

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
Larbi Mimouna*

*Pour obtenir le diplôme de
Master*

*Filière Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème :*

*Contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques
du quaternaire $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ par simulation numérique.*

Soutenu le : 30 /09/2020

Devant le jury :

Mr. Ahmed ABDICHE Président Pr L'Université de Tiaret

Mr. Rabeh RIANE EXAMINATEUR Pr L'Université de Tiaret

Mr. M'hamed GUEMOU ENCADREUR MCA L'Université de Tiaret

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A ma mère qui m'a entouré d'amour,
A mon père qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui
que dieu le garde et le protège.*

*A Mes sœur (Wissal, Samira, Nour el houda, Amel, Fadila
, Soumia, Imene, Halima)*

*A Mes Frères (Fath elnour , Ayoub, Abde allah)
A Mes grandes Mères*

que dieu le gardes et le protèges.

*A mes amies proches (Mekadim Souhila , Bechtoul
Rahmouna , Horri fatima , Ben*

Ahmed Imene).et tous mes amies de SM.

*A toute la familles Bediou et l a familles Larbi our toute
personne m'ayant aidé de près ou de loin, qu'il trouve ici
l'expression de reconnaissance.*

Remerciements

J'aimerai 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 **ABDICHE AHMED**, 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 **RIANE RABEH**, 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.

SOMMAIRE

Introduction Général	1
Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteur III-V	
I. Introduction	5
I.1. Semi-conducteur III-V.....	5
I.1 Définition Semi-conducteur III-V.....	5
I.2. Notion de bande d'énergie	7
I.3. Type de Semi-conducteur.....	7
I.3.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	7
I.3.2. Semi-conducteur extrinsèque.....	8
I.3.3. Semi-conducteur dopé n.....	8
I.3.4. Semi-conducteur dopé p.....	9
I.4. Propriétés structurales cristallines.....	9
I.4.1. Structure zinc blende	9
I.4.2. La zone de Brillouin.....	10
I.5. Propriétés électroniques	12
I.5.1. Gap direct et gap indirect	12
I.6. Classification des alliages binaire, ternaire quaternaire des Semi-conducteur III-V	14
I.6.1. Alliage binaire.....	14
I.6.2. Alliage ternaire quaternaire.....	15
I.7. Conclusion.....	16
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
II. Introduction	18
II.1. Approximation.....	18
II.1.1. Equation de Schrödinger.....	18
II.2. Les approximations fondamentales.....	20

II.2.1.Approximation de Born-Oppenheimer	20
II.2.2.Approximation de Hartree et Hartree-Fock	20
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
II.4.Théorème et Equation de Hohenberg-Kohn	23
II.5.Théorème de Kohn et Sham.....	24
II.6.fonctionnelle d'échange-corrélation	26
II.7. Approximation de la densité locale (LDA)	26
II.8. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	26
II.9. L'approximation (GGA)	27
II.10. Méthode de calcul de la structure électronique	27
II.11.La méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
II.12. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW)	28
II.13.Présentation du logiciel Wien 2k	29
II.14.Détermination des propriétés	32
II.15.Conclusion.....	33

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	35
III.2. Détails de Calculs	35
III.3. Propriétés structurales	36
III.4 .Variation des propriétés structurales en fonction de la composition	44
III.5. Les Propriétés Electroniques	49

III.5.1. Structure de bandes d'énergie	49
III.5.1.1. Les alliages binaires	49
III.5.1.2. Les alliages ternaires	51
III.5.1.3. Les alliages quaternaires	59
Conclusion générale	63

Listes de Figures :

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

Figure I.1 Bande d'énergie d'un semi-conducteur.....	7
Figure I.2 : Les différents matériaux.....	8
Figure I. 3: Dopage au phosphore (ph) (type n).....	9
Figure I. 4 : Dopage au bore (type p).....	9
Figure I. 5 : Mailles cristallographiques des structures Zinc Blende.....	10
Figure I.6: Première zone de Brillouin de la structure zinc blende	11
Figure I.7: Représentation d'un gap indirect dans un semiconducteur.....	12
Figure I.8 : Représentation d'un gap direct dans un semiconducteur.....	13
Figure I.9: évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V.....	13

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
Figure II.2 :(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de	

même énergie et de même densité électronique que le système réel.....25

Figure II.3 : Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin tin) et en région interstitielle (région I) pour le cas de deux atomes.....27

Figure II.4 : code de calcul (Wien2K).....31

Figure II.5: Organigramme de Wien2k.....32

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires.....37

Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires.....41

Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages quaternaires.....43

Figure III.4 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$45

Figure III.5 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$45

Figure III.6 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{Ga}_{y-x}\text{N}$46

Figure III.7 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{Ga}_{y-x}\text{N}$46

Figure III.8 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{In}_y\text{N}$47

Figure III.9 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $\text{B}_x\text{In}_y\text{N}$47

Figure III.10. Structures de bandes des alliages binaires GaN , BN et InN.....50

Figure III.11. Structures de bandes des alliages ternaires $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$56

Figure III.12. La variation des énergies de bande interdite direct en fonction de la concentration x des alliages ternaires.....58

Figure III.13. Structure de bande pour les alliages quaternaires $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ et $\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$60

Figure III.14. L'évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire $\text{B}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x}\text{N}$62

Listes de Tableau :

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

Tableau I.1 : extrait de la classification périodique des éléments.....6

Tableau I.2 : Tableau de périodique de Mendeleïev.....6

Tableau I.3 : propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K.....14

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau.III.1 : Valeurs des rayons Muffin tin.....36

Tableau .III.2 : paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires GaN, BN, InN.....38

Tableau .III.3 : paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés ternaires $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$42

Tableau. III.4 : paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés Quaternaires $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$44

Tableau.III.5 : Paramètres de courbures pour la constante de maille et le module de compressibilité des alliages.....	48
Tableau III.6 : Les énergies de gap direct et indirect des composés binaires.....	49
Tableau III .7 : Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaires.....	51
Tableau III.8 : Les énergies de gap direct et indirect des composés quaternaires.....	60

Résumé

Dans notre travail on a utilisé une simulation numérique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2k. Dans cette approche l'approximation du Gradient Generalise (GGA) a été utilisée pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation. Dans un premiers temps nous avons effectué une étude des propriétés structurales et électroniques. Le calcul de la structure de bandes a montré l'existence d'un gap direct au point (Γ - Γ) pour BN et les alliages $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ tandis qu'au-delà de ce pourcentage l'alliage est devenu à gap indirect suivant (Γ -X) notamment la variation de grandeurs structurales. La déviation des paramètres de maille et des modules de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de Vegard a été observée pour les alliages. On a étudié la variation du gap d'énergie en fonction de la concentration.

Abstract

In our work a numerical simulation was used based on the functional theory of density (DFT), using the method of linearized augmented plane wave and full potential (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k computer code. In this approach the approximation of the generalized gradient (GGA) was used to determine the potential for exchange and correlation. In the early days we conducted a study of structural and electronic properties. Calculation of band structure showed the existence of a direct gap in (Γ - Γ) BN and $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ for, whereas above this percentage the alloy has become following indirect gap (Γ -X) including the variation of structural variables. The deviation of the lattice parameters and moduli depending on the concentration with respect to the Vegard law was observed for the alloys. the variation of the gap of "energy was studied depending on the concentration.

ملخص

باستخدام أسلوب خطي موجة الطائفة زيادتها والإمكانات الكاملة (FP-LAPW) مع المحاكاة العددية على أساس نظرية الوظيفية (DFT) المنفذة بالرمز (wien2k) قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبي BN وB_xIn_yGa_{1-x-y}N وB_xIn_yGa_{1-x-y}N في هذا النهج استخدمنا تقريب واسع لنطاق التدرج المعمم GGA لتحديد كمون التبادل والترابط في البداية قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية و قد تم تمديد دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية المختلفة للخلائط بما في ذلك التغيرات في المقادير البنيوية و قد لوحظ انحراف ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط الحجمي مقارنة مع قانون Vegard للخلائط و درسنا تغيرات فجوات الطاقة بدلالة التركيز.

***Introduction
générale***

Introduction générale

De nos jours, les progrès enregistrés des nouvelles technologies couplées au numérique a facilité notre quotidien à plusieurs niveaux. En effet, C'est une révolution qui a contribué considérablement à l'amélioration de notre vie dans plusieurs domaines, les Smartphones, les microordinateurs, les téléviseurs, tableaux interactifs, secteur médical, secteur militaire ...etc.

Par conséquent, les chercheurs et laboratoires de recherche sont appelés à répondre à la demande des industriels des technologies nouvelles et miniaturisée, qui ne cesse d'augmenter de plus en plus. A cet effet, beaucoup de projet de recherche financés souvent par des grandes unités industrielles travaillent sur l'amélioration des caractéristiques et des propriétés des matériaux destinés aux applications technologiques miniaturisées, en particulier dans le domaine des semi-conducteurs. Depuis maintenant plus de cinquante ans, les semi-conducteurs sont devenus irremplaçables et jouent un rôle très important par rapport à la révolution qu'a connue ce domaine. Les semi conducteurs III-V sont une classe particulière des semi-conducteurs avec des propriétés contrôlées selon le besoin exprimé.

A travers notre étude, nous espérons contribuer à alimenter la base de données relative aux propriétés des alliages semi-conducteurs III-V et à prédire de nouveaux matériaux de caractéristiques améliorées de point de vue structural qu'électronique. Les matériaux à base de bore, d'Azote ou d'Indium ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs dans le monde, ces dernières années, et l'insertion de ces atomes dans les semi-conducteurs III-V peut modifier considérablement leurs propriétés.

L'objectif de ce travail est de pouvoir caractériser les alliages semi-conducteurs $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, qui sont promoteurs pour les applications optoélectroniques, à partir des caractéristiques des binaires BN, InN et GaN.

Dans le chapitre 1, nous présenterons une recherche bibliographique et quelques généralités sur les semi-conducteurs III-V. Au chapitre 2, présentera le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées. Nous allons également décrire l'algorithme de calcul du code Wien2k.

Introduction générale

En fin, le chapitre 03 de ce manuscrit sera consacré à la présentation des résultats et discussions relatifs aux propriétés structurales et électroniques de nos alliages $\mathbf{B_xIn_yGa_{1-x-y}N}$ binaires, ternaires et quaternaires en fonction du pourcentage de chaque constituant.

Chapitre I :

Généralités sur les semi-conducteur III- V / II-VI

I. Introduction :

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants à proprement parler. Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement de tels électrons et celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence. La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit. Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions, permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble. Cette propriété est à la base du fonctionnement des composants de l'électronique moderne : diodes, transistors, et .Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle ; il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium. La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19^{ème} siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si [1] et le germanium Ge [2,3] de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) [4] sont composés d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). Avant l'invention du transistor bipolaire en 1947 [5,6], les semi-conducteurs sont présents dans seulement deux dispositifs électroniques que sont les photodiodes et les redresseurs [7]. La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs, et on associant deux, trois voir quatre atome on peut avoir des propriétés plus au moins améliorées.

I.1. Semi-conducteur III-V :

I.1 Définition Semi-conducteur III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la colonne III (bore, aluminium, gallium, indium, etc.) et d'un élément de la colonne V (arsenic, antimoine, phosphore, etc.) du tableau de la classification périodique de Mendeleïev (voir Annexe I). Le tableau I.1, regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires, ternaires et quaternaires peuvent être réalisés.

Le tableau suivant représente un extrait de la classification périodique :

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

Tableau I.1 : extrait de la classification périodique des éléments. [19]

Les semi-conducteurs composés sont constitués de plusieurs éléments tels que les binaires Ternaires et quaternaires. Dans ce travail on s'intéresse aux composants binaires qui peuvent être constitués de deux éléments de la colonne III et V (GaAs, InAs, GaN et InN).

The image shows a standard periodic table of elements. The columns for Boron (B), Aluminum (Al), Gallium (Ga), Indium (In), and Thallium (Tl) are labeled as IIIA. The columns for Carbon (C), Silicon (Si), Germanium (Ge), Tin (Sn), and Lead (Pb) are labeled as IVA. The columns for Nitrogen (N), Phosphorus (P), Arsenic (As), Antimony (Sb), and Bismuth (Bi) are labeled as VA. The columns for Oxygen (O), Sulfur (S), Selenium (Se), Tellurium (Te), and Polonium (Po) are labeled as VIA. The columns for Fluorine (F), Chlorine (Cl), Bromine (Br), and Iodine (I) are labeled as VIIA. The columns for Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe), and Radon (Rn) are labeled as VIIIA. The columns for Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe), and Radon (Rn) are labeled as VIII. The columns for Hydrogen (H) and Helium (He) are labeled as I and II respectively.

Tableau I.2 : Tableau de périodique de Mendeleïev III-V.

I.2. Notion de bande d'énergie :

Dans un corps solide, deux bandes sont particulièrement importantes pour la compréhension des phénomènes de conduction : la bande de conduction et la bande de valence. Dans la bande de valence se situent les électrons liés avec le réseau cristallin. La bande de conduction représente les niveaux d'états des électrons libres. Une fois qu'un électron acquiert une énergie suffisante, il peut transiter vers la bande de conduction. Les bandes sont séparées par une zone énergétique interdite : c'est la plage des énergies que les électrons ne peuvent pas avoir. Cette zone s'appelle gap énergétique. C'est un paramètre propre du matériau. Une fois qu'un électron acquiert une énergie suffisante (égale au moins à la largeur de gap), il peut transiter vers la bande de conduction. Parmi les mécanismes par lesquels les électrons peuvent recevoir de l'énergie, on cite l'échauffement : plus la température d'un corps est élevée, plus l'énergie des électrons est grande, plus ils ont de chance de franchir le gap.

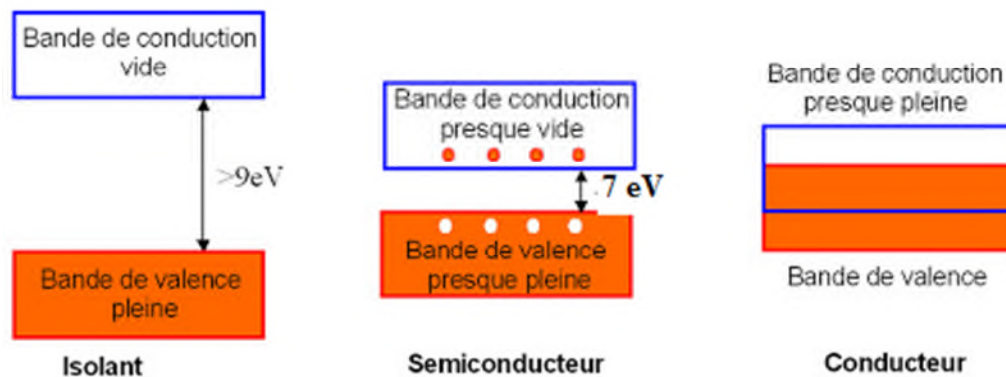


Figure I.1: Structure de bandes d'énergie des matériaux ; (a) Isolants, (b) Semi-conducteurs et (c) Conducteur. [8]

I.3. Types des semi-conducteurs :

On distingue deux types de semi-conducteurs :

I.3.1 Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque le cristal ne possède aucune impureté qui est susceptible de modifier la densité des porteurs. Pour une température différente de 0K , les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction, où leur concentration est notée n . Ces électrons laissent derrière eux des trous (dans la bande de valence), avec une concentration notée p . La concentration intrinsèque n_i dans ce cas est égale aux concentrations n et p . Elle est définie par :

$$n = p = n_i(T) = A T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2KT}\right) \quad (\text{I.1})$$

Où A est une constante spécifique du matériau.

