$

avec σ_{ij} est la contrainte appliquée (*applied stress*) et η_{kl} est la tension. X and x sont respectivement les coordonnées avant et après la déformation.

Pour une stresse isotropique (pression hydrostatique) et un cristal cubique on a :

$$\beta_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{1}{2} P (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}) \quad (\text{III-25})$$

avec C_{ijkl} sont les constantes d'élasticité évaluées aux stresse appliquées, ils sont données par :

$$C_{ijkl} = 1/V (\partial^2 E(x) / \partial \epsilon_{ij} \epsilon_{kl})_X \quad (\text{III-26})$$

Pour un cristal cubique sous pression hydrostatique le critère de la stabilité généralisé est donné par [8] :

$$M_1 = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 + P / 3 > 0 \quad (\text{III-27})$$

$$M_2 = C_{44} - P > 0 \quad (\text{III-28})$$

$$M_3 = (C_{11} - C_{12}) / 2 - P > 0 \quad (\text{III-29})$$

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Etude des propriétés électroniques :

Vu l'épanouissement de la technologie, de l'information et les besoins de l'industrie, les composés semi-conducteurs III-V cristallisant dans la structure Zinc blende ont été un sujet de spéculation et extrapolation, en particulier à cause de leurs applications potentielles dans la réalisation et le développement des dispositifs optiques et optoélectroniques. Par exemple, haute électron mobilité, transistors bipolaires à hétérojonction, modulateurs électro-optiques, photodétecteurs, diode laser et diode électroluminescente [8].

Le AlAs est l'un des composés III-V qui possède des propriétés particulièrement intéressantes, cet immense intérêt vient de leur fiabilité grâce à leur durée de vie qui pratiquement infinie.

Compte tenu de l'importance technologique, il devenu indispensable la connaissance de ces matériaux et leurs comportements sous des conditions extrêmes comme la pression qui offre la possibilité d'investir la nature des matériaux et d'étudier la variation de leurs propriétés électroniques, ceci réside dans l'étude de la structure de bande qui est calculé en se basant sur la méthode des pseudopotentiels empiriques (EPM) qui définie comme étant la superposition des potentiels pseudo atomiques de la forme suivante :

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

avec V_L et V_{NL} sont respectivement les parties locales et non locales.

Dans notre calcul, la partie non locale est omise, donc $V_P(r)$ prend la forme suivante :

$$V_P(r) = V_L(r) = \sum_G V(G) \exp(iGr) \quad (\text{IV-2})$$

Les composés de Fourier $V(G)$ sont les paramètres du pseudopotentiel ou facteurs de forme, ces derniers ont été tirés de la littérature puis ajustés par la méthode des moindres carrés non linéaire nommée le modèle d'optimisation de Kobayasi et Nara [40] où tous les paramètres sont optimisés sous un critère consistant à minimiser la moyenne de la racine carré des espaces de niveaux énergétiques ou l'écart des gaps des niveaux d'énergie calculés par la méthode du pseudopotentiel défini par [26] :

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

Avec

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

Où E_{ij}^{exp} , E_{ij}^{cal} sont respectivement les énergies observées expérimentalement et calculées entre le $i^{\text{ème}}$ état au vecteur d'onde $k=k_i$ et le $j^{\text{ème}}$ état au vecteur d'onde $k=k_j$ dans les m paires choisies (i,j) , n étant le nombre des paramètres du pseudopotentiel empirique.

Les valeurs de départ des facteurs de forme sont améliorées par itération jusqu'à minimiser le δ . Cette étape d'ajustement a été faite pour différentes valeurs

de pression allant de 0 kbar à 120 kbar afin de déterminer les facteurs de formes ajustés correspondants. Ces derniers ont été utilisés pour calculer la structure de bande comme nous l'avons déjà mentionner avant, ainsi que la densité de charge du AlAs.

Les facteurs de formes symétriques et antisymétriques ajustés ainsi que la constante du réseau du AlAs à différentes valeurs de pression sont présent dans le tableau (1).

Facteurs de forme	P = 0 kbar	P= 30 kbar	P= 60 kbar	P= 90 kbar	P= 120 kbar
$V_s(3)$	-0.212694	-0.212931	-0.212725	-0.211967	-0.210679
$V_s(8)$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$V_s(11)$	0.092750	0.099816	0.106973	0.114209	0.121637
$V_A(3)$	0.068833	0.068074	0.066888	0.065781	0.064803
$V_A(4)$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
$V_A(11)$	-0.0075	-0.0075	-0.0075	-0.0075	-0.0075
Constante du réseau	5.6611 Å 10.701512 ua	5.6012 Å 10.568327 ua	5.5406 Å 10.453915 ua	5.4875 Å 10.353767 ua	5.4403 Å 10.264815 ua

Tableau1 : Facteurs de formes symétriques (V_s) et antisymétriques (V_A) ajustés en (Ryd) du AlAs.

La constante du réseau du AlAs dans la phase zinc blende à pression zéro est prise égale à 5.66 Å (10.7015 ua). La variation de la constante du réseau en fonction de la pression est obtenue en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [41] qui définie comme suit :

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{a_0}{a} \right)^{3B_0'} - 1 \right] \quad (IV-5)$$

où les de B_0 (le module d'équilibre de courbure) et ses premiers dérivatives (B_0') sont pris égale à 74 Gpa at 4 respectivement.

Dans la figure (1), nous présentons la variation de la constante du réseau du matériau qu'on s'intéresse en fonction de la pression, comme il apparaît la constante du réseau diminue d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression montrant un caractère non linéaire à travers l'équation suivante :

$$a = 10.7 - 0.0036 P \quad (IV-6)$$

Avec, la constante du réseau est en unité atomique et la pression en kbar.

Le gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ et les gaps indirects E_{X-X} et E_{L-L} à différentes valeurs de pression sont illustrés dans le tableau (2).

Pression (kbar)	$E_{\Gamma-\Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma-X}$ (eV)	$E_{\Gamma-L}$ (eV)	E_{X-X} (eV)	E_{L-L} (eV)
0	2.95 ^a	2.15 ^a	2.36 ^a	4.24	3.22
	2.95 ^b	2.16 ^b	2.36 ^b		
30	3.22	2.10	2.45	4.26	3.34
60	3.49	2.06	2.54	4.26	3.45
90	3.76	2.01	2.63	4.26	3.56
120	4.03	1.96	2.72	4.25	3.67

Tbleau2 : Gaps d'énergies du AlAs à différentes valeurs de pression.

^a Nos calculs.

^b Ref [42].

Nous constatons que nos résultats sont en très bon accord avec les résultats théoriques cités dans la référence [42].

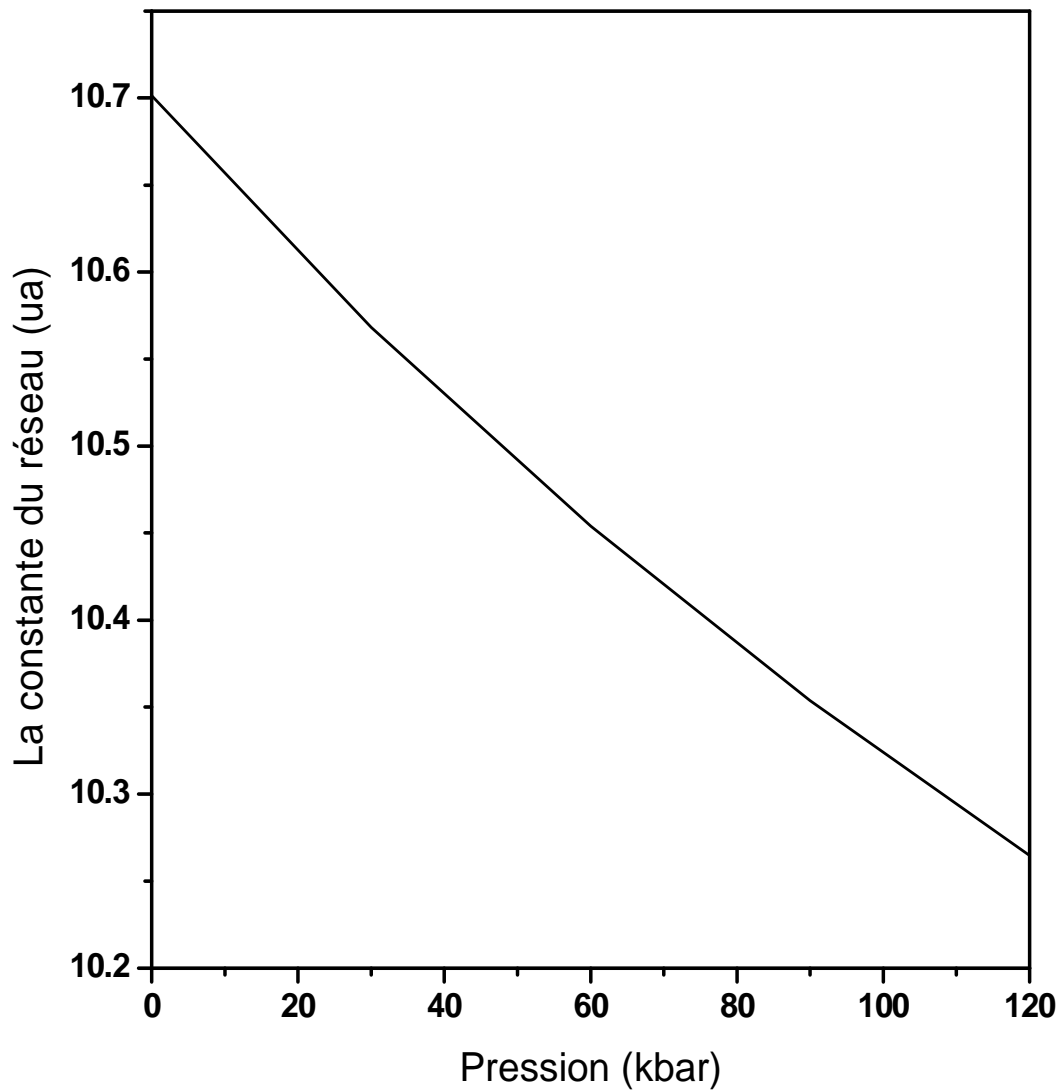


Figure 1 : La variation de la constante du réseau en fonction de la pression

La structure de bande électronique calculé du zinc blende AlAs aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin à pression ambiante et à 120 kbar, est illustré par la figure (2).

