

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire
Présenté par

M^{elle} BECHTOUL Rahmouna

*Pour obtenir le diplôme de
Master*

*Filière Physique
Spécialité : Physique des matériaux
Thème :*

**Prédiction des propriétés structurales et
électroniques de $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ utilisant le code
de calcul wien2k**

Soutenu le : 07-10-2020

Devant le jury :

Mr. RAINE
Mr. ABDICHE
Mr. GUEMOU

Rabeh
Ahmed
M'hammed

Président
Examineur
Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

Dedicaces

إلى حياة الروح و بلسم الجروح, إلى نبع الحنان و فيض الأمان, إلى رمش الجفون و
قرة العيون, إلى روح أمي الغالية خيرة رحمها الله و أسكنها فسيح جناته.

إلى من يمتد به نسبي, إلى شرفي و عزتي إلى أبتني محمد حفظه الله.

إلى توأم روحي, إلى نور عيوني, أختي الغالية حورية حظها الله لي و رعاها.

إلى من حملت مشعل الأمومة, إلى الراعية و المربية, إلى الكفيلة و الصابرة, إلى
خالتي و أمي بعد أمي حورية أدامها الله لنا.

لا أنسى المشاعبة, زينة البيت و عروسه, صاحبة الابتسامة البهية, عزيزتي أميرة
حفظها الله.

إلى تاج الرؤوس سند البيت و أساسه جدي طاهر رحمه الله و أسكنه فسيح جناته.

إلى غاليتي و مؤنستي وحدثني جدتي بختة رحمها الله و أسكنها فسيح جناته.

إلى رفيقات دربي فاطمة , سارة و سوهيلة.

دون أن أنسى دواء قلبي و مفرج همومي محمد الأمين حفظه الله.

إلى كل من أحبهم و أقدرهم فنكراهم في قلبي دون ورقي.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier, énormément notre Grand Dieu, qui m'a donné la patience et la santé.

*Au terme de notre mémoire, je tiens particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur le Docteur **GUEMOU M'hamed**, pour le soutien, l'aide et les conseils précieux qu'il m'a apportés tout au long de ce travail, je lui exprime toute ma gratitude.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **RIANE Rabeh**, Professeur à l'université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur **ABDICHE Ahmed**, professeur à l'université de Tiaret, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.

Résumé :

Les études théoriques et les simulations numériques ont joué un rôle important et ont permis le développement des nouveaux matériaux, considérés comme étant des candidats potentiels, pour des nouveaux dispositifs et diverses applications. A travers les études ab-initio, il est devenu possible d'accéder aux différentes propriétés physiques et d'offrir aux expérimentateurs une base de données des matériaux semi-conducteurs possédant des propriétés difficilement inaccessibles, de point de vue expérimental.

A cet effet, nous avons pu déterminer les propriétés structurales, à savoir le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' des binaires **BN**, **BIn**, **InN** et **InAs** et de leurs alliages ternaires et quaternaires $B_x In_{1-x} N_y As_{1-y}$. Les propriétés électroniques, notamment la structure de bande de ces composés a été aussi calculée en utilisant la méthode des ondes plane augmentée dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité DFT, implémenté dans le code Wien2K.

Nos résultats de calcul ont été trouvés en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Abstract :

Theoretical studies and numerical simulations have played an important role and allowed the development of new materials, considered as potential candidates, for new devices and various applications. Through ab-initio studies, it has become possible to access the different physical properties and offer experimenters a database of semiconductor materials with properties that are difficult to access, from an experimental point of view.

For this purpose, we were able to determine the structural properties, namely the lattice parameter a , the compressibility modulus B and its derivative B' of the binaries **BN**, **BIn**, **InN** and **InAs** and of their ternary and quaternary alloys $B_x In_{1-x} N_y As_{1-y}$. The electronic properties, notably the band structure of these compounds was also calculated using the augmented plane wave method as part of the DFT density functional theory, implemented in the Wien2K code.

Our calculation results were found in good agreement with the available theoretical and experimental data.

الملخص:

لعبت الدراسات النظرية والمحاكاة العددية دورًا مهمًا وسمحت بتطوير مواد جديدة ، تعتبر مرشحة محتملة للأجهزة الجديدة والتطبيقات المختلفة. من خلال دراسات *ab-initio* ، أصبح من الممكن الوصول إلى الخصائص الفيزيائية المختلفة وتزويد المجرئين بقاعدة بيانات لمواد أشباه الموصلات ذات الخصائص التي يصعب الوصول إليها، من وجهة نظر تجريبية.

لهذا الغرض ، تمكنا من تحديد الخصائص الهيكلية ، وهي معلمة الشبكة أ ، ومعامل الانضغاط B ومشتقها B 'من الثنائيات BN و BIn و InN و InAs وسبائكها الثلاثية والرباعية $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$.

تم أيضًا حساب الخصائص الإلكترونية ، ولا سيما بنية النطاق لهذه المركبات باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة كجزء من النظرية الوظيفية لكثافة DFT ، المنفذة في رمز Wien2K.

تم العثور على نتائج الحساب لدينا في توافق جيد مع البيانات النظرية والتجريبية المتاحة.

Liste des matières :

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Chapitre I :

Généralités sur les semi-conducteur III-V

| | |
|--|----|
| I.1 Introduction..... | 3 |
| I.2 Définition et propriétés générales des semi-conducteurs..... | 3 |
| I.3. Semi-conducteurs III-V | 6 |
| I.3.1 Structure cristalline des semi-conducteurs III-V | 8 |
| I.3.2 Des fréquences de vibration | 9 |
| I.3.3 Gap direct et gap indirect | 10 |
| I.4 Classification des alliages des semi-conducteur III-V..... | 11 |
| I.4.1 Les composés binaires..... | 11 |
| I.4.2 Les composés ternaires | 13 |
| I.4.3 Les composés quaternaires..... | 14 |
| I.5 Les applications des semi-conducteurs III-V..... | 14 |
| I.6 Conclusion | 16 |
| Références bibliographiques | 17 |

Chapitre II :

Méthode de calcul : La théorie de la fonctionnelle de la densité

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction | 19 |
| II.2 Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal..... | 19 |
| II.3 Approximation adiabatique | 20 |
| II.4 Approximation de Hartree-Fock | 21 |
| II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité | 23 |
| II.6 La théorème et équation de Hohenberg-Kohn | 24 |
| II.7 Equation de Kohn-Sham | 25 |

| | |
|---|----|
| II.8 Différents types de fonctionnelles | 27 |
| II.8.1 Approximation de la densité locale (LDA) | 27 |
| II.8.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) | 28 |
| II.9 Résolution des équations de Kohn-Sham | 28 |
| II.10 Les méthodes de calculs | 30 |
| II.10.1 La méthode des ondes plane augmentées linearisées (FP-LAPW) | 31 |
| II.11 Le code de calcul Wien2k..... | 32 |
| II.12 Conclusion..... | 35 |
| Références bibliographiques..... | 36 |

Chapitre III :

Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction..... | 39 |
| III.2 Détails de calcul..... | 39 |
| III.3 Propriétés structurales..... | 41 |
| III.3.1 les alliages binaires BN, BIn, InN et InAs..... | 41 |
| III.3.2 les alliages ternaires $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{B}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 43 |
| III.3.3 les alliages quaternaires $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 51 |
| III.4 Propriétés électroniques..... | 56 |
| III.4.1 Structure de bande..... | 56 |
| III.4.1.1 Les alliages binaires BN, BIn, InN et InAs. | 56 |
| III.4.1.2 Les alliages ternaires $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{B}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 58 |
| III.4.1.3 Les alliages quaternaires $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 64 |
| Références bibliographiques. | 70 |
| Conclusion générale | 73 |

Liste des figures et les tableaux :

| | |
|--|----|
| Figure I.1: La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux..... | 4 |
| Figure I.2 : Représentation des bandes d'énergie..... | 4 |
| Figure I.3 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé n par de l'arsenic (As)..... | 5 |
| Figure I.4 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par du Bohr (B)..... | 5 |
| Figure I.5 : La structure de bandes des semi-conducteurs type N et P..... | 6 |
| Figure I.6 : Représente le tableau de périodique de Mendeleïev | 7 |
| Figure I.7: Structure cubique du zinc blende ZnS (B3)..... | 8 |
| Figure I.8: Réseau cristallin dans la structure zinc blende et leur projections selon différents axes..... | 9 |
| Figure I.9 : Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende..... | 10 |
| Figure I.10 : Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct..... | 11 |
| Figure I.11 : Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs..... | 13 |
| Figure I.12 : Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications..... | 15 |
| Figure II.1 : Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer | 20 |
| Figure II.2 : Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau. a) Relief carte montrant les valeurs de projetée dans le plan, qui contient les noyaux .b) Représentation de la molécule à trois dimensions | 24 |
| Figure II.3 : (a) Système réel formé de plusieurs électrons en interaction réciproque, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel..... | 26 |
| Figure II.4 : Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite)..... | 28 |
| Figure II.5: Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs DFT..... | 30 |

| | |
|---|-----------|
| Figure.II.6 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) Potentiel total, (b) potentiel muffin-tin..... | 31 |
| Figure II.7 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle..... | 32 |
| Figure II.8 : La structure du Programme Wien2k | 34 |
| Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires..... | 42 |
| Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés ternaires..... | 44 |
| Figure III.3 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$ | 46 |
| Figure III.4 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$ | 47 |
| Figure III.5 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ | 47 |
| Figure III.6 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ | 48 |
| Figure III.7 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ | 48 |
| Figure III.8 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ | 49 |
| Figure III.9 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{BN}_y\text{As}_{1-y}$ | 49 |
| Figure III.10 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{BN}_y\text{As}_{1-y}$ | 50 |
| Figure III.11 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés quaternaires..... | 52 |
| Figure III.12 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ par l'approximation WC-GGA..... | 54 |
| Figure III.13 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ par l'approximation WC-GGA..... | 54 |

| | |
|---|-----------|
| Figure III.14 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ par l'approximation PW-LDA..... | 55 |
| Figure III.15 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ par l'approximation PW-LDA..... | 55 |
| Figure III.16 : Structure de bandes des alliages binaires InN, BN, InAs et BAs..... | 57 |
| Figure III.17 : Structure de bandes des alliages ternaires..... | 60 |
| Figure III.18 : La variation des énergies de bandes interdites direct et indirect en fonction de la concentration x et y des alliages ternaires..... | 63 |
| Figure III.19: Structure de bandes des alliages quaternaires..... | 66 |
| Figure III.20 : L'évolution des énergies de gap direct et indirecte en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ | 68 |
| Figure III.21: Combinaison entre les énergies de gap direct et indirecte en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ | 69 |
| Tableau I-1 : Extrait de la classification périodique des éléments..... | 7 |
| Tableau I-2 : Propriétés des principaux composés binaires III-V..... | 12 |
| Tableau III.1 : Les paramètres utilisés dans le calcul pour la structure zinc-blende..... | 40 |
| Tableau III.2 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires BN, BAs, InN et InAs..... | 43 |
| Tableau III.3 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés ternaires InN_yAs_{1-y} , $B_xIn_{1-x}As$, $B_xIn_{1-x}N$ et $B_xN_yAs_{1-y}$ | 45 |
| Tableau III.4 : Paramètres de courbures pour la constante de maille et le module de compressibilité des alliages ternaires..... | 50 |
| Tableau III.5 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés quaternaires $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ | 53 |
| Tableau III.6 : Les énergies de gap direct et indirect des composés binaires..... | 58 |
| Tableau III.7 : Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaires..... | 61 |
| Tableau III.8 : Les énergies de gap direct et indirect des composés quaternaires..... | 67 |

Introduction générale

Depuis plusieurs années, la simulation numérique a pris une place très prépondérante et a pu compléter les travaux des expérimentateurs et des théoriciens. Cette dernière a fortement contribué d'une façon directe ou indirecte dans les progrès et les avancées technologiques moderne dans tout les domaines allant de la téléphonie mobile, les télécommunications, les secteurs médical et militaire,... jusqu'à la nano-biotechnologie.

Les semi-conducteurs définit comme étant des matériaux extraordinaires avec des propriétés contrôlées trouve une place incontournable par rapport aux nouvelles technologies et à l'industrialisation moderne. L'évolution de la technologie des semi-conducteurs et les avancées enregistrées relatives aux méthodes de dépôt et de croissance épitaxiale ont ouvert la voie devant les chercheurs pour poussez leurs recherches très en avant pour répondre aux besoins des industriels.

Les semi-conducteurs III-V sont considéré des matériaux promoteurs pour plusieurs applications, ils sont formés à partir de la colonne III et la colonne V du tableau périodiques. Les binaires BN, BAs, InN et InAs sont parmi cette classe particulière et peuvent être considéré comme des candidats aptes pour des applications avancées.

Dans ce travail et à partir des propriétés des semi-conducteurs binaires cités ci-dessus, on va essayer d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales et électroniques des alliages quadratiques $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ à travers une étude ab-initio utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Notre mémoire est organisé comme suit :

Dans le chapitre 1, nous présenterons quelques généralités sur les caractéristiques des semi-conducteurs III-V, le chapitre 2 présentera la méthode de calcul utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code de calcul Wien2K. Au troisième chapitre, nos résultats et discussion relatifs aux alliages $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ sont présentés, discutés et comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

Chapitre I :

Généralités sur les semi-conducteurs

III-V

I.1 Introduction :

Pendant les dernières décennies et à cause de leurs propriétés électroniques et optiques les semi-conducteurs sont largement utilisés dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques. Le progrès des technologies de croissance et la possibilité de combiner les propriétés de plusieurs semi-conducteurs ont ouvert une nouvelle voie de recherche concernant les alliages semi-conducteurs à plusieurs constituants et leurs différentes caractéristiques et propriétés. Par conséquent, il est indispensable de donner quelques notions en reliant les propriétés des alliages semi-conducteurs à leurs éléments constituants.

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés générales des semi-conducteurs à base de bore et l'azote à savoir leurs différentes structures cristallines ainsi que leurs propriétés électroniques.

I.2 Définition et propriétés générales des semi-conducteurs :

Ce sont des corps dont la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{Cm}^{-1}$) et celle des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \text{Cm}^{-1}$). Cette conductivité change sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). [1,2]

- Ils sont caractérisés par une bande interdite entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) et une conductivité électrique moyenne :
- Ils se comportent comme des métaux à haute température, comme des isolants à basse température.
- À $T=0$ K la bande de valence est complètement pleine et la bande de conduction est complètement vide.
- Quand la température augmente, certains électrons de la bande de valence sautent dans la bande de conduction et laisse des trous dans la bande de valence
alors les électrons et les trous établissent une conductivité électrique non nulle.

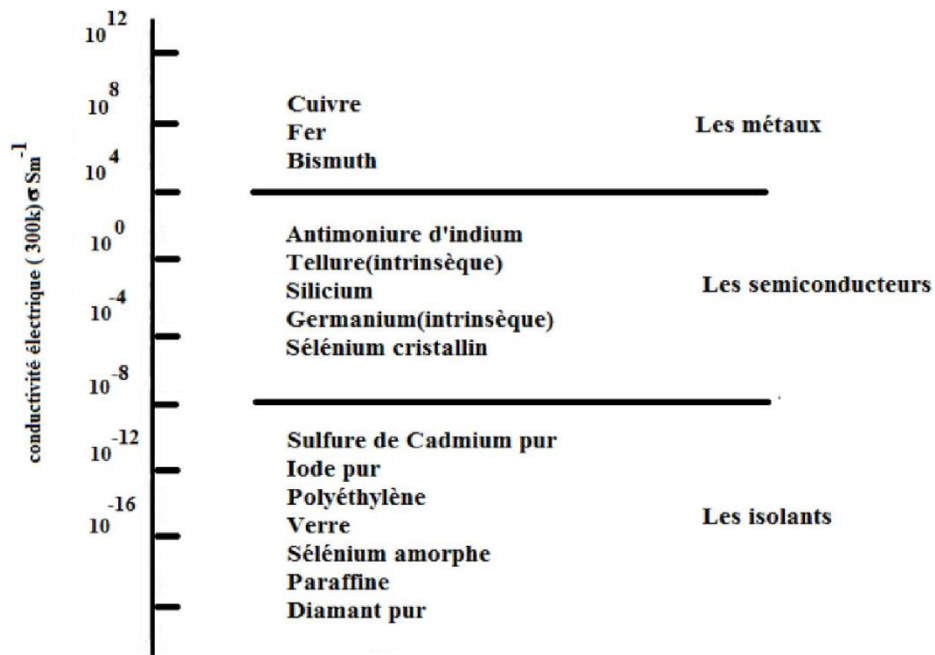


Figure I 1: La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux. [3]

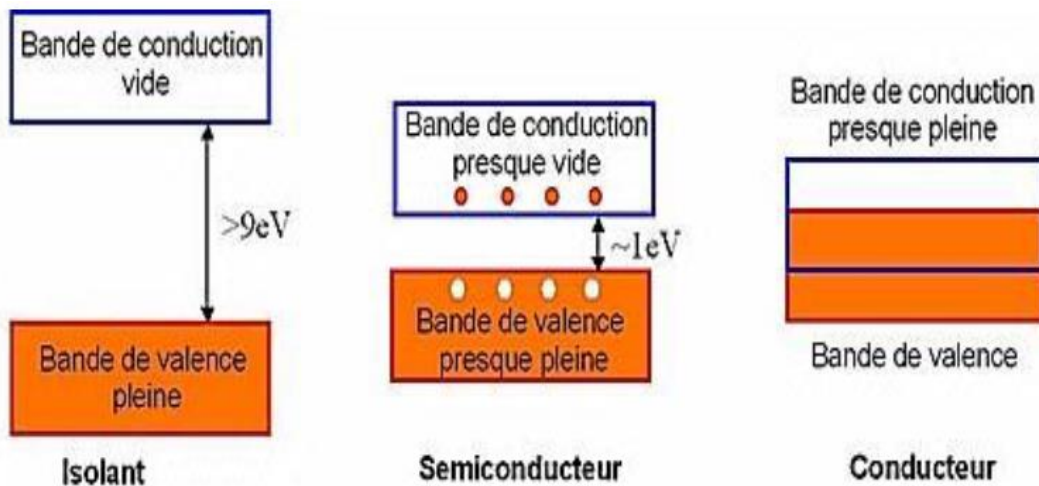


Figure I.2 : Représentation des bandes d'énergie.

On trouve deux types de semi-conducteur :

- Un semi-conducteur intrinsèque qui est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne peuvent résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence. [2]

- Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par

des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage. [2]

Cependant il y'a deux formes de dopage :

Semi-conducteur de type N : Un semi-conducteur extrinsèque dopé avec des atomes donneurs d'électrons est appelé **semi-conducteur de type n**, parce que la majorité des porteurs de charge sont des électrons négatifs.

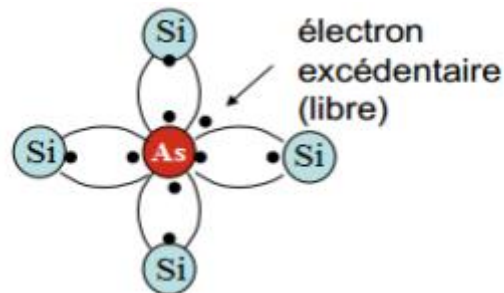


Figure I.3: Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé n par de l'arsenic (As).

Semi-conducteur de type P : Un semi-conducteur extrinsèque dopé avec des atomes accepteurs d'électrons est appelé **semi-conducteur de type p**, parce que la majorité des porteurs de charge sont des trous d'électrons (porteurs de charge positifs).

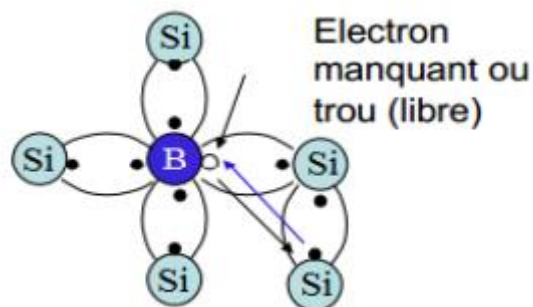


Figure I.4 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par du Bohr (B).

La figure I.3 représente la structure de bandes de deux types N et P.