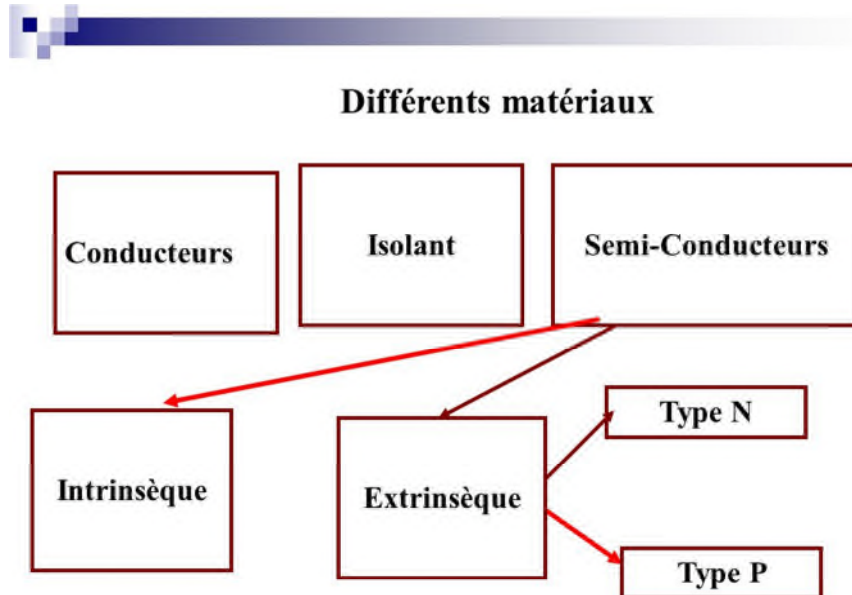
T : la température.

E_g : la valeur de gap du matériau.

K : la constante de Boltzmann.

I.3.2 Semi-conducteur extrinsèque :

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs qui ont été « dopés », c'est-à-dire que l'on a introduit des impuretés qui ont une bande de valence différente de celle des atomes dans les semi-conducteurs à l'état pur. On distingue les impuretés de type donneurs, qui peuvent fournir des électrons supplémentaires à la bande de conduction, et les impuretés de type accepteur qui peuvent capter des électrons de la bande de valence ou en d'autre terme fournir des trous à la bande de valence [10].



4

Figure I.2 : Les différents matériaux.

L'introduction d'impuretés peut considérablement modifier la conductibilité électrique d'un semi-conducteur. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

I.3.3.Semi-conducteur dopé n :

Dans ce cas, le cristal est dopé avec des atomes possédant un électron de valence supplémentaire. Cet électron pourra se déplacer librement dans le réseau parce qu'il n'est pas lié à un atome en particulier. Les atomes d'impureté sont appelés donneurs. On y introduit généralement du phosphore, de l'Arsenic ou encore de l'Antimoine. Prenons par exemple le cas du silicium dans lequel on introduit de l'Arsenic(As) (As possède 5électron sur la couche extérieure).

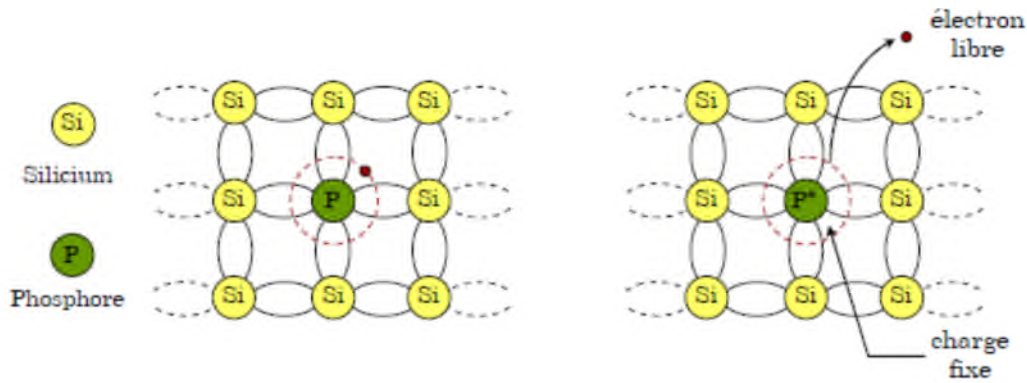


Figure I. 3: Dopage au phosphore (ph) (type n) [11]

I.3.4.Semi-conducteur dopé p :

Dans ce type de dopage, le cristal est dopé avec des atomes possédant un électron de valence moins, il y aura donc un trou parmi les électrons de valence. Ce trou peut être vu comme une charge positive mobile. On y introduit généralement du Bore, de l'Aluminium, du Gallium ou encore de l'Indium. La figure I.3 ci-dessous, illustre le dopage du silicium par le Bore.

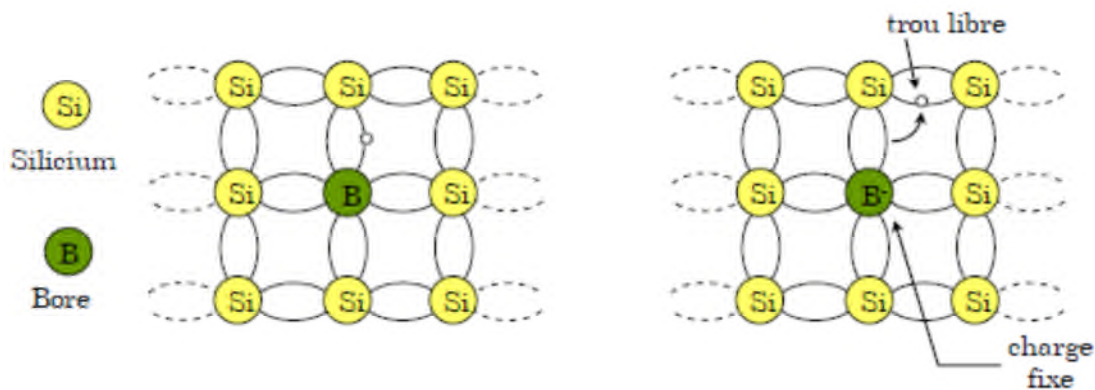


Figure I.4 : Dopage au bore (type p) [11]

I.4. Propriétés structurales cristalline :

I.4.1. Structure zinc blende :

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure I.5. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées C. F.C, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V.

Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est -à-dire longueur de l'arête du cube élémentaire. [8], [12-13].

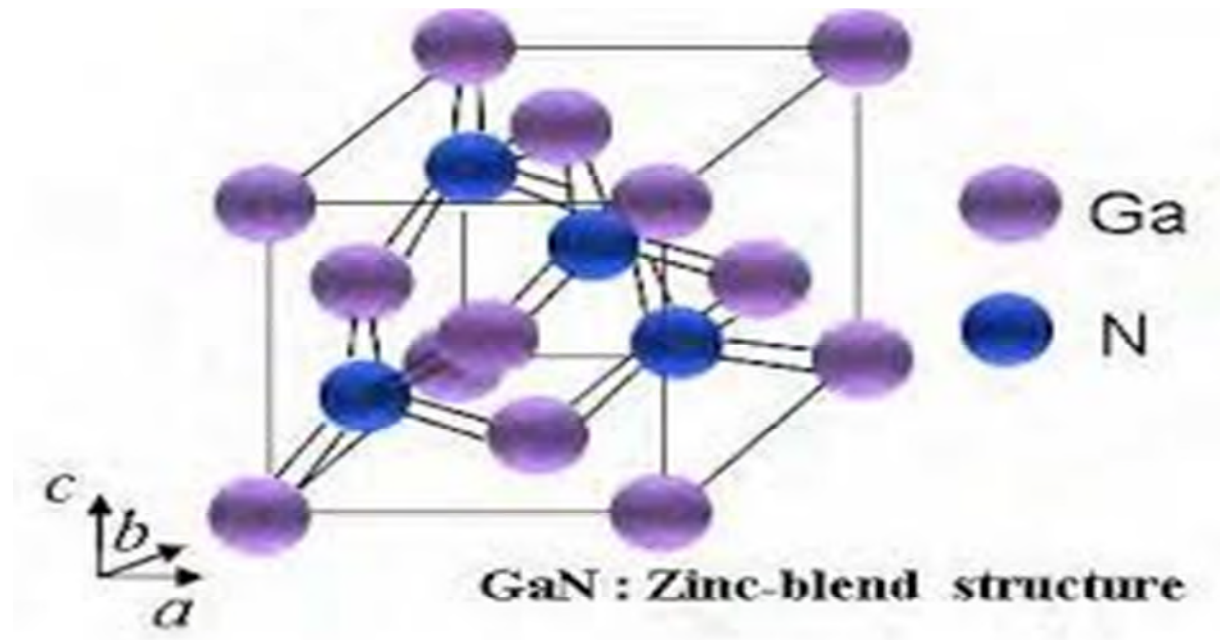


Figure I.5 : Mailles cristallographiques des structures Zinc Blende.

I.4.2. La zone de Brillouin :

Comme le réseau direct, le réseau réciproque peut être obtenu par juxtaposition de mailles élémentaires construites sur ses vecteurs des bases a_1^*, a_2^*, a_3^* . Toutefois, surtout en théorie des bandes d'énergie, la symétrie des bandes d'énergie $E(k)$ conduit à utiliser une autre maille élémentaire appelée zone de Brillouin. En particulier, la symétrie d'inversion centre cette zone sur un nœud du réseau. Elle est formée des points plus proches du nœud central que tout autre nœud du réseau. Pour tracer une zone de Brillouin, la technique consiste à :

- joindre un nœud du réseau à ses voisins les plus proches (premiers et parfois seconds voisins).
- couper chaque segment ainsi tracé par son plan bissecteur.

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué.

Les points de haute symétrie :

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $(0,0,0)$.

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

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

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

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

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

$$k_l = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées Les coordonnées sont :

$$k_w = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$k_z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$$

Les lignes de haute symétrie :

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

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

Λ : cette ligne est la direction $\langle 110 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est un système de coordonnées (énergie, vecteur d'onde k). Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure zinc blende qui est un réseau cubique centré sa première zone de Brillouin qui définit comme la maille primitive dans l'espace réciproque est donnée par la figure I.6.

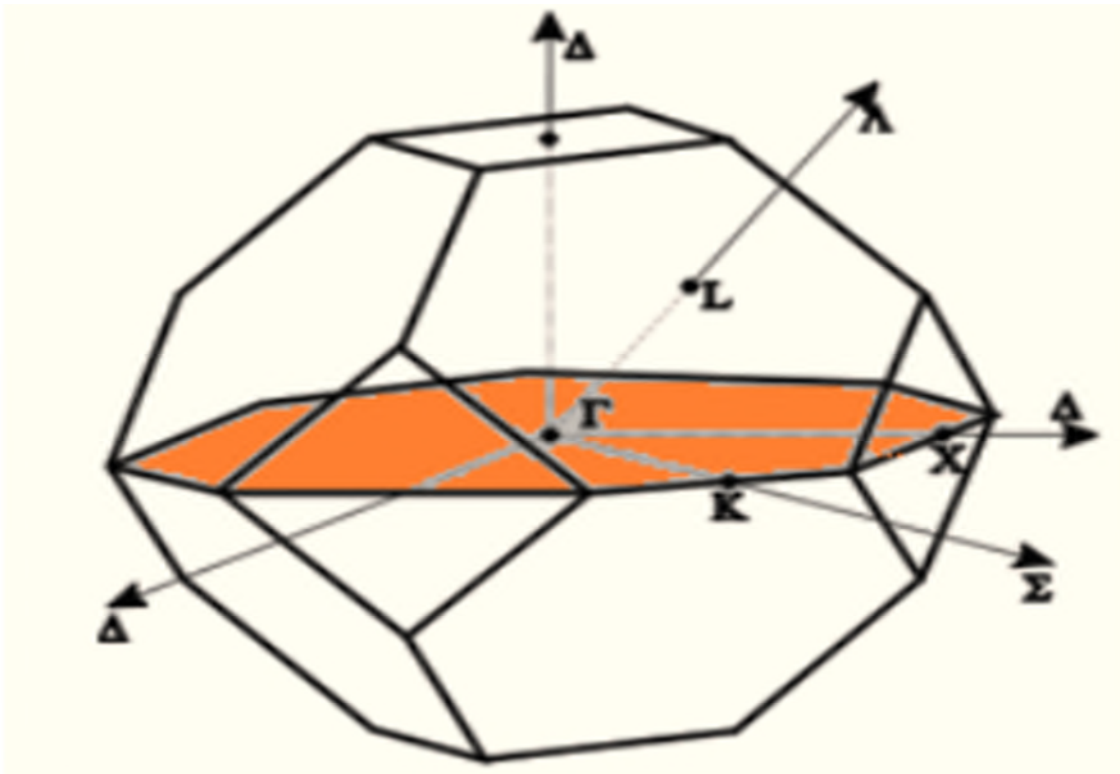


Figure I.6: Première zone de Brillouin de la structure zinc blende.

I.5. Propriétés électroniques :

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

I.5. Structure de bande:

On se limitant à la première zone de Brillouin, la structure de bande, décrivant les variations de l'énergie E en fonction du vecteur d'onde k selon les directions de plus haute symétrie de l'espace réciproque, présente l'allure typique de la figure I.6 Les bandes de conduction et de valence sont multiples, mais ce qui nous intéresse par rapport aux propriétés de transport électronique la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la plus élevée (BV).

I.5.1. Gap direct et gap indirect :

Les structures de bande d'énergie représentées dans la figure I.6 et figure I.7 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur :

- Les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles.
- Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (ils correspondent à des vecteurs d'onde k différents). Leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective donc ayant une faible mobilité. [8]

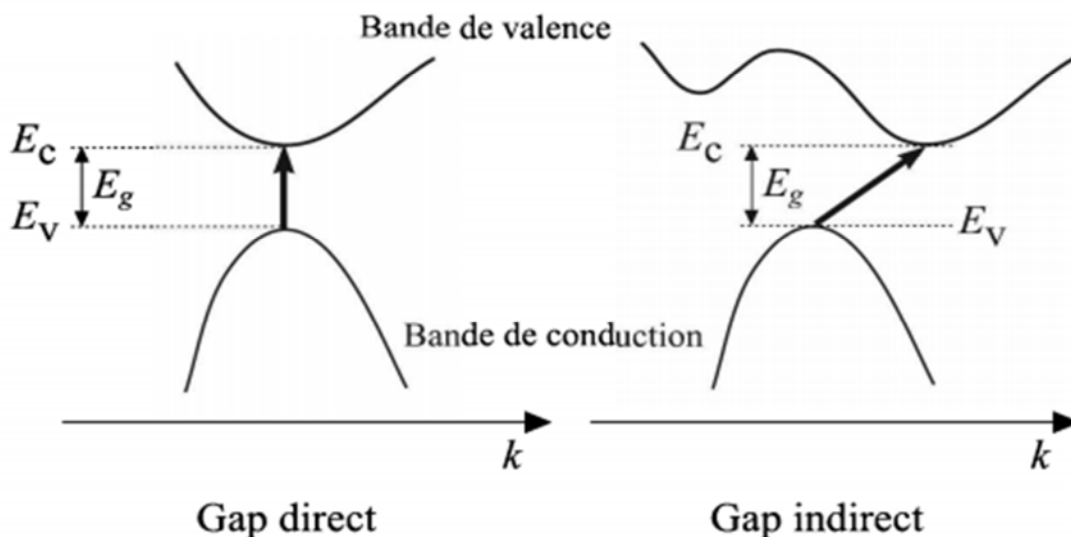


Figure I.7: Structure de bande d'énergie : gap indirect, gap direct.