A partir de cette figure, on constate à pression normale (lignes solides) que le maximum de la bande de valence est au point Γ et que le minimum de la bande de conduction est au point X. En conséquence, notre matériau possède un gap indirect (Γ -X). Tous les comportements de la structure de bande sont similaires à ceux des composés semiconducteurs III-V cristallisant dans la structure zinc blende [14,16]. Cette même figure nous informe sur l'effet de la pression, or l'application de la pression affecte la structure de bande électronique (lignes discontinues), ceci apparaît comme suit :

Toutes les positions relatives de la bande de valence sont déplacées vers le bas pendant que la première bande de conduction est déplacée vers le bas au point X et vers le haut au point Γ . En conséquence, notre matériau reste un indirect gap (Γ -X) jusqu'à la pression 120 kbar. En plus, la largeur de la bande de valence a augmenté de ~ 11.6 eV à ~ 12.3 eV avec l'augmentation de la pression (figure 3).

La constante du réseau diminue alors que la largeur de la bande de valence augmente, ce comportement peut être attribué à une réduction de l'hybridation avec l'augmentation de la séparation des constituants atomiques.

On doit noter que le gap antisymétrique (le gap entre la première et la deuxième bande de valence au point X) est affecté par la pression qui mène à une réduction de ce gap.

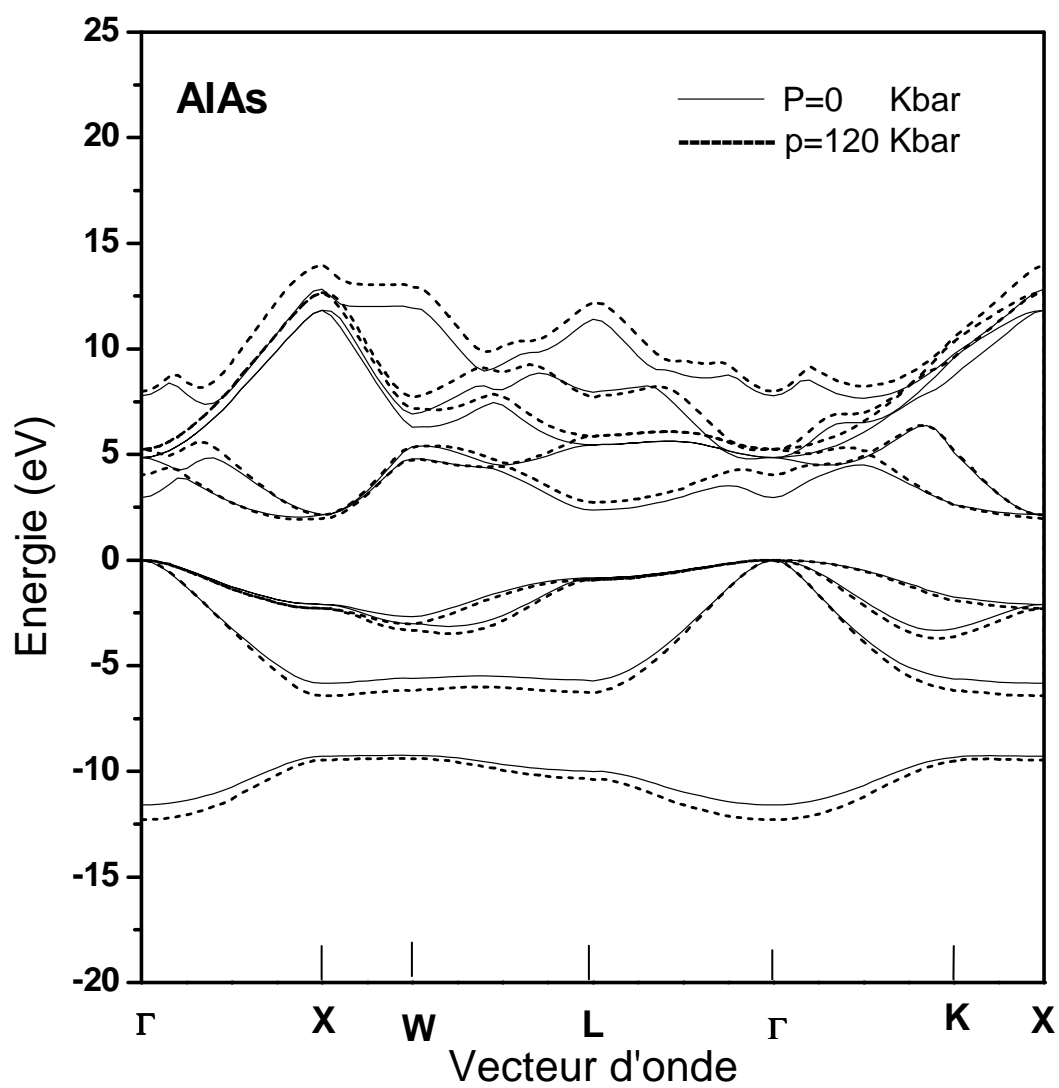


Figure 2 : La structure de bande électronique du AlAs
 Lignes continues 0 kbar
 Lignes discontinues 120 kbar

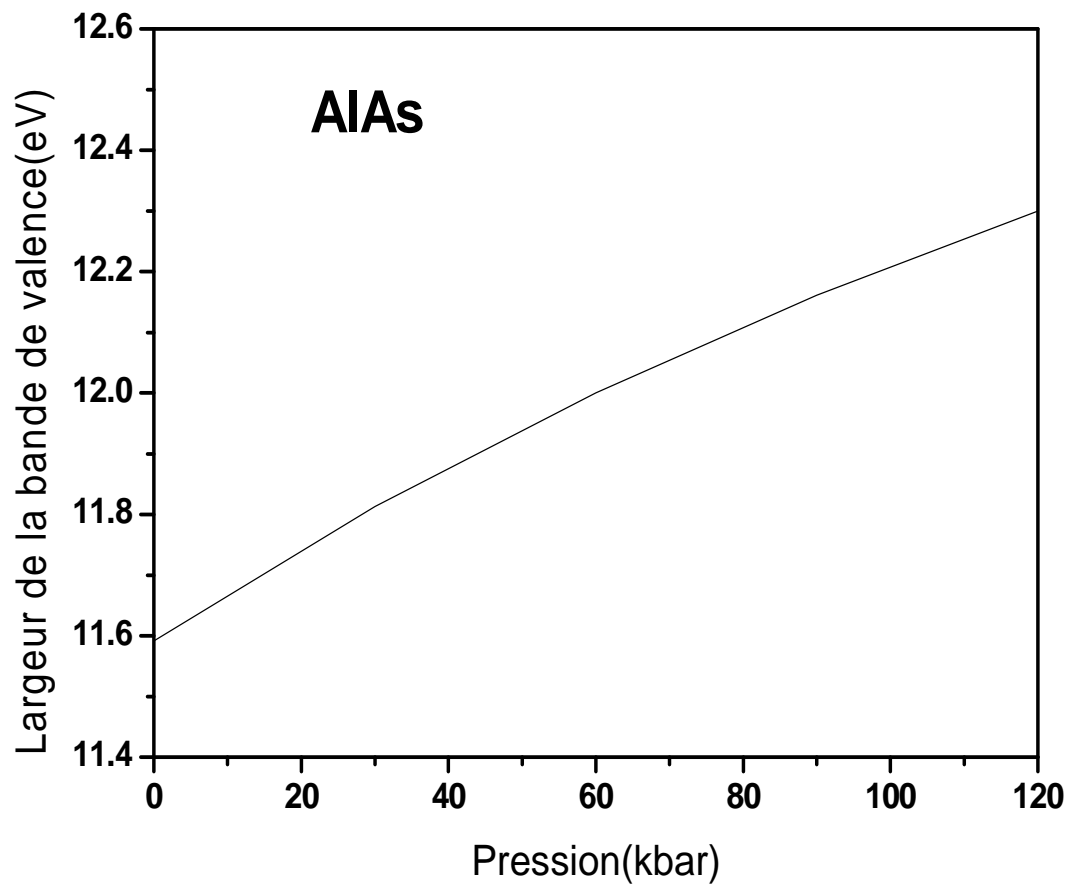


Figure 3 : La largeur de la bande de valence en fonction de la pression

Les matériaux ioniques possèdent un gap antisymétrique plus large que les matériaux covalents [43], notre résultat suggère une augmentation du caractère covalent de notre matériau à 120 kbar, un tel comportement est consistant avec celui de l'ionicté dans les semiconducteurs sous pression [27].

Le résultat précédent concernant le gap indirect peut être clairement noté dans la figure (4). Les lignes solides dans cette figure sont représenté par un fit quadratique qui passe par la majorité des points calculés en utilisant la fonction suivante :

$$E(P) = E(0) + \frac{dE(P)}{dP} P \quad (\text{IV-6})$$

Avec l'énergie E est en eV et la pression en kbar.

Les coefficients de la pression des gaps directs et indirects ont été calculés dans l'intervalle de pression 0-120 kbar et listés dans le tableau (3).

Coefficients de la pression (en eV kbar ⁻¹)	Calculés	Expérimentaux
$\frac{dE_{\Gamma\Gamma}}{dP}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$ ^a
$\frac{dE_{XX}}{dP}$	4.52	—
$\frac{dE_{LL}}{dP}$	$3.79 \cdot 10^{-3}$	—
$\frac{dE_{\Gamma X}}{dP}$	$-1.5 \cdot 10^{-3}$	$-1.5 \cdot 10^{-3}$ ^b
$\frac{dE_{\Gamma L}}{dP}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$ ^a

Tableau 3 : Les coefficients linéaires des gaps directs et indirects du zinc blende AlAs (en eV kbar⁻¹)

^a Ref [44].

^b Ref [45].

Il apparaît du tableau (3) que nos résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux cités dans les références [44,45].