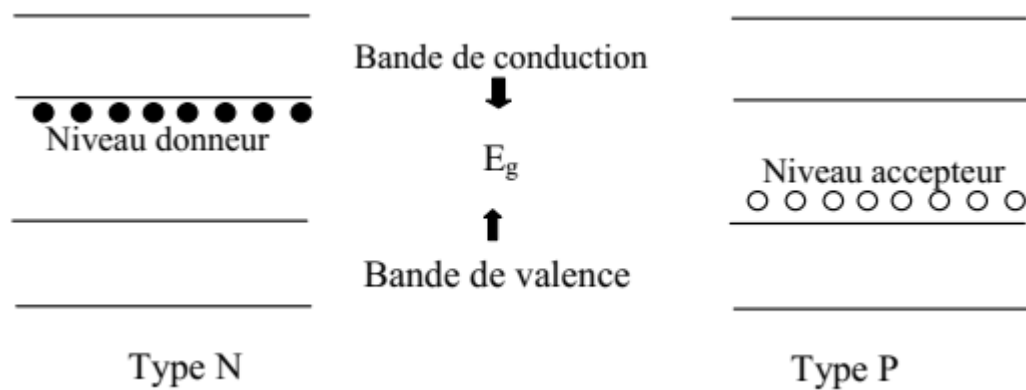


Figure I.5: La structure de bandes des semi-conducteurs type N et P.[4]

Avec l'évolution des techniques et des technologies de croissance relatives à la fabrication des alliages semi-conducteurs possédant des propriétés comparables ou supérieures à celles du Silicium ont conduit la plupart des grands laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V.

I.3. Semi-conducteurs III-V :

Les semi-conducteurs de la famille des matériaux III-V sont constitués d'un élément de la colonne III et d'un autre de la colonne V du tableau périodique (figure I.6).

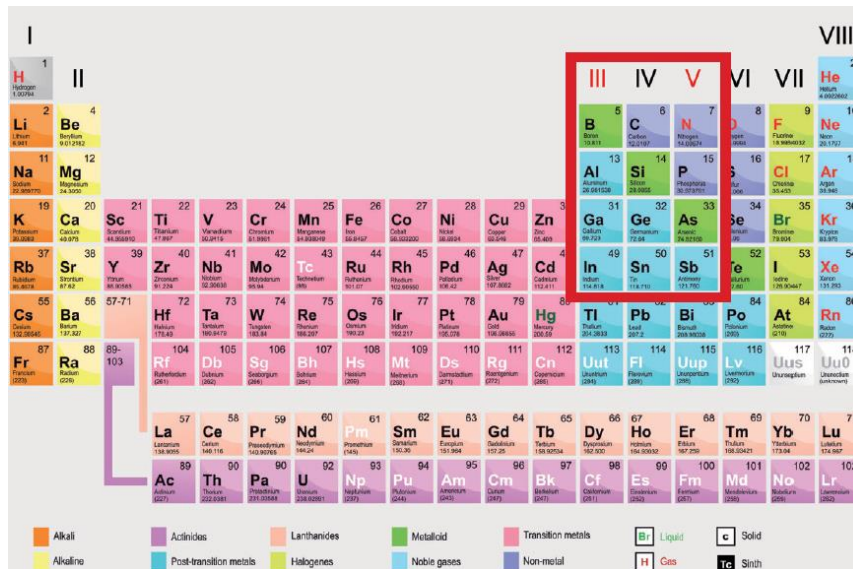


Figure I.6 : Représente le tableau de périodique de Mendeleïev.

Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et base représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

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

Tableau I-1 : Extrait de la classification périodique des éléments. [5]

Cette classe des semi-conducteurs trouve une place importante dans les domaines de l'optoélectronique en raison de leurs propriétés physiques et électroniques telles que la conductivité thermique, l'énergie de la bande interdite, [6].

Les composés à base de bore ou à base d'azote appartiennent à la famille des semi-conducteurs III-V. Ce sont des composés à grand gap, particulièrement intéressants pour leur applications dans le domaine des températures élevées.

De point de vue cristallographique, les semi-conducteurs III-V sont connus sous plusieurs formes cristallines.

I.3.1 Structure cristalline des semi-conducteurs III-V :

Structure cubique du zinc blende (ZnS), Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du Diamant de tel sort que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proche voisins. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, la **figure I.7** présente Structure cubique du zinc blende ou la phase B3. Son groupe d'espace est **F-43m** de numéro 216. Les positions des atomes sont : [1-4], [7-8].

Zn : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

S : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

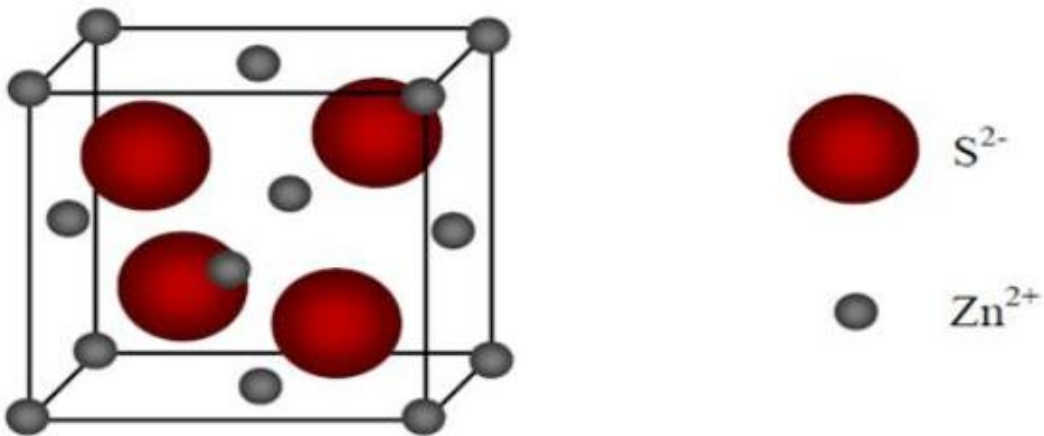


Figure I.7: Structure cubique du zinc blende ZnS (B3).

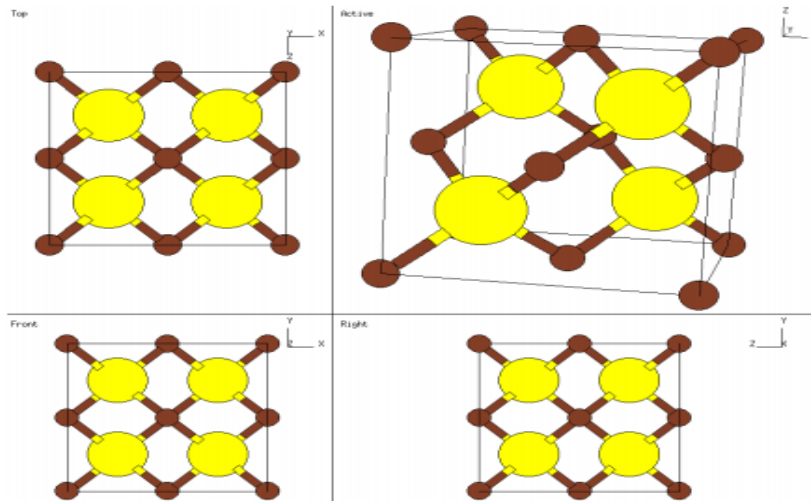


Figure I.8 : Réseau cristallin dans la structure zinc blende et leur projections selon différents axes.

Des fréquences de vibration

La notion du réseau réciproque est très utile et très importante dans le domaine de cristallographie, c'est un système de coordonnées (énergie – vecteur d'onde) qui nous permet de représenter les variations du réseau cristallin ou l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde k caractérisant la propagation de l'onde considérée. [10]

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. [11]

Elle présente un centre de symétrie :

- Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4(Δ)
- Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6(Λ)
- Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2(Σ)

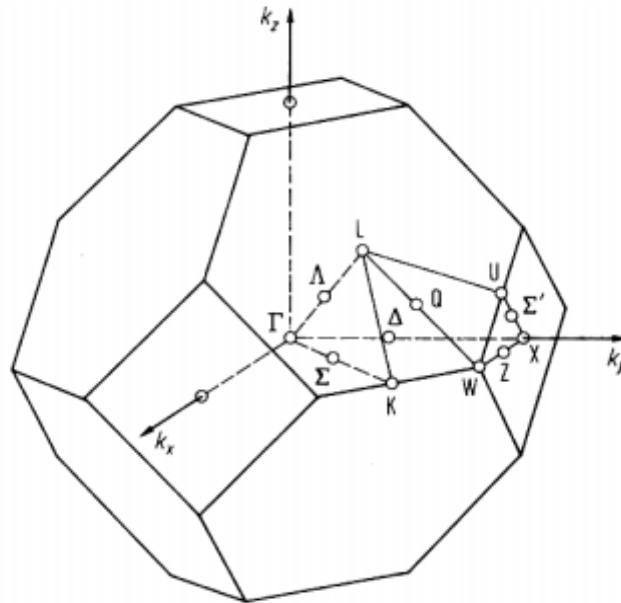


Figure I.9: Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende.

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

- Points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.
- Points L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.
- Points K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

I.3.3 Gap direct et gap indirect :

Par définition le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

Les structures de bandes représentées sur la **figure I.10** font apparaître deux types fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des \vec{k} .

Si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur du \vec{k} , on dit que le semi-conducteur a un gap direct. Tandis que, si ce maximum et ce minimum correspondent différentes valeurs du \vec{k} le semi-conducteur à un gap indirect. [4]

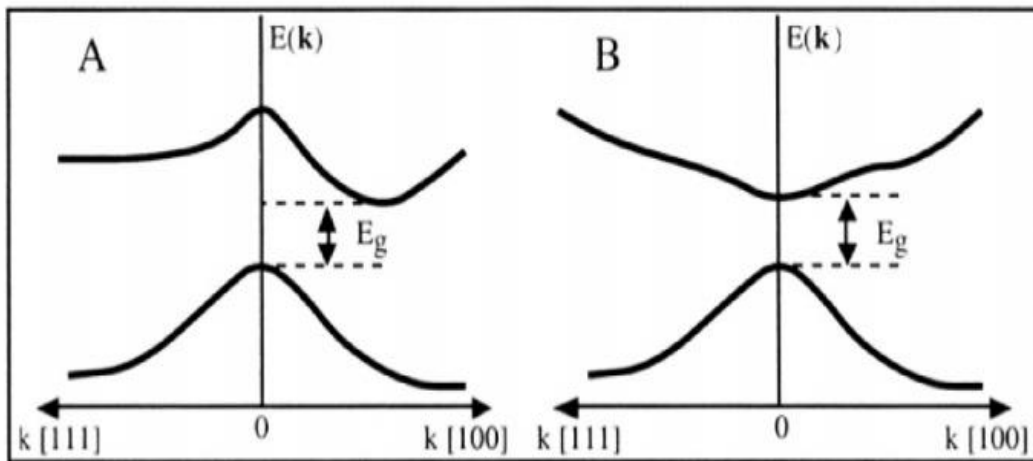


Figure I.10 : Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct. [4]

I.4 Classification des alliages semi-conducteurs III-V :

Les alliages semi-conducteurs définis comme étant des mélanges de deux ou plusieurs semi-conducteurs ont un large domaine d'application dans les dispositifs optiques et électroniques. Avec le développement des technologies de croissance, plusieurs alliages binaires, ternaires ou quaternaires ont été réalisés. En effet, les avancées enregistrées faites par les théoriciens ont contribué de manière très efficace à l'étude et à la conception de nouvelles théories reliant les propriétés des alliages semi-conducteurs à leurs constituants.

I.4.1 Les composés binaires :

Les semi-conducteurs binaires de la classe (III-V) sont composés d'un élément de la colonne III et d'un autre élément de la colonne V de la classification périodique par exemple ; les composés à base Aluminium (AlP, AlAs, AlSb), ou les composés base gallium (GaN, GaSb), d'indium (InN, InP, InAs, InSb). Le tableau (I-2) résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

Le tableau suivant présente le paramètre de maille $a(\text{Å})$, la nature de structure cristalline, l'énergie de gap (eV) et leur nature soient direct ou indirect.

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs III-V

| Matériel | Le paramètre de maille a (Å) | Structure cristalline | Energie de gap E_g (ev) | Nature du gap |
|----------|------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| AlN | 3.111 | W | 6.28 | Direct |
| AlP | 5.462 | Z-B | 2.53 | Direct |
| AlAs | 5.66 | Z-B | 2.228 | Indirect |
| AlSb | 6.335 | Z-B | 1.5 | Indirect |
| GaP | 5.45 | Z-B | 2.35 | Indirect |
| GaN | 3.189 | W | 3.44 | Direct |
| GaAs | 5.653 | Z-B | 1.42 | Direct |
| GaSb | 6.478 | Z-B | 0.72 | Direct |
| InN | 6.058 | W | 0.9 | Direct |
| InP | 3.615 | Z-B | 1.35 | Direct |
| InSb | 6.478 | Z-B | 0.180 | Direct |
| InAs | 6.058 | Z-B | 0.330 | Direct |
| BN | 3.615 | Z-B | 7.5 | Indirect |
| Bas | 4.777 | Z-B | 1.25 | Indirect |
| BSb | 5.252 | Z-B | 0.75 | Indirect |

Tableau I-2 : *Propriétés des principaux composés binaires III-V.* [12]

La figure I.10 reporte les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs.

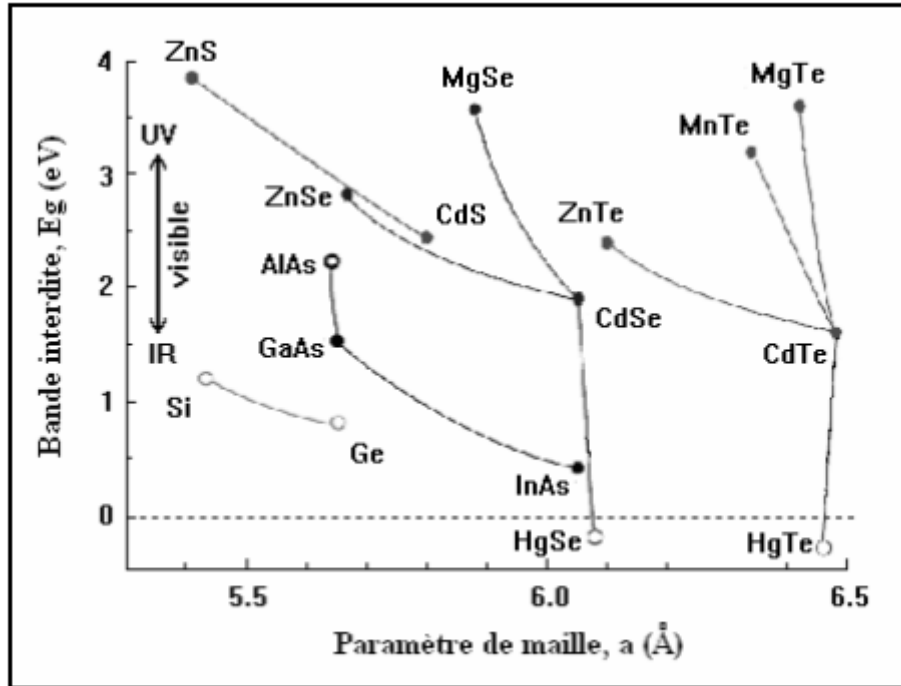


Figure I.11 : Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs. [13]

I.4.2 Les composés ternaires :

Un alliage ternaire est une combinaison de trois éléments, le matériau obtenu ayant des propriétés physique différentes de celles de ses composants. Ces alliages sont caractérisés par la concentration x .

Alliage ternaire anionique : $A^{III}B^V_xC^V_{1-x}$

$$a(x) = x a_{AB} + (1-x) a_{AC} \quad (I.1)$$

Alliage ternaire cationique : $A^{III}_xB^V_{1-x}C^V$

$$a(x) = x a_{AC} + (1-x) a_{AB} \quad (I.2)$$

Avec : a_{AC} : paramètre du réseau du composé binaire AC.

a_{AB} : paramètre du réseau du composé binaire AB.

Son énergie de bande interdite s'exprime selon expression :

$$E_g = x E_g(A) + (1-x) E_g(B) - b x (1-x) \quad (I.3)$$

I.4.3 Les composés quaternaires :

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ est composé de quatre binaires AC, AD, BC et BD, caractérisé par la présence de deux différentes concentrations x et y . Le paramètre (Q) du quaternaire peut être obtenu à partir des paramètres des binaires par :

$$Q(x,y) = (1-x)y B_{BC} + (1-x)(1-y)B_{BD} + xy B_{AC} + x(1-y)B_{AD} \quad (I.4)$$

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [14, 15] :

Les solutions quadratiques du type $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ le constante du réseau est exprimée par :

$$a(x,y) = x (1-y)a_{AD} + (1-x)y a_{BC} + xya_{AC} + (1-x)(1-y)a_{BD} \quad (I.5)$$

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

Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$:

$$E_{ABCD} = E_{ABD} y + E_{ABC} (1-y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{\frac{E_{ABD} + E_{ABC}}{2}}} y (1-y) \quad (I.6)$$

$$\text{Avec : } E_{ABC} = E_{AC} x + E_{BC} (1-x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{\frac{E_{AC} + E_{BC}}{2}}} x (1-x) \quad (I.7)$$

$$E_{ABD} = E_{AD} x + E_{BD} (1-x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{\frac{E_{AD} + E_{BD}}{2}}} x (1-x) \quad (I.8)$$

$$\text{Et : } E_{ABCD} = a_{ACD} x + a_{BCD} (1-x) \quad (I.9)$$

Les solutions triangulaires dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques $A B_x C_y D_{1-x-y}$ et les solutions purement cationiques $A_{1-x} B_x C_y D_{1-y}$

I.5 Les applications des semi-conducteurs III-V :

Les applications des semi-conducteurs qui ne cessent d'augmenter de plus en plus dans pratiquement tous les domaines allant du numériques, l'électronique, la

téléphonie mobile, les technologies miniaturées jusqu'à l'électronique militaire et spatiale. Ci-après quelques applications :

- Ils interviennent dans la fabrication des détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée, comme indiqué sur la figure ci-dessous. [16]

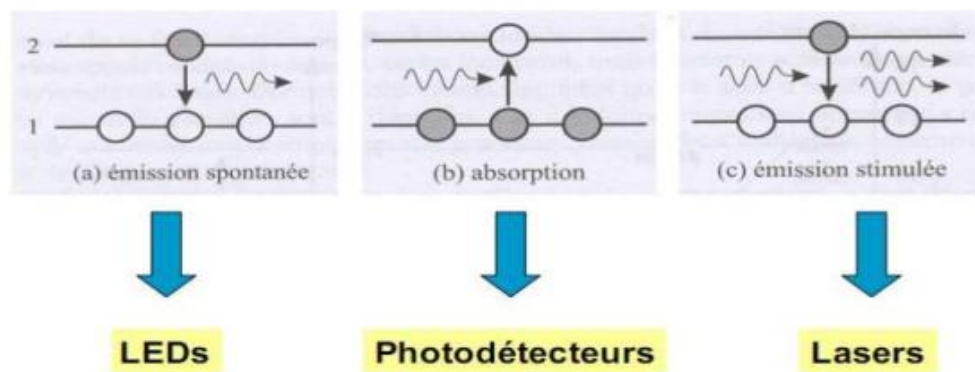


Figure. I.12 : Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications.

- Les borures (semi-conducteurs à base de Bore) sont des semi-conducteurs à grand gap et ont un intérêt technologique pour des applications à haute température, aussi bien pour leurs propriétés électriques qu'optiques. Ils sont également potentiellement très avantageux pour une utilisation dans un environnement hautement radiatif.
- Les céramiques en nitrure de bore sont généralement utilisées comme composants dans les équipements destinés à fonctionner à température élevée.
- L'arséniure de bore a été proposé pour le développement de cellules photovoltaïques mais n'est pas encore utilisé en pratique pour ce type d'application.
- L'arséniure d'indium est utilisé dans la fabrication de détecteur infrarouges pour une longueur d'onde comprise entre 1 et 3,8 μm .
- L'arséniure d'indium est aussi utilisé pour la fabrication de diodes laser.

I.6 Conclusion :

Dans cette première partie consacrée aux généralités des semi-conducteurs, nous avons énoncé les notions fondamentales des matériaux semi-conducteurs, en particulier la classe III-V et leurs alliages. Il est aussi évident que les propriétés des alliages ternaires ou quaternaires qu'on va étudier sont fonction de celles des constituants binaires qui sont à la base de formation de nos alliages.