Composé III-V	E_g (eV)	m^*/m_0	μ (cm ² /V .s)	a (Å)
B N	7.5			3.6150
Al P	2.45			5.4510
Al As	2.16			5.6605
Al Sb	1.58	0.12	200	6.1355
B P	2.0			4.5380
Ga N	3.36	0.19	380	a=3.189 c=5.185
Ga P	2.26	0.82	110	5.4512
Ga As	1.42	0.067	8500	5.6533
Ga Sb	0.72	0.042	5000	6.0959
In P	1.35	0.077	4600	5.8686
In As	0.36	0.023	33000	6.0584
In Sb	0.17	0.0145	80000	6.4794

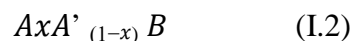
Tableau I.3 : propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K. [18]

I.6.2. alliages ternaires et quaternaires :

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

- Ternaires : S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux,

Soit :



- Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux soit :

$$AxAy' A'''_{(1-x-y)} B \quad (I.3)$$

-On sait par exemple obtenir des alliages ternaires de la façon suivants :

$$\text{Alliage ternaire anionique : } A_x^{III} B_y^{III} D^V$$

$$\text{Alliage ternaire cationique : } A_x^{III} B_y^{III} C_{1-x-y}^{III}$$

Notons $a(x)$, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

Alliage ternaire anionique :

$$a(x) = x y a_{AB} + x a_{AD} \quad (I.4)$$

Alliage ternaire cationique :

$$a(x) = x_{(1-x-y)} a_{AC} + x y a_{AB} \quad (I.5)$$

Avec : a_{AB} paramètre de réseau du composé binaire

a_{AC} paramètre de réseau du composé binaire

Son énergie de bande interdite s' exprime selon expression suivante :

$$E_g = x E_g(A) + y E_g(B) - bxy \quad (I.6)$$

*Alliages quaternaires : le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme $A_x B_y C_{1-x-y} D$ est composé de trois binaire AD, BD, CD le paramètre (Q) du quaternaire par :

$$Q(x) = y_{(1-x-y)} B_{BC} + y B_{BD} + x(1-x-y) B_{AC} + x B_{AD} \quad (I.7)$$

Les relations relatives aux ternaires valeurs T sont disponibles, on écrit alors :

$$Q(x) = \frac{(xy)T_{ABD} + (xy(1-x-y))T_{ABC} + (x(1-x-y))T_{ACD} + (y(1-x-y))T_{BCD}}{xy + (1-x-y)} \quad (I.8)$$

*Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_x B_y C_{1-x-y} D$:

$$A(x, y) = x a_{AD} + y_{(1-x-y)} a_{BC} + x_{(1-x-y)} a_{AC} + y a_{BD} \quad (I.9)$$

*Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_x B_y C_{1-x-y} D$: comme dans les cas des alliages, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie :

$$E_{ABCD} = E_{ABD} (1-x-y) + E_{ABC} \frac{a_{ABCD}}{\sqrt{\frac{E_{ABD} + E_{ABC}}{2}}} (1-x-y) \quad (I.10)$$

Avec :

$$E_{ABC} = x E_{AC} + E_{BC} \frac{a_{ABC}}{\sqrt{\frac{E_{AC} + E_{BC}}{2}}} xy \quad (I.11)$$

$$E_{ABD} = x E_{AD} + y E_{BD} \frac{a_{ABD}}{\sqrt{\frac{E_{AD} + E_{BD}}{2}}} xy \quad (I.12)$$

$$\text{Et : } E_{ABCD} = x a_{ACD} + y a_{BCD} \quad (I.13)$$

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

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_{1-x} B_x N C_y D_{8-N} E_{1-y} F_{8-N}$. semblent devenir tous aussi importants.

Conclusion :

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

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

Le domaine de l'optoélectronique a connu un essor considérable grâce à l'utilisation des matériaux semi-conducteurs III-V comme le GaAs, InAs et InN à gap directe. Ces matériaux permettent notamment de réaliser tous les émetteurs performants que nous connaissons aujourd'hui.

Chapitre II :

Méthode de calcul

II. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT pour Density Functional Theory) constitue la base d'un ensemble d'approches ab-initio utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures négatoniques et propriétés des matériaux et systèmes physico-chimiques de tout genre en utilisant uniquement les lois de base de la physique quantique et de l'électromagnétisme et connaissant quelques paramètres comme les numéros atomiques des atomes constitutifs. Les mises en pratique des méthodes ab-initio, comme celles basées sur la DFT, nécessitent en général des méthodes numériques avec des ressources informatiques adéquates. Ces méthodes peuvent donc être considérées comme étant dans le cadre de la physique numérique. La DFT est issue d'un travail de Hohenberg et Kohn, suivi de celui de Kohn et Sham W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998. La DFT permet d'aborder le problème de la structure négatonique des systèmes ions-négatons en utilisant comme principale quantité de 3 bases la densité négatonique. Les méthodes ab initio de physique numérique basées sur la DFT ont permis d'avoir des résultats intéressants et difficiles, voir impossible, à obtenir avec d'autres approches. L'application de ces méthodes et leurs extensions s'avèrent être particulièrement prometteuses pour les nanosciences et les nanotechnologies. L'intérêt pour la DFT et ses applications en nanotechnologie sont de plus en plus croissants dans le monde entier.

II.1.Approximation :

II.1.1.Equation de Schrödinger :

Un solide est un ensemble d'atomes, chaque atome possède un noyau chargé de $+Ze$ autour duquel gravitent Z électrons de charge $-e$ ($e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$), donc un solide n'est rien d'autre qu'un ensemble de noyaux et d'électrons. L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 appelée depuis équation de Schrödinger stationnaire et qui s'écrit comme suit :

$$H.\Psi = E.\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où : H : l'opérateur l'Hamiltonien.

E : l'énergie total du système.

Ψ : la fonction d'onde (fonction propre).

Le but ultime de la plupart des approches de chimie quantique est d'obtenir une solution approchée à cette équation où H est l'opérateur Hamiltonien pour un système de M noyaux et de N électrons, \vec{q} et \vec{p} sont les coordonnées spatiales et de spin de tous les noyaux et de tous les électrons respectivement.

H peut se décomposer de la manière suivante dans le cas non relativiste et en absence de Champ extérieur.

$$H = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II.2})$$

Avec : \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle

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

Avec :

T_n : énergie cinétique des noyaux.

T_e : énergie cinétique des électrons. V_{n-n} : énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} : énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Avec :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

1. Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.4})$$

Dans l'absolu, pour avoir les énergies et les fonctions propres du solide, on doit résoudre l'équation. Dans la pratique, il est impossible de la résoudre sans apporter un certain nombre d'approximations simplificatrices conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité physique. Ces difficultés sont liées à :

–difficultés techniques (puissance limitée des ordinateurs).

–manque de méthode quantique pour résoudre un problème avec très grand nombre de particules (problème à N corps).

II.2. Les approximations fondamentales :

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, ceci repose sur le fait que la masse (l'inertie) des noyaux est beaucoup plus grande que celles des électrons (un rapport de près de 1836 entre les masses des protons et des électrons). En conséquence la vitesse des électrons est beaucoup plus grande que celle des noyaux, nous pouvons donc considérer avec une bonne approximation que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes dans l'espace, du point de vue quantique, on peut supposer l'interdépendance du mouvement nucléaire par rapport au mouvement électronique. Les électrons accompagnent les noyaux en modifiant leur fonction d'onde instantanément selon l'échelle de temps rapportée au noyau.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{e-n} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

\hat{T}_e : L'énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

\hat{V}_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

II.2.2. L'Approximation Hartree-Fock :

Notons que l'approximation de Born-Oppenheimer réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction, la solution de l'équation de Schrödinger est toujours difficile. L'approximation Hartree-Fock est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. Il n'existe de solutions exactes à l'équation de Schrödinger que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes poly électroniques, et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule qui se déplace dans un potentiel moyen créé par la présence de ses autres électrons. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$\Psi(x_1; x_2) = \Psi(x_1; x_2) \quad (\text{II.6})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée « déterminant de Slater ».

$$\begin{aligned}\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) &= |\phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \phi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})\end{aligned}$$

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

$$\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} P_q \{ \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N) \} \quad (\text{II.8})$$

Où P_q est un opérateur de permutation, P_q est le nombre de transposition nécessaires pour obtenir la permutation.

II.3. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) :

Les méthodes de calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), forment la base d'un domaine théorique diversifié et très actif de nos jours pour le calcul atomique, moléculaire, de l'état solide et même pour la physique nucléaire. Le nombre de travaux publiés basés sur cette approche attrayante et efficace semble avoir augmenté de façon quasi exponentielle ces dernières années. Le problème fondamental de la théorie de la matière condensée que la DFT tente de résoudre est de savoir comment traiter mathématiquement les interactions d'un grand nombre de particules. Si le système qui nous intéresse est un atome ou une petite molécule, le nombre de particules est encore assez faible, mais si nous avons affaire à des systèmes plus importants, décrivant la fonction d'onde du système devient explicitement impossible. L'équation de Schrödinger traitée précédemment est écrite en fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause du nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème, on utilise cette théorie qui est basée sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn.

II.2.2. L'Approximation Hartree-Fock :

Notons que l'approximation de Born-Oppenheimer réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction, la solution de l'équation de Schrödinger est toujours difficile. L'approximation Hartree-Fock est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. Il n'existe de solutions exactes à l'équation de Schrödinger que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes poly électroniques, et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule qui se déplace dans un potentiel moyen créé par la présence de ses autres électrons. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (\text{II.11})$$

Le potentielle que subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux k.

$$\mu_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.12})$$

C'est le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

II.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) :

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ ext et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

$$E = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (\text{II.14})$$

Où $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique ($\rho(\mathbf{r})$) permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique de la densité électronique soit [21]. :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.15})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ces hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées [21].

Théorème 2 :

Ce théorème montre que :

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint

sa valeur minimale lorsque la densité (ρ) correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.16})$$

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3 r \quad (\text{II.17})$$

Où :

V_{ext} : le potentiel externe agissant sur les particules.

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$: la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + V_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II.18})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ [21].

II.5. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham ont développé une approche basée sur la DFT, dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant, à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues.

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité ($\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})$) pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] = T_0[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + E_H[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] \quad (\text{II.19})$$

Où :

$T_0[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$: l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

$E_H[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$: terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$: terme qui comprend les effets d'échange et de corrélation.

$V_{ext}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. de Kohn et Sham sont les suivantes :

La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II.20})$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

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

La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les fonctions d'ondes φ_i :

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

$i = 1, \dots, N.$

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(r^{\vec{}}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r^{\vec{}})|^2 \quad (\text{II.23})$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente, illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité de charge.

En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $\rho[(r^{\vec{}})]$ est obtenu pour lequel l'équation est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée à partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, et que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente.

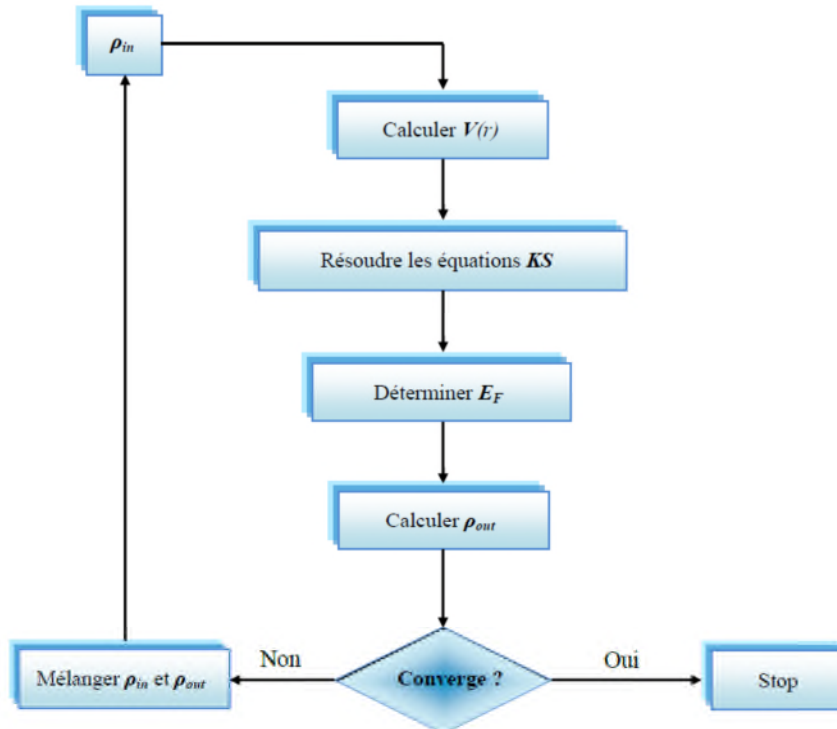


Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [20]

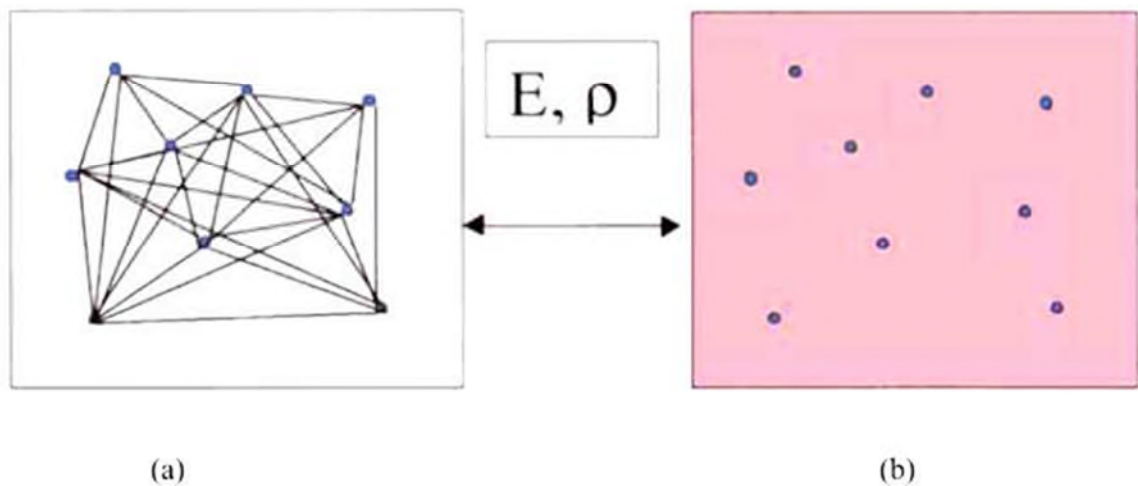


Figure II.2 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

II.6. Le terme d'échange-corrélation :

Le formalisme de Kohn et Sham repose sur le lien entre un système réel de N électrons et un fictif sans interaction à travers le potentiel d'échange et de corrélation. Ainsi, V_{xc} contient des informations essentielles sur les corrélations à plusieurs corps. L'énergie d'échange corrélation tel qu'elle apparaît dans l'équation de Kohn et Sham peut alors être interprété physiquement comme l'énergie due à l'interaction des électrons avec le trou d'échange -corrélation.

De nombreux systèmes ont été développés pour obtenir des formes approximatives pour la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, la recherche sur la plus précise fonctionnelle est un domaine active des efforts de recherche actuels. Concevoir une bonne fonctionnelles de l'énergie E_{xc} est le principal problème dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La principale source d'erreur dans la DFT provient généralement de la nature approximative du terme ϵ_{xc} , qui est une fonction inconnue. Cependant, plusieurs approximations sont utilisées comme LDA, GGA, GGA [22].

II.7.L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale a été pendant longtemps l'approximation la plus utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation. Elle considère $E_{xc}(\rho)$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$.

L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime de la manière suivante :

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

Où

$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons.

La LDA suppose que $\epsilon_{xc}(\rho)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux contributions: l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation [23] :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (II.25)$$

II.8. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est apparue à l'origine comme une amélioration de la LDA, et ceci pour rendre compte de certains résultats expérimentaux non reproduite par cette dernière. La GGA utilise la même relation mais avec $\epsilon_{xc}(\rho)$ remplacée par une fonction locale de la densité et de son gradient $\epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho(r)|)$.

$$E_{xc}[\rho] = \int R^3 \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho, \Delta\rho] dr \quad (II.26)$$

Où $\epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho(r)|)$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme [24].