De même on peut noter que les coefficients de la pression sont positifs sauf $\frac{dE_{\Gamma X}}{dP}$ qui est négative. Donc, l'énergie du gap indirect $E_{\Gamma-X}$ décroît avec l'augmentation de la pression.

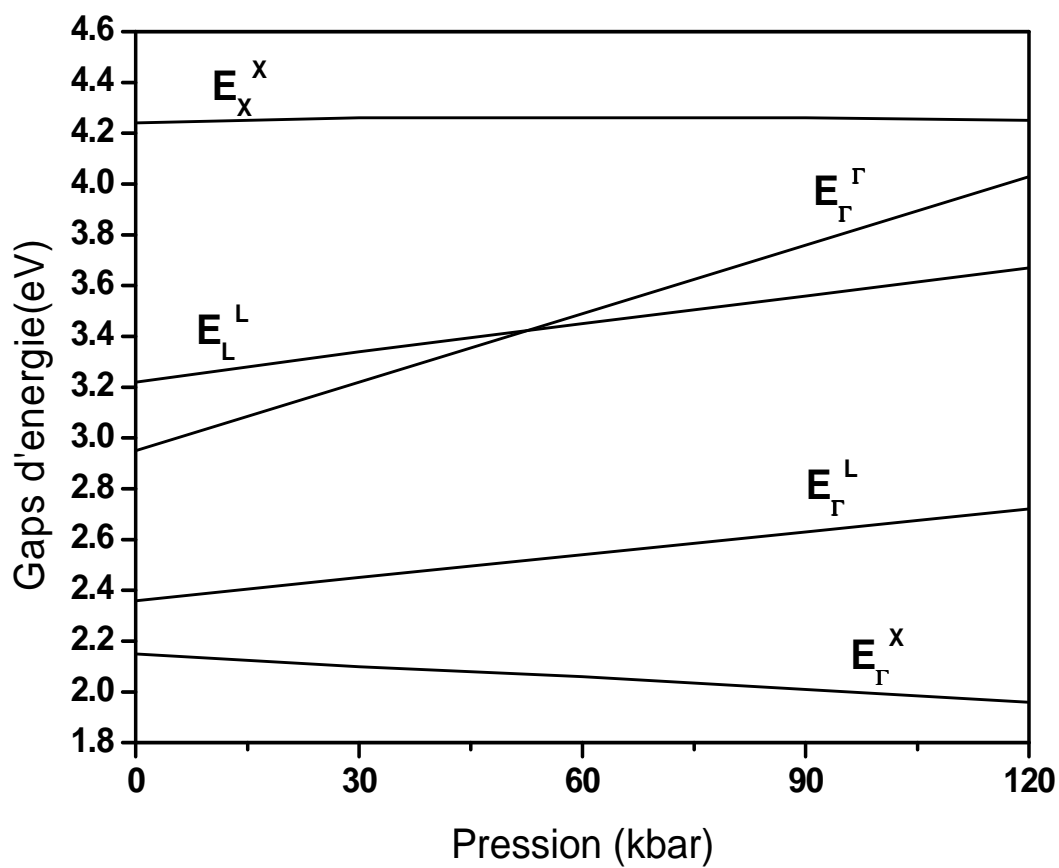


Figure 4 : Les gaps d'énergie directs et indirects du AlAs en fonction de la pression

La variation du gap d'énergie peut souvent être représenté en fonction de $\frac{\Delta a}{a_0}$ avec $\Delta a = a_p - a_0$ et a_p , a_0 sont respectivement la constante du réseau à pression P et à pression 0. Donc, les dépendances des gaps d'énergies directs et indirects nommées E_g^Γ , E_g^X et E_g^L du $\frac{\Delta a}{a_0}$ pour le matériau d'intérêt sont calculées. Notre résultat est complété dans la figure (5), les lignes solides représentent les résultats de l'interpolation quadratique de nos données à travers la relation quadratique suivante [35] :

$$E = a^* + b^* \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right) + c^* \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)^2 \quad (\text{IV-7})$$

Les coefficients b^* et c^* qui résultent de cette interpolation sont organisés dans le tableau (4).

Gap d'énergie (eV)	b^* (eV)	c^* (eV)
E_g^Γ	-19.28	174.84
E_g^X	3.50	-22.21
E_g^L	-6.43	58.28

Tableau 4 : Coefficients de la pression calculés des gaps d'énergies E_g^Γ , E_g^X et E_g^L du AlAs.

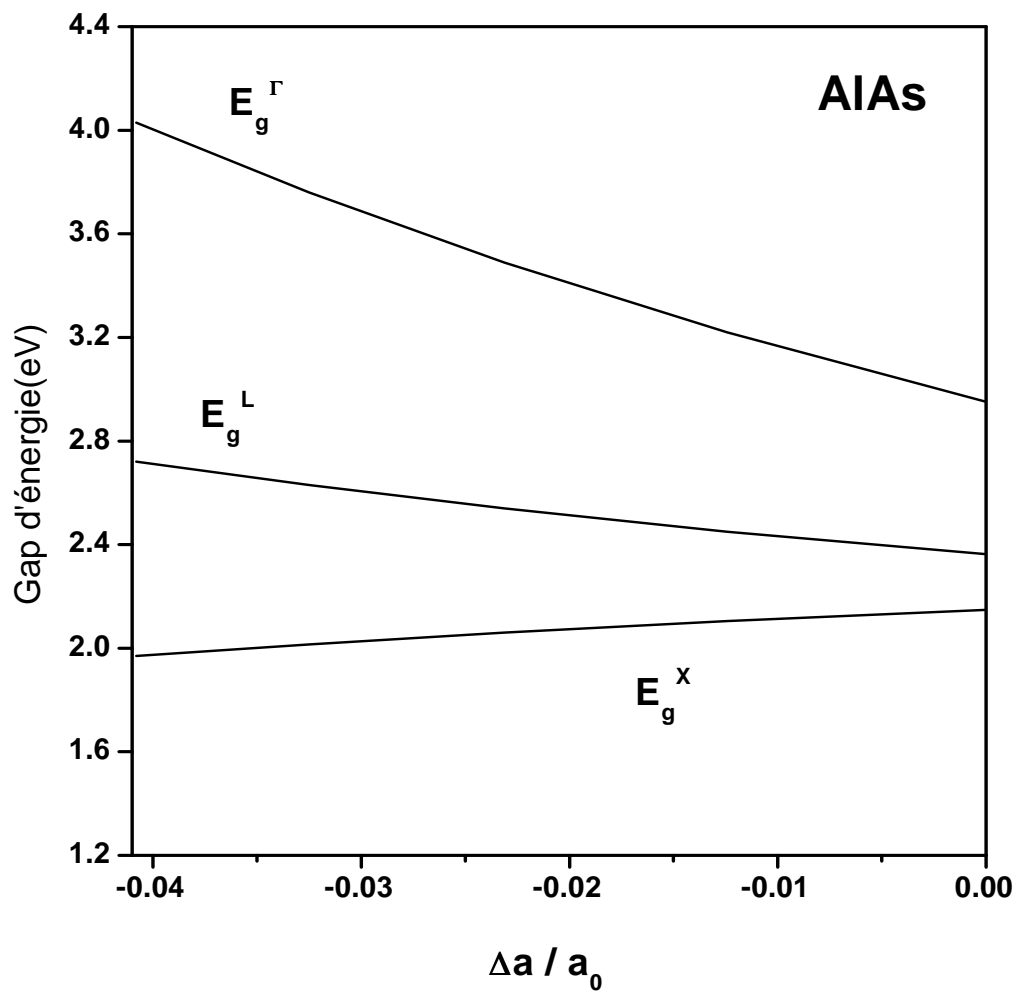


Figure 5 : Les gaps d'énergie directs et indirects du AlAs en fonction de $\frac{\Delta a}{a_0}$

En conséquence, un caractère non linéaire du gap d'énergie tout au long de la variation $\frac{\Delta a}{a_0}$ peut être clairement noté.

La masse effective est l'un des paramètres plus importants connectés fortement à la mobilité des porteurs. Ses valeurs à l'extremum principal de la bande fournissent une information très importante sur les propriétés des semiconducteurs. Dans les composés $A^{III} B^V$, la relation de la bande de conduction $E(K)$ est approximativement parabolique près de ses extremums $K=0$ qui peuvent être aussi vu en figure (2). Donc, nous pouvons utiliser la masse effective scalaire d'un seul électron m_e^* définie comme suit [46]:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (IV-8)$$

Nous avons déterminé la masse effective au minimum de la bande de conduction aux vallées Γ et X et au minimum de la bande de valence à la vallée Γ de la courbure de la bande pour différentes valeurs de pression.

Nos résultats pour la masse effective électronique du AlAs à pression normale aux vallées Γ et X , sont respectivement $0.15 m_0$ et $0.25 m_0$ (m_0 est la masse de l'électron libre).

Pour la masse effective de l'électron au point Γ de la zone de Brillouin, notre résultat est en excellent accord avec la plupart des données théorique et expérimentales connues dans la littérature [1,47,48].

Il apparaît aussi que notre valeur de la masse effective du AlAs au point X de la zone de Brillouin est en très bon accord avec celle de la masse effective de conduction de $0.26 m_0$ obtenue par les mesures de rotation de Faraday [49] à RT. La masse effective des trous lourds obtenue dans notre cas dans le AlAs est trouvée pour être $0.48 m_0$, cette valeur est aussi en bon accord avec la valeur $0.5 m_0$ déterminée par les mesures d'absorption optiques à 6K [50].

L'effet de la pression sur les masses effectives a été examiné jusqu'à 120 kbar.

Nos calculs ont trouvé que les deux masses effectives de l'électron et du trou lourd à la vallée X ne sont pas si sensibles à l'effet de la pression dans l'intervalle de pression 0-120 kbar et donc aucune variation considérable est remarquée concernant les valeurs obtenues à pression ambiante.

Cependant, la masse effective de l'électron à la vallée Γ dépend non linéairement de $\frac{\Delta a}{a_0}$ comme le montre la figure (6), elle est représentée par un fit de la forme polynomiale suivante :

$$m_e^* = 0.15 + 0.42 \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right) + 47.86 \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)^2 \quad (\text{IV-9})$$

En conséquence, nous pouvons noter que la masse effective de l'électron à la vallée Γ diminue avec l'augmentation de $\frac{\Delta a}{a_0}$. Cependant, comme $\frac{\Delta a}{a_0}$ augmente, la pression hydrostatique appliquée baisse.