Références Bibliographiques :

- [1] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [2] H. Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, édition Dunod, Paris (2009).
- [3] Francis Lévy, physique et technologie des semiconducteurs, Presses polytechniques et universitaires romandes CH-1015, Suisse (1995).
- [4] J. Pierre Colinge, F. Van de Wiele, physique des dispositifs semiconducteurs, De Boeck, Wesmael, Département De Boeck Université Paris, Bruxelles (1996).
- [5] P. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London, Series A 123 (1929) 714
- [6] N. Sarazin, thèse de doctorat: "HEMTs à base de Nitrure de Gallium : évolution vers un nouveau système de matériaux, une nouvelle génération de composants", Université des Sciences et Technologies de Lille, 2007.
- [7] M. Beacha, mémoire de Magister, Université de Colonel Hadj Lakhdar, Batna (2007).
- [8] O. Bahi, mémoire de Master Académique, Université Kasdi Merbah, Ouargla (2014).
- [9] S. Boucenna, mémoire de Magister, Université Farhat Abbas-Sétif (2010)
- [10] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (1972).
- [11] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556 (1976).
- [12] B. Dui, D. Lederer, B. Roulet, Eléments de Physique statistique, Hermann France, 1996.
- [13] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003)
- [14] F. Aymerich, Phys. Rev. B 26, 1968 (1982).
- [15] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).
- [16] Abdallah Lyoussi, " Détection de rayonnements et instrumentation nucléaire ", EDPSciences, 2010.

Chapitre II :

Méthode de calcul : La théorie de la
fonctionnelle de la densité.

II.1 Introduction :

Dans cette partie nous allons présenter les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qu'on a utilisé et les approximations successives qui s'en suivent, permettant de simplifier et de résoudre l'équation de Schrödinger[2] à N corps en interaction, elle est connue comme étant l'équation fondamentale de la mécanique quantique régissant le comportement et l'évolution dans l'espace et dans le temps des particules constituants.

La méthode de calcul FP-LAPW à tout électron comme méthode de calcul ab-initio [1] est aussi décrite dans cette partie, en mettant l'accent sur l'évolution et l'amélioration relatives à l'application de cette méthode depuis 1937. Avec la progression et le développement incessant de l'informatique, la simulation numérique s'avère très rentable et très efficace, de ce fait nous allons détailler, à la fin de ce chapitre, le code et l'algorithme de calcul utilisé qui va permettre de déterminer la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et les propriétés de nos composés binaires, ternaires et quaternaires par conséquent.

II.2 Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal :

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet de décrire et d'accéder aux propriétés des électrons dans un cristal ou dans un semi-conducteur, c'est une équation énoncée en 1926 par Erwin Schrödinger [3], elle décrit l'évolution de l'amplitude de probabilité (r, R) d'un système, elle est exprimée par :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'Hamiltonien du système, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

L'Hamiltonien exact du cristal (de toutes les particules) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{e-n} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Le 1^{er} et le 2^{ème} terme de l'équation sont respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

Le troisième et les deux derniers termes sont les énergies d'interaction : électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau respectivement.

Afin d'aboutir à la résolution de l'équation de Schrödinger (II-1) à N corps, Il est impératif de passer par des approximations.

II.3 Approximation Born-Oppenheimer (1927):

C'est la première approximation proposée pour résoudre le problème de l'équation (II.1) nommée de Born-Oppenheimer (1927) ou adiabatique [4], en se basant sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, par conséquent les électrons sont beaucoup plus rapides, du coup on peut séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux de telle sorte qu'à chaque instant les noyaux semblent figés pour les électrons.

L'équation de Schrödinger à n électrons et à N noyaux peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique.

Elle néglige l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante [5]. L'Hamiltonien qui en résulte peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{e-n} \quad (\text{II.3})$$

La résolution par **Born-Oppenheimer** peut se traduire par l'organigramme suivant :

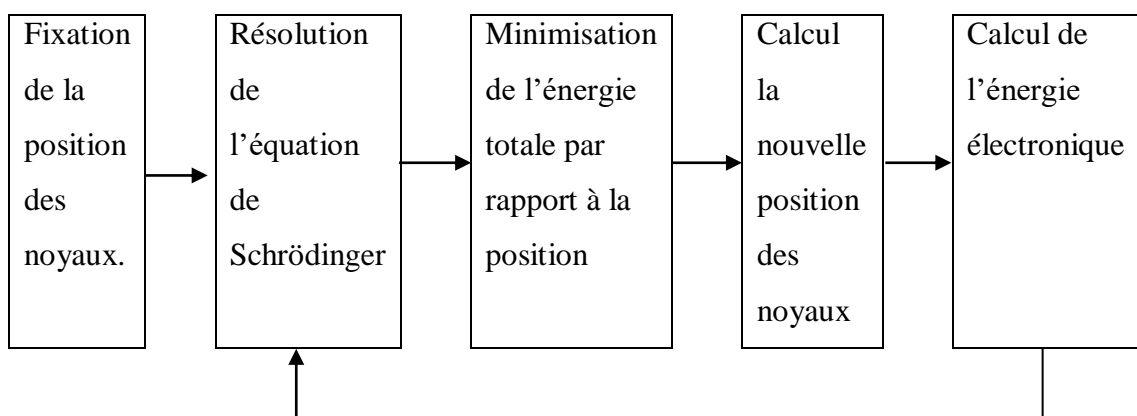


Figure II.1. Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.4 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation **Hartree-Fock** est très importante car elle est la base presque de toutes les méthodes ab-initio. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes poly électronique [6], et notamment à la présence de termes de répulsion qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin d'éviter cette difficulté, une première approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent isolément les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la chance d'existence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{(II.4)}$$

Avec : h est le hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de **Hartree**. Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en attention les interactions entre les électrons et des états de spin. [7]

En 1930 et afin de tenir compte du principe d'antisymétrie, appelé aussi le principe d'exclusion de Pauli qui postule que deux électrons de même états de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace, **Fock** a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est changée par un déterminant de **Slater** de fonctions mono-électronique et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.[8]

En exprimant la fonction d'onde ψ à l'aide d'un déterminant de **Slater** [9], l'approximation de **Hartree-Fock** conserve compte plus finement des interactions. Elles expriment ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants [10]. On écrit le déterminant de **Slater** comme [11] :

$$\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_K(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_K(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_K(x_N) \end{vmatrix} \quad \text{(II.5)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \phi_K(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \phi_K(x_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \phi_K(x_N) \end{vmatrix} \quad \text{(II.6)}$$

Sous la forme développée ce déterminant de **Slater** s'exprime :

$$\psi^S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{P_q} P_q \{ \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_K(x_N) \} \quad (\text{II.7})$$

Où : P_q est un opérateur de permutation.

P_q est le nombre de transpositions essentiels pour obtenir la permutation.

Dans l'équation, Le facteur $(N!)^{-1/2}$ s'assure que la condition de normalisation est effectuée [12] comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \psi^S | \psi^S \rangle = 1 \quad (\text{II.8})$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c.-à-d. le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie. Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [13] pour trouver le ϕ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{\chi_i\}$ (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale. [14,15]

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (\text{II.9})$$

Qui est : $E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | T + V_{ee} + V_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (\text{II.10})$

La première participation est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | V_{ext} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_x[\phi_{SD}] \quad (\text{II.11})$$

- Le premier terme est la contribution de **Hartree**.
- Le deuxième terme est l'intégrale d'échange. [15]

Notons que cette méthode absente toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de **Hartree-Fock** sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur. [16]

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Une autre sorte de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory)[6, 9, 17,18] de **Hohenberg** et **Kohn** qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est expliquée comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons.

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel d'expliquer la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

Les électrons sont indiqués comme étant des particules indiscernables et inséparables. Au tour de cette réalité, un électron ne peut être limité au tant qu'une particule personnelle. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume. On explique La densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons.[6, 9, 17,18]

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1 \dots \dots \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots \dots dr_N \quad (\text{II.12})$$

Les propriétés de la densité électronique :

1. $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive accessoire seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) : $\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II.13})$$

2. $\rho(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement.

3. Sur chaque position atomique, le gradient présente une discontinuité :

$$\lim_{r_{i,a} \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.14})$$

4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

$$\rho(\vec{r}) \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|] \quad (\text{II.15})$$

Avec : I l'énergie d'ionisation exacte.

Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome symbolise un maximum avec une valeur finie. Cet aspect résulte de la force attractive exercée par les noyaux. Le gradient de $\rho(\vec{r})$ est discontinu ce qui inclut l'apparition des points de rebroussement (cuspidés). [19]

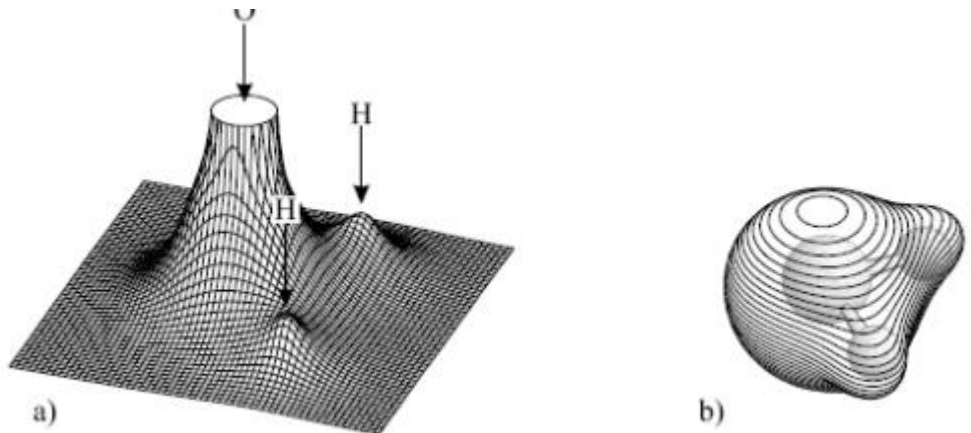


Figure II.2. Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau. a) Relief carte montrant les valeurs de projetée dans le plan, qui contient les noyaux .b) Représentation de la molécule à trois dimensions. [19]

Cette propriété sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn.

II.6 La théorie et équation de Hohenberg-Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn [6] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes DFT modernes. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe.

Théorème 1 : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation univoque entre le potentiel que ressentent les électrons et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$. C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.16})$$

Théorème 2 : Pour tout potentiel externe il subsiste une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ_0 .

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.17})$$

Avec : ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r) d^3r \quad (\text{II.18})$$

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | T+V | \psi \rangle$$

Avec : la fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. $V_{ex}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules.

Malheureusement, le théorème de **Hohenberg** et **Kohn** ne donne aucune indication sur la configuration de $F[\rho]$.

II.7 Equation de Kohn-Sham :

L'idée de **Walter Kohn** et **Lu Sham** en 1965[20] est de réduire le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons libres de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les formules de l'énergie cinétique et de

L'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues.

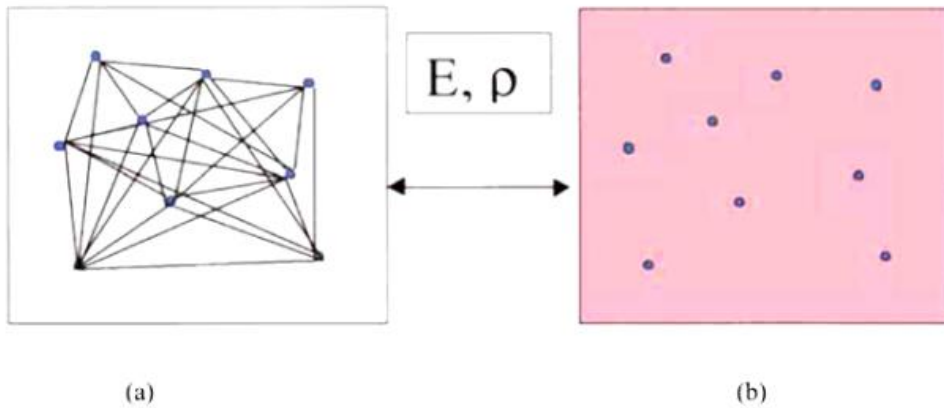


Figure II.3. (a) *Système réel formé de plusieurs électrons en interaction réciproque,*
 (b) *Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.*

Ils montrent que ces électrons doivent être immergés dans un potentiel extérieur effectif, les fonctions d'ondes sont résolues à partir d'une équation analogue à l'équation de **Schrödinger** d'un style auto-cohérent est donnée par :

$$H \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Avec : $\psi_i(\vec{r})$: la fonction d'onde de l'électron i.

$V_{\text{ion}}(\vec{r})$: le potentiel ionique.

$V_{\text{xc}}(\vec{r})$: le potentiel d'échange et corrélation.

$$V_H(\vec{r}) : \text{le terme de Hartree donné par : } V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de :

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.21})$$

Donc les équations de **Kohn-Sham** peuvent s'écrire sous la forme :

$$H \psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

$$\text{Avec : } V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_i) d\vec{r}_j + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Et $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ c'est l'effet potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons.

Jusqu'à maintenant la DFT est une méthode véridique, mais pour que la DFT et les équations de **Kohn-Sham** deviennent disponibles dans la pratique, on est obligé de passer par d'autres approximations pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation.

II.8 Différents types de fonctionnelles :

Comme nous avons vu, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être estimés, sauf celui d'échange et de corrélation qui expose la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Plusieurs approximations sont alors possibles, et nous présentons ici les deux fonctionnelles utilisées principalement durant cette étude: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.8.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA pour local Density approximation), on considère que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est localement uniforme en chaque point, donc on introduit une densité d'énergie locale $\epsilon(\rho_r)$. Cette approximation consiste à écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Où $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int \epsilon_{\text{xc}}[\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II.25})$$

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes :

$$\varepsilon_{xc}\rho(r) = \varepsilon_x\rho(r) + \varepsilon_c\rho(r) \quad \text{(II.26)}$$

Avec $\varepsilon_{xc}\rho(r)$ l'énergie d'échange et $\varepsilon_x\rho(r)$ l'énergie de corrélation

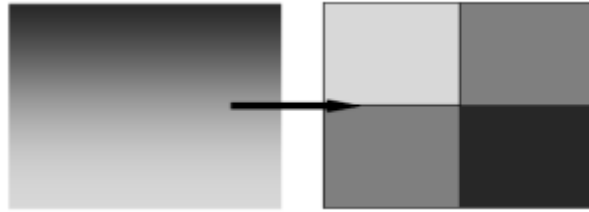


Figure II.4 : Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite). [21]

II.8.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Les résultats venant d'un calcul LDA sont souvent conformes. Mais l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) donne habituellement de meilleurs résultats sur les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Elle a tendance à prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique par l'introduction dans l'énergie d'échange-corrélation de termes qui dépendent du gradient de la densité.

L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante [22]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad \text{(II.27)}$$

Comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

II.9 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues numériquement selon un processus répété. Le choix d'une base pour les fonctions d'ondes est indispensable pour la résolution des équations de **Kohn-Sham** que l'on peut prendre comme une

combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de **Kohn-Sham** (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

Avec : $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: Les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure II.5

En commençant par introduire la densité de charge initiale ρ_{int} . Pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ (II.29)

Telles que : H est la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (\text{II.30})$$

Où : i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

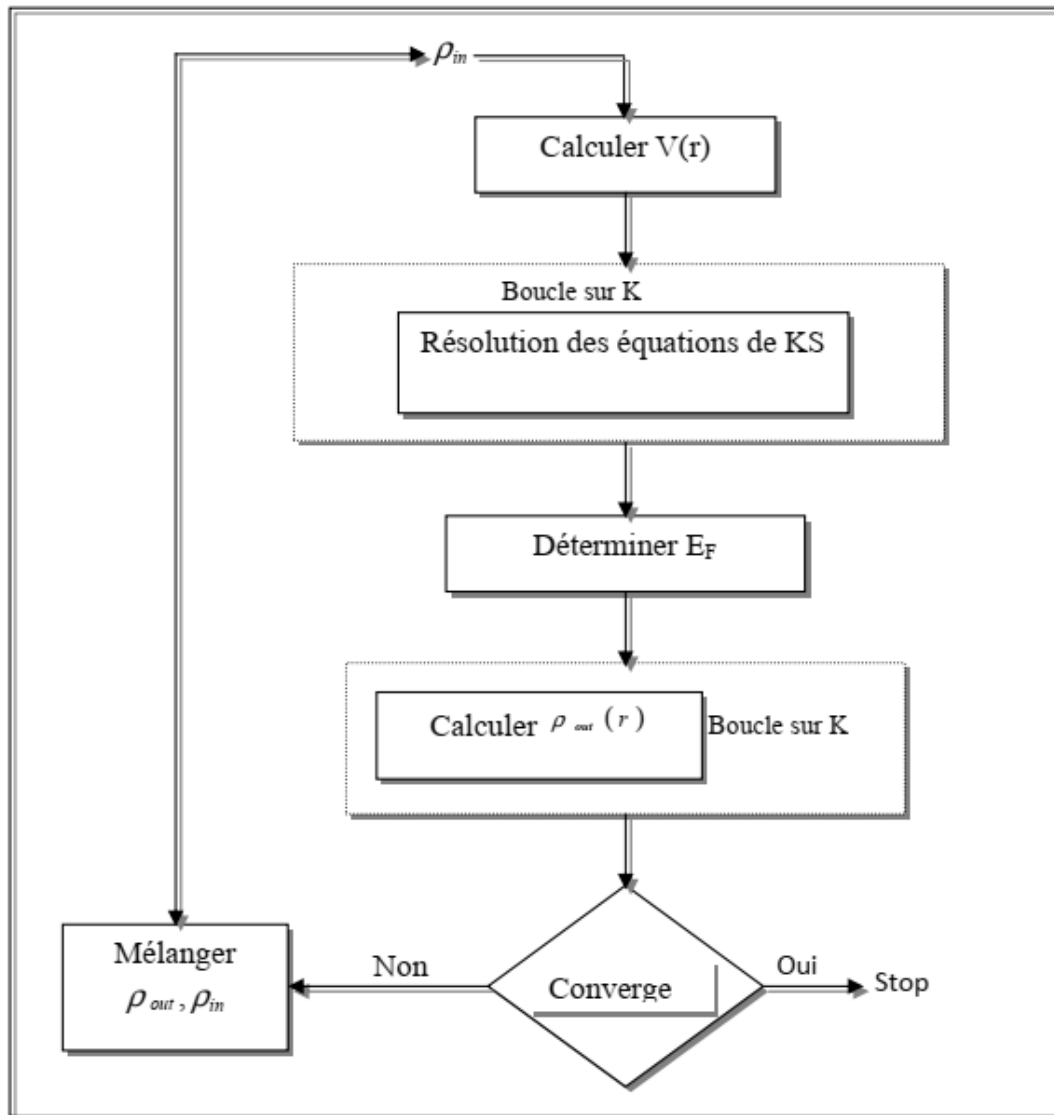


Figure II.5: Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs DFT.

II.10 Les méthodes de calculs :

Le calcul de l'énergie totale d'un matériau est conditionné par la résolution de l'équation de Kohn-Sham conduisant à la détermination de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. A cet effet, les chercheurs ont développé, au cours des dernières années, des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées méthodes de premier principe ou méthodes **ab-initio**, permettant d'étudier la distribution des électrons qui vont, par conséquent, gouverner les propriétés des matériaux.

Les méthodes ab-initio sont classées, selon le choix des fonctions d'onde décrivant le comportement des électrons de cœur et de valence, en deux groupes :

- 1- Les Méthodes linéarisées.
- 2- Pseudo potentiels.

II.10.1 La méthode des ondes plane augmentées linearisees (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linearisees (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par **Andersen [23]**, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par **Slater [24,25]**.

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » [26] et une région interstitielle (voir la figure (II.6)).

Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k(r) e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

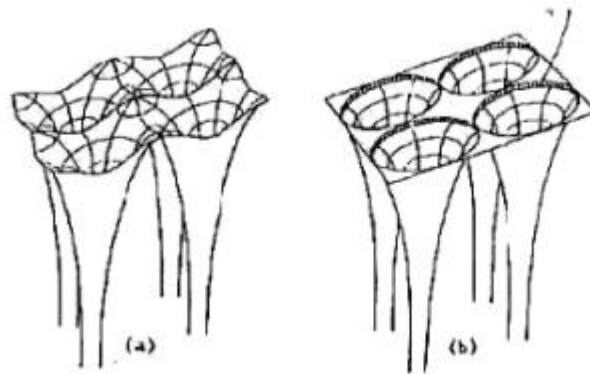


Figure.II6 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) Potentiel total, (b) potentiel muffin-tin.