II.9.L'approximation GGA :

Dans les deux approximations LDA et GGA apparait une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui est essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple.

Pour corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation. En mixant second ordre avec le terme d'échange et corrélation, cette nouvelle forme (GGA) améliore le calcul du gap [25].

II.10. Méthode de calcul de la structures électroniques :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW).

II.11. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé la nouvelle méthode (APW) dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères « Muffin-Tin » (*MT*) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales qui représentent la solution de l'équation de Schrödinger.

La deuxième région c'est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes Figure II.3.

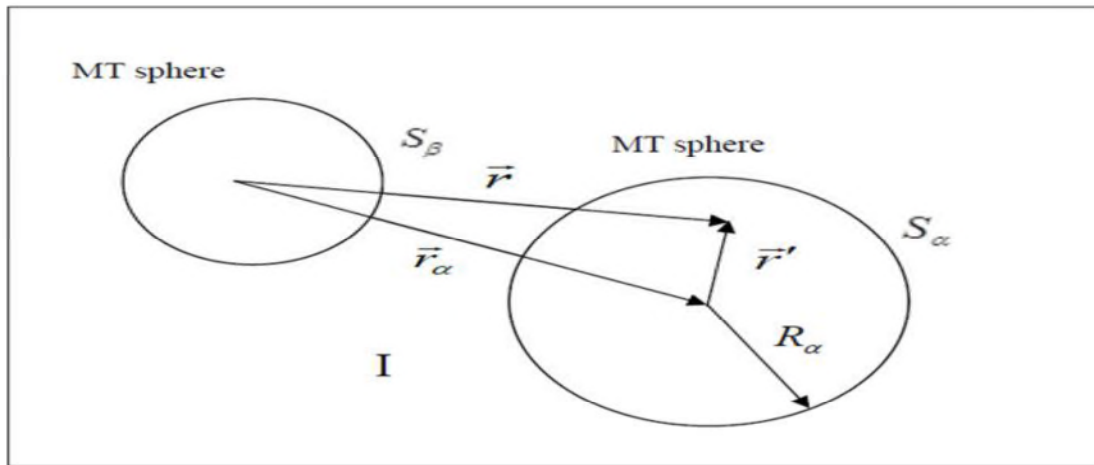


Figure II.3 : Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin tin) et en région interstitielle (région I) pour le cas de deux atomes.

Une onde plane augmentée (APW) utilisée dans l'expansion de $\Psi_{\vec{k}}$ est définie comme suit:

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} U_l^\alpha(r', E) y_l^m(r') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Où

\vec{k} : Vecteur de l'espace réciproque.

\vec{K} : Vecteur du réseau réciproque.

V : volume de la cellule unité.

\vec{r} : Position de l'électron par rapport à l'origine du système de coordonnées.

\vec{r}_α : Position du centre de la sphère Muffin-tin S_α .

$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$: Position de l'électron à l'intérieure de la sphère par rapport au centre.

y_l^m : Harmoniques sphériques.

$A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$: Coefficients du développement en harmoniques sphériques.

u_l^α : La solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre α .

Bien qu'elle s'applique à une plus grande variété de matériaux, l'APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale. Défini par l'équation , du fait qu'il est possible de trouver de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT qui s'annule la fonction $U_l(r)$ qui est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II.28})$$

II.12. La méthode des ondes planes augmentées alinéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW) :

Andersen a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en les égalisant pour une énergie fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure des bandes, flexible et exacte. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW. La fonction de base de la Méthode FP-LAPW possède des ondes planes dans la région interstitielle comme dans la méthode APW et harmoniques sphériques dans les sphères. Ces fonctions sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ et leur dérivé $\dot{U}_l(r)$ et $Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions u_l sont définies comme dans la méthode APW mais avec E_l fixe et les fonctions doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + (r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.29})$$

Les fonctions d'ondes augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode FP-

$$\text{LAPW: } \Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(G + K)r] & \in I \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r, E_l) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{l,m}(r) & \in S \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Où :

Et par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivé \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + Q((E - E_l)^2) \quad (\text{II.31})$$

Où

$((E - E_l)^2)$: signifie l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

La méthode de potentiel complet (FP-LAPW) est bien la méthode la plus précise et la plus utilisée à l'heure actuelle, bien qu'elle soit relativement lourde (calculs). L'amélioration apportée à cette méthode réside dans l'utilisation du potentiel totale, et aucune approximation n'est utilisée pour sa description. La méthode de potentiel complet (FP-LAPW) est bien la méthode la plus précise et la plus utilisée à l'heure actuelle, bien qu'elle soit relativement lourde (calculs). L'amélioration apportée à cette méthode réside dans l'utilisation du potentiel totale, et aucune approximation n'est utilisée pour sa description [26].

II.13. Présentation du logiciel wien2k :

Le code Wien2k est un programme de calcul des propriétés des matériaux électronique, optiques et structurales dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Balaha, et ses collaborateurs.

Le Wien2k est fondé sur un ensemble de base alternative qui permet une amélioration significative, en termes de facilité d'emploi, de vitesse et d'universalité. Grâce à ce logiciel, il est possible d'avoir accès à diverses propriétés physiques des matériaux, ainsi de tracer différents spectres tel que la structure de bande.

L'organigramme de ce logiciel est donné par la figure II.4. La procédure de calcul passe par trois étapes :

L'initialisation :

Cette première étape consiste à la géométrie, les densités de départ et le nombre de point nécessaire à l'intégration dans la zone de Brillouin. Ces opérations sont effectuées par une série de programmes qui génèrent :

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

SGROUP : il calcule les groupes ponctuels et spatiaux pour une structure donnée.

LSTART : c'est un programme qui génère les densités atomiques et détermine les différents orbitales qui sont traités dans le calcul de la structure de bandes.

SYMMETRY : il génère les opérations de symétrie du groupe spatiale, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de point k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Cette étape consiste aux calculs des énergies et la densité électronique de l'état fondamental selon le critère de convergence. Les sous-programmes utilisés sont :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : calcule les états et les densités de coeur.

MIXER : effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie, et vérifie si la convergence est rétablie ou non.

Afin d'exécuter nos calculs, le code WIEN2K a besoin d'un seul fichier d'entrée, le fichier "case.struct". Ce fichier contenant les coordonnées atomiques décrivant la géométrie du système, à savoir, type du réseau de Bravais, nombre d'atomes équivalent, les paramètres de mailles ainsi que les angles. Les sites atomiques de Chaque particule sont aussi mentionnés dans ce fichier.

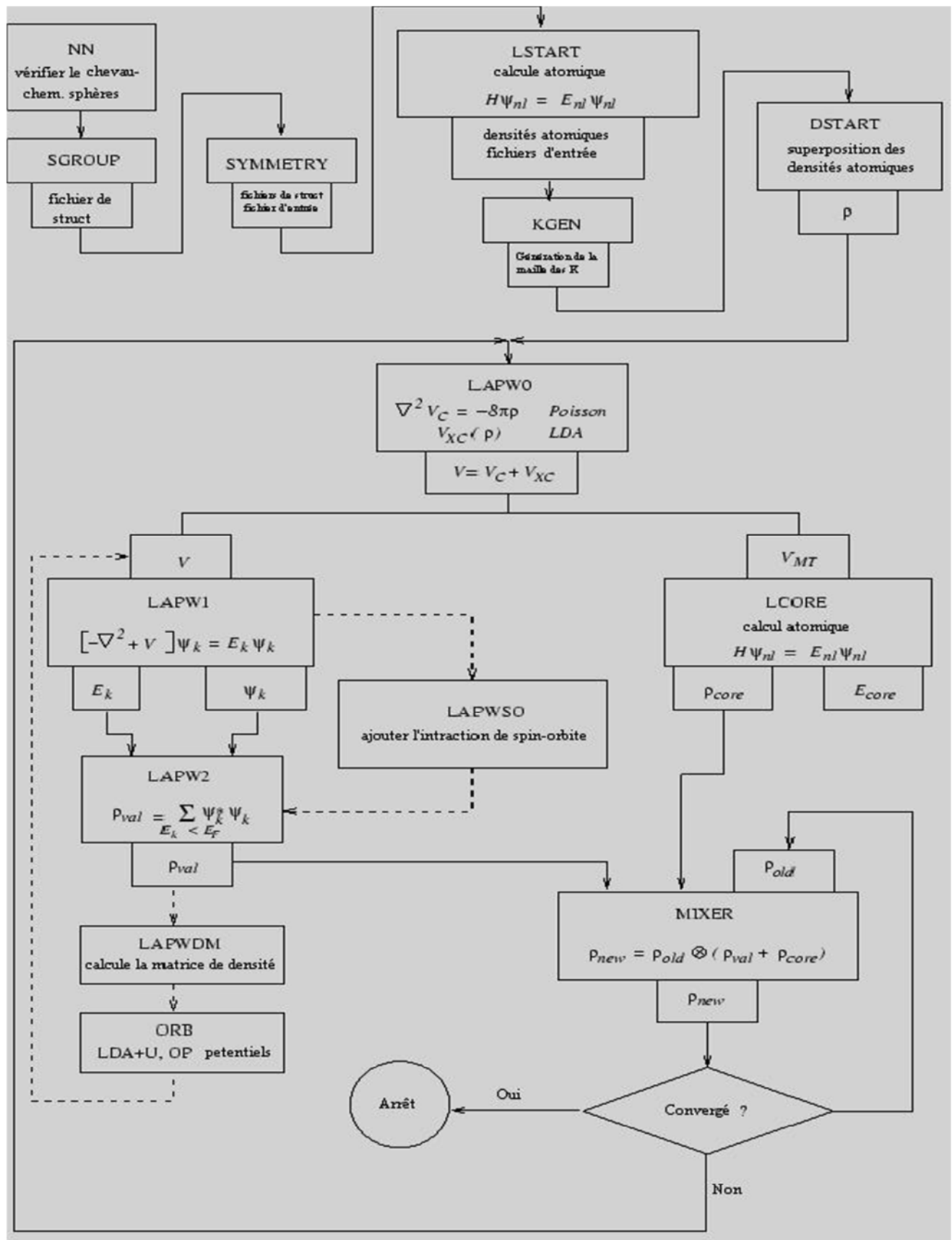


Figure II.4 : code de calcul (Wien2K).

II.14. Détermination des propriétés :

Les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, structure de bande, propriétés optiques...) sont déterminées une fois que le calcul auto-cohérent est achevé.

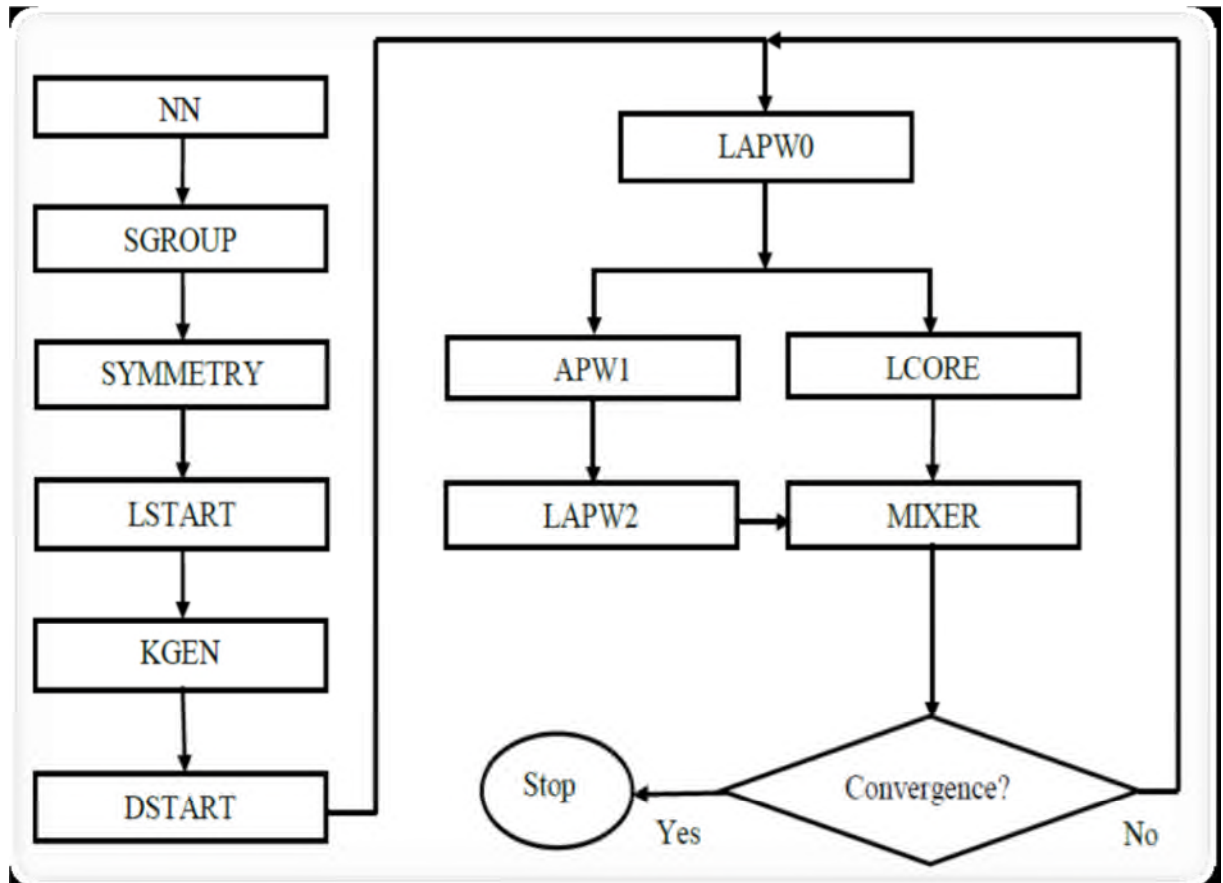


Figure II.5: Organigramme de Wien2k [27]

Conclusion :

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleurs conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes mieux appropriées à ce type de problèmes. Grâce au code Wien2k, on peut calculer la structure de bandes des matériaux en utilisant différentes approximations pour déterminer leurs propriétés optiques, structurales et électroniques.

CHAPITRE III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Nous avons travaillé sur le quaternaire $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, qui est formé à partir des binaires parents BN, InN et GaN. En effet, en fonction des propriétés structurales et électroniques des composés dérivés de cet alliage, ils peuvent être candidats dans beaucoup d'applications en électronique et optoélectronique, en particulier pour la fabrication des dispositifs sur substrat GaAs ou InP.

Les deux paramètres qui sont à l'origine du choix des matériaux candidats sont le paramètre de maille (a) qui doit être proche de celui du substrat et la nature et la valeur de l'énergie du gap (E_g) qui va définir à quelle fréquence ν et à quelle longueur d'onde λ fonctionnent les dispositifs qui sont fabriqués par l'alliage considéré.

III.2. Détails de Calculs

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et à travers une étude par simulation numérique à partir des premiers principes (ab-initio), nous avons pu prédire les propriétés structurales et électroniques des binaires BN, InN et GaN et de leurs alliages ternaires et quaternaires $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, par application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le programme WIEN2K [28].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les deux approximations usuelles à savoir, l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [29] et l'approximation de la densité locale (LDA). Pour les propriétés électroniques, on a utilisé l'approximation mBJ.

La précision des résultats de calcul dépend du choix des deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}). Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon à ce que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide.

En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important.

Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

Les valeurs des rayons de Muffin tin (RMT est le rayon moyen des sphères MT) pour l'alliage ternaires $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans phases Zinc Blende, représenté de façon à bon choix pour éviter le chevauchement des sphères Muffin tin. Ces valeurs sont indiquées dans le tableau .III.1Suivant :

Elément	Nombre de Z	Rayon RMT
B	Z =5	1.3
In	Z =49	2
N	Z =7	1.4
Ga	Z =31	1.2

Tableau.III.1 : Valeurs des rayons Muffin tin.