Donc, la croissance de la pression jusqu'à 120 kbar mène à une augmentation de la masse effective de l'électron au point Γ suggérant la décroissance de la mobilité de l'électron dans le matériau qu'on a entraîné d'étudier.

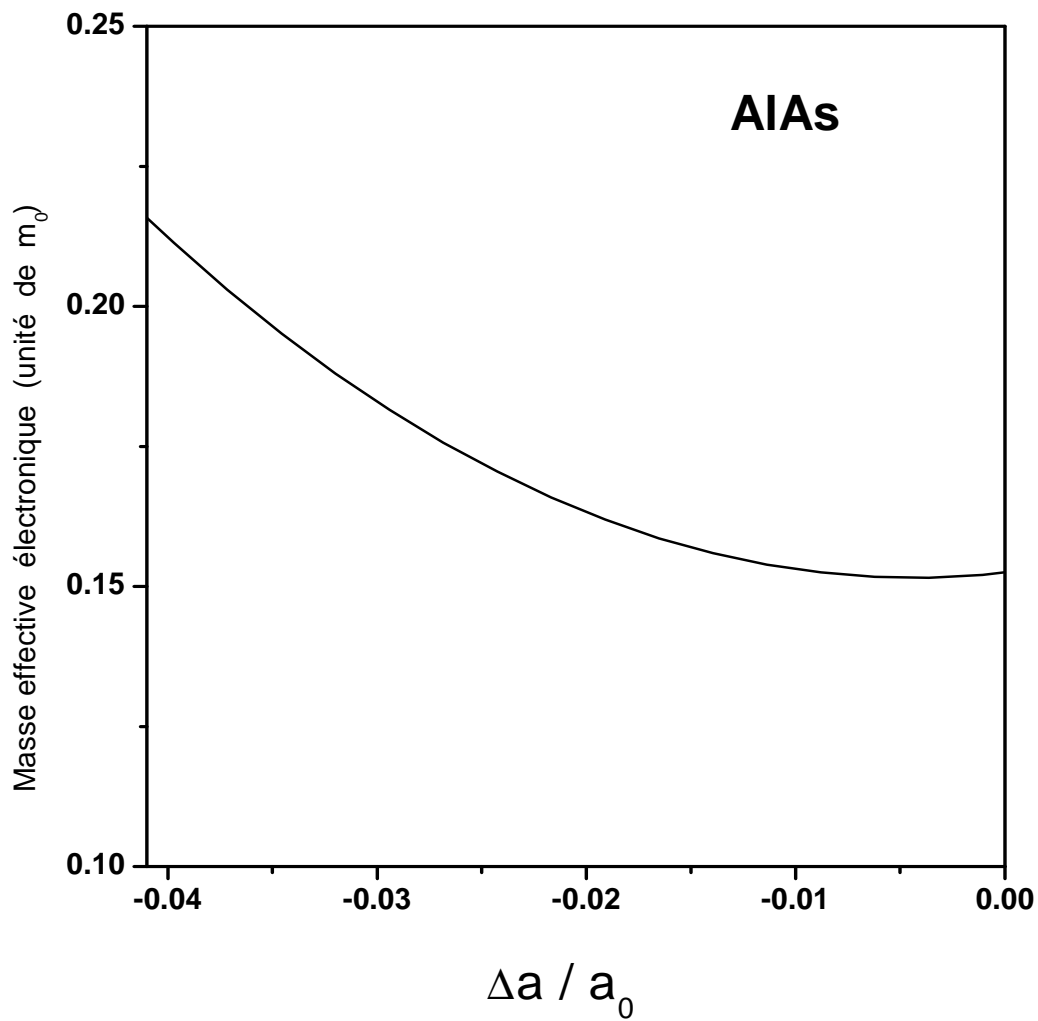


Figure 6 : La masse effective de l'électron (en unité de la masse de l'électron libre m_0) au point Γ de la zone de Brillouin du AlAs en

fonction de $\frac{\Delta a}{a_0}$

Une autre caractéristique intéressante qui découle de la structure de bande, c'est l'étude de la densité de charge électronique. La densité de charge électronique $\rho(r)$ est obtenue comme une fonction d'onde trouvée par l'EPM et on somme la contribution selon la formule [20]:

$$\rho(r) = e \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{IV-10})$$

où n est l'indice de bande

k est le vecteur d'onde, avec $k = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$ pour le point Γ et $k = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$

pour le point X

a est la constante du réseau.

La figure (7) représente la densité de charge au point Γ de la somme des quatre bandes de valence selon la direction [111] du composé semiconducteur AlAs à pression normale (lignes solides) et à pression 120 kbar (lignes discontinues).

On peut constater à partir de cette figure, à pression ambiante, que le maximum de la densité est localisé du côté de l'anion (As) et une très faible densité se trouve du côté du cation (Al) et il n'y a aucune charge dans les régions interstitielles. Cette distribution asymétrique autour des centres des liaisons ainsi que le transport important de charge du cation (élément III) vers l'anion (élément V) indique que l'anion possède un potentiel plus fort que le cation, cette différence de potentiel est responsable du caractère d'ionité présent dans l'anion. Ces caractéristiques sont en accord avec d'autres composés semiconducteurs III-V [27].

Quand la pression est appliquée, la forme de la densité de charge de valence totale paraît la même. On peut constater aussi que la pression hydrostatique n'a pas changé complètement la topologie de la densité électronique du AlAs.

Cependant, on remarque une décroissance de la densité de charge autour de l'anion (As) accompagné d'une augmentation faible autour du cation (Al).

La valeur maximale de la densité de charge de valence augmente d'une manière très faible.

Cette élévation est accompagnée par un faible transfert de charge dans les régions interstitielles.

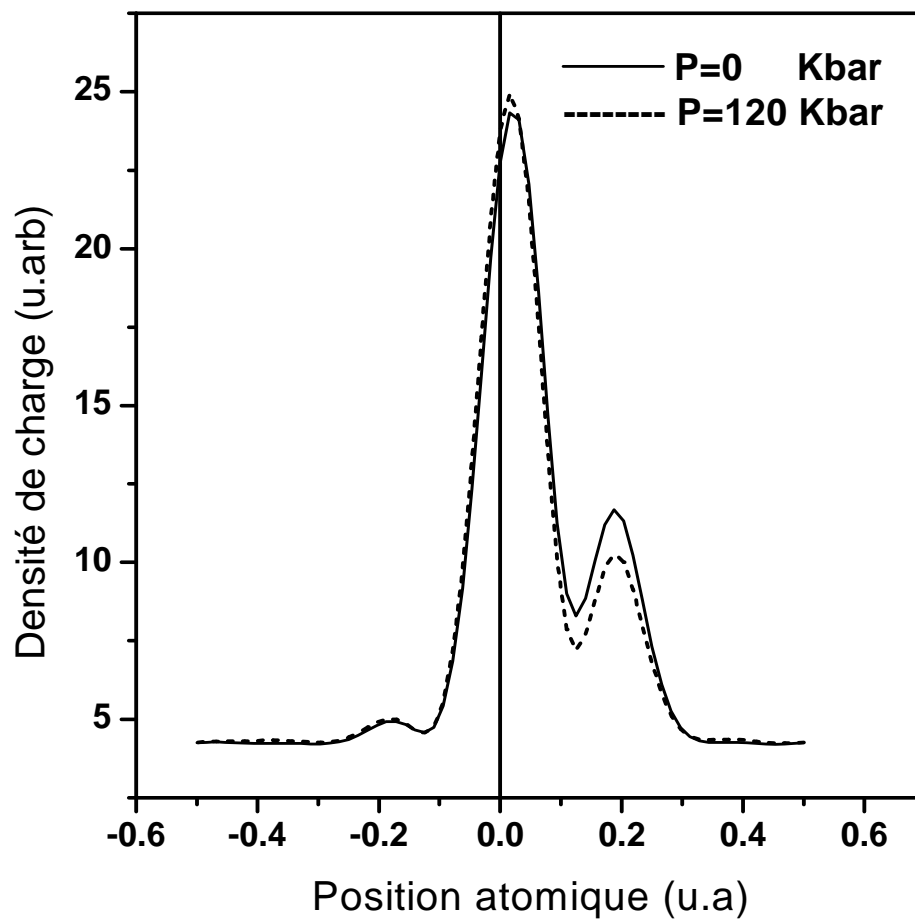


Figure 7 : Densité de charge électronique au point Γ de la somme des quatre bandes de valence du AlAs

V.2. Critère mécanique de la stabilité:

En utilisant les facteurs de forme symétriques et antisymétriques à différentes valeurs de pression, on a pu calculé la polarité α_P qui est définie par la relation (III-7). Cette dernière nous a aidé à déduire la charge la charge transverse effective e_T^* en utilisant l'équation (III-8). La charge transverse effective est une valeur principale pour l'étude dynamique du réseau cristallin. Elle est considérée comme une mesure de l'ionicité du cristal.

Nos résultats concernant α_P et e_T^* pour le composé binaire AlAs sont présents dans le tableau (5).

Pression (kbar)	Polarité (α_P)	La charge transverse effective (e_T^*)
0	0.323 0.44 ^a 0.38 ^b	2.17 1.91 ^b 1.38 ^b 2.3 ^b
30	0.320	2.16
60	0.314	2.14
90	0.310	2.13
120	0.307	2.12

Tableau 5 : La polarité et la charge transverse effective calculés du AlAs à différentes valeurs de pression et leur comparaison avec d'autre valeurs expérimentales et théoriques.

^a Ref [22].

^b Ref [51].

Dans le tableau (6) nous présentons les valeurs obtenus de ϵ_0 à différentes valeurs de pression jusqu'à 120 kbar.

Pression (kbar)	ϵ_0
0	10.06
30	9.83
60	9.60
90	9.37
120	9.14

Tableau (6) : les constantes diélectriques ϵ_0 calculés à différentes valeurs de pression.