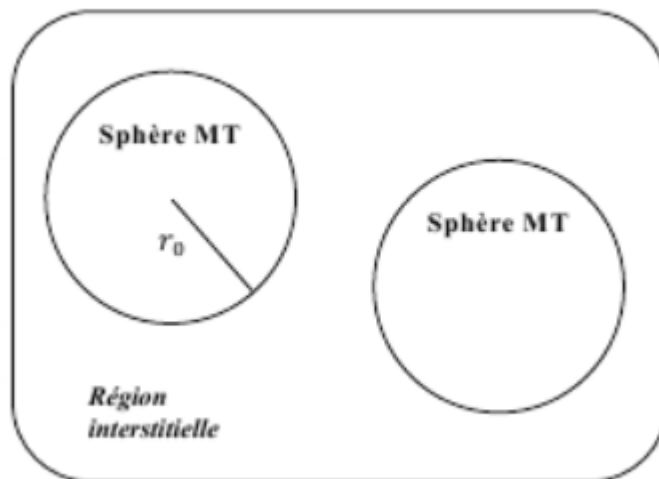


Figure II.7 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

II.11 Le code de calcul Wien2k :

Le code de calcul Wien2k conçu par Blaha et ses collaborateurs [27] a été largement utilisé dans plusieurs domaines de recherches et les résultats de calculs utilisant ce code ont permis de le qualifier comme moyen très efficace.

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le CSHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure II.8. Le calcul se fait en trois étapes :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART

.Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la FIG...

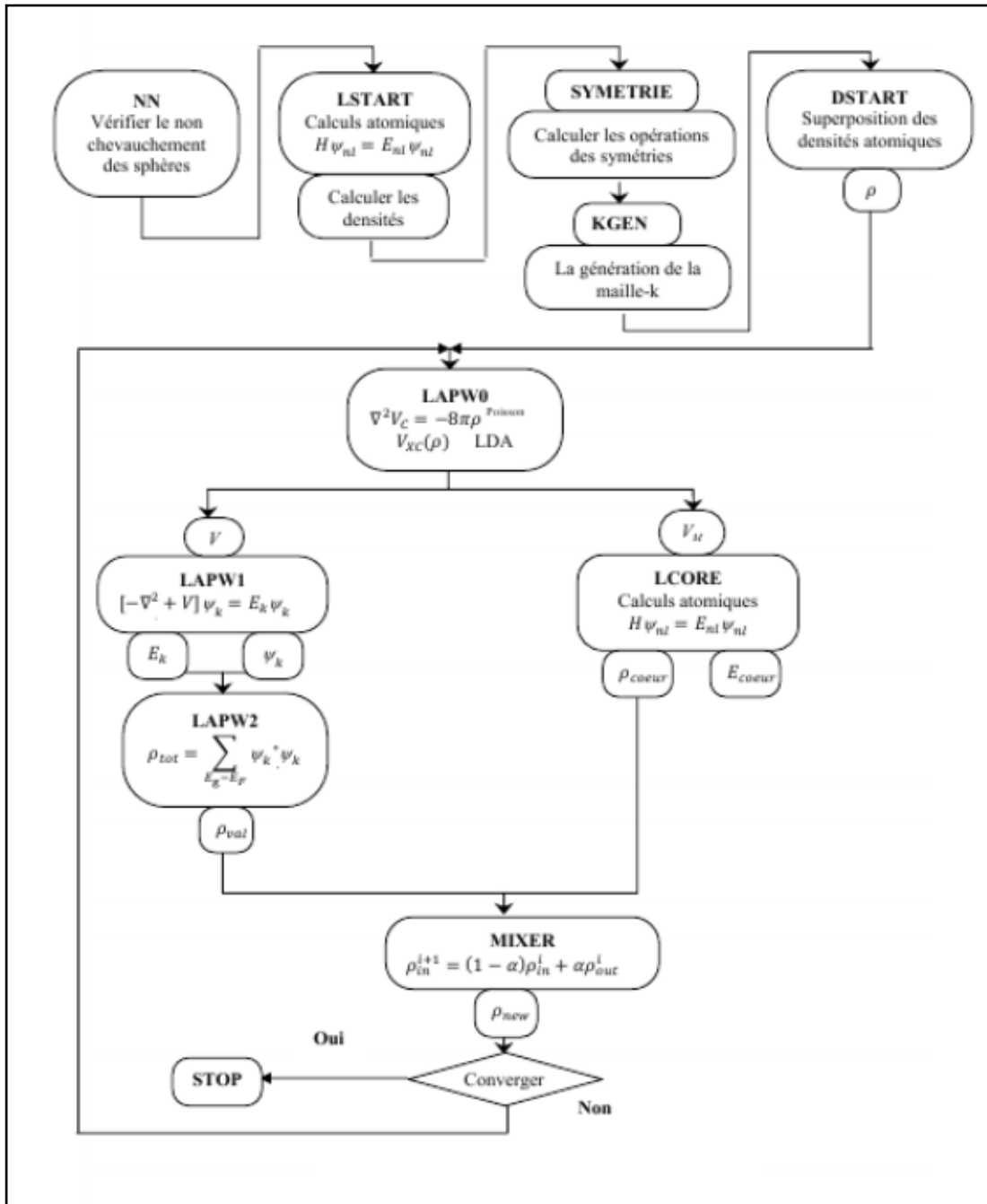


Figure II.8 : la structure du Programme Wien2k.

II.12 Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal .Dans ce chapitre, Nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail. De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux .Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales .Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)qui est décrit dans ce chapitre.

Références bibliographiques :

- [1] P.A.M.Dirac,Proc.Roy.Soc (London) 123, (1929) 714.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] E. Schrödinger, Phys.Rev.28 (1926) 1049,
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. 74(1927) 1
- [5] Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [7] Samir Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condense duBordeaux (14 sep 2004)
- [8]D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24: 89 (1928)
- [9] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the QuantumMany-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-bystep introduction, Instituut voor Kern- enStralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002)
- [11] X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat (2000).
- [12] Richard M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, CambridgeUniversity Press (2004)
- [13] Rodolf Pollet, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, Cours M2, Paris sud
- [14] Christofer J. Cramer, Essentials of Computational Chemitry 2nd ed, Wiley (2004).
- [15]ML. Doublet, Les Méthodes Corréls de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT,Qalern (1999).

- [16] Charles Kittel, Physique de l'Etat Solide 7e ed, Dunod (1998).
- [17] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [18] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [19] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2nd ed, Wiley (2001)
- [20] S. MAMOUN. Thèse de Doctorat Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO_3) stœchiométrique. Université de LORRAINE, 2013.
- [21] Azavant Patrick Approche théorique de la diffusion élastique et inélastique dans les solides par la méthode ab initio Hartree-Fock : application aux sulfures de lithium et de sodium.- 180 p. Th. : Chimie-Physique : Pau : 1994 ; 212
- [22] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [23] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [24] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).
- [25] J.S Slater Wave function in a periodic potential, phy.Rev.51:846-851.(1937)
- [26] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Les semi-conducteurs III-V, en particulier ceux à base de BN, InN, BAs et InAs sont très avantageux dans plusieurs applications et pour la fabrication des dispositifs photoniques, électroniques et optoélectroniques,... A travers une étude théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW implémentée dans le code de calcul Wien2K, nous avons essayé de prédire les propriétés structurales, électroniques des composés binaires **BN**, **BIn**, **InN** et **InAs** et de leurs alliages ternaires et quaternaires **B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}** dans un objectif d'enrichir la base de données relatives aux propriétés des alliages semi-conducteurs par rapport aux propriétés structurales (paramètre de maille et module de compressibilités) et électroniques (nature et valeur du gap).

III.2 Détails de calcul :

Nos résultats de calcul sont obtenus par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW [1] Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [2] implémentée dans le code WIEN2K. [3].

Quant au potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par l'approximation de la densité locale LDA paramétrées par Cerperley et Aldee [4] et l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrées par Perdew Burke et Ernzerhef [5]. Une nouvelle approximation notée mBJ (modified Becke-Johnson), développée par Tran et Blaha [6], a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap. [7]

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de rayons R_{MT} (Muffin-tin) et une région interstitielle.

Dans la première région, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à une valeur de $l_{Max} = 10$ [8] , par contre dans la région interstitielle, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure $R_{MT} K_{Max} = 8$ [8], le paramètre $R_{MT} K_{Max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon

Chapitre III : Résultats et discussions

Muffin -Tin et K_{Max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

Les valeurs de R_{MT} pour B, In, As et N sont récapitulés sur le Tableau III.1 et pour la grille des points spéciaux K-points dans la première zone de Brillouin, nous avons choisi $k=2000$, 500 et 100 pour les binaires, ternaires et les quaternaires respectivement.

| Élément | Nombre des électrons Z | Rayon Muffin-tin (R_{MT}) |
|-----------|------------------------|--------------------------------------|
| B | Z=5 | 1.3 |
| In | Z=49 | 2 |
| N | Z=7 | 1.4 |
| As | Z=33 | 1.9 |

Tableau III.1 : Les paramètres utilisés dans le calcul pour la structure zinc-blende.

III.3 Propriétés structurales :

Etant donné que toutes les propriétés de nos composés dépendent du paramètre de maille optimisé, il est nécessaire de commencer par le calcul de l'énergie total qui est fonction du volume à l'équilibre. Nous avons effectué à l'aide du code Wien2k un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$E_{tot}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

Où : E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le modules de compressibilité est donné par:

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

III.3.1 les alliages binaires BN, BIn, InN et InAs :

L'optimisation des paramètres de maille des alliages binaires s'effectuée à l'aide de l'équation III.1 et à partir du volume correspondant à la valeur minimale de l'énergie total $E_{tot}(V)$, on peut déterminer le paramètre de maille de chaque binaire. La variation de l'énergie en fonction du volume des composés binaires dans la structure Zinc-blende à l'aide de l'approximation GGA est représentée sur les figures III.2. Tandis que les résultats de calcul comparés à d'autres calculs théoriques et quelques données expérimentales sont résumés sur le Tableau III.2.

Par comparaison de nos résultats avec les données disponibles, on a constaté un bon accord. Pr rapport aux résultats expérimentaux et puisque la GGA surestime le paramètre de maille et la LDA le sous-estime, nos calculs sont en très bonne concordance.

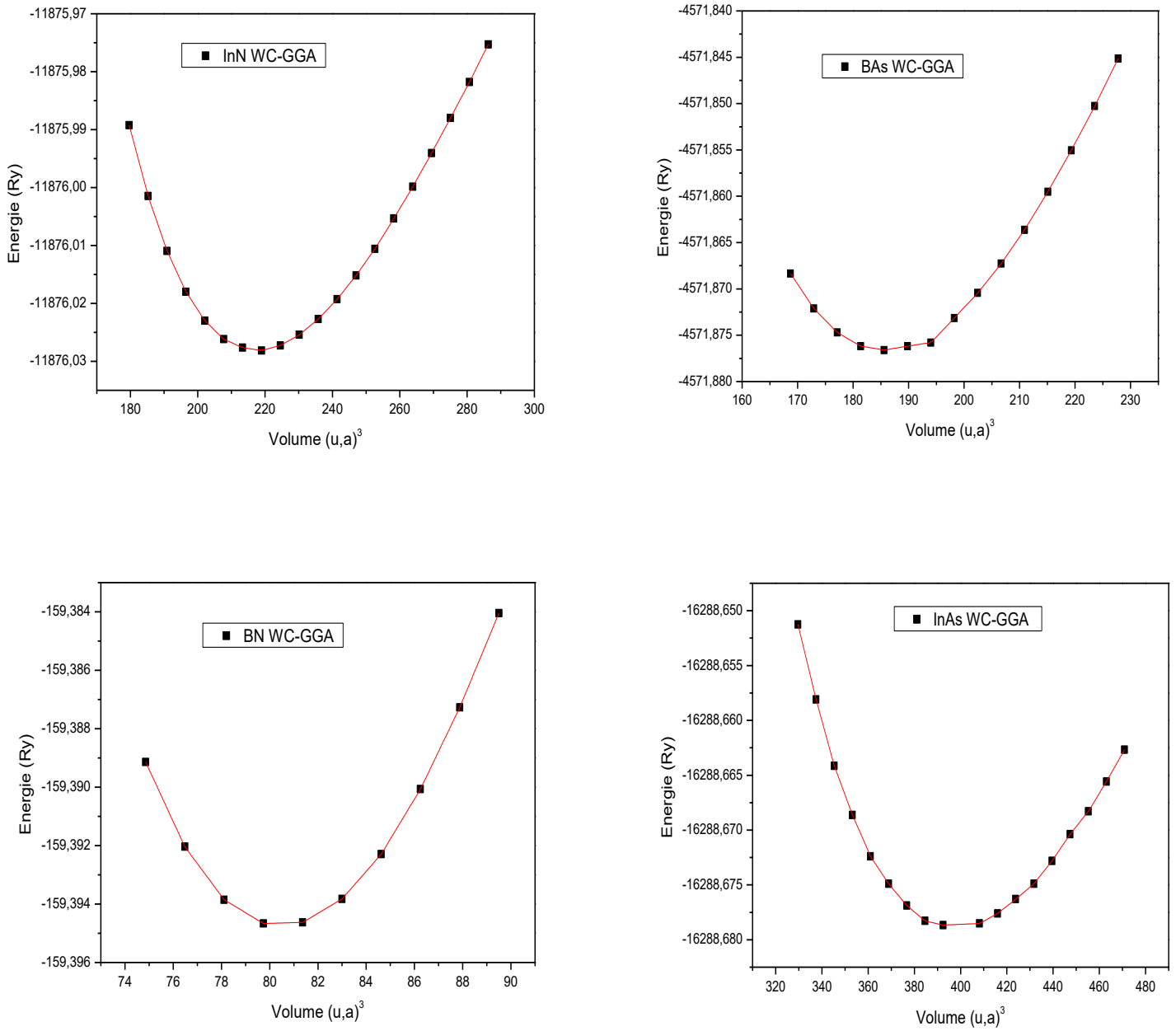


Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires.

| | | Nos calculs | | Autres calculs | |
|-----------------------|------------|-------------|--------|---|---------------------------------------|
| Composés binaires | Paramètres | WC-GGA | PW-LDA | Théorique | Expérimental |
| BN | a (Å) | 3.62 | 3.58 | 3.57 ^a , 3.60 ^b | 3.615 ^c |
| | B (GPa) | 371.24 | 412.09 | 395 ^a , 367 ^b | 369 ^c |
| | B' | 3.77 | 5.03 | 3.67 ^a | ~4 ^c |
| BA_s | a (Å) | 4.79 | 4.73 | 4.74 ^d , 4.81 ^d | 4.74 ^e , 4.81 ^e |
| | B (GPa) | 141.36 | 146.50 | 147.5 ^d , 131.2 ^d | 152 ^e , 133 ^e |
| | B' | 4.73 | 4.47 | 4.17 ^d , 4.21 ^d | 3.65 ^e , 3.75 ^e |
| InN | a (Å) | 5.05 | 4.94 | 4.945 ^f , 4.98 ^g | 4.98 ^j |
| | B (GPa) | 121.30 | 146.44 | 145 ^f , 155.35 ^g | 137 ⁱ |
| | B' | 4.82 | 4.56 | 4.75 ^h , 4.49 ^g | |
| InAs | a (Å) | 6.15 | 6.01 | 5.9019 ^k | 6.0583 ^k |
| | B (GPa) | 49.90 | 59.34 | 61.90 ^k | 57.90 ^k |
| | B' | 4.08 | 4.67 | 4.487 ^k | 4.79 ^k |

Tableau III.2 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires BN, BA_s, InN et InAs. ^a Réf. [16]. ^b Réf. [17-18]. ^c Réf. [19]. ^d Réf. [20]. ^e Réf. [21]. ^f Réf. [10]. ^g Réf. [11]. ^h Réf. [12]. ⁱ Réf. [13]. ^j Réf. [14]. ^k Réf. [15].

III.3.2 les alliages ternaires InN_yAs_{1-y}, B_xIn_{1-x}As, B_xIn_{1-x}N et B_xN_yAs_{1-y} :

De la même manière et à l'aide de l'équation III.1 de l'énergie total représentée sur la figure III.3, le paramètre de maille et le module de compressibilité des alliages ternaires InN_yAs_{1-y}, B_xIn_{1-x}As, B_xIn_{1-x}N et B_xN_yAs_{1-y} ont été déduit et résumés sur le Tableau III.3 comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles.

Par rapport aux résultats déjà publiés dans la littérature, nos résultats de calcul sont très acceptables et très proches.

Chapitre III : Résultats et discussions

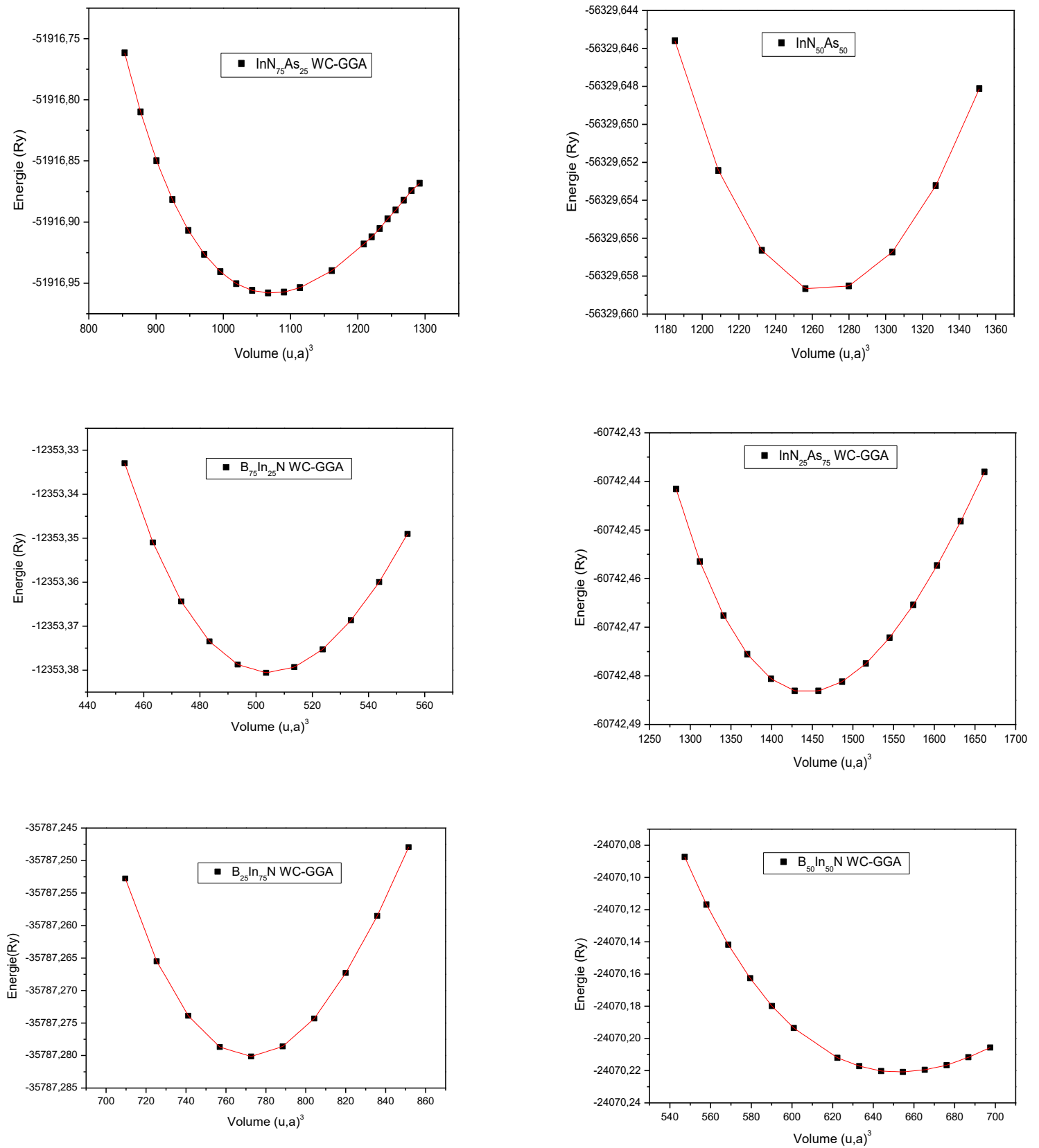


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés ternaires.

| | | Nos calcules | | Autres calcules | |
|--|------------|--------------|--------|---|--------------|
| Composés ternaires | Paramètres | WC-GGA | PW-LDA | Théorique | Expérimental |
| InN_{0.25}As_{0.75} | a (Å) | 5.98 | 5.83 | | |
| | B (GPa) | 53.68 | 67.87 | | |
| | B' | 4.87 | 5.03 | | |
| InN_{0.50}As_{0.50} | a (Å) | 5.73 | 5.58 | | |
| | B (GPa) | 64.28 | 80.68 | | |
| | B' | 4.64 | 4.95 | | |
| InN_{0.75}As_{0.25} | a (Å) | 5.41 | 5.29 | | |
| | B (GPa) | 83.16 | 103.41 | | |
| | B' | 4.59 | 4.80 | | |
| B_{0.25}In_{0.75}As | a (Å) | 5.97 | 5.90 | | |
| | B (GPa) | 58.10 | 60.00 | | |
| | B' | 4.25 | 4.90 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}As | a (Å) | 5.66 | 5.56 | | |
| | B (GPa) | 69.93 | 77.86 | | |
| | B' | 4.56 | 4.73 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}As | a (Å) | 5.29 | 5.22 | | |
| | B (GPa) | 93.80 | 101.27 | | |
| | B' | 5.22 | 4.71 | | |
| B_{0.25}In_{0.75}N | a (Å) | 4.85 | 4.75 | | |
| | B (GPa) | 137.86 | 162.08 | | |
| | B' | 4.48 | 4.64 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}N | a (Å) | 4.59 | 4.51 | | |
| | B (GPa) | 166.39 | 195.07 | | |
| | B' | 4.47 | 4.51 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}N | a (Å) | 4.21 | 4.15 | | |
| | B (GPa) | 224.40 | 255.10 | | |
| | B' | 4.23 | 4.18 | | |
| BN_{0.25}As_{0.75} | a (Å) | 4.63 | 4.55 | | |
| | B (GPa) | 151.74 | 166.75 | | |
| | B' | 3.67 | 4.05 | | |
| BN_{0.50}As_{0.50} | a (Å) | 4.39 | 4.30 | 4.34 ^a , 4.39-4.3 ^b | |
| | B (GPa) | 178.68 | 202.01 | 188.9 ^a , 178.6-202 ^b | |
| | B' | 3.88 | 3.64 | 3.88-3.64 ^b | |
| BN_{0.75}As_{0.25} | a (Å) | 4.07 | 4.00 | | |
| | B (GPa) | 236.42 | 264.23 | | |
| | B' | 3.69 | 3.89 | | |

Tableau III.3 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés ternaires InN_xAs_{1-y} , $B_xIn_{1-x}As$, $B_xIn_{1-x}N$ et $B_xN_yAs_{1-y}$. ^a Réf. [22]. ^b Réf. [23].