III.3. Propriétés structurales :

La première étape dans le calcul de premier principe (ab-initio) est la détermination des propriétés d'équilibre, à savoir le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , à l'aide de l'équation de l'énergie totale de Murnaghan [30], on peut ajuster l'énergie totale calculée qui va nous permettre de calculer les paramètres a , B et B' .

L'équation de Murnaghan est donnée par :

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

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de maille primitive et E_{tot} l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

Où le module de rigidité B_0 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 courbe $E(V)$. Les figures III.1, III.2 et III.3 représentent les courbes de la variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés binaires, ternaires et quaternaires respectivement. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres structuraux des composés binaires, ternaires et quaternaires sont comparés avec des résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature et présentés dans les tableaux III.2, III.3 et III.4 respectivement.

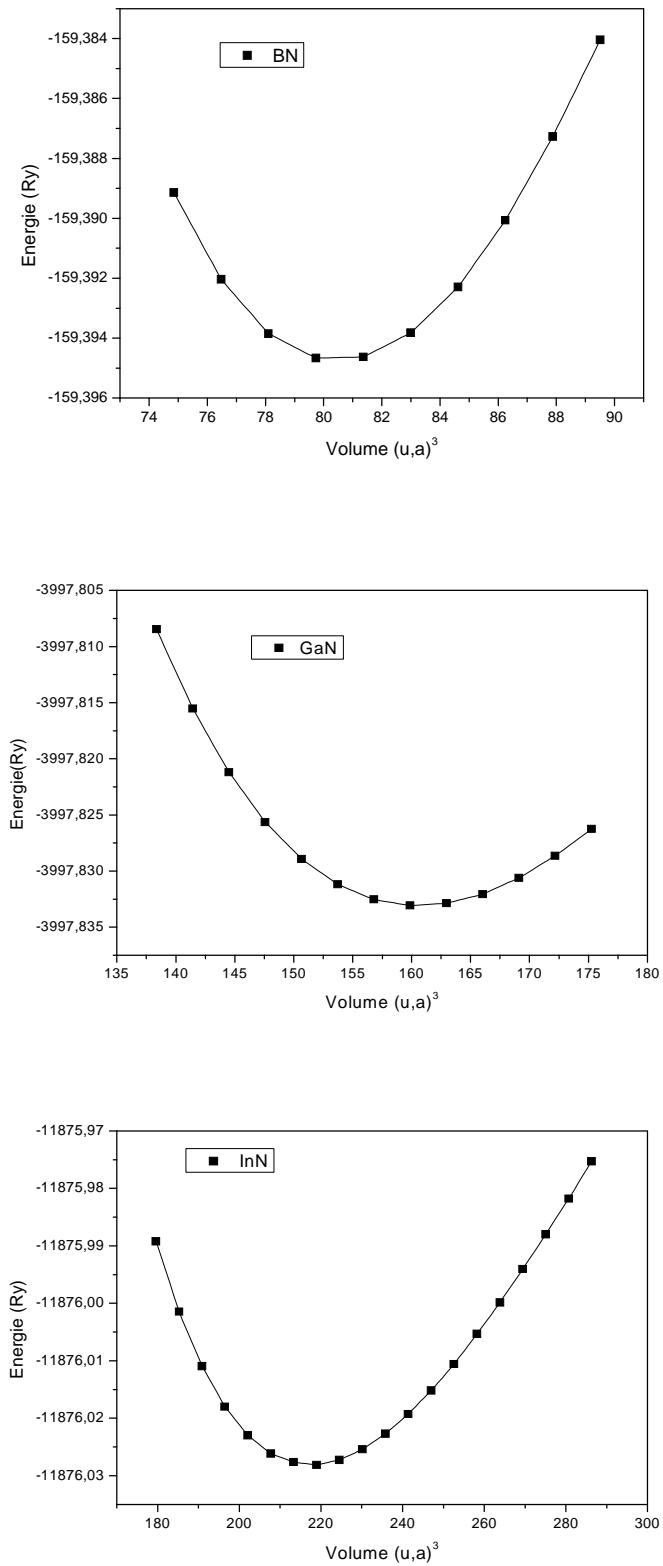
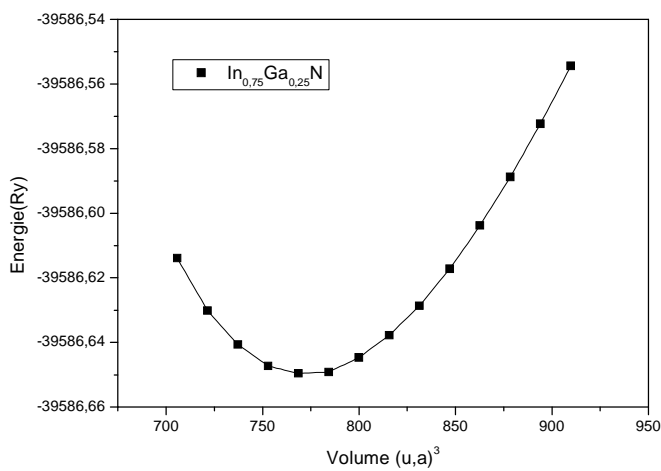
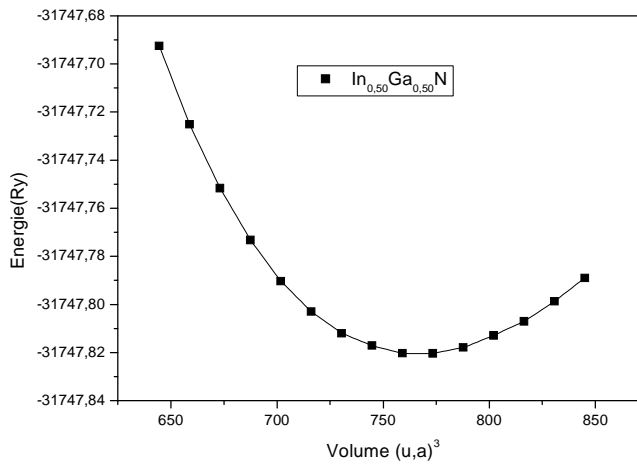
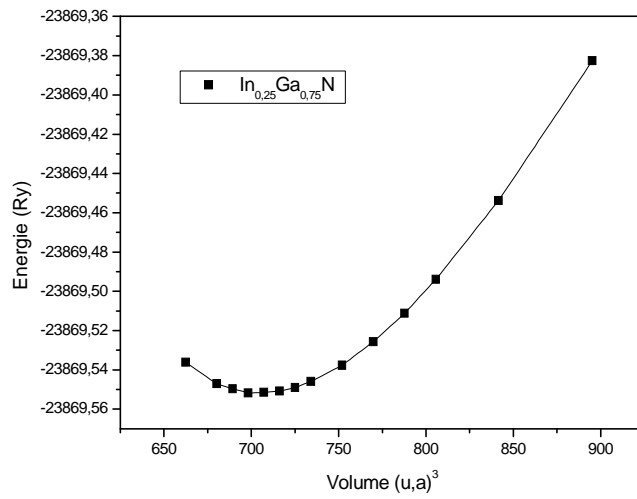


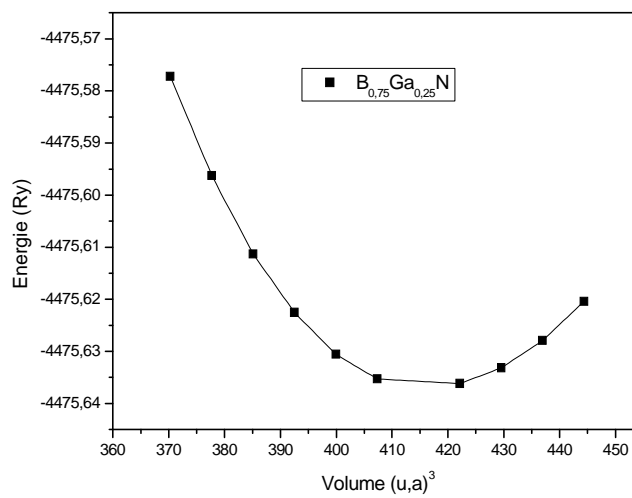
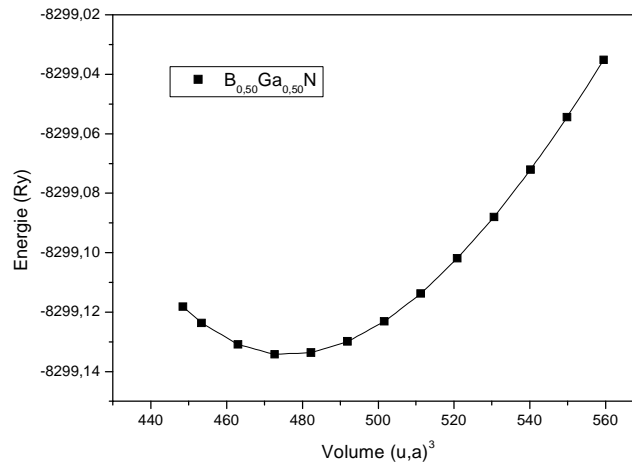
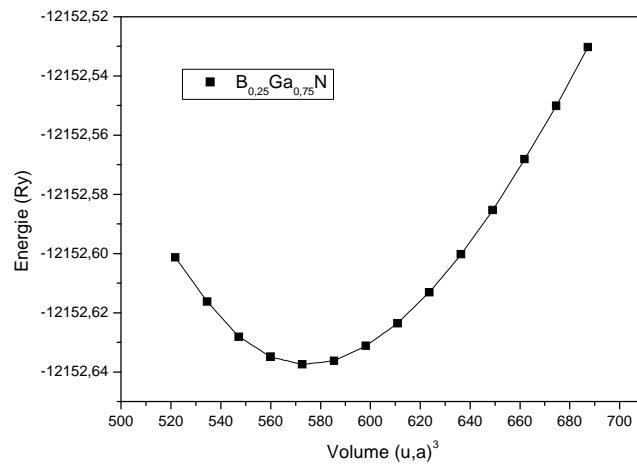
Figure.III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires.

Composés binaires	paramètres	WC-GGA	PW-LDA	Théorique	Expérimental
GaN	a(Å) B(GPa) B'(GPa)	4.56 177.57 4.72	4.48 209.89 4.61	-	-
BN	a(Å) B(GPa) B'(GPa)	3.62 374.84 3.62	3.58 371.24 3.69	3.57 ^k , 3.60 ^l 395 ^k , 367 ^l 3.67 ^k	3.615 ^m 369 ^m 4 ^m
InN	a(Å) B(GPa) B'(GPa)	5.05 121.30 4.82	4.94 146.44 4.56	4.945 ^a , 4.98 ^b 145 ^a , 155.35 ^b 4.75 ^c , 4.49 ^b	4.98 ^f 137 ^e

Tableau .III.2 : paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires GaN, BN, InN.

^a Ref. [31]. ^b Ref. [32]. ^c Ref. [33]. ^e Ref. [34]. ^f Ref. [35]. ^k Ref. [36]. ^l Ref. [37-38]. ^m Ref. [39].





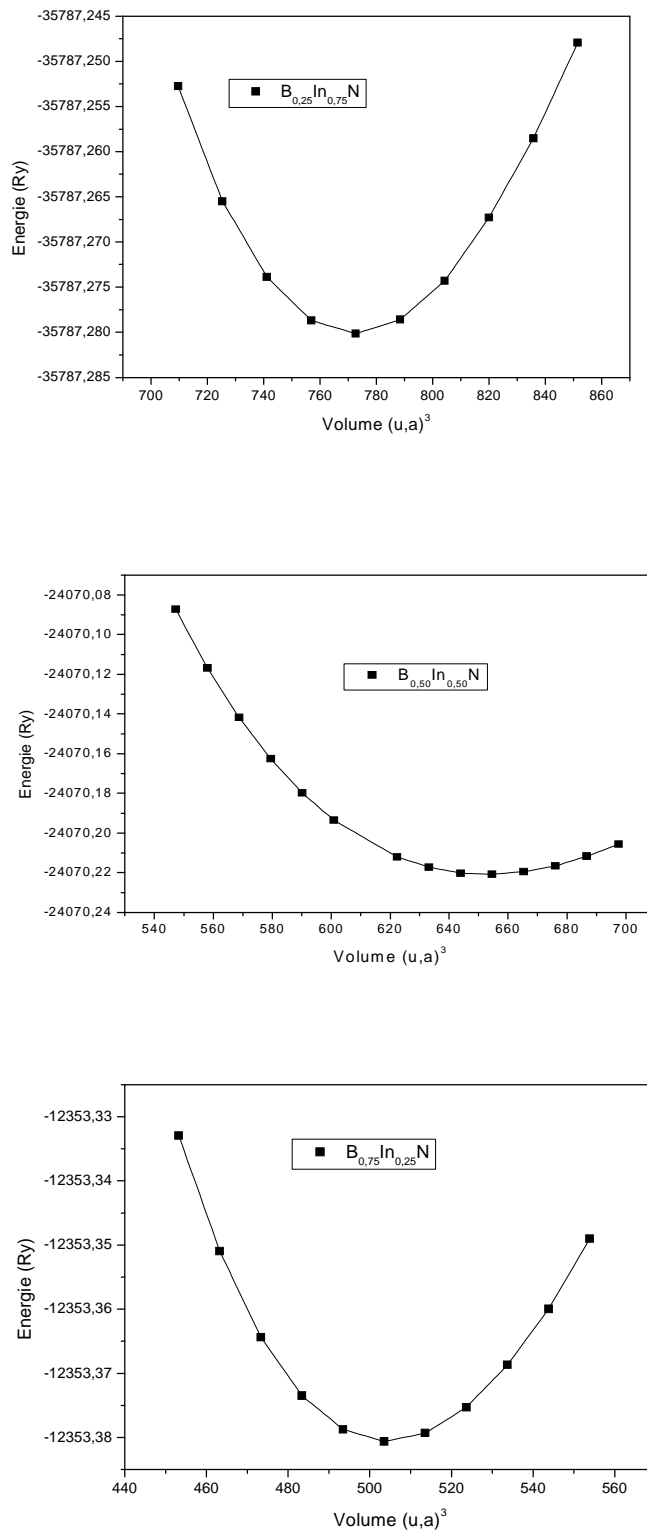


Figure.III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires.

Composés ternaires	paramètres	WC-GGA	PW-LDA	Théorique	Expérimental
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$a(\text{Å})$	4.71	4.62	-	-
	$B(\text{GPa})$	153.60	184.06		
	$B'(\text{GPa})$	4.77	4.57		
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	$a(\text{Å})$	4.84	4.74	-	-
	$B(\text{GPa})$	137.95	168.80		
	$B'(\text{GPa})$	4.69	4.79		
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a(\text{Å})$	4.96	4.85	-	-
	$B(\text{GPa})$	129.69	157.14		
	$B'(\text{GPa})$	4.69	4.90		
$\text{B}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$a(\text{Å})$	4.40	4.32	4.24 ^a	-
	$B(\text{GPa})$	191.60	232.56		
	$B'(\text{GPa})$	4.03	4.57		
$\text{B}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$a(\text{Å})$	4.19	4.25	-	-
	$B(\text{GPa})$	230.61	266.19		
	$B'(\text{GPa})$	4.86	4.31		
$\text{B}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a(\text{Å})$	3.95	3.89	3.82 ^a	-
	$B(\text{GPa})$	285.59	316.34		
	$B'(\text{GPa})$	4.11	3.84		
$\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$	$a(\text{Å})$	4.85	4.75	4.83 ^b	-
	$B(\text{GPa})$	137.86	162.08		
	$B'(\text{GPa})$	4.48	4.64		
$\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$	$a(\text{Å})$	4.59	4.51	4.56 ^b	-
	$B(\text{GPa})$	166.39	195.07		
	$B'(\text{GPa})$	4.47	4.51		
$\text{B}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$	$a(\text{Å})$	4.21	4.15	4.21 ^b	-
	$B(\text{GPa})$	224.40	255.10		
	$B'(\text{GPa})$	4.23	4.18		

Tableau .III.3 : paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés ternaires $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$.