En conséquence, on note que ϵ_0 diminuent d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression. Notre résultat calculé pour $\frac{\partial \epsilon_0}{\partial P}$ est trouvé pour être -7.64 Mbar^{-1} .

Laissez-nous maintenant orienter notre attention à l'étude du critère de la stabilité élastique. En utilisant les relations (4-6) présent dans le chapitre précédent, nous avons pu déterminer les constantes d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} pour des valeurs de pression différentes.

Nos résultats calculés pour C_{11} , C_{12} et C_{44} pression normale et sous pression et leur comparaison avec d'autres résultats expérimentaux sont classés dans le tableau (7)

Pression (kbar)	Constantes d'élasticité (10^{11} dyn/cm ²)		
	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
0	12.35	5.35	5.75
	11.99 ± 0.12^a	5.75 ± 0.13^a	5.66 ± 0.07^a
	11.93 ± 0.07^b	5.72 ± 0.1^b	5.72 ± 0.04^b
30	13.08	5.66	6.09
60	13.89	6.01	6.47
90	14.64	6.33	6.82
120	15.33	6.63	7.14

Tableau (7) : Les constantes d'élasticités calculées à différentes valeurs de pression ainsi que leur comparaison avec certains résultats théoriques et expérimentaux.

^a Données expérimentales de Krieger et al [52].

^b Données expérimentales de Gehrsitz et al [53].

En conséquence, nos résultats sont en très bon accord avec ceux expérimentaux. Cela nous encourage à étudier le critère de la stabilité mécanique dans la matière d'intérêt sous pression hydrostatique.

Dans la figure (8) nous montrons la variation du critère de la stabilité généralisée M_1 , M_2 et M_3 en fonction de la pression appliquée jusqu'à 12 Gpa pour les AIs cristallisant dans la structure zinc blende. De la figure (8), on peut noter que M_1 et M_2 augmentent avec l'augmentation de la pression, alors que le critère généralisé de Born (M_3) baisse sous pression. Ce comportement est qualitativement semblable à ce qui est rapporté par Rodriguez-Hernandez et al. [13]

dans leur étude du critère mécanique de la stabilité dans les zincblende BeSe et BeTe en utilisant la méthode du premier principe.

Bien que M_3 baisse sous pression mais elle ne disparaît pas à toute pression dans la gamme 0-12 GPa. Cela prédit qu'il n'y a aucune transformations de phase structurelle pour le AlAs sous pression hydrostatique jusqu'à 12 GPa [14]. Notre prédiction est logique avec les observations expérimentales dans les films minces par spectroscopie Raman [54], microscopie [55] et diffraction des rayons X [56] qui rapportent une transition de métallisation, observée au-delà de 12 GPa. Cependant, les calculs récents par Mujica et al. [10,41] en utilisant le pseudopotentiel du premier principe pour étudier la stabilité du zinc blende AlAs ont prédit qu'il y a une transition de phase de la structure zinc blende vers la structure NiAs à 7 GPa qui sont en désaccord avec notre résultat.

En conséquence, nous croyons que le critère de la stabilité généralisé peut donner une bonne description de l'instabilité qui induit les transformations de phase structurelles du AlAs. C'est assez différent de ce qui est espéré par les prédictions théoriques thermodynamiques. Cela confirme la validité du critère de la stabilité généralisé rapportée par Rodriguez-Hernandez et al [13] dans leur étude sur le BeSe et le BeTe.

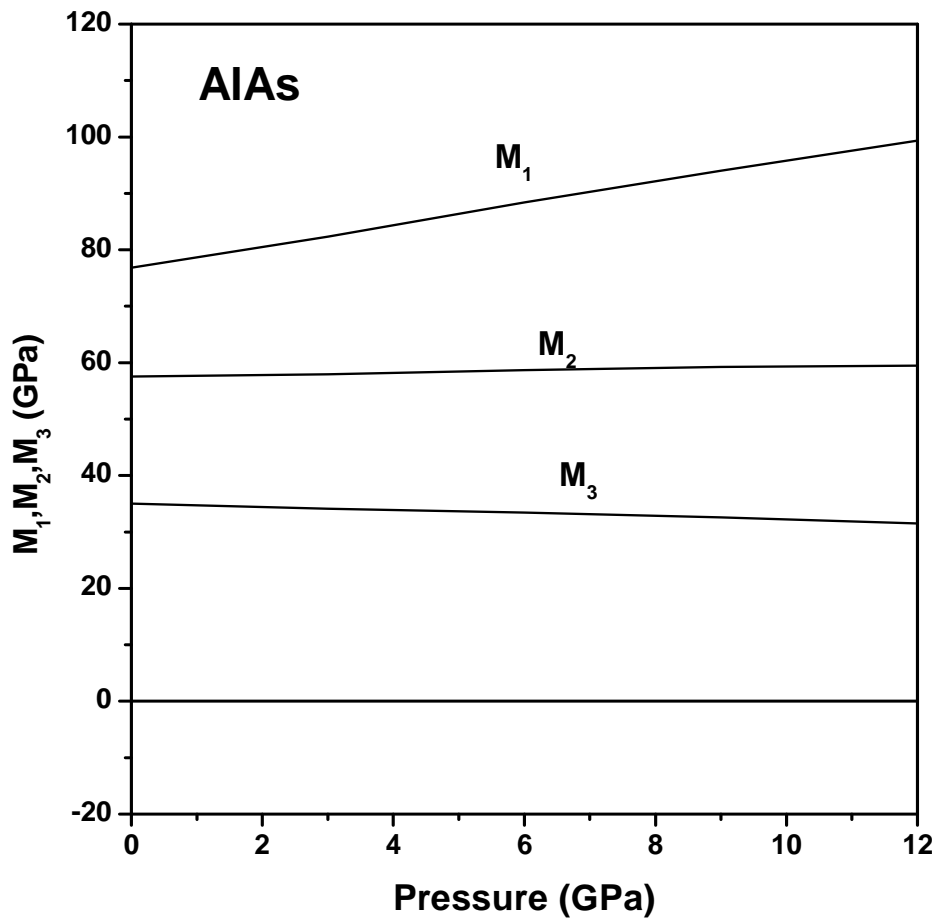


Figure 12 : Le critère de la stabilité généralisé M_1 , M_2 et M_3 en fonction de la pression pour le AlAs

Conclusion générale

L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques du AlAs couvrant tout l'intervalle de pression de 0 kbar à 120 kbar a été calculé par l'utilisation du modèle locale de la méthode pseudopotentiel. Cette dernière est combinée avec le modèle d'Harrison afin de déterminer les constantes d'élasticité qui sont utilisées pour formuler le critère de la stabilité généralisée et d'analyser l'instabilité du matériau qu'on s'intéresse à étudier.

Nos quantités calculées, nommés gaps d'énergie, masses effectives et constantes d'élasticité sont en très bon accord avec les données expérimentales.

Les propriétés électroniques calculées se comportent non linéairement avec $\frac{\Delta a}{a_0}$.

Nous avons trouvé que la structure de bande et la densité de charge sont affectées par la pression.

La généralisation du critère de la stabilité a prédit qu'il n'y a aucune transformation de phase structurale du AlAs sous pression hydrostatique jusqu'à 120 kbar qui est consistant avec les observations expérimentales par spectroscopie de Raman et la diffraction des rayons X qui donc confirment la validité de ce critère dans la prédiction des transitions de phases structurales dans les composés semiconducteurs comme c'est rapporté avec des résultats théoriques récents.

Annexes

Tableau (1) : La variation de la largeur de la bande de valence et le gap antisymétrique en fonction de la pression.

Pression (kbar)	Largeur de la bande de valence (VBW) (eV)	Gap antisymétrique (eV)
0	11.59	3.45
30	11.81	3.35
60	11.99	3.24
90	12.16	3.13
120	12.29	3.03

Tableau (2) : La force d'allongement α , la force de courbure β et le paramètre de la tension interne ζ du AlAs à différentes valeurs de pression ainsi que leur comparaison avec certaines quantités théoriques.

Pression (kbar)	α (n/m)	β (n/m)	ζ
0	40.04	9.89	0.6027 0.58 ^a
30	42.23	10.36	0.6022
60	44.29	10.86	0.6023
90	46.27	11.36	0.6020
120	48.05	11.79	0.6020

^a Ref [51].

Tableau (3) : M_1 , M_2 et M_3 calculés du AlAs sous pression hydrostatique.

Pression (kbar)	M_1 (Gpa)	M_2 (Gpa)	M_3 (Gpa)
0	76.83	57.5	35
30	82.33	57.93	34.10
60	88.37	58.71	33.4
90	94.00	59.21	32.55
120	99.30	59.44	31.50

Article soumis au journal (Semiconductor science and technology 2003)

High pressure electronic properties and elastic stability criteria of AIAs

N.Y.Aouina, F.Mezrag, M.Boucenna, N.Bouarissa*

Physics Department, Faculty of Science and Engineering, University of M'sila,
28000

M'sila, Algeria

Abstract

The electronic properties and elastic stability criteria of AIAs under hydrostatic pressure have been studied from pseudopotential calculations that are combined with the Harrison bond-orbital model for determining the elastic constants. Our results regarding energy-band gaps, effective masses and elastic constants are compared with the available experimental data and showed good agreement. Dependencies of computed electronic properties on relative change in lattice constant have shown a non-linear behavior. In accord with previous theoretical results, we confirm the validity of the generalization of the elastic stability criteria in predicting the structural phase transition.

* Corresponding author.

E-Mail : N_Bouarissa@yahoo.fr

1- Introduction

Semiconductors have played a major role in the current technological revolution. At present, compound semiconductors of the family of III-V are potentially useful as high-electron-mobility and heterostructure bipolar transistors, diode lasers, light-emitting diodes, photodetectors, electro-optic modulators, and frequency-mixing components, to name a few [1].

Aluminum arsenide (AlAs) is one of the III-V compound semiconductors which has technological importance in forming epitaxial multilayer structures with GaAs, with which it is closely lattice matched [1-4]. It is also poisonous. Unlike GaAs, AlAs is an indirect-gap semiconductor. The minimum of its conduction band is situated near the X points of the Brillouin zone and its band structure is similar to those of AlP or GaP [5].