Il est à noter que la variation du paramètre de maille en fonction de la composition suit une loi linéaire d'après la loi de Végard. Pratiquement, il y a toujours une déviation dans un sens ou dans un autre par rapport à cette loi. Les variations des paramètres de maille de nos alliages ternaires sont représentées sur les figures III- (4-11). L'ajustement des valeurs calculées à l'aide d'une fonction polynomiale quadratiques nous a permis de calculer le désordre(Bowing) du paramètre de réseau. Par conséquent, nous avons trouvé de légères déviations par rapport à la loi de Végard qui sont représentées sur le Tableau III.4. L'origine de cette déviation est due à l'écart existant entre les deux paramètres de maille des composés binaires parents constituant chaque l'alliage.

Les variations des modules de compressibilités sont aussi montrées sur les figures, ces variations montrent une déviation par rapport au comportement linéaire à cause de l'écart enregistré entre les deux modules de compressibilité des composés binaires parents constituant chaque alliage.

A partir de ce tableau, on peut clairement voir que les ternaires les plus adéquats, si on veut les utiliser pour fabriquer avec un bon accord de maille des dispositifs optoélectroniques sur substrats GaAs ou InP sont **$\text{In}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{As}$** et **$\text{InN}_{0.25}\text{As}_{0.75}$** respectivement.

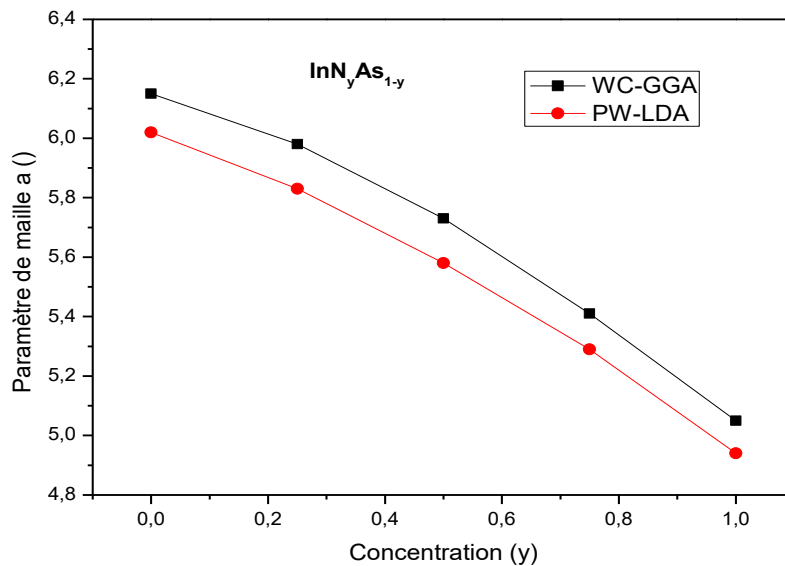


Figure III.3 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$.

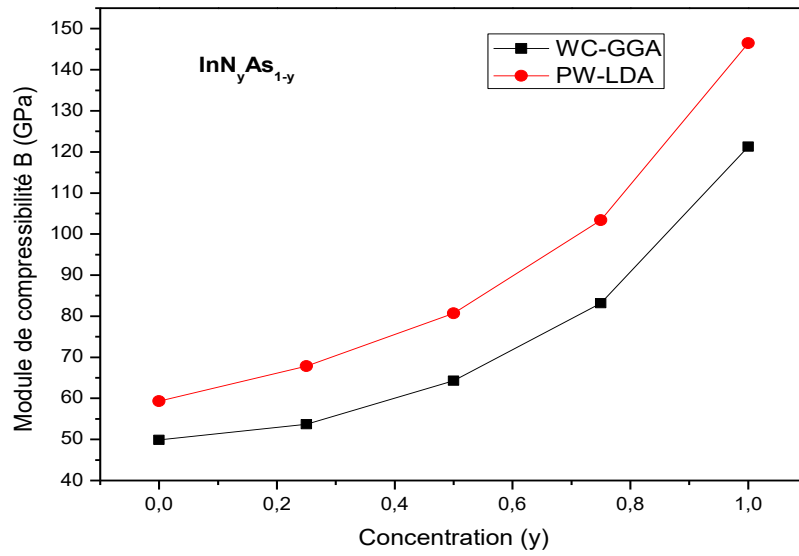


Figure III.4: La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$.

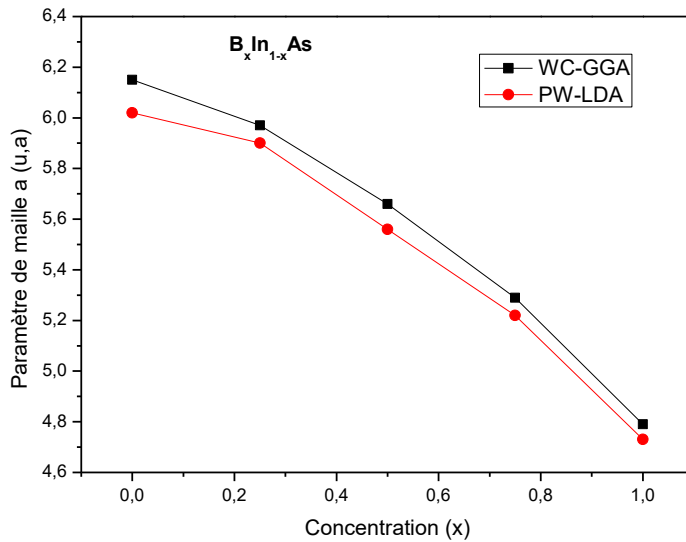


Figure III.5 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$.

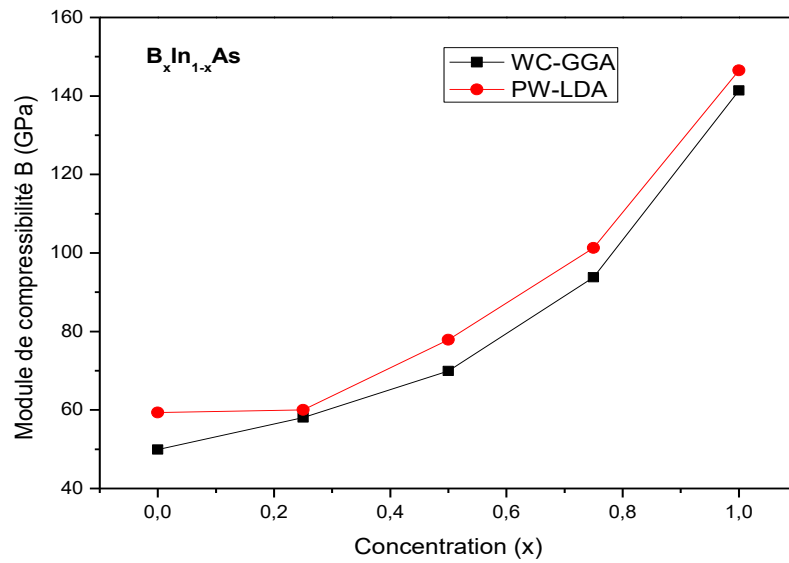


Figure III.6 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $B_xIn_{1-x}As$.

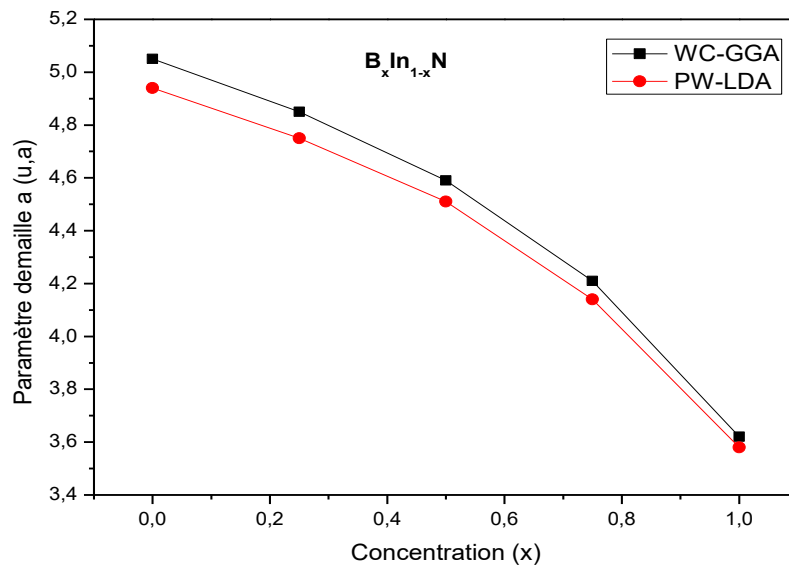


Figure III.7 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $B_xIn_{1-x}N$.

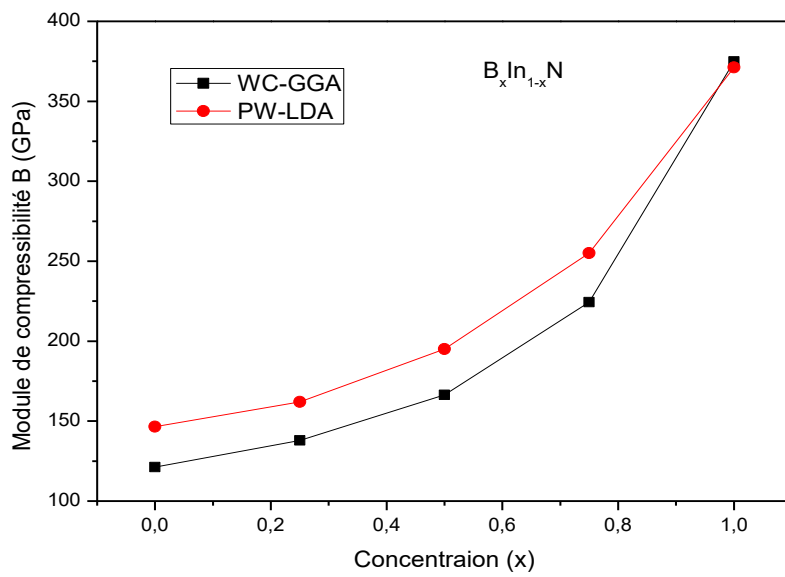


Figure III.8 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $B_xIn_{1-x}N$.

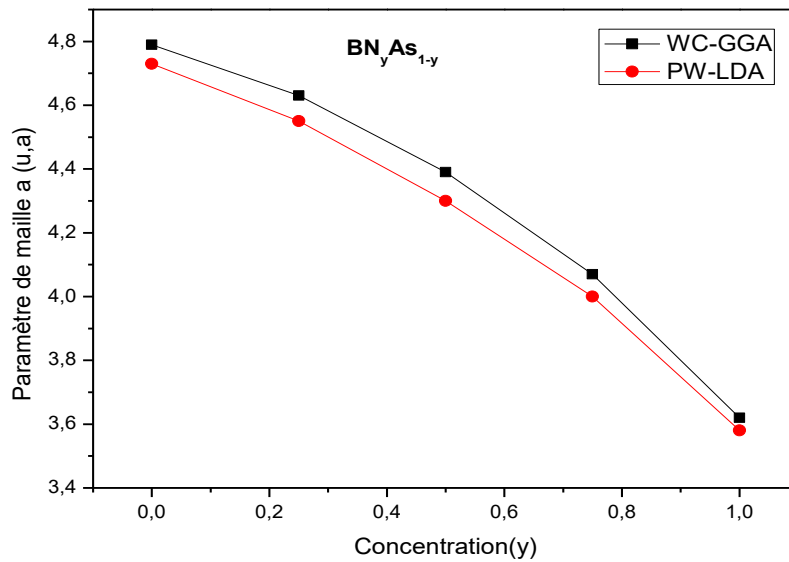


Figure III.9 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire BN_yAs_{1-y} .

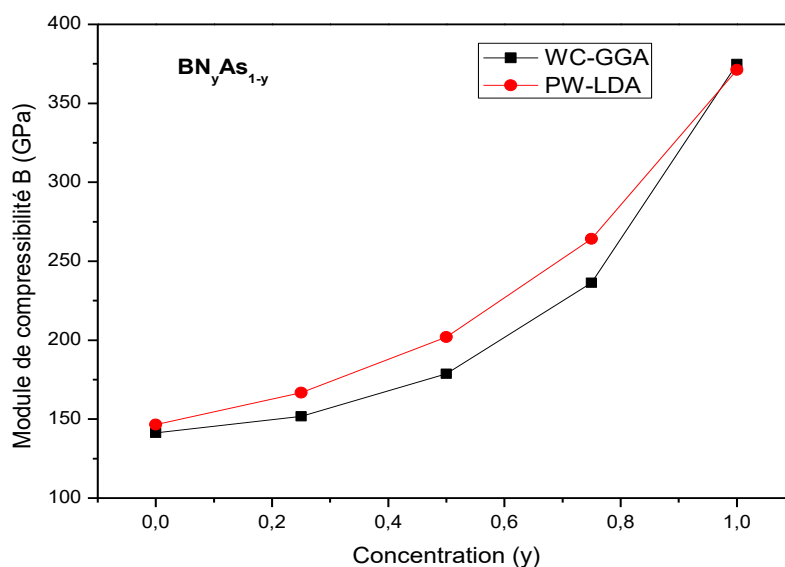


Figure III.10 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire BN_yAs_{1-y} .

| Composé ternaire | Paramètre de courbure pour la constante de maille (a) | | Paramètre de courbure pour le module de compressibilité (B) | |
|------------------|---|--------|---|---------|
| | WC-GGA | PW-LDA | WC-GGA | PW-LDA |
| InN_yAs_{1-y} | -1.108 | -1.08 | 68.912 | 83.896 |
| $B_xIn_{1-x}As$ | -1.36 | -1.304 | 87.448 | 86.244 |
| $B_xIn_{1-x}N$ | -1.4 | -1.332 | 237.44 | 217.048 |
| BN_yAs_{1-y} | -1.16 | -1.14 | 220.656 | 218.784 |

Tableau III.4 : Paramètres de courbures pour la constante de maille et le module de compressibilité des alliages ternaires.

III.3.3 les alliages quaternaires $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$:

Les alliages quaternaires quadratiques sont formés à l'aide de quatre composés binaires et leurs propriétés sont des combinaisons des propriétés des quaternaires parents, par conséquent, ils ont un large domaine d'application et on peut avoir un

intervalle étendu des paramètres de maille qu'on peut avoir en fonction de deux concentrations x et y . De ce fait, nous avons aussi prédit les paramètres de maille des alliages quaternaires qui sont résumés sur le tableau Avec les modules de compressibilités correspondants, après bien sur minimisation de l'énergie de formation totale.

La **figure III.11** montre la variation de l'énergie totale de quelques alliages quaternaires choisis, $B_{0.25}In_{0.75}N_{0.25}As_{0.75}$, $B_{0.25}In_{0.75}N_{0.5}As_{0.5}$, $B_{0.25}In_{0.75}N_{0.75}As_{0.25}$ et $B_{0.50}In_{0.50}N_{0.25}As_{0.75}$.

Les paramètres de maille des neuf (09) alliages quaternaires sont récapitulés sur le Tableau III.4 avec les modules de compressibilités des mêmes alliages. A partir de ce tableau, on peut clairement voir que le quaternaire le plus adéquat, si on veut l'utiliser pour fabriquer avec un bon accord de maille des dispositifs optoélectroniques sur substrats GaAs est **$B_{0.25}In_{0.75}N_{0.25}As_{0.75}$** .