^a Ref. [40]. ^b Ref. [41].

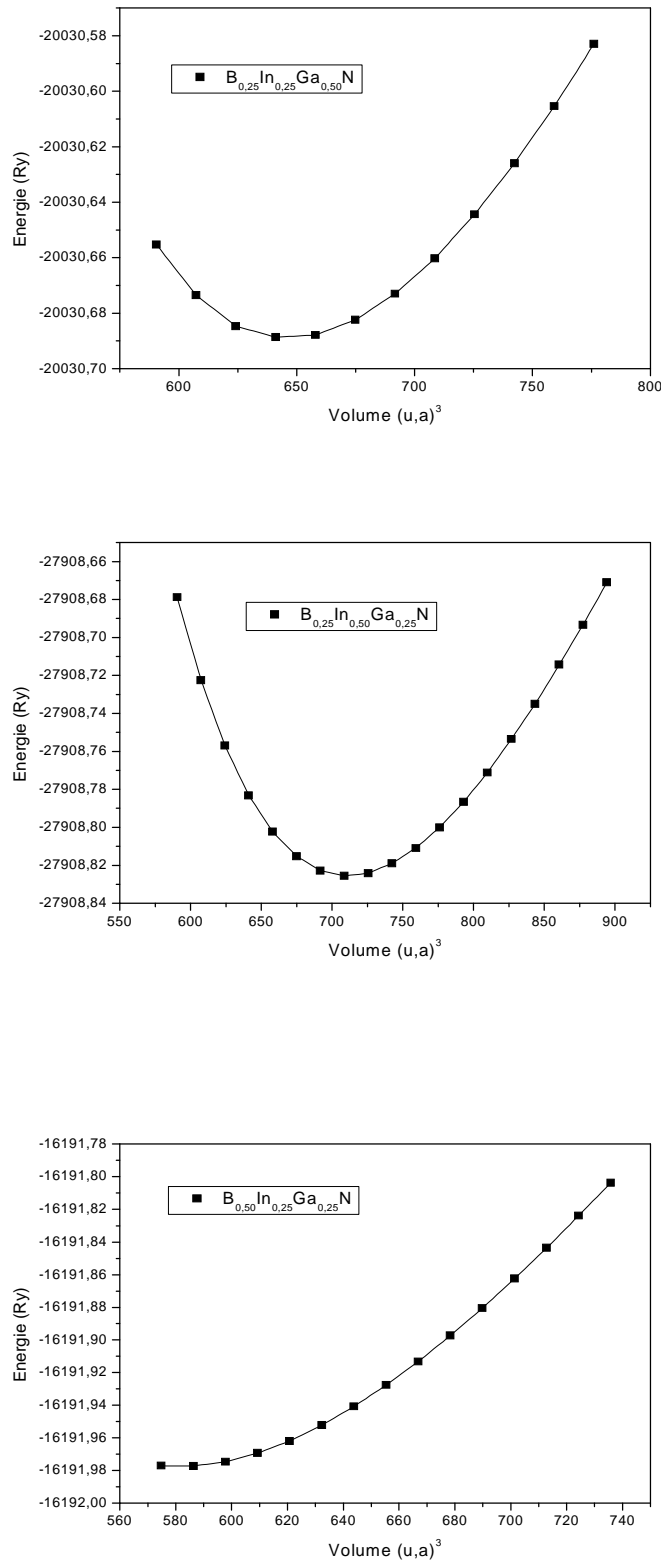


Figure.III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages quaternaires.

Composés Quaternaires	paramètres	WC-GGA	PW-LDA	Théorique	Expérimental
$B_{0.25} In_{0.25} Ga_{0.50} N$	$a(\text{Å})$ $B(\text{GPa})$ $B'(\text{GPa})$	4.57 171.20 4.81	4.49 202.46 4.69	-	-
$B_{0.25} In_{0.50} Ga_{0.25} N$	$a(\text{Å})$ $B(\text{GPa})$ $B'(\text{GPa})$	4.72 148.83 4.70	4.63 178.45 4.61	-	-
$B_{0.50} In_{0.25} Ga_{0.25} N$	$a(\text{Å})$ $B(\text{GPa})$ $B'(\text{GPa})$	4.41 191.95 4.60	4.34 225.86 4.62	-	-

Tableau. III.4 : paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés Quaternaires $B_{0.25} In_{0.25} Ga_{0.50} N$, $B_{0.25} In_{0.50} Ga_{0.25} N$, $B_{0.50} In_{0.25} Ga_{0.25} N$.

III.4 .Variation des propriétés structurales en fonction de la composition

Par rapport aux alliages ternaires étudiés, nous avons constaté une augmentation du paramètre de maille de $In_y Ga_{1-y} N$ en fonction de la concentration de l'atome d'Indium (In) et une diminution du paramètre de maille des deux ternaires $B_x Ga_{1-x} N$ et $B_x In_{1-x} N$ en fonction de la concentration du Bore (B), et un comportement inverse concernant la variation du module de compressibilité.

Chaque alliage est formé à partir de deux atomes parents et la déviation remarquée par rapport à la loi de Végard, du comportement linéaire, dépend de l'écart existant entre la taille ou le rayon des deux atomes parents qui sont à l'origine de la formation de chaque ternaire.

Les valeurs des paramètres de courbures calculées pour tous les alliages ternaires sont résumés dans le tableau III.5.

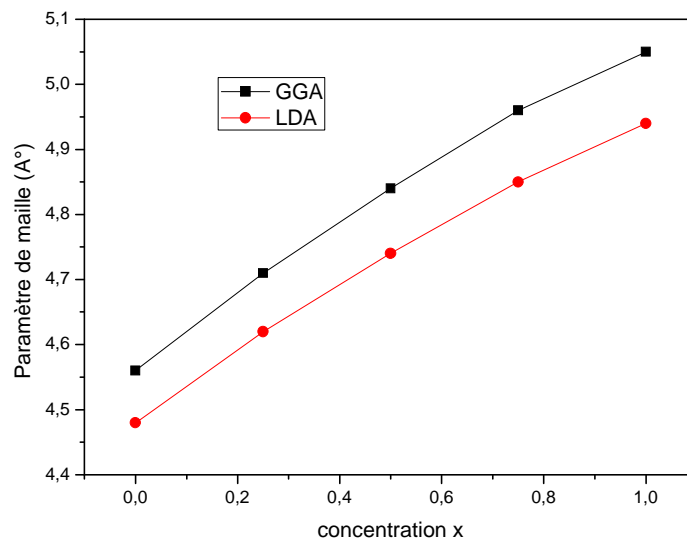


Figure.III.4 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $In_yGa_{1-y}N$.

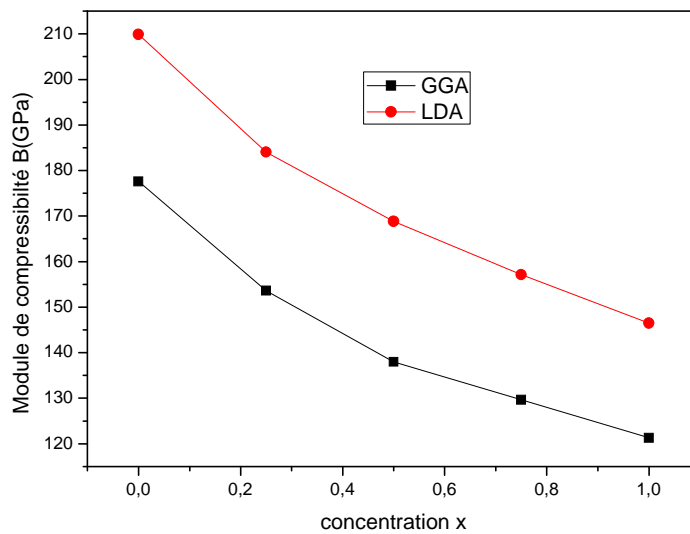


Figure.III.5: La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $In_yGa_{1-y}N$.

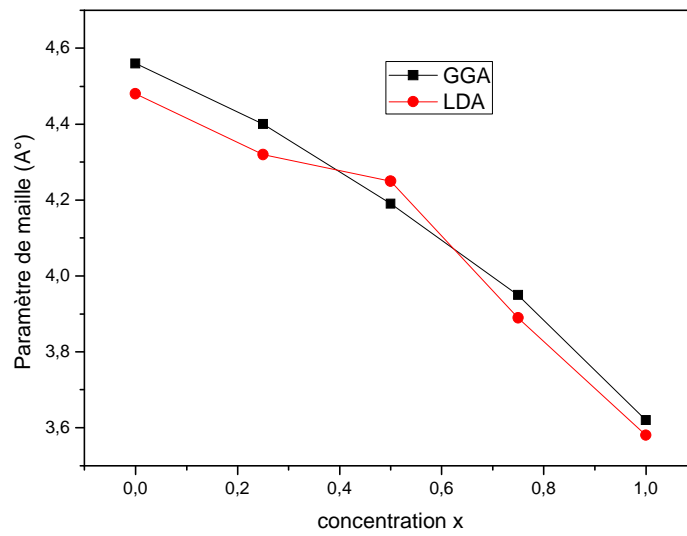


Figure.III.6: La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $B_xGa_{y-x}N$.

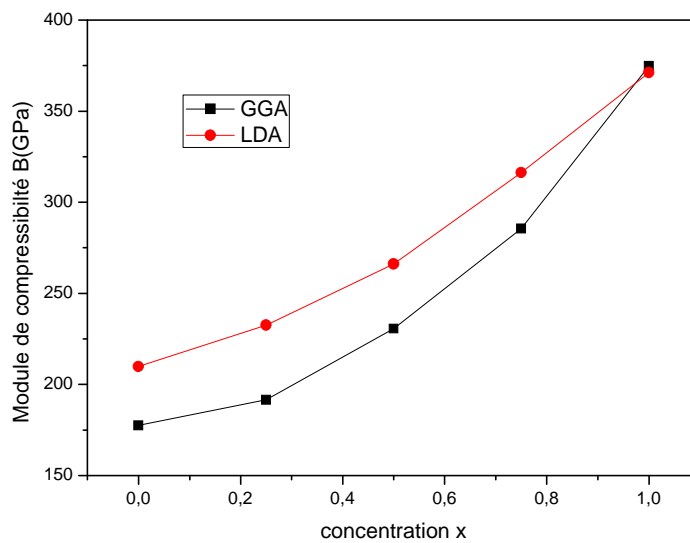


Figure.III.7 : La variation du module de compressibilité(B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire $B_xGa_{y-x}N$.

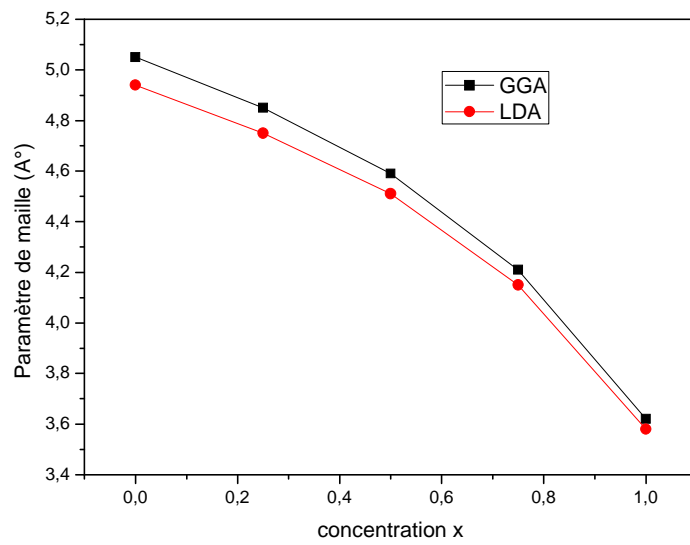


Figure.III.8 : La variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire B_xIn_yN .

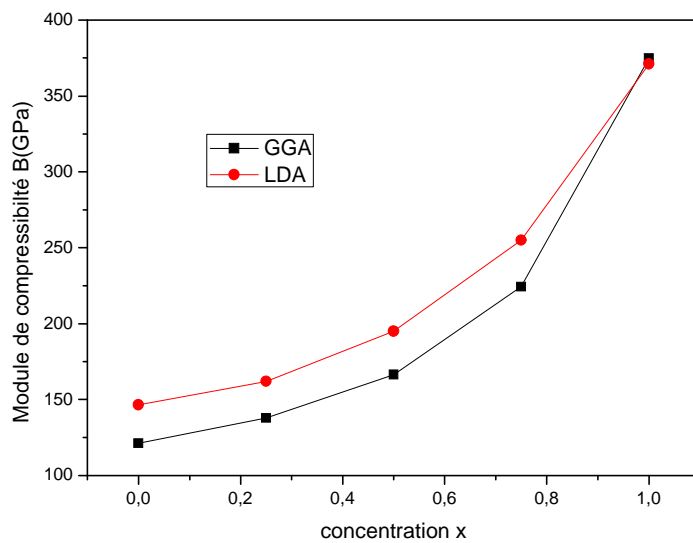


Figure.III.9 : La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration de l'alliage ternaire B_xIn_yN .

Nous avons utilisés des fonctions polynomiales triangulaires pour ajuster les valeurs calculées données comme suit :

$$a(x) = xa_{\text{In}} + (1-x)a_{\text{Ga}} - x(1-x)b \quad (\text{III.3})$$

$$a(x) = xa_{\text{B}} + (1-x)a_{\text{Ga}} - x(1-x)b \quad (\text{III.4})$$

$$a(x) = xa_{\text{B}} + (1-x)a_{\text{In}} - x(1-x)b \quad (\text{III.5})$$

Les valeurs des paramètres de courbures calculés pour tous les alliages ternaires sont résumés dans le tableau :

Composé ternaire	Paramètre de courbure pour la constante de maille (a)	Paramètre de courbure pour le module de compressibilité (B)
	WC-GGA	WC-GGA
In _y Ga _{1-x} N	0.98925	0.92305
B _x Ga _{1-x} N	0.97581	0.89703
B _x InN	0.93762	0.77933

Tableau.III.5 : Paramètres de courbures pour la constante de maille et le module de compressibilité des alliages.

Il est à noter que, pour Les alliages quaternaires, les variations des paramètres de réseau et des modules de compressibilités par rapport aux compositions x et y qui sont résumés dans le tableau III.5, à partir duquel on voit clairement que le paramètre de maille le plus élevé correspond à l'alliage B_{0.25} In_{0.50} Ga_{0.25} N, où la concentration la plus importante est de l'atome qui a le plus grand rayon et de plus grand nombre d'électron (In, x=0.5), et le paramètre de maille le plus faible correspond à l'alliage B_{0.50} In_{0.25} Ga_{0.25} N, dans le quel la concentration la plus importante est celle de l'atome de plus faible nombre d'électron (B, x=0.5), avec un comportement toujours inverse par rapport au module de compressibilité.

III.5. Les Propriétés Electroniques :

III.5.1. Structure de bandes d'énergie :

Dans cette partie, nous avons essayé d'étudier une autre propriétés de nos composés, il s'agit des structures de bandes qui sont représentées à l'aide de l'équation de dispersion $E(k)$ dans le réseau réciproque (l'espace des k), ces structures des bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k , pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Nous avons effectué les calculs en utilisant les paramètres de maille qu'on a trouvé dans la partie précédente et à l'aide des deux approximations GGA et TB-mBJ. Les structures de bandes de nos composés calculées en utilisant la TB-mBJ sont représentées sur les figures III.10.

III.5.1.1. Les alliages binaires

Les structures de bandes et les valeurs du tableau montrent que les deux binaires GaN et BN sont à gap direct et InN est à gap indirect, en bon accord avec les résultats relatifs publiés auparavant.