The study of materials at high pressures is experiencing great current activity. High pressure can have a very large effect on the chemical and physical properties of matter, and materials often exhibit new crystal phases and novel behavior under pressure. Moreover, the possibility to study structural stability as a function of volume has added a new dimension to the fundamental question concerning the relation between atomic and electronic structure. With the developments of the diamond anvill technique and the extension of the range for optical and X-ray measurements under static pressures, a large range of compression can be accessed which has opened a new domain for solid state physics and crystallography [6-8]. In addition to the experimental advances, reliable computational methods for electronic band structure and total energy calculation have made a substantial impact on high-pressure physics [9-16], which provides important complementary data to the experimental work.

In the specific case studied here, the III-V compounds exhibit tetrahedral coordination under ambient conditions, typically in the Zinc blende or wurtzite structure. Applied high-pressure probes the physics of interatomic bonding

extremely thoroughly and thus changes the physical properties of semiconductors. In general, the metallic behaviour is expected for most semiconductors at high-pressures since pressure induced structural phase transformations occur when the atoms become more closely packed [8,9]. Although the high-pressure study of the III-V binary compounds has been the subject of numerous experimental and theoretical researches [8-11,14,16,17], the high-pressure behaviour of the AlAs binary compounds has not been completely understood. Experimentally, AlAs adopts the Zinc-blende structure at low and moderate pressures. With increasing pressure, AlAs undergoes a transition to a structure which has been identified as NiAs [8,11]. The resulting NiAs structure is the only known high-pressure phase to 46 Gpa [8].

In the present work we focus on the theoretical calculation of the pressure dependence of the electronic properties such as energy band-gaps and effective masses. We are also interested in the study of the mechanical stability of AlAs under hydrostatic pressure by using the generalized stability criteria and to test and compare the predicted instabilities with existing experimental and theoretical studies. Our calculations regarding the electronic properties are based on the local model pseudopotential method. The latter has been combined with the bond-orbital model of Harrison so as to determine the elastic constants that are needed for formulating the generalized stability criteria.

The rest of this paper is organized as follows. In the following section we briefly describe the method of calculation used in this work. In section 3, we present and discuss our results regarding the electronic properties and the mechanical stability criteria, comparing with previous theoretical and experimental studies. We make our conclusion in section 4.

2- Method of calculation

2.1. Electronic properties

The electronic band structure is calculated using the empirical pseudopotential method (EPM). The main advantage of using pseudo-potentials is that only valence electrons have to be considered. The core electrons are treated as if they are frozen in an atomic-like configuration. As a result, the valence electrons are thought to move in a weak one-electron potential. In EPM one has to adjust the pseudopotential form factors so as to reproduce measured interband optical transition energies at selected high-symmetry points in the Brillouin zone. In the present work, the optimization model of Kobayasi and Nara [18] has been used for the optimization of the empirical pseudopotential parameters. The experimental direct and indirect energy band-gaps at zero pressure used in the fitting procedure are given in table 1. The pseudopotential form factors required in our calculations at different pressures up to 120 kbar have been determined by fitting the calculated pressure coefficients of selected critical-point band-gaps to literature data assuming a linear behavior of the energy band-gaps versus pressure. The first-order pressure coefficient of the band-gap at X high-symmetry point has been fitted to the experimental one of ref.[20], whereas those at Γ and L points have been fitted to those of ref. [21]. The lattice constant of the material of interest at various pressures has been obtained through the use of the Murnaghan equation of state [22], where the values of the equilibrium bulk modulus (B_0) and its first pressure derivative (B'_0) are taken to be 74 Gpa and 4 [11], respectively.

2.2. Elastic stability

The fundamental basis for studying the mechanical stability of solid-state materials lies on the formulation of stability criteria. The usual Born description for the stability criteria is expressed in terms of the elastic constants C_{ij} where for a cubic crystal it is given by [8,19],

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} > 0 \quad (1)$$

$$C_{44} > 0 \quad (2)$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} > 0 \quad (3)$$

The quantities B and C' are the bulk and tetragonal moduli of a cubic crystal.

Recently, Wang et al. [23,24] showed that under external pressure the conditions (1-3) should be modified so as to describe changes in enthalpy rather than energy. Thus, the stability criteria based on the elastic constants are only valid for the special case of zero stress and the generalization of the stability criteria to the non-zero stress case needs the reformulation of the stability criteria in terms of the elastic stiffness coefficients where the elastic stiffness tensor is given by,

$$B_{ijkl}(\mathbf{X}) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{kl}(\mathbf{X})} \quad (4)$$

Where σ_{ij} is the applied stress and η_{kl} is the strain defined with respect to finite strain (Lagrange) coordinates. \mathbf{X} and \mathbf{x} are the coordinates before and after the deformation, respectively.

For a cubic crystal under hydrostatic pressure the generalized stability criteria are given by,

$$M_1 = (C_{11} + 2C_{12})/3 + P/3 > 0 \quad (5)$$

$$M_2 = C_{44} - P > 0 \quad (6)$$

$$M_3 = (C_{11} - C_{12})/2 - P > 0 \quad (7)$$

Where M_1 , M_2 and M_3 are spinodal, shear and Born criteria, respectively.

In view of the expressions (5-7), the determination of M_1 , M_2 and M_3 needs the knowledge of the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} at various pressures. For that we have adopted the same method used recently by Bouarissa and Bachiri that is based on the combination of the EPM with the Harrison bond-orbital model [25], where the elastic constants are expressed as,

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{4d^5} \left[4.37 \frac{\eta^2}{m} (5 + \lambda) (1 - \alpha_p^2)^{3/2} - 0.6075 (1 - \alpha_p^2)^{1/2} \frac{\eta^2}{m} \right] \quad (8)$$

$$C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{4d^5} \left[4.37 \frac{\eta^2}{m} (3 - \lambda) (1 - \alpha_p^2)^{3/2} + 0.6075 (1 - \alpha_p^2)^{1/2} \frac{\eta^2}{m} \right] \quad (9)$$

$$C_{44} = \frac{\sqrt{3}}{4d} (\alpha + \beta) - 0.136 SC_0 - C \zeta^2 \quad (10)$$

Where $d = \frac{\sqrt{3}}{4} a$ is the nearest-neighbor distance (a is the lattice constant) and λ is the dimensionless parameter with a constant value of 0.738 [26].

For each pressure, the polarity α_p is obtained as [27],

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad (11)$$

Where $V_S(3)$ and $V_A(3)$ are the symmetric and antisymmetric form factors for a given pressure at G(111), respectively.

α and β in equation (10) represent the bond-stretching and bond-bending force constants, respectively and are expressed as [25],

$$\alpha = \frac{d}{\sqrt{3}} (C_{11} + 3C_{12}) + \frac{d}{3\sqrt{3}} (1.473 SC_0) \quad (12)$$

$$\beta = \frac{d}{\sqrt{3}} [(C_{11} - C_{12}) - 0.053 SC_0] \quad (13)$$

Whereas ζ is the internal-strain parameter.

The quantities S and C_0 are obtained using the following expressions,

$$S = \frac{Z^{*2}}{\epsilon_0} \quad (14)$$

and

$$C_0 = \frac{e^2}{d^4} \quad (15)$$

Where Z^* is the effective charge. More details about the determination of the quantities C , ζ and Z^* are given in ref [25]. ϵ_0 is the static dielectric constant. At ambient pressure, ϵ_0 is taken to be 10.06 [5]. However, for a given pressure rather than zero, we have assumed a linear behavior of ϵ_0 under pressure. On this basis $\frac{\partial \epsilon_0}{\partial P}$ has been calculated as follows [28],

Using the relation which holds between the static (ϵ_0) and high-frequency (ϵ_∞) dielectric constants within the Harrison model [28],

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_\infty - 1} = 1 + \nu \quad (16)$$

ϵ_∞ at zero pressure is taken to be 8.16 [5], whereas ν is given by [28],

$$\nu = \alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2) / 2\alpha_c^4 \quad (17)$$

α_c is the covalency of the compound defined as,

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2 \quad (18)$$

The function $\frac{\partial \epsilon_\infty}{\partial P}$ has been obtained according to the following expression derived in ref. 28, using the definition of the bulk modulus B [29],

$$\frac{\partial \epsilon_\infty}{\partial P} = -\eta \frac{\epsilon_\infty - 1}{3B} \quad (19)$$

where

$$\eta = 2(1 - 3\alpha_p^2) \quad (20)$$

3-Results

In table 2 we present our computed final adjusted local pseudopotential form factors along with the lattice constants at different pressures ranging from 0 to 120 kbar.

The calculated electronic energy band structure of zinc blende AlAs at the high-symmetry points and along the high-symmetry direction in the Brillouin zone at ambient and 120 kbar pressure is shown in Fig-1. The valence band top is assumed as energy zero. At normal pressure, the material of interest is an indirect band-gap semiconductor with the lowest minimum conduction band at the X valley, as is well known. The overall features of the band structure are similar to those of III-V Zinc blende compound semiconductors [14,16]. The full valence band width is estimated to be about 11.6 eV. Applied pressure affects the electronic band structure of AlAs (Fig.1, dashed lines). All the relative positions of the valence bands are shifted downwards, while the shift of the first conduction band is downwards at the X point and upwards at the Γ point. As a consequence, the material AlAs remains an indirect ($\Gamma \rightarrow X$) band gap even at 120 kbar pressure. In addition the full valence width increases from ~ 11.6 eV to ~ 12.3 eV with increasing pressure from 0 to 120 kbar. In general as pressure increases, the lattice constant decreases and hence the valence band width increases. This trend can be ascribed to a reduction of hybridization with increasing separation of atomic constituents. It should be noted as well that the antisymmetric gap (the gap between the first and the second valence bands at the X point) is affected by pressure which leads to a reduction of this gap. Since more ionic materials have larger antisymmetric gaps than do more covalent materials [30], our result suggests an enhancement of the covalent character of the material of interest at 120 kbar pressure. Such a behavior is consistent with that of the ionicity in semiconductors under pressure.