Chapitre III : Résultats et discussions

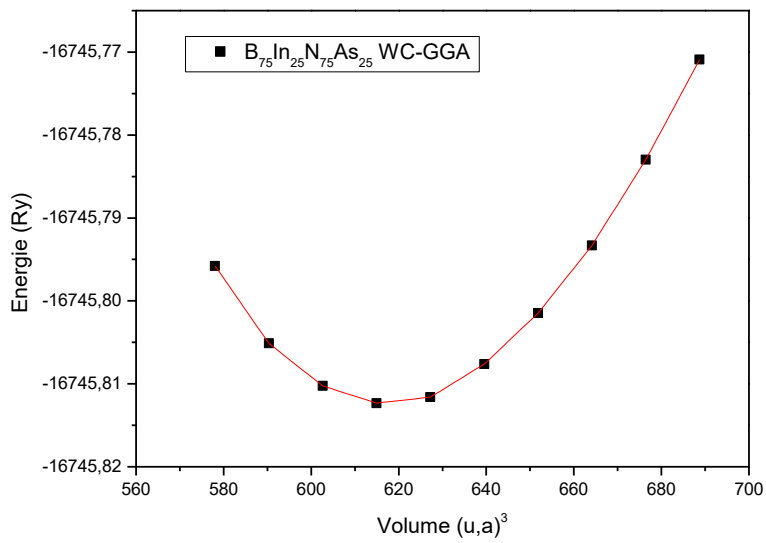
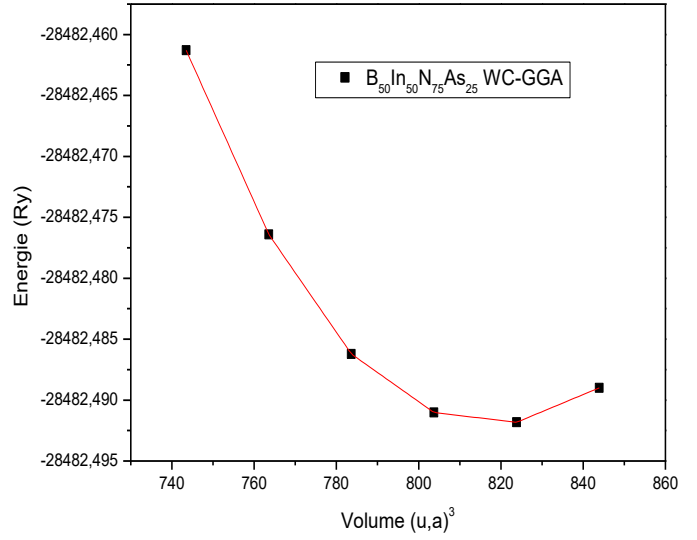
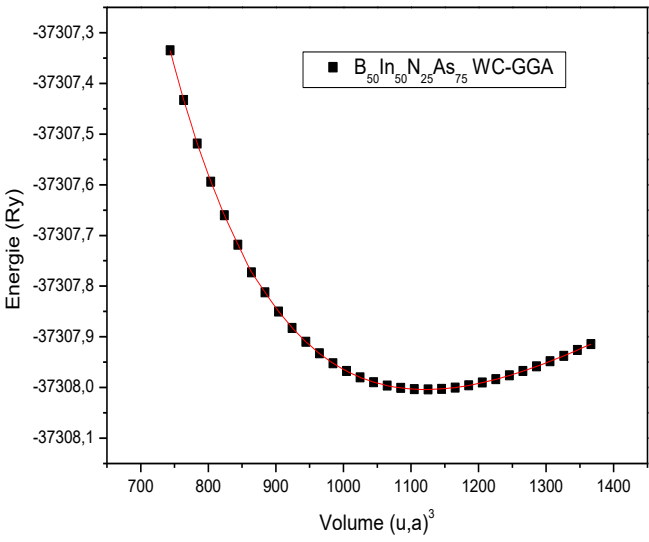
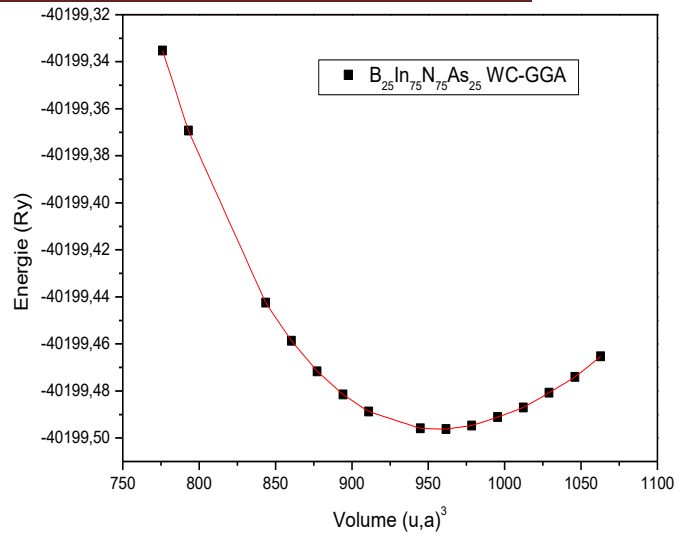
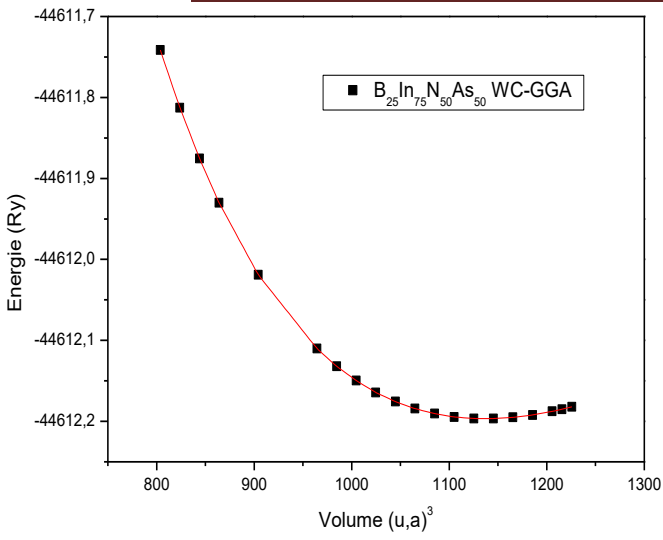


Figure III.11 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés quaternaires.

| | | Nos calculs | | Autres calculs | |
|---|------------|-------------|--------|----------------|--------------|
| Composés quaternaires | Paramètres | WC-GGA | PW-LDA | Théorique | Expérimental |
| B_{0.25}In_{0.75}N_{0.25}As_{0.75} | a (Å) | 5.77 | 5.63 | | |
| | B (GPa) | 60.73 | 74.72 | | |
| | B' | 4.57 | 4.83 | | |
| B_{0.25}In_{0.75}N_{0.5}As_{0.5} | a (Å) | 5.52 | 5.39 | | |
| | B (GPa) | 71.47 | 89.26 | | |
| | B' | 4.65 | 4.86 | | |
| B_{0.25}In_{0.75}N_{0.75}As_{0.25} | a (Å) | 5.21 | 5.09 | | |
| | B (GPa) | 94.24 | 114 | | |
| | B' | 4.58 | 4.67 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}N_{0.25}As_{0.75} | a (Å) | 5.50 | 5.37 | | |
| | B (GPa) | 71.64 | 87.77 | | |
| | B' | 4.61 | 4.57 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}N_{0.50}As_{0.50} | a (Å) | 5.35 | 5.25 | | |
| | B (GPa) | 69.88 | 85.88 | | |
| | B' | 4.76 | 4.67 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}N_{0.75}As_{0.25} | a (Å) | 4.95 | 4.85 | | |
| | B (GPa) | 111.94 | 141.21 | | |
| | B' | 4.70 | 5.04 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}N_{0.25}As_{0.75} | a (Å) | 5.31 | 5.03 | | |
| | B (GPa) | 97.07 | 115.43 | | |
| | B' | 4.63 | 4.63 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}N_{0.50}As_{0.50} | a (Å) | 4.89 | 4.80 | | |
| | B (GPa) | 113.37 | 133.32 | | |
| | B' | 4.60 | 4.17 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}N_{0.75}As_{0.25} | a (Å) | 4.59 | 4.50 | | |
| | B (GPa) | 152.48 | 178 | | |
| | B' | 4.56 | 4.46 | | |

Tableau III.5 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés quaternaires $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$.

Les figures III- (12-15) représentent la variation du paramètre de maille et du module de compressibilité de nos alliages quaternaires en fonction des deux concentrations x et y . Il est clair que cette variation suit la loi de Vegard.

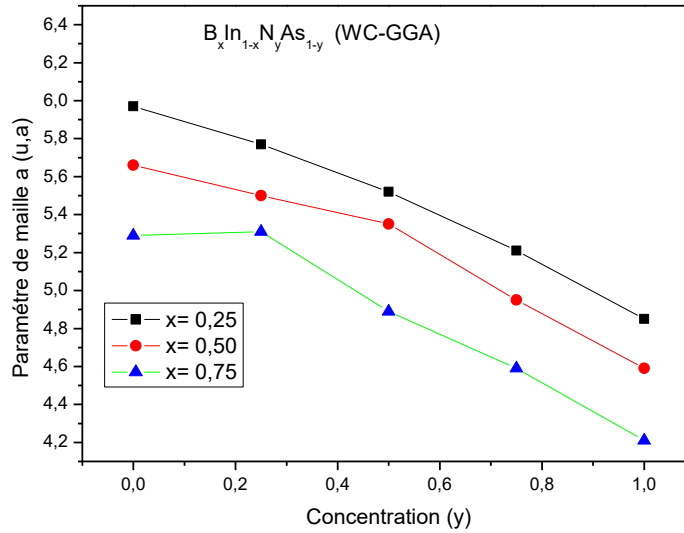


Figure III.12 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}NyAs_{1-y}$ par l'approximation WC-GGA.

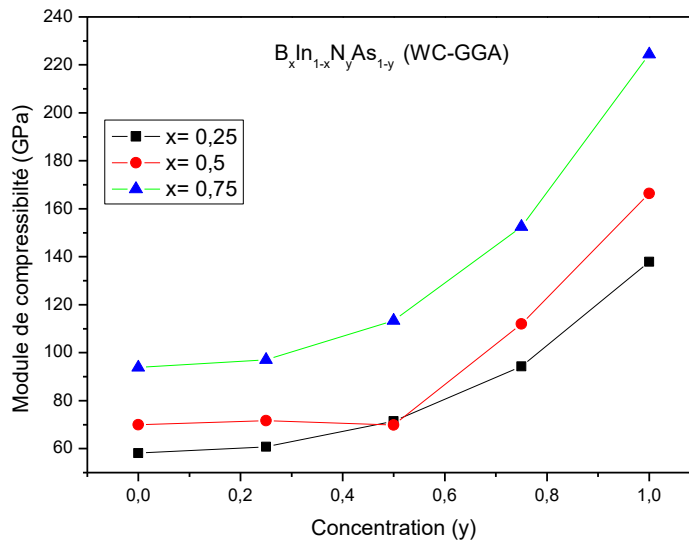


Figure III.13 : La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}NyAs_{1-y}$ par l'approximation WC-GGA.

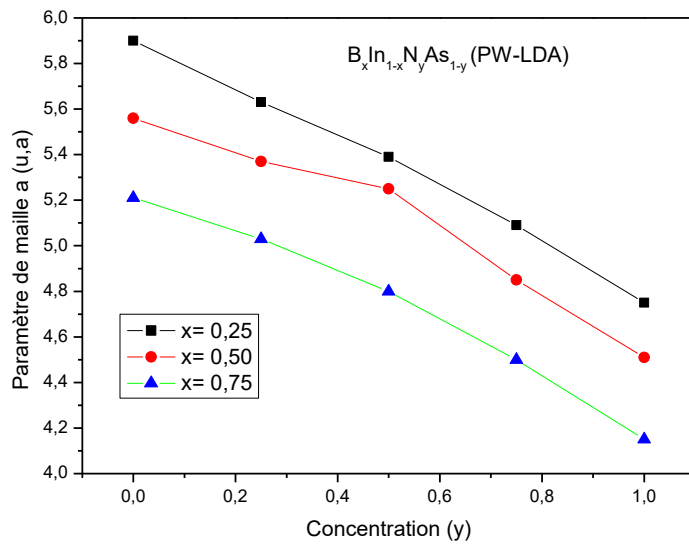


Figure III.14 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ par l'approximation PW-LDA.

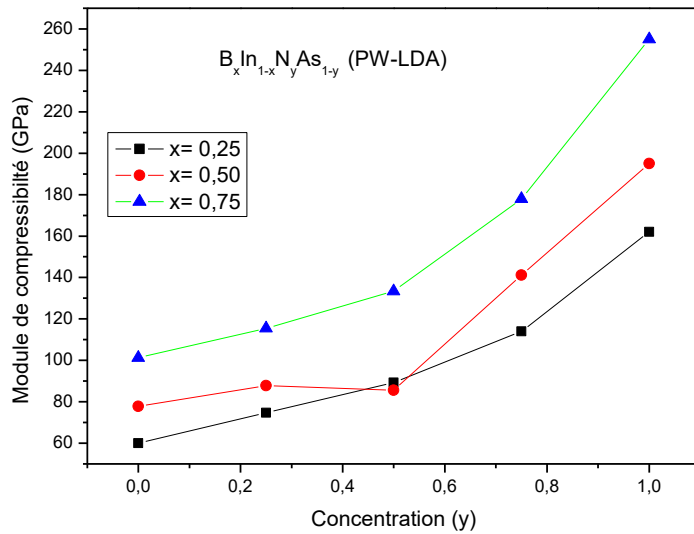


Figure III.15 : La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ par l'approximation PW-LDA.

III.4 Propriétés électroniques :

III.4.1 Structure de bande :

Dans la physique de solide, la théorie des bandes d'énergies détermine les énergies possibles des électrons dans un solide, dans la structure de bandes, on distingue les bandes d'énergies permises et les bandes d'énergies interdites dont la largeur permet de caractériser notre semi-conducteur et de comprendre la notion de conductivité électrique.

A travers notre calcul, nous avons pu représenter les structures de bandes de nos composés binaires et alliages ternaires et quaternaires dans le réseau réciproques, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les calculs ont été effectués à l'aide des paramètres de mailles qu'on a optimisé dans la partie précédente de chaque composé et utilisant les deux approximations GGA et TB-mBJ.

III.4.1.1 Les alliages binaires BN, BIn, InN et InAs :

La figure III.17 représente les structures de bandes pour les composés binaires InN, InAs, BN et BAs à partir de ces figures, on remarque que les composés examinés sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe pour les composés InAs, InN et indirecte pour les composés BN et BAs.

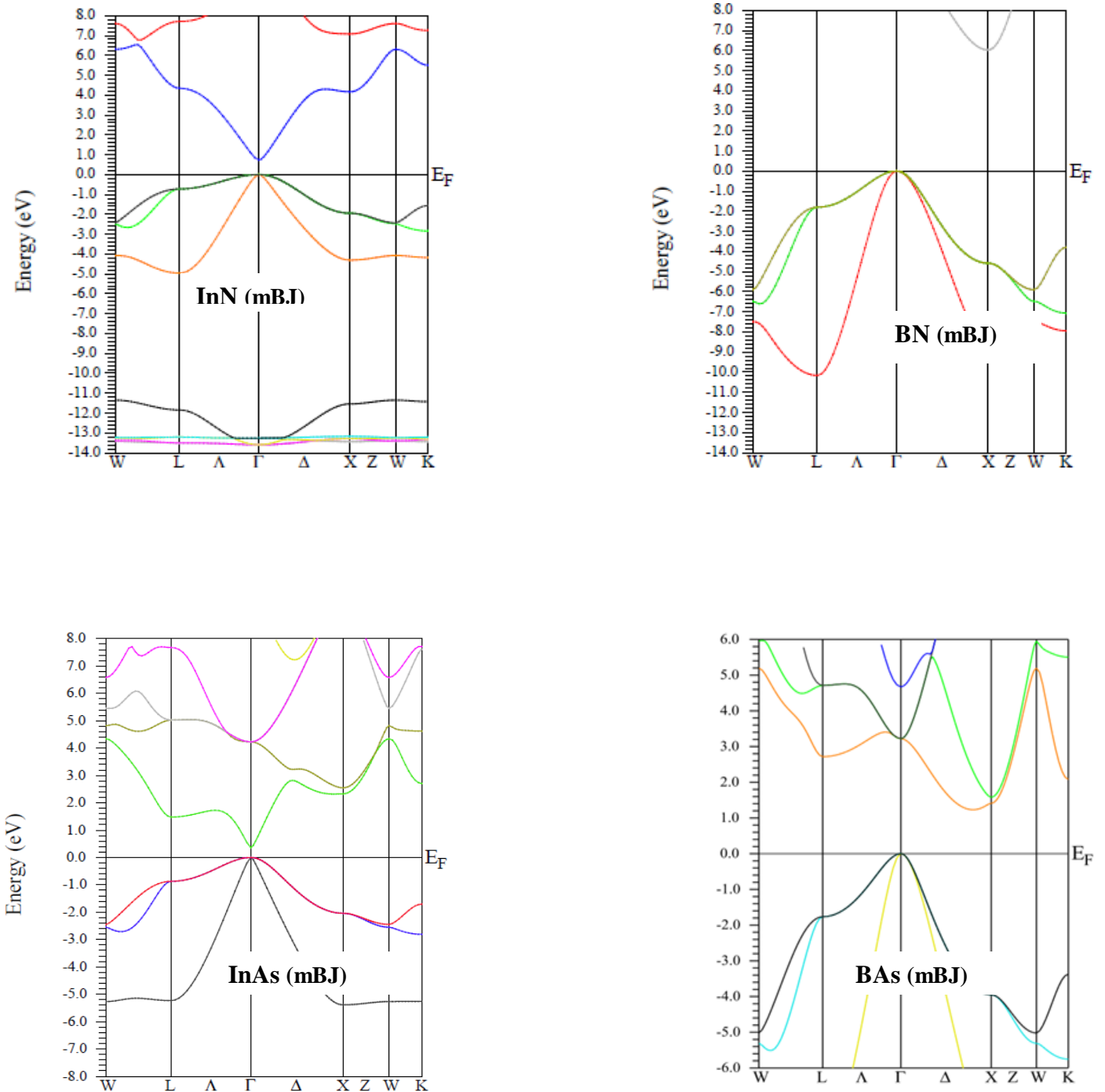


Figure III.16 : Structure de bandes des alliages binaires InN, BN, InAs et BAs.

Les valeurs calculées des énergies de gap direct et indirect pour les alliages binaires sont listées dans le tableau III.6, il contient également des résultats expérimentaux et

théoriques obtenus par différentes méthodes, il est clair que nos résultats présentent un excellent accord avec ceux disponibles dans la littérature.

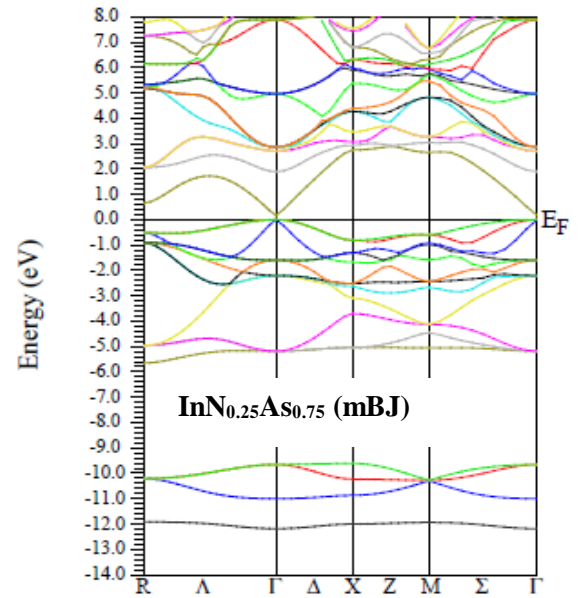
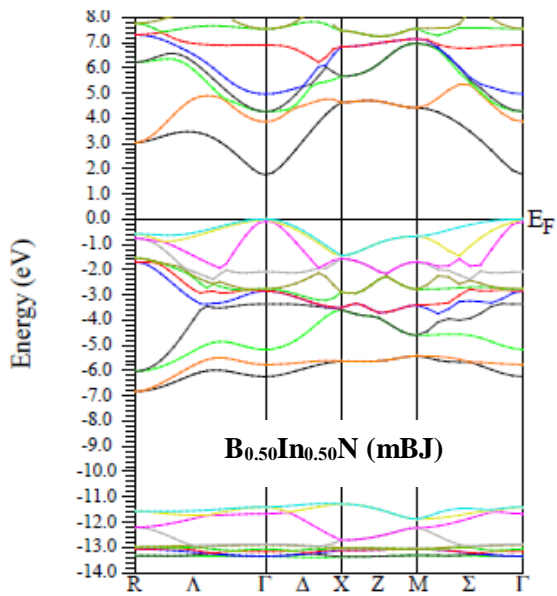
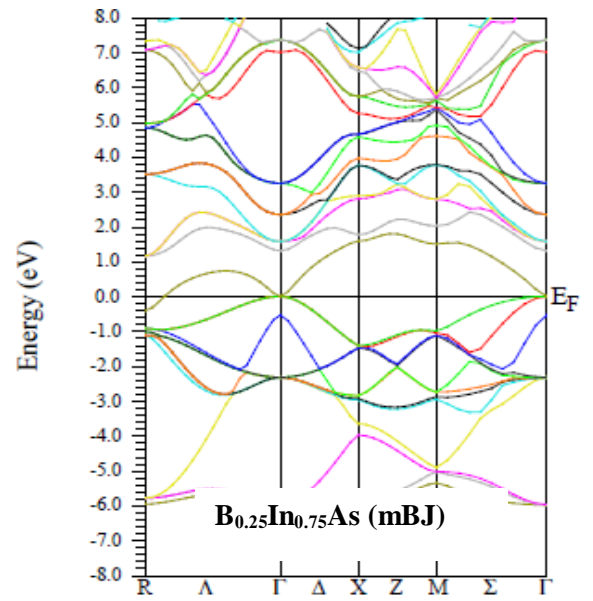
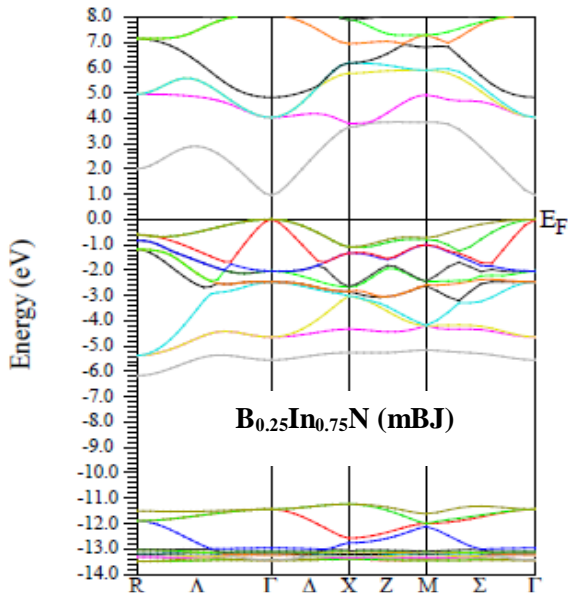
| | | Nos calculs | | Autres calculs | |
|-------------------|---------------------------------|-------------|-------|---------------------------------------|-------------------|
| Composes binaires | Energie de gap (ev) | WC_GGA | mBJ | Théorique | Expérimental |
| BN | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 8.79 | 10.58 | 8.78 ^a | 6.3 ^c |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 4.46 | 6.02 | 4.45 ^a , 5.42 ^b | 6 ^b |
| BAs | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 3.21 | 3.24 | 3.34 ^d | 1.46 ^e |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.41 | 1.23 | 1.93 ^d , 1.82 ^b | 0.67 ^f |
| InN | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 0.00 | 0.73 | 0.69 ^g | 0.7 ⁱ |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 2.90 | 4.16 | 2.765 ^h | 2.11 ^j |
| InAs | $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ | 0.00 | 0.36 | 0.568, 0.499 | |
| | $E_{\Gamma \rightarrow X}$ | 1.64 | 2.33 | | |

Tableau III.6 : Les énergies de gap direct et indirect des composés binaires. ^a Réf. [23]. ^b Réf. [30]. ^c Réf. [27]. ^d Réf. [26]. ^e Réf. [28]. ^f Réf. [29]. ^g Réf. [24]. ^h Réf. [11]. ⁱ Réf. [14]. ^j Réf. [25].