Composés binaires	Energie de gap (eV)	GGA	mBj	Théorique	Expérimental
GaN	$E(\Gamma \rightarrow \Gamma)$	1.48	2.91	-	-
	$E(\Gamma \rightarrow X)$	3.34	4.80		
InN	$E(\Gamma \rightarrow \Gamma)$	0.00	0.73	0.69^g	0.7^e
	$E(\Gamma \rightarrow X)$	2.90	4.16	2.765^b	2.21^d
BN	$E(\Gamma \rightarrow \Gamma)$	8.79	10.58	8.78^h	6.3^j
	$E(\Gamma \rightarrow X)$	4.46	6.02	$4.45^h, 5.42^m$	6^m

Tableau III.6 : Les énergies de gap direct et indirect des composés binaires.

^b Ref [42]. ^d Ref [43]. ^e Ref [44]. ^g Ref [45]. ^h Ref [46]. ^j Ref [47]. ^m Ref [48].

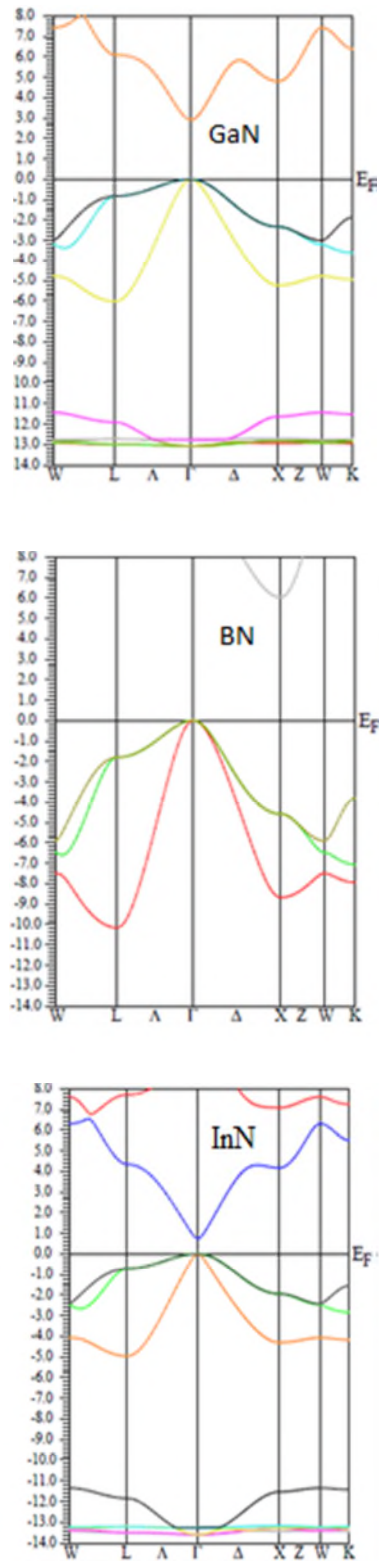


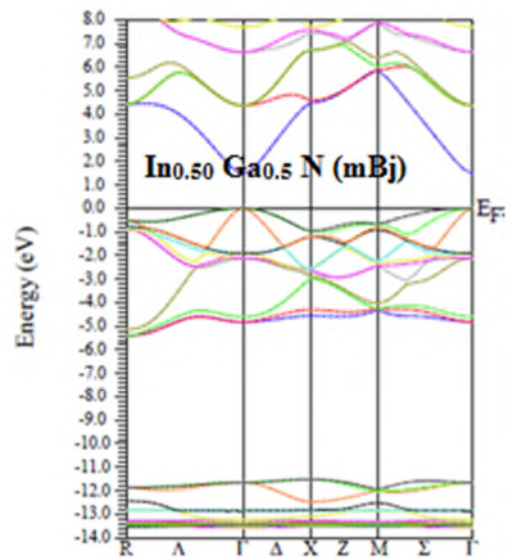
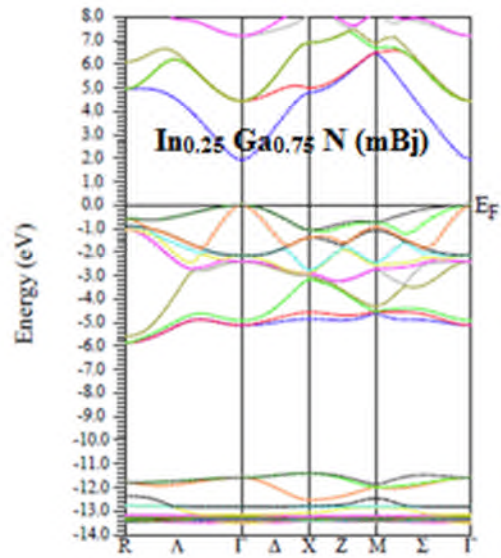
Figure.III.10. Structures de bandes des alliages binaires GaN , BN et InN.

III.5.1.2. Les alliages ternaires

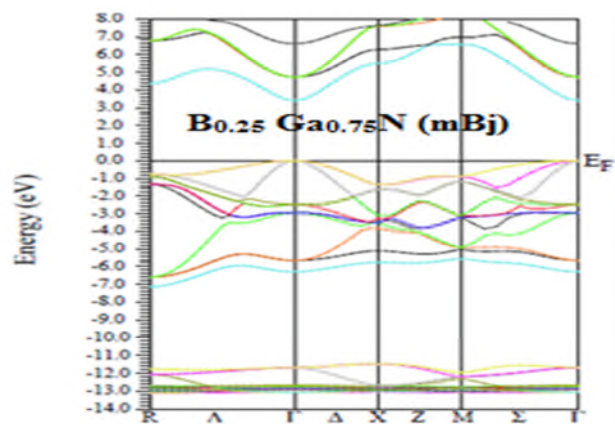
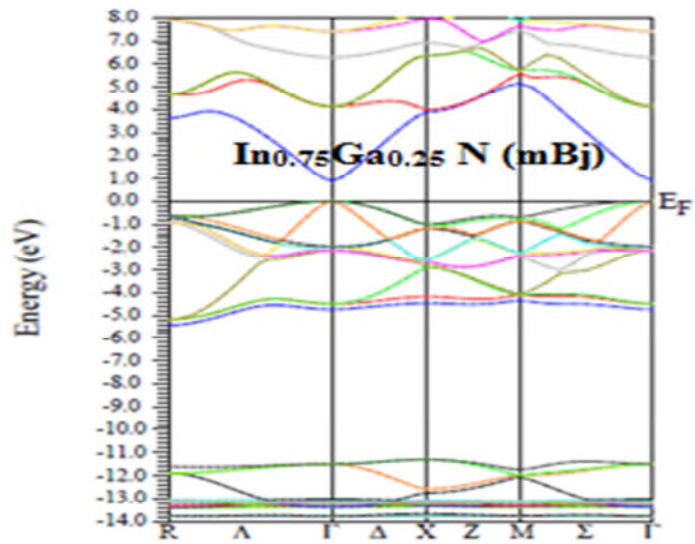
Composés ternaires	Energie de gap (eV)	GGA	mBj	Théorique	Expérimental
In _{0.25} Ga _{0.75} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	0.68	1.92	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	3.68	4.80	-	-
In _{0.50} Ga _{0.5} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	0.12	1.47	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	3.32	4.476	-	-
In _{0.75} Ga _{0.25} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	00	0.89	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	2.91	3.89	-	-
B _{0.25} Ga _{0.75} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	2.24	3.39	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	4.22	5.48	-	-
B _{0.50} Ga _{0.50} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	3.33	4.61	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	5.13	6.53	-	-
B _{0.75} Ga _{0.25} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	3.77	5.14	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	5.04	6.45	-	-
B _{0.25} In _{0.75} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	00	0.95	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	2.63	3.64	-	-
B _{0.50} In _{0.50} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	0.76	1.76	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	3.52	4.63	-	-
B _{0.75} In _{0.25} N	E($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	2.91	3.91	-	-
	E($\Gamma \rightarrow X$)	3.63	4.91	-	-

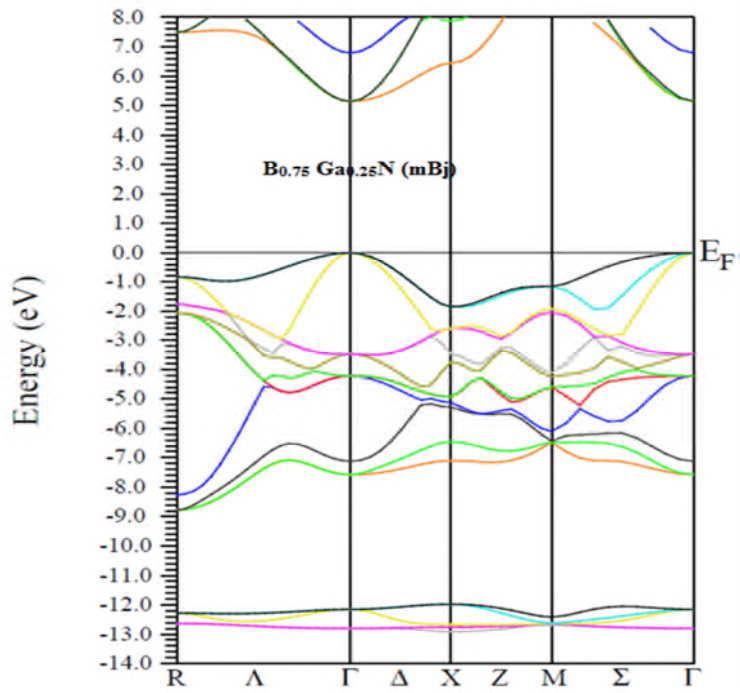
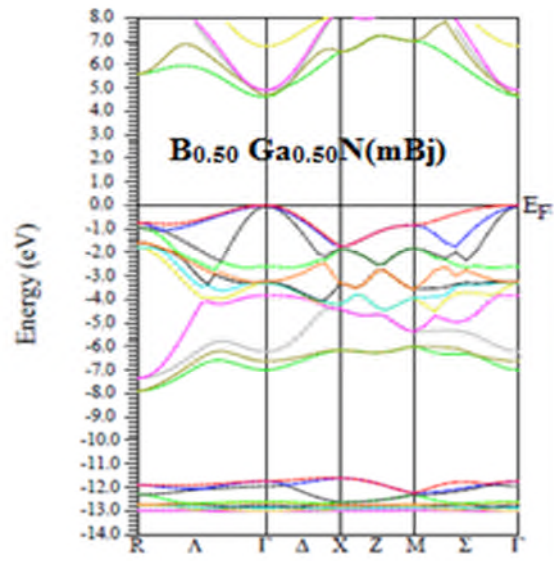
Tableau III .7 : Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaires.

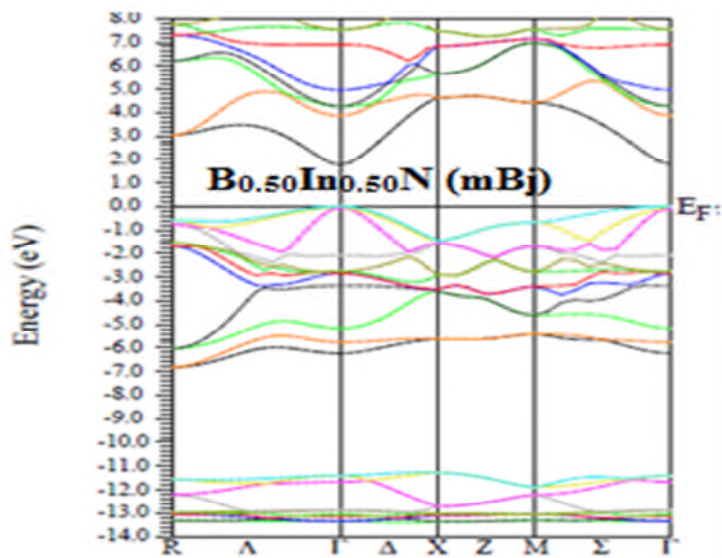
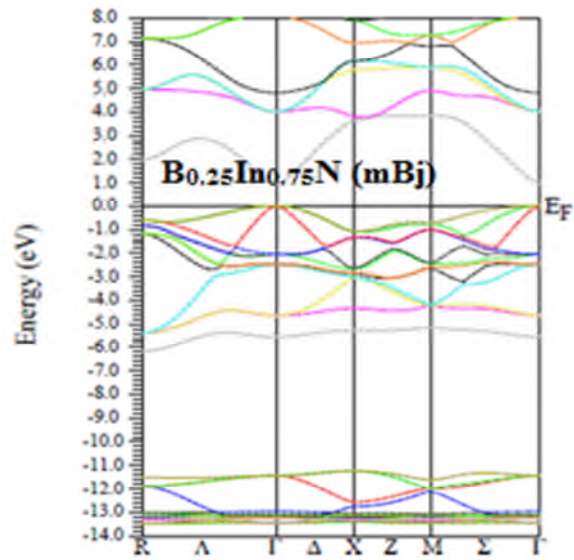
Les variations des deux gaps direct et indirect des alliages ternaires en fonction de la concentration x sont représentées sur les figures 11, à partir desquelles on a remarqué une transition de phase pour les deux ternaires B_xGa_{1-x}N et B_xIn_{1-x}N au-delà de la concentration 0.82 et 0.78 du Bore respectivement.



,







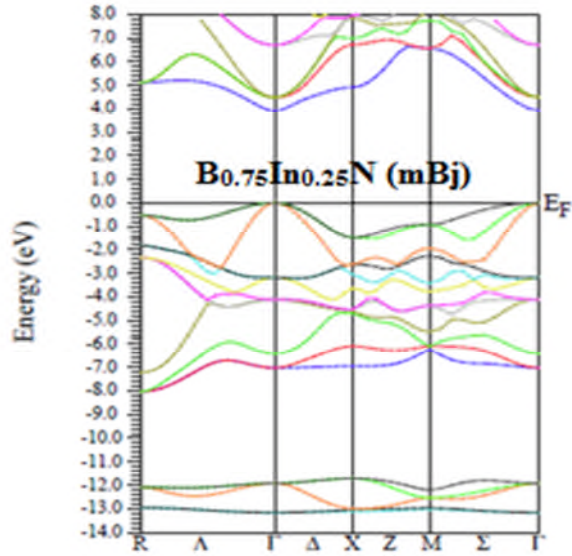


Figure.III.11. Structures de bandes des alliages ternaires $In_{0.25}Ga_{0.75}N$, $In_{0.50}Ga_{0.5}N$, $In_{0.75}Ga_{0.25}N$, $B_{0.25}Ga_{0.75}N$, $B_{0.50}Ga_{0.50}N$, $B_{0.75}Ga_{0.25}N$, $B_{0.25}In_{0.75}N$, $B_{0.50}In_{0.50}N$, $B_{0.75}In_{0.25}N$.

Dans l’objectif de calculer le désordre (bowing) du gap énergétique, nous avons utilisé ajustement polynomial des deux gaps (direct et indirect), pour les trois alliages $In_xGa_{1-x}N$, $B_xGa_{1-x}N$ et $B_xIn_{1-x}N$, dépendants de la concentration x . les résultats sont trouvés à obéir les relations suivantes :

Pour InGaN :

$$E(\Gamma \rightarrow \Gamma) = 2.662 + 2.156 x + 4.863 x^2 \quad (\text{III.7})$$

$$E(\Gamma \rightarrow X) = 0.194 - 0.318x + 0.179 x^2 \quad (\text{III.8})$$

Pour B GaN :

$$E(\Gamma \rightarrow \Gamma) = 1.908 + 6.836x + 5.174x^2 \quad (\text{III.9})$$

$$E(\Gamma \rightarrow X) = 1.306 + 2.132x + 0.430x^2 \quad (\text{III.10})$$

Pour BInN :

$$E(\Gamma \rightarrow \Gamma) = -0.946 + 9.064x + 3.674x^2 \quad (\text{III.11})$$

$$E(\Gamma \rightarrow X) = 1.795 + 2.931x + 0.377x^2 \quad (\text{III.12})$$

Les valeurs de E_g s'écartent du comportement linéaire, un écart caractérisé par des paramètres de bowing de 4.86 eV, 5.17 eV et 3.67 eV pour le gap direct des alliages $\text{In}_x\text{G}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ respectivement, de 0.18eV, 0.43 eV et 0.38 eV pour le gap indirect des alliages $\text{In}_x\text{G}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ respectivement. L'origine physique du désordre des propriétés structurales et électroniques est l'écart entre les paramètres de réseau des composés binaires parents dans chaque ternaire.