The variation of the energy band gaps is often presented versus $\frac{\Delta a}{a_0}$ (where $\Delta a = a_P - a_0$ and a_P and a_0 are the lattice constants at pressure P and at zero

pressure, respectively). Thus, the dependencies of the direct and indirect band gaps, namely E_g^Γ , E_g^X and E_g^L on $\frac{\Delta a}{a_0}$ for the material under study have been calculated. Our results are plotted in Fig.2. The solid lines represent the results of least-squares fits to our data using the following quadratic relation,

$$E = a^* + b^* \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right) + c^* \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)^2 \quad (21)$$

The resulting pressure coefficients b^* and c^* from the quadratic fits are presented in table (3). Accordingly, a non-linear behavior of energy band gaps versus $\frac{\Delta a}{a_0}$ can be clearly noticed.

The effective mass, which is strongly connected with the carrier mobility, is known to be one of the most important device parameters. Its values at principal band extrema provide important information on the semiconductor properties. In the $A^{III} B^V$ compounds, the conduction-band $E(k)$ relation is approximately parabolic close to its $k=0$ extremum which can be also seen in Fig.1. Hence we may use one scalar electron effective mass m_e^* defined as,

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (22)$$

We have determined the effective mass in the conduction band minimum at the Γ and X valleys and the valence band minimum at the Γ valley from the band curvature for different pressures. Our results for the electron effective mass for AlAs at normal pressure at the Γ and X valleys, are $0.15 m_0$ and $0.25 m_0$ (m_0 is the free electron mass), respectively. For the electron effective mass in the Γ point of the Brillouin zone, our result is in excellent agreement with most known literature experimental and theoretical data [1,31,32]. It seems also that our value of the AlAs electron effective mass in the X point of the Brillouin zone is in a very good agreement with that of the conduction effective mass of $0.26 m_0$ obtained by

Faraday rotation measurements [33] at RT. The heavy-hole effective mass obtained in our case in AlAs is found to be $0.48 m_0$. This value looks also to be in good agreement with that of $0.5 m_0$ determined by optical absorption measurements at 6 K [34]. The effect of pressure up to 120 kbar on the effective masses was examined. Our calculations found that both the electron effective mass at the X valley and the heavy-hole effective mass are not so sensitive to the pressure effect in the range 0-120 kbar and thus no significant variation is noticed regarding the values obtained at ambient pressure. However, the electron effective mass at the Γ valley is found to depend non-linearly on the $\frac{\Delta a}{a_0}$ (as seen in Fig.3) and can be fitted to a polynomial of the form,

$$(m_e^*)_{\Gamma}(\text{units of } m_0) = 0.15 + 0.42 \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right) + 47.86 \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)^2 \quad (23)$$

Accordingly, we can note that the electron effective mass at the Γ valley decreases with increasing $\frac{\Delta a}{a_0}$. However, as $\frac{\Delta a}{a_0}$ increases, the applied hydrostatic pressure decreases. Thus, increasing pressure up to 120 kbar leads to an enhancement of the electron effective mass at the Γ suggesting the decrease of electron mobility in the material of interest.

In table 4, we list our obtained ϵ_0 at various pressures up to 120 kbar. Accordingly, we note that ϵ_0 decreases monotonically with increasing pressure. Our calculated result for $\frac{\partial \epsilon_0}{\partial P}$ is found to be -7.64 Mbar^{-1} .

Let us now turn our attention to the study of the elastic stability criteria. Using relations (8-10), we have determined the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} for different pressures. Our calculated results for C_{11} , C_{12} and C_{44} at zero pressure are found to be 12.35, 5.35 and 5.75 (10^{11} dyn/cm^2), respectively. Experimental data of Krieger et al.[35] reported values of 11.99 ± 0.12 , 5.75 ± 0.13 and 5.66 ± 0.07 (10^{11} dyn/cm^2), respectively, while recent experimental results of Gehrsitz et al.[36]

were 11.93 ± 0.07 , 5.72 ± 0.1 and 5.72 ± 0.04 (10^{11} dyn /cm²), respectively. Accordingly, our results agree well with the experimental ones. This is encouraging for the study of the mechanical stability criteria in the material of interest under hydrostatic pressure.

In Fig.4 we show the variation of the generalized stability criteria M_1 , M_2 and M_3 with applied pressure up to 12 GPa for the Zinc blende structure of AlAs. In view of Fig. 4, one can note that both the Spinodal, and shear generalized criteria increase with increasing pressure, whereas the Born generalized criteria (M_3) decreases with pressure. This behavior is qualitatively similar to that reported by Rodriguez-Hernandez et al.[13] in their study of the mechanical stability criteria in zincblende BeSe and BeTe using first principles calculations. Although M_3 decreases with applied pressure, it does not vanish at any pressure in the range 0-12 GPa. This predicts no structural phase transformations for AlAs under hydrostatic pressure up to 12 GPa. Our prediction is consistent with the experimental observations in bulk like thin films by Raman spectroscopy [37], microscopy [38] and X-ray diffraction [39] which report an observed metallization transition beyond 12 GPa. However, recent calculations by Mujica et al. [10,40] using first-principles pseudopotential study of the phase stability of zincblende AlAs predict transition from the zincblende to NiAs structure at 7 GPa which disagrees with our result. Accordingly, we do believe that the generalized stability criteria may give a good description of the instability that induce the structural phase transformations for AlAs that is quite different from that expects by the thermodynamic theoretical predictions. This confirms the validity of the generalized stability criteria reported by Rodriguez-Hernandez et al [13] in their study in BeSe and BeTe.

4-Conclusion

In conclusion, the effect of hydrostatic pressure on electronic properties of AlAs, covering the full range 0-120 kbar has been computed by means of local model pseudopotential method. The latter was combined with the Harrison bond-orbital model so as to determine the elastic constants which were used for formulating the generalized stability criteria and analyzing the mechanical instability of the material of interest.

Our calculated quantities, namely the energy-band gaps, effective masses and elastic constants agreed very well with the available experimental data. The computed electronic properties were found to exhibit a non-linear behavior with $\frac{\Delta a}{a_0}$.

The generalization of the elastic stability criteria predicted that there is no structural phase transformation for AlAs under hydrostatic pressure up to 120 kbar which is consistent with the experimental observations confirming thus the validity of these criteria in predicting the structural phase transition in compound semiconductors as reported by previous theoretical results.

References

- [1]. I.Vurgaftman, J.R.Meyer, L.R.Ram-Mohan, *J.Appl.Phys.*89 (2001) 5815 and references cited therein.
- [2]. S.Adachi, *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [3]. V. Swaminathan, A.T.Macrander, *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ,1991), chap.1.
- [4]. *Properties of Aluminum Gallium Arsenide*, edited by S.Adachi (IN-SPEC, Stevenage, Herts; UK, 1993).
- [5]. O.Madelung (Ed.), *Semiconductors-Basic Data*, Berlin: Springer, 1996.
- [6]. W.B.Holzapfel, *Rep.Prog, Phys.* 59 (1996) 29.
- [7]. J.V.Badding, *Annu.Rev. Mater.Sci.*28 (1998) 631 and references cited therein.
- [8]. G.J.Ackland, *Rep.Prog.Phys.* 64 (2001) 483 and references cited therein.
- [9] S.B.Zhang, M.L.Cohen, *Phys.Rev.B* 35 (1987) 7604.
- [10].A.Mujica, R.J.Needs, A.Munoz, *Phys.Rev.* B52 (1995)8881.
- [11]. A.Mujica, P.Rodriguez-Hernandez, S.Rdescu, R.J.Needs, A. Munoz, *Phys.Stat.Sol (b)* 211 (1999) 39.
- [12]. S. –H.Wei, A.Zunger, *Phys.Rev.B* 60 (1999) 5404.
- [13]. P.Rodriguez-Hernandez, N.Hadj Haffida, A-Munoz, *Phys.Stat.Sol. (b)* 211 (1999) 23.
- [14]. N.Bouarissa, *Solid State Electron.*44 (2000) 2193.
- [15]. S.I.Simak, U.Häussermann, R.Ahuja, S.Lidin, B.Johansson, *Phys. Rev.Lett.* 85 (2000) 142.
- [16]. N.Bouarissa, *Europ. Phys.J.B* 26 (2002) 153.
- [17]. R.G.Greene, H.Luo, K.Ghandehari, A.L.Ruoff, *J.Phys.Chem.Solids* 56 (1995) 517.
- [18]. T.Kobayasi, H.Nara, *Bull. Coll.Med.Sci., Tokoku.Univ.* 2 (1993) 7.
- [19]. S.Adachi, *J.Appl.Phys.* 61 (1987) 4869 and references cited therein.
- [20]. A.Kan Garlu, *Phys.Rev. B* 38 (1988) 9790.

- [21]. G.Böhan, K.unger, Phys. Stat .Sol.(b) 216 (1999) 961.
- [22]. F.D.Murnaghan, Proc.Natl.Acad.Sci.USA 30 (1944) 244.
- [23]. J.Wang, S.Yip, S.R.Phillpot, D.Wolf, Phys.Rev.Lett. 71(1993) 4182.
- [24]. J.Wang, S.Li, S.Yip, S.R.Phillpot, D.Wolf, Phys. Rev.B 52 (1995) 12627.
- [25]. N.Bouarissa, R.Bachiri, Physica B 322 (2002) 193.
- [26]. J.M.Baranowski, J.Phys.C 17 (1984) 6287.
- [27]. P.Vogl, J.Phys.C11 (1978) 251.
- [28]. S.Yu.Davydov,S.K.Tikhonov, Semiconductors 32 (1998) 947 and references cited therein.
- [29]. L.D.Landau, E.M.Lifshitz, Theory of Elasticity, 3rd English ed. (Pergamon Press, Oxford, 1986; Nauka, Moscow, 1987).
- [30]. See, For example, M.L.Cohen, J.R.Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988).
- [31]. S.Adachi, J.Appl.Phys. 58 (1985) R1.
- [32]. W.Nakwaski, Physica B 210 (1995) 1.
- [33]. B.Rheinländer, H.Neumann, P.Fischer, G.Kühn, Pyhs.Stat.Sol.b 49 (1972) K 167.
- [34]. W.P.Dumke,M.R.Lorenz, G.D.Pettit, Phys.Rev. B5 (1972) 2978.
- [35]. M.Krieger, H.Sigg,N.Herres, K.Bachem, K.Köhler, Appl.Phys.Lett.66 (1995) 682.
- [36]. S.Gehrsitz, H.Sigg,N.Herres, K.Bachem, K.Köhler, F.K.Reinhart, Phys.Rev.B 60 (1999) 11601.
- [37]. U.D.Venkateswaran,C.L.Cui, B.A.Weinstein, F.A.Chambers, Phys.Rev.B 45 (1992) 9237.
- [38]. B.A.Weinstein, S.K.Hark, R.D.Burnham, R.M.Martin, Phys.Rev.Lett.58 (1987) 781.
- [39]. R.G.Greene, H.Luo, T.Li, A.L.Ruoff, Phys.Rev.Lett.72 (1994) 2045.
- [40]. A.Mujica, A.Munoz, S.Radescu, R.J.Needs, Phys.Stat.Sol.(b) 211 (1999) 345.