III.4.1.2 Les alliages ternaires $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{B}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$:

Puisque les structures de bandes varient de nature et de largeur en fonction de la composition x , ce qui fait que les alliages semi-conducteurs ternaires sont fréquemment utilisés à différentes concentrations comme des potentiels candidats à d'autres matériaux.

Les structures de bandes ont été aussi calculées pour les alliages ternaires $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{B}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ pour les différentes concentrations $x=(0.00,0.25,0.50,0.75,1.00)$ et elles sont montrées sur la figure III.18.



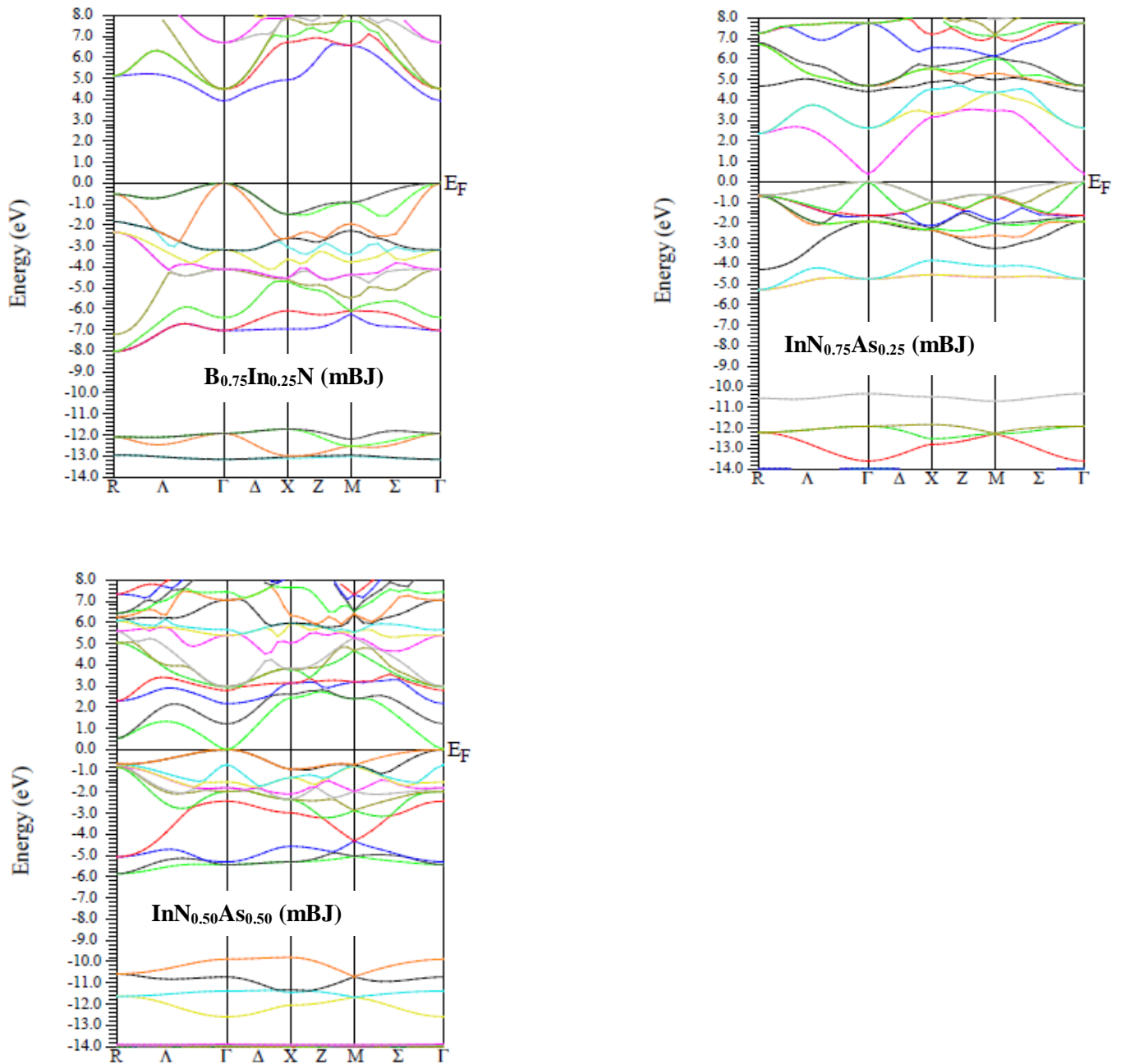


Figure III.17 : Structure de bandes des alliages ternaires.

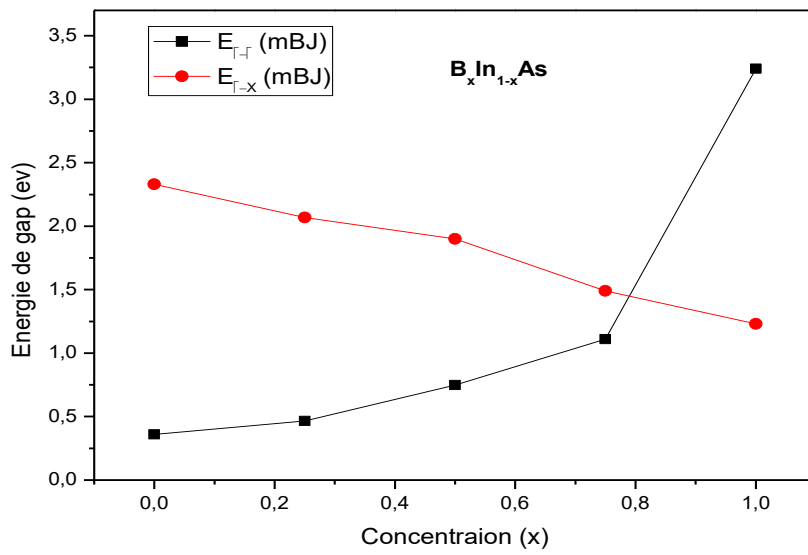
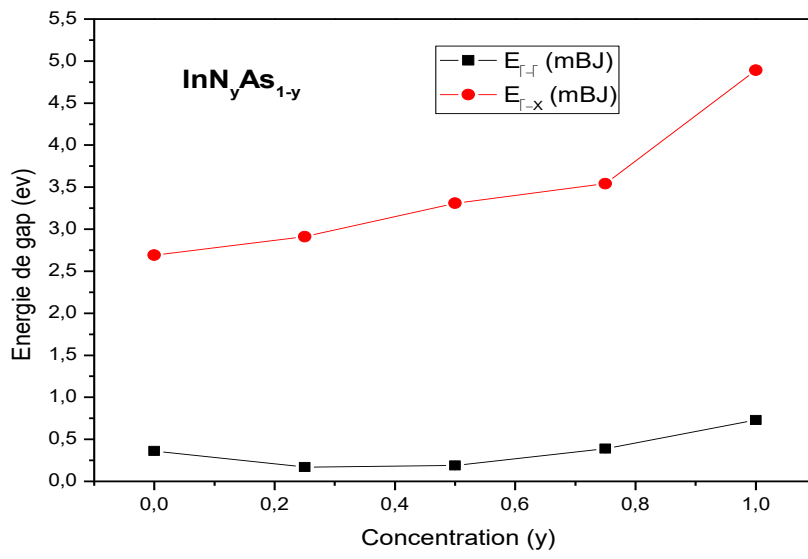
Les valeurs obtenues de l'énergie de la bande interdite sont résumées dans le tableau III.7.

| | | Nos calculs | | Autres calculs | |
|--|------------------------|-------------|--------|--------------------------------------|--------------|
| Composes ternaires | Energie de gap (ev) | WC-GGA | mBJ | Théorique | Expérimental |
| InN_{0.25}As_{0.75} | E_{Γ→Γ} | 0.00 | 0.17 | | |
| | E_{Γ→X} | 2.18 | 2.74 | | |
| InN_{0.50}As_{0.50} | E_{Γ→Γ} | 0.00 | 0.19 | | |
| | E_{Γ→X} | 2.44 | 3.12 | | |
| InN_{0.75}As_{0.25} | E_{Γ→Γ} | 0.00 | 0.39 | | |
| | E_{Γ→X} | 2.41 | 3.15 | | |
| B_{0.25}In_{0.75}As | E_{Γ→Γ} | 0.00 | 0.4647 | | |
| | E_{Γ→X} | 1.63 | 2.0676 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}As | E_{Γ→Γ} | 0.07 | 0.7477 | | |
| | E_{Γ→X} | 1.38 | 1.899 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}As | E_{Γ→Γ} | 1.09 | 1.11 | | |
| | E_{Γ→X} | 0.94 | 1.49 | | |
| B_{0.25}In_{0.75}N | E_{Γ→Γ} | 0.00 | 0.95 | | |
| | E_{Γ→X} | 2.63 | 3.64 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}N | E_{Γ→Γ} | 0.76 | 1.76 | | |
| | E_{Γ→X} | 3.52 | 4.63 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}N | E_{Γ→Γ} | 2.91 | 3.91 | | |
| | E_{Γ→X} | 3.63 | 4.91 | | |
| BN_{0.25}As_{0.75} | E_{Γ→Γ} | 0.03 | 0 | | |
| | E_{Γ→X} | 2.76 | 2.86 | | |
| BN_{0.50}As_{0.50} | E_{Γ→Γ} | 0.3 | 0.28 | 1.2 ^c | |
| | E_{Γ→X} | 1.90 | 3.77 | 2.56 ^b , 1.9 ^a | |
| BN_{0.75}As_{0.25} | E_{Γ→Γ} | 1.99 | 1.87 | | |
| | E_{Γ→X} | 5.36 | 5.62 | | |

Tableau III.7 : Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaires. ^a Réf. [23]. ^b Réf. [22]. ^c Réf. [31].

A partir des graphes représentant les variations des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la composition x et y des alliages ternaires InN_yAs_{1-y}, B_xIn_{1-x}As, B_xIn_{1-x}N et B_xN_yAs_{1-y}, illustrées dans la figure III.19, on peut conclure que :

- L'alliage ternaire InN_yAs_{1-y} est à gap direct dans l'intervalle [0,1]
- L'alliage ternaire B_xIn_{1-x}As devient à gap indirect au-delà de x=0.79 de Bore
- L'alliage ternaire B_xIn_{1-x}N devient à gap indirect au-delà de x=0.82 de Bore
- L'alliage ternaire B_xN_yAs_{1-y} est à gap direct dans l'intervalle [0.1, 0.86] et à gap indirect en dehors.



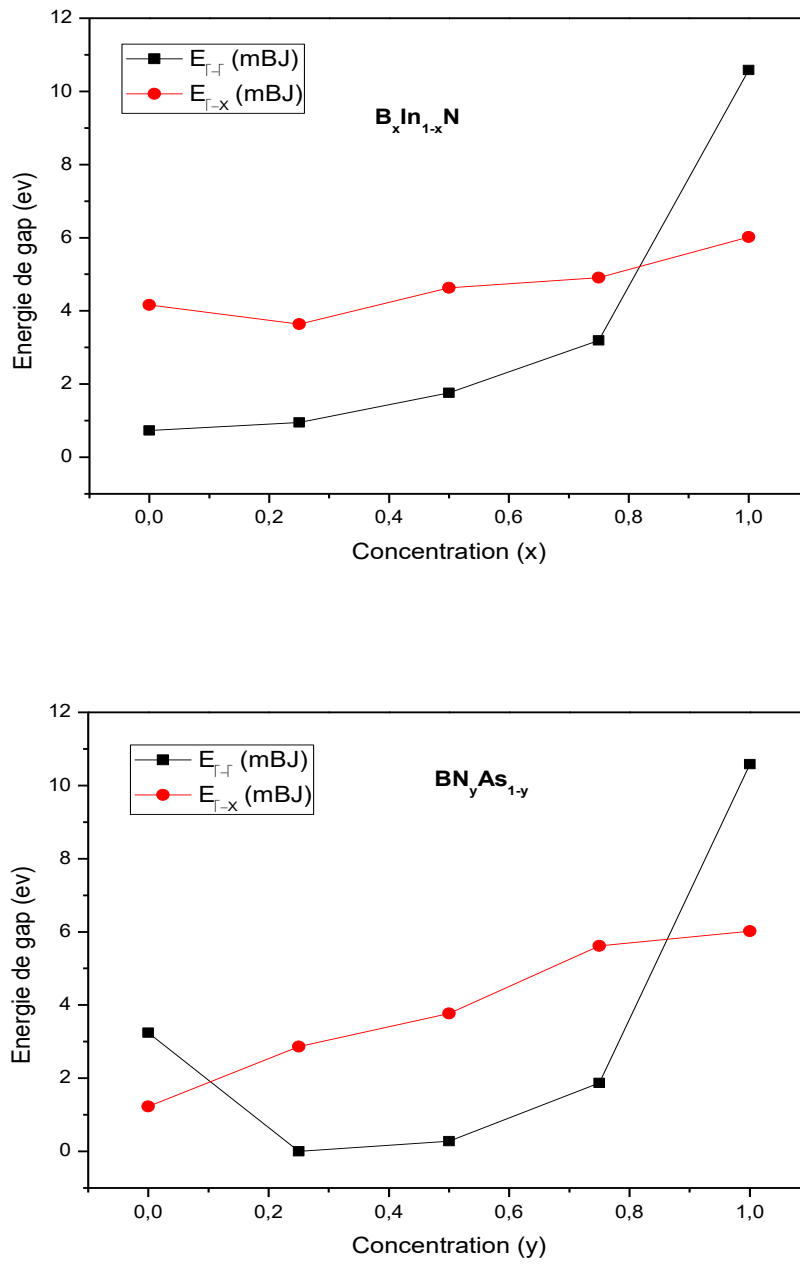


Figure III.18 : La variation des énergies de bandes interdites direct et indirect en fonction de la concentration x et y des alliages ternaires.

De plus, les valeurs calculées des énergies de bande interdite ont été ajustées par des fonctions polynomiales quadratiques.

Les équations des courbes ajustées sont les suivantes :

Pour $\text{InN}_y\text{As}_{1-y}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = -1.03314x^2 + 1.41714x + 0.35314 \quad (\text{III.3})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 0.65657x^2 + 0.97143x + 2.40743 \quad (\text{III.4})$$

Pour $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = -2.15777x^2 + 4.71989x + 0.49341 \quad (\text{III.5})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = -0.84178x^2 - 0.26926x + 2.32518 \quad (\text{III.6})$$

Pour $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = -8.32114x^2 + 17.09714x + 1.19114 \quad (\text{III.7})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = -0.91829x^2 + 2.91429x + 4.03829 \quad (\text{III.8})$$

Pour $\text{BN}_y\text{As}_{1-y}$:

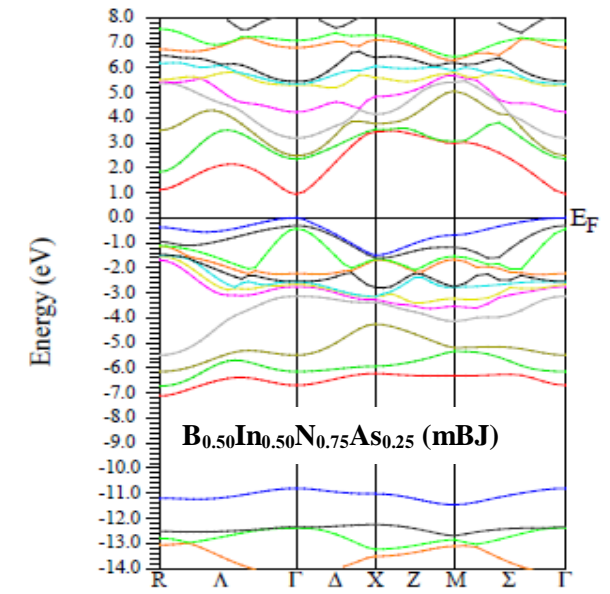
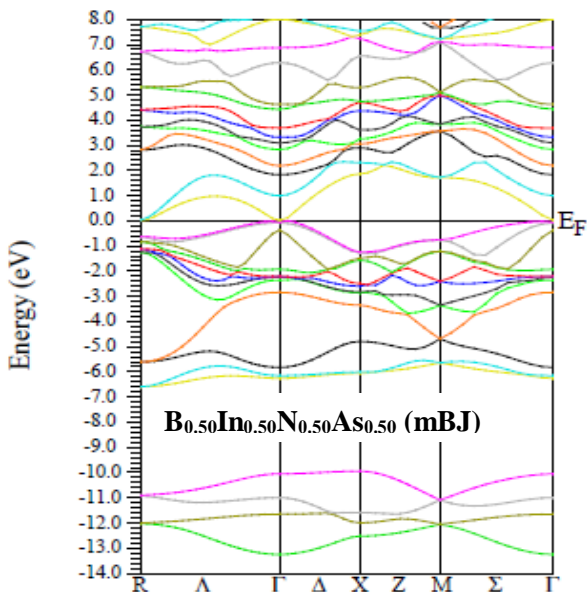
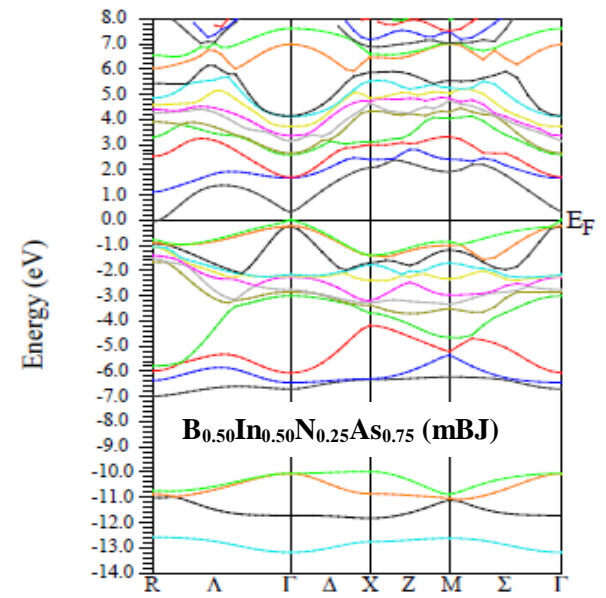
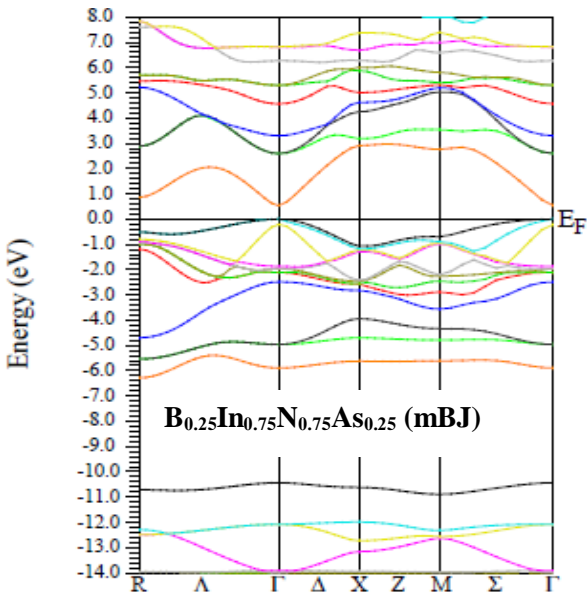
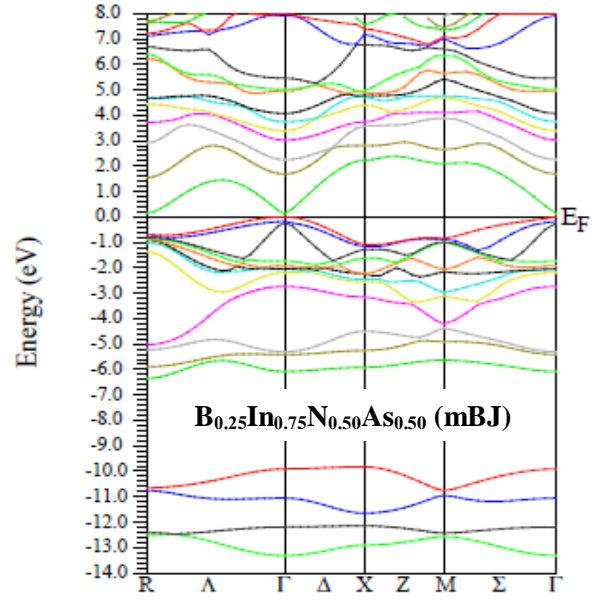
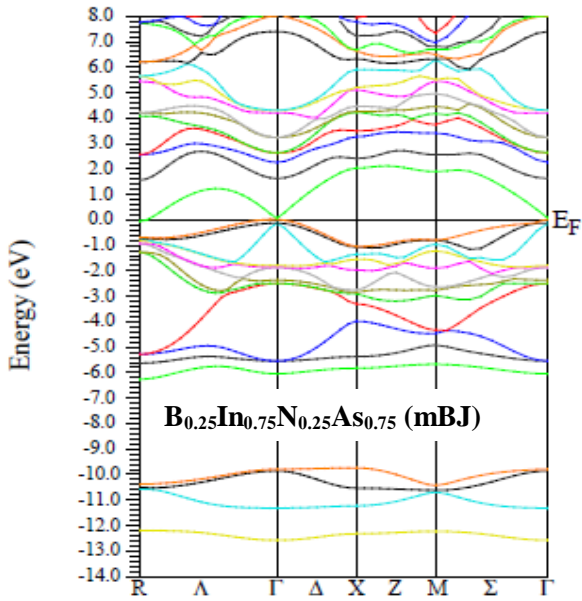
$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = -22.19143x^2 + 28.81143x + 3.48543 \quad (\text{III.9})$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 6.67314x^2 - 1.73714x + 1.21486 \quad (\text{III.10})$$

L'écart entre les paramètres de réseau des composés binaires parents dans chaque alliage est à l'origine de la déviation du comportement linéaire des différentes expressions ci-dessus.

III.4.1.3 Les alliages quaternaires $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$:

La structure de bande a été aussi calculé pour les alliages quaternaires $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ pour les différentes concentrations $x = (0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00)$ est montré sur la figure III.20.



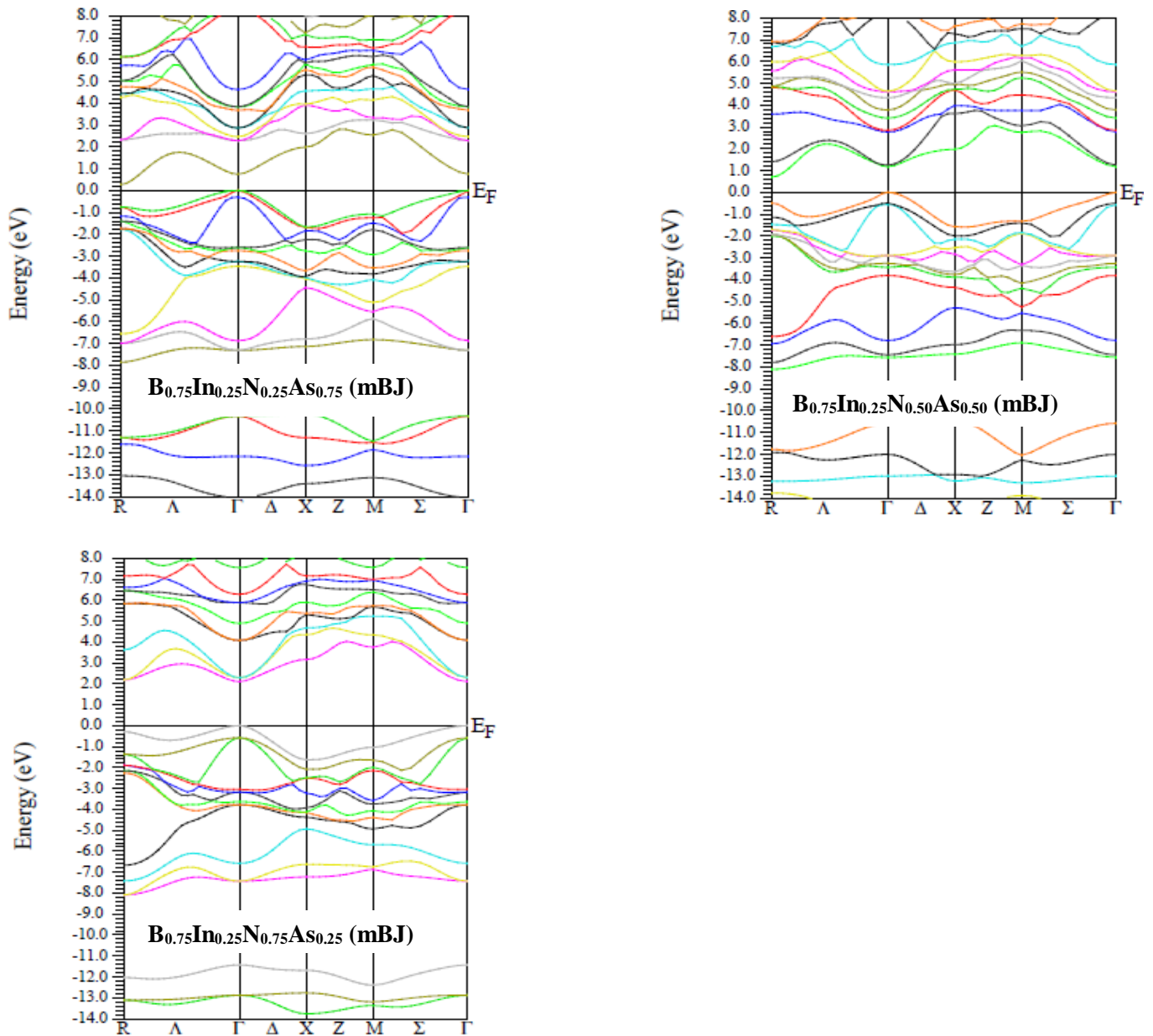


Figure III.19 : Structure de bandes des alliages quaternaires.

Les valeurs obtenues de l'énergie de la bande interdite sont résumées dans le tableau III.8.

Chapitre III : Résultats et discussions

| | | Nos calculs | | Autres calculs | |
|---|------------------------|-------------|-------|----------------|--------------|
| Composes quaternaires | Energie de gap (ev) | WC-GGA | mBJ | Théorique | Expérimental |
| B_{0.25}In_{0.75}N_{0.25}As_{0.75} | E_{Γ→Γ} | 0.06 | 0.07 | | |
| | E_{Γ→X} | 1.70 | 1.694 | | |
| B_{0.25}In_{0.75}N_{0.5}As_{0.5} | E_{Γ→Γ} | 0.11 | 0.12 | | |
| | E_{Γ→X} | 1.90 | 2.22 | | |
| B_{0.25}In_{0.75}N_{0.75}As_{0.25} | E_{Γ→Γ} | 0.01 | 0.53 | | |
| | E_{Γ→X} | 2.20 | 2.90 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}N_{0.25}As_{0.75} | E_{Γ→Γ} | 0.13 | 0.30 | | |
| | E_{Γ→X} | 1.76 | 2.07 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}N_{0.50}As_{0.50} | E_{Γ→Γ} | 0.09 | 0.43 | | |
| | E_{Γ→X} | 1.93 | 2.41 | | |
| B_{0.50}In_{0.50}N_{0.75}As_{0.25} | E_{Γ→Γ} | 0.06 | 0.94 | | |
| | E_{Γ→X} | 2.62 | 3.43 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}N_{0.25}As_{0.75} | E_{Γ→Γ} | 0.07 | 0.75 | | |
| | E_{Γ→X} | 1.47 | 1.99 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}N_{0.50}As_{0.50} | E_{Γ→Γ} | 0.39 | 1.18 | | |
| | E_{Γ→X} | 1.47 | 2.75 | | |
| B_{0.75}In_{0.25}N_{0.75}As_{0.25} | E_{Γ→Γ} | 1.19 | 2.10 | | |
| | E_{Γ→X} | 2.36 | 3.16 | | |

Tableau III.8: Les énergies de gap direct et indirect des composés quaternaires.

A partir de ce qu'on a calculé, on a tracé les figures de la variation des deux gaps direct et indirect suivant la direction Γ - Γ et Γ -X représentés sur les figures III.20-21, à partir des quels on a constaté :

- un comportement métallique par rapport à l'énergie du gap suivant la direction Γ -R pour $B_{0.50}In_{0.50}N_{0.25}As_{0.75}$ et $B_{0.25}In_{0.75}N_{0.25}As_{0.75}$, qui sont trouvés de valeurs négatives (-0.081 eV et -0.485 eV respectivement).
- un comportement semi-conducteur à gap direct pour le reste des alliages quaternaires.

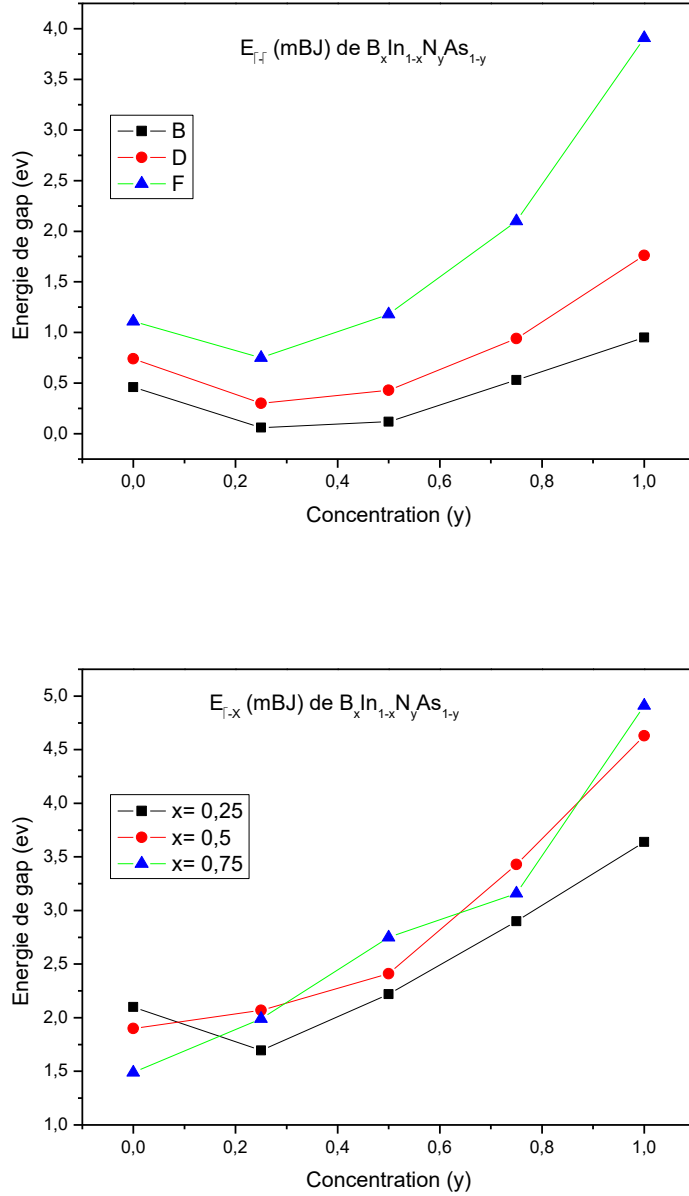


Figure III.20 : L'évolution des énergies de gap direct et indirecte en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire $B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$.

Par rapport à notre objectif, relatif à la recherche et la prédiction des matériaux qui peuvent fonctionner aux deux longueurs d'onde $1.3 \mu\text{m}$ et $1.65 \mu\text{m}$ et à partir de nos

calculs électroniques, nous avons conclu que les deux quaternaires $B_{0.50}In_{0.50}N_{0.75}As_{0.25}$ et $B_{0.75}In_{0.25}N_{0.25}As_{0.75}$ peuvent être considérés comme étant des semi-conducteurs à gap direct avec un gap de 0.94 eV et 0.75 eV respectivement, ces derniers peuvent être utilisés dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques fonctionnant, en utilisant la formule $E_g = h c / \lambda$, à des longueurs d'ondes :

1- pour $B_{0.50}In_{0.50}N_{0.75}As_{0.25}$:

$$\lambda = 1.32 \mu\text{m}$$

2- pour $B_{0.75}In_{0.25}N_{0.25}As_{0.75}$:

$$\lambda = 1.65 \mu\text{m}$$

Références bibliographiques :

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 42,3060(1975).
- [2] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K.U.Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), (2002).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An AugmentedPlane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, ViennaUniversity of Technology, Vienna, Austria (2008)
- [4] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1980).
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [7] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011)
- [8] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011)
- [9] Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, edited by O. Madelung, M. Schlz, H.Weiss, Landolt-Borstein (Springer, Berlin, 1982), Vol.17.
- [10] Y. Shi Hand Duan, 2008 Phys.Lett.A373165.
- [11] A. Abdiche, H. Abid, R. Raine and A. Bouaza, 2010Acta Phys.Polonica 117
- [12] M. I. Ziane, B. Zouaoui, T. Ouahrani and B. Hamza, 2015 Mater. Sci.Semicond.Process. 30181
- [13] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz and A. Mujica, 2000 Phys.Rev.B 6216612
- [14] R. Ahmed, S. J. Hashem far, H. Akbarzadeh, M. Ahmed and F. Aleem, 2007Computat.Mater. Sci. 39580
- [15] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren and J. T. Devreese, 1990 Phys.Rev.B. B 41 1598
- [16] J. Furthmuller, J. Hafner and G. Kresse, "Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials." Physical review B 50.21(1994) : 15606.

[17] R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohen, Electronic and structural properties of BN and BP. *Phys. Rev. B* 34,1071(1986).

[18] R. M. Wentzcovitch, S. Fahy, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Ab initio study of graphite diamond transitions in BN, *Phys. Rev. B*. 38,6191 (1988).

[19] Y. N. Xu and W. Y. Ching, Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures, *Phys. Rev. B* 44 ,7787 (1991).

[20] R. Ahmed, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed and Fazal-e-Aleem, " Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds." *Computational materials science* 39.3 (2007) : 580-586.

[21] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafis and A. Tadjer, (2004). First-principles elastic constants and electronic structure of BP, BAs, and BSb. *physica status solidi (b)*, 241(13) ,2881-2885.

[22] L. Hamioud, A. Boumaza, S. Touam, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, R. Khenata and S. Bin Omran, " First-principles Calculations of the structural, electronic, optical and thermal properties of the $\text{BN}_x \text{As}_{1-x}$ alloys." *Philosophical Magazine* (2016) : 1-18.

[23] M. Guemou, B. Bouhafis, A. Abdiche, R. Khenata, Y. Al Douri and S. Bin Omran, First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of cubic $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys. *Physica B* 407(2012) 1292-1300.

[24] W. Shen and A. Zunger, 1999 *Phys. B*. 605404.

[25] Properties of Group III-Nitrides, Ed. J. H. Edgar, *EMIS Data Reviews* 11, INSPEC 1994, p. 10233.

[26] M. Rezek and S. Katircioglu. "The structural and electronic properties of the BN and BP compounds and $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 478.1 (2009) : 531-537

[27] N. Chimot, J. Even , H. Folliot and S. Loualiche, *Physica B* 364 (2005) 263.

[28] A. Zaoui and F. El Hadj Hassen, "Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave calculations of structural and Electronic Properties of BN,BP,BAs and BSb," J. Phys. : Condens. Matter. 13, pp.253-262,2001.

[29] M. P. Surh, S. G. Louie and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 43(1991) 9126.

[30] M. Rabah, B. Abbar, Y. AL-Douri, B. Bouhafs and B. Sahraoui, Mater. Sci. Eng. B. 100(2003) 163.

[31] F. El Haj Hassan, and H. Akbarzadeh," First-principles investigation of BN_xP_{1-x}, BN_xAs_{1-x} and BP_xAs_{1-x} ternary alloys ", Materials Science and Engineering :B 121.1(2005) : 170-177.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire peut être considéré comme une modeste contribution en utilisant un calcul ab-initio, ce dernier est effectué, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Notre objectif était de pouvoir prédire les propriétés structurale et électroniques d'un ensemble de composés binaires **BN**, **BIn**, **InN** et **InAs** et alliages ternaires **InN_yAs_{1-y}**, **B_xIn_{1-x}As**, **B_xIn_{1-x}N** et **B_xN_yAs_{1-y}** et quaternaires **B_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}**, qui peuvent permettre des gains de performances et aussi être utilisés dans le domaine de fabrication des dispositifs optoélectroniques.

Nous avons commencé d'abord par choisir les rayons muffin-tin des atomes **B**, **In**, **N** et **As** dans la première étape d'optimisation dans une structure supposée de type Zinc-Blende, ces paramètres sont choisis égale à **1.3**, **2**, **1.4** et **1.9** respectivement, de telles manière à pouvoir arriver à une convergence rapide de l'énergie de cohésion (en fonction de ce qu'on a comme moyen hard) , d'un côté, et de l'autre côté, obtenir des résultats relativement comparables avec ceux publiés dans la littérature.

Nos résultats de calcul sont trouvés en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, les paramètres de maille et les modules de compressibilité de nos composés sont trouvés varier de 3.58°A jusqu'à 5.9°A en fonction des deux concentrations x et y, offrant des opportunités par rapport au choix des substrats qui doivent être choisis en accord de maille.

Les composés binaires et alliages ternaires et quaternaires sont trouvés de natures à gap direct de valeurs allant de 0.07eV Jusqu'à 3.91 EV pour $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ et à gap indirect qui varie de 1.23eV jusqu'à 6.02 eV pour $E_{\Gamma \rightarrow X}$, à l'exception de $B_{0.50}In_{0.50}N_{0.25}As_{0.75}$ et $B_{0.25}In_{0.75}N_{0.25}As_{0.75}$ qui sont trouvés à comportement métallique. Par conséquent, notre travail permet de présenter aux expérimentateurs un ensemble de matériaux semi-conducteurs caractérisés de point de vue structurales (indispensable pour le choix du substrat) et électroniques qui va aussi permettre un choix relativement précis en fonction de la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs fabriqués à base de nos alliages. A l'aide de la formule $E_g = h c / \lambda$, il est démontré

que les deux quaternaires $B_{0.50}In_{0.50}N_{0.75}As_{0.25}$ et $B_{0.75}In_{0.25}N_{0.25}As_{0.75}$ peuvent être utilisés à 1.32 μm et 1.65 μm respectivement.

Notre travail reste à compléter par d'autres études surtout par rapport à la densité d'état partielle et totale de tous les composés (qu'on n'a pas trouvé le temps dans les circonstances actuelles pour les faire) et aussi par les propriétés optiques. Le calcul de l'énergie de formation semble aussi très nécessaire. Ce sont des perspectives qu'on envisage les compléter dans les prochains travaux de simulation.