Figure captions

Fig.1. Band structure for AlAs.

Fig.2. Direct and indirect band gaps in AlAs as a function of $\frac{\Delta a}{a_0}$.

Fig.3. Effective mass of the electron (in units of the free electron mass m_0), at the Γ point of the Brillouin zone in AlAs as a function of $\frac{\Delta a}{a_0}$.

Fig.4. Generalized stability criteria M_1 , M_2 and M_3 as a function of pressure for AlAs.

Table1. Band-gap energies of AlAs at normal pressure.

Band-gap energy (eV)	Experimental data	Present work
E_g^Γ	2.95 ^a	2.95
E_g^X	2.16 ^a	2.14
E_g^L	2.36 ^a	2.36

^a Ref. [19].

Table 2. Symmetric and antisymmetric form factors (in Ryd) and lattice constant (in A^0) of AlAs at various pressures.

Form factors	P = 0 kbar	P= 30 kbar	P= 60 kbar	P= 90 kbar	P= 120 kbar
$V_s(3)$	-0.212694	-0.212931	-0.212725	-0.211967	-0.210679
$V_s(8)$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$V_s(11)$	0.092750	0.099816	0.106973	0.114209	0.121637
$V_A(3)$	0.068833	0.068074	0.066888	0.065781	0.064803
$V_A(4)$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
$V_A(11)$	-0.0075	-0.0075	-0.0075	-0.0075	-0.0075
Lattice constant	5.6611	5.6012	5.5406	5.4875	5.4403

Table 3. Calculated pressure coefficients of E_g^Γ , E_g^X and E_g^L energy band gaps (b^* and c^* are in eV) for AlAs

Band-gap	b^*	c^*
E_g^Γ	-19.28	174.84
E_g^X	3.50	-22.21
E_g^L	-6.43	58.28

Table 4. Calculated static dielectric constant (ϵ_0) of AlAs at various pressures.

Pressure (kbar)	ϵ_0
0	10.06
30	9.83
60	9.60
90	9.37
120	9.14

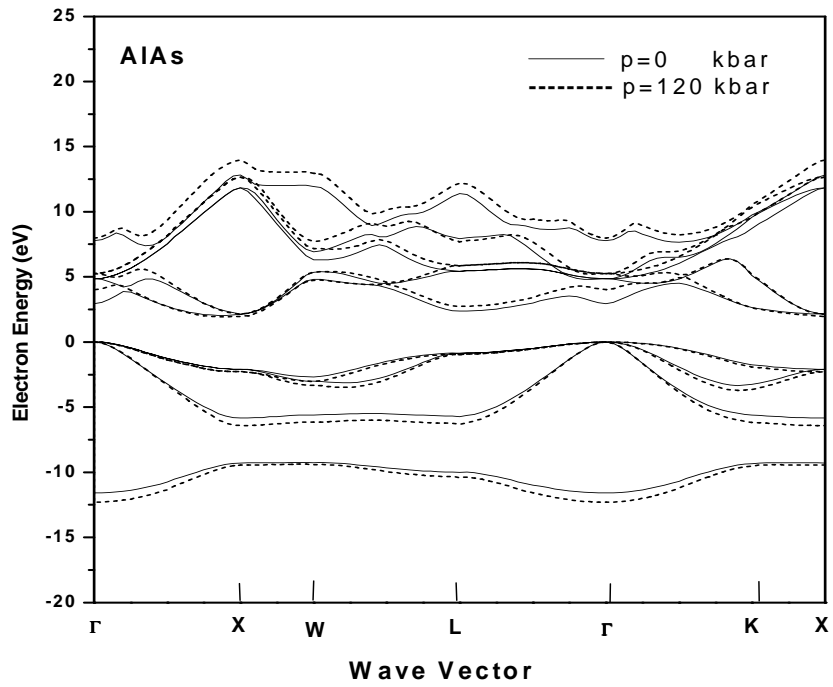


Fig 1

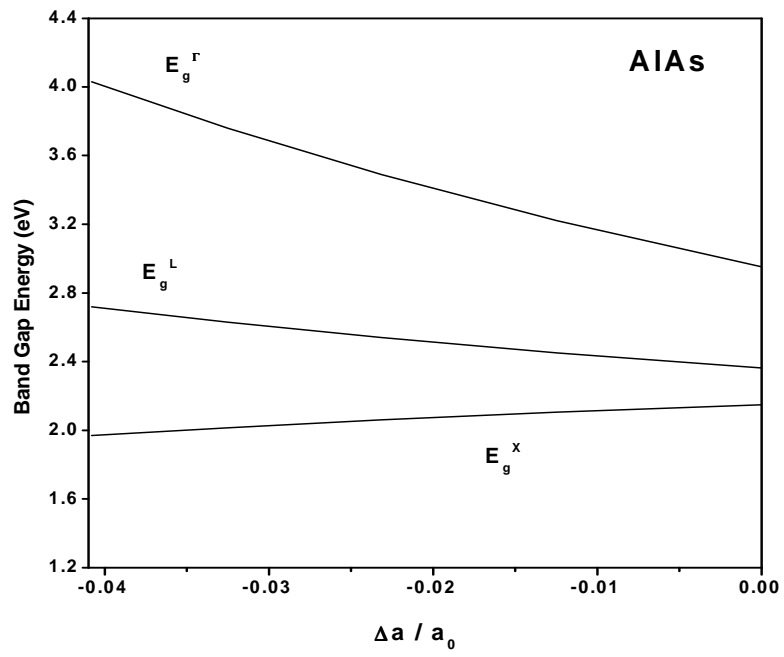


Fig.2

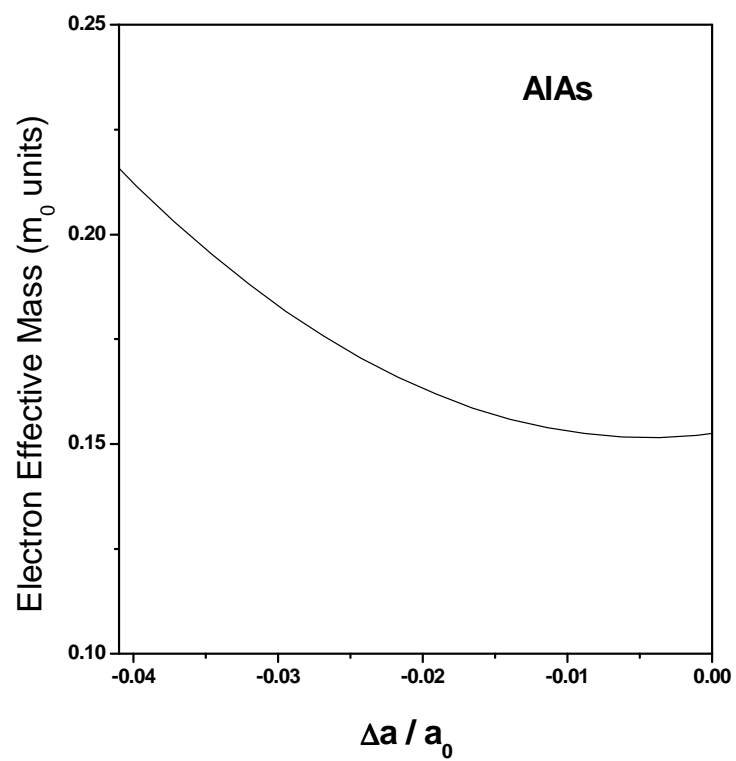


Fig.3

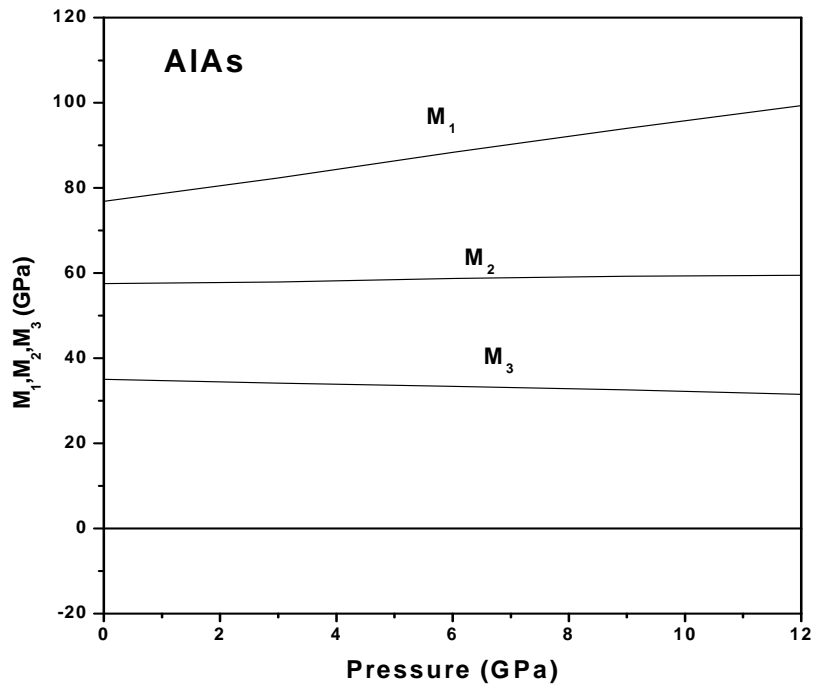


Fig. 4