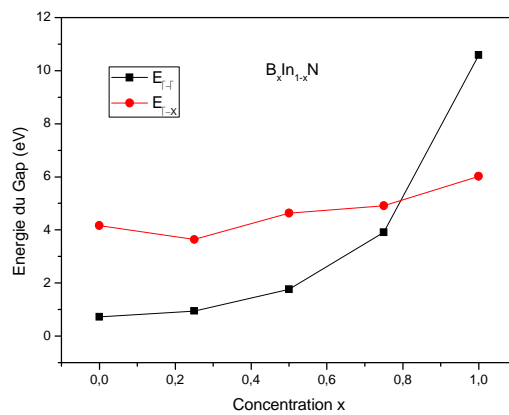
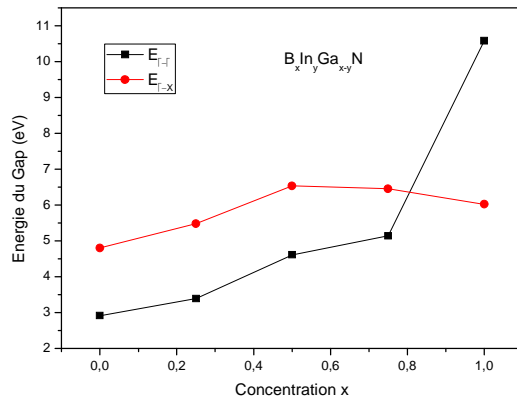
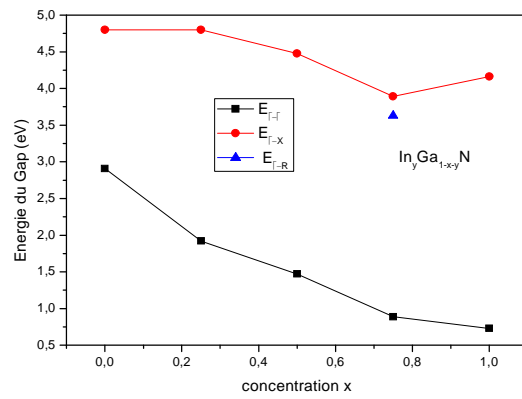
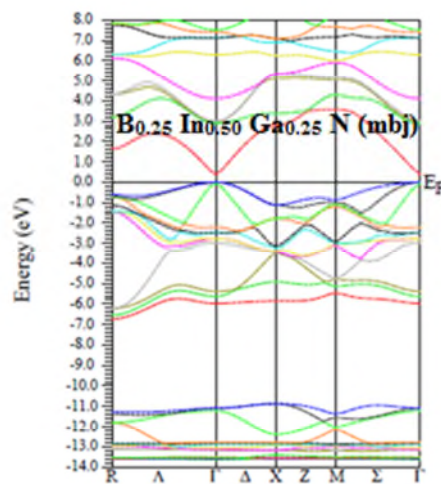
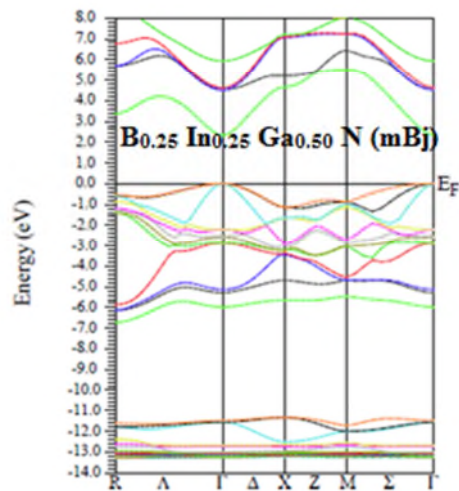


Figure.III.12. La variation des énergies de bande interdite direct en fonction de la concentration x des alliages ternaires.

III.5.1.3. Les alliages quaternaires

Après une série de calcul des structures de bandes des alliages quaternaires, on a trouvé que nos trois alliages ternaires sont à gap direct dans la direction Γ - Γ quel que soit la concentration. En effet, l'alliage $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ est à gap direct de 1.57 eV de valeur qui peut remplacer d'autres dispositifs fonctionnant à 0.8 μm .

Le tableau.III.8 résume les valeurs du gap direct et indirect calculées.



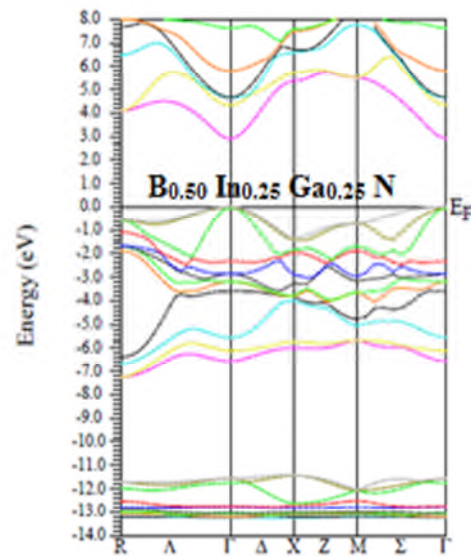
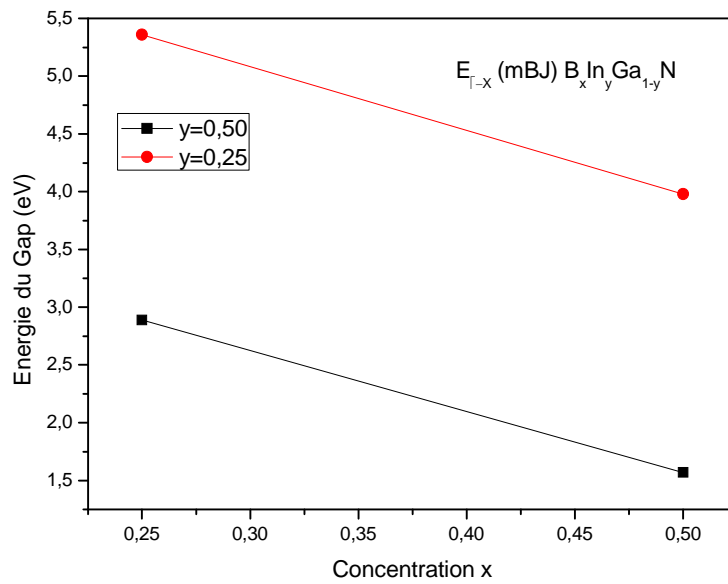
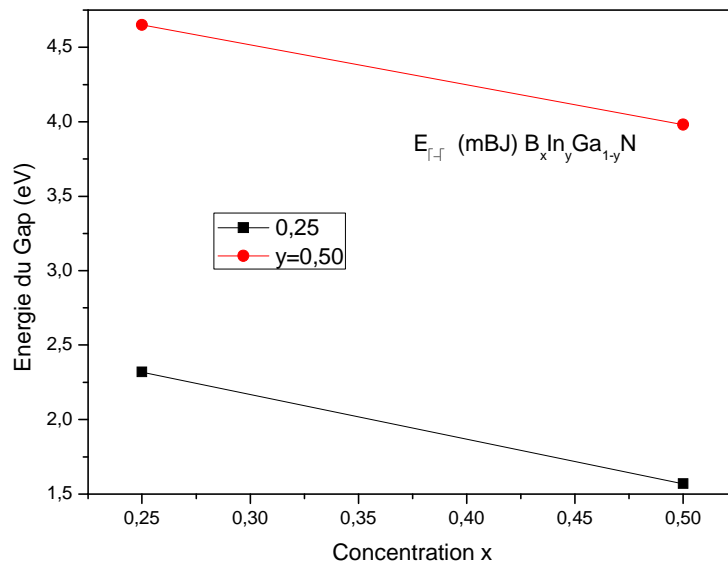


Figure.III.13. Structure de bande pour les alliages quaternaires $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.

Composés Quaternaires	Energie de gap (eV)	GGA	mBj	Théorique	Expérimental
$B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$	$E(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ $E(\Gamma \rightarrow X)$	1.11 4.39	2.32 4.65	-	-
$B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$	$E(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ $E(\Gamma \rightarrow X)$	0.39 2.78	1.57 3.98	-	-
$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	$E(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ $E(\Gamma \rightarrow X)$	1.77 3.96	2.89 5.36	-	-

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



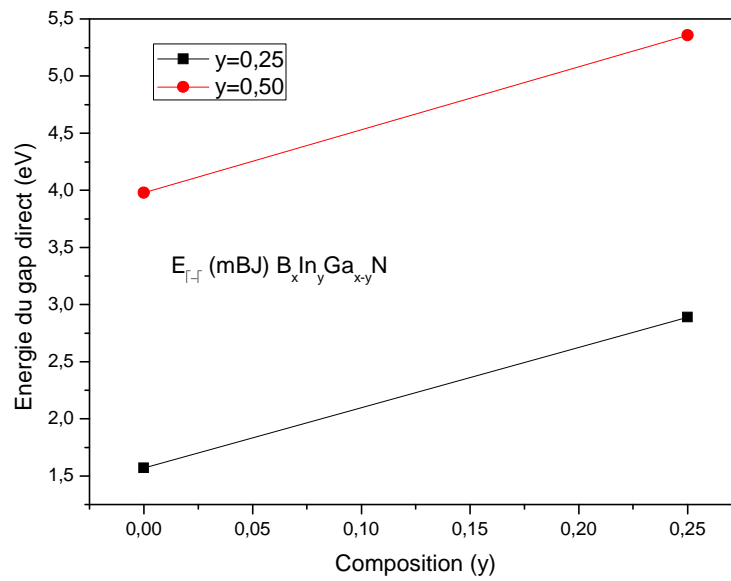


Figure.III.14. L'évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Au départ, notre objectif c'était de pouvoir prédire le paramètre de maille et la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs binaires GaN, BN, InN, de leurs alliages ternaires $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$ et quaternaires $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$, $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, $\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2k, avec la finalité de présenter d'autres alternatives de matériaux semi-conducteurs pour lesquels on peut combiner les deux propriétés paramètre de maille et largeur de bande interdite et choisir les concentrations des différents atomes appropriées et convenables selon le domaine d'application considéré.

Nous avons commencé par les alliages binaires, pour lesquels les résultats sont trouvés en bon accord avec les travaux précédents. Par rapport aux paramètres de maille et au module de compressibilité calculés des alliages ternaires et quaternaires, nous avons constaté une déviation du comportement linéaire suivant la loi de Vegard, l'écart existant entre les deux paramètres de maille des deux binaires parents est à l'origine de cette déviation. Les quaternaires, quant à eux, on a constaté que le paramètre de maille le plus élevé correspond à l'alliage $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, où la concentration la plus importante est de l'atome qui a le plus grand rayon et de plus grand nombre d'électron (In, $x=0.5$), et le paramètre de maille le plus faible correspond à l'alliage $\text{B}_{0.50}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, dans lequel la concentration la plus importante est celle de l'atome de plus faible nombre d'électron (B, $x=0.5$), avec un comportement toujours inverse par rapport au module de compressibilité.

Nous avons aussi trouvé que les deux composés binaires ont un gap direct tandis que le troisième binaire InN est à gap indirect en accord avec les résultats publiés dans la littérature. Notre étude de la structure électronique a révélé aussi que les alliages ternaires et quaternaires (x et $y \neq 0$ et 1) possèdent un gap d'énergie direct au point de haute symétrie gamma.

A la fin, nos composés sont considérés de structures cristallines de type Zinc blende avec un paramètre de maille qui varie de 3.58 Å au 4.94 Å (en fonction des deux concentrations x et y), ils possèdent généralement un gap direct de largeur allant de 0.73 eV jusqu'à 5.14 eV.

Il reste à compléter notre travail par les densités d'état partiel et total des différents atomes et alliages et aussi le calcul de l'énergie de formation de chaque alliage est indispensable à fin de

Conclusion générale

vérifier la formation de ces composés. C'est une modeste contribution qui peut être considérée comme un point de départ à la recherche des matériaux qu'on peut exploiter dans le domaine d'optoélectronique.

Références bibliographiques :

- [1] F. Tran, Laskowski, R., Blaha, P. Schwarz, K: Phys. Rev. B 75, 115131 (2007).
- [2] S. Q. Ye. H.Q. Wang, Phys. Rev. B 66, 235111 (2002).
- [3] R. A de goot and F.M.mueller, phys. Rev. Lett. 20, 2024(1983).
- [4] A. Djedid. Doumi. B. Mécabih. S. Abbar.B. J. Mater. Sci. 48, 6074 (2013).
- [5] J. Szczytko. Twardowski. A. Swiatek. K. Palczewska. M. Tanaka.M. Hayash. T, Ando. K. Phys. Rev. B 60, 8304(1999).
- [6] Y. Sasaki. Liu.X. Furdyna. J.K. Palczewska.M.S zczytko . J. Twardowski, A. J. Appl. Phys. 91, 7484(2002).
- [7] K. Sato. Katayama-Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001).
- [8] J. Pierre Colinge .F.Van de Wiele , physique des dispositifs semiconducteurs ,De Boeck wesmael , Département De Boeck Université Paris ,Bruxelles (1996).
- [9] HECHT. Electricité et magnétisme Ed. De boek th. Floyd. Electronique. Composants et Systèmes d'applications. Ed. Goulet.
- [10] H. Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, édition Dunod .Paris (2009).
- [11] CHOVEL. Alain et MASSON. Pascal, cours de Physique des semi-conducteurs, Ecole Polytechnique Universitaire de Marseille.
- [12] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod ,Paris (1998).
- [13] H. Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, édition Dunod .Paris (2009).
- [14] Francis Lévy, physique et technologie des semiconducteurs ,Presses polytechnique et universitaire romandes CH-1015,Suisse(1995).
- [15] M. Beacha, mémoire de Magister, Université de Colonel Hadj Lakhdar ,Batna(2007).
- [16] O. Bahi,mémoire de Master Académique ,Université Kasdi-Merbah,Ouargla(2014).[17] S. Boucenna, memoire de Magister, Université Farhat Abbas-Setif(2010).
- [18] B. Dui.D. Lederer. B. Roulet. Elements de Physique statistique. Hermann. France 1996.
- [19] P. Dirac. Proceedings of the Royal Society of London, Series A 123 (1929) 714.
- [20] KOHN.W and SHAM.L.J. Approximation methods, Phys.Rev. 140. A1133. Published 15Novembre 1965 Received 21 June 1965.
- [21] HOHENBERG.P and KOHN.W. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B): B8.B864, Nov 1964.

- [22] ATKINS. Peter. Ronald Friedman. Molecular quantum mechanics, 4th edition, OXFORD university press, 2005.
- [23] SCHAWARZ.K and BLAHA.P: Lecture notes in Chemistry 67, 139(1996).
- [24] PERDE.J. P, in electronic structure of solids 91, edited by ZEISCHE.P and ESHRIG.H, p11. Academic Verlag, Berlin, 1991.
- [25] ENGEL.E and VOSKO.S.H. The virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. Phys. Rev. B 47, 13164. Published 15 May 1993.
- [26] BLAHA.P.SCHWAREZ.K and AUGUSTYN.R, Computer Code WIEN93.Technical University.
- [27] ZAOUI. Ali. Etude de premier- principes de la structure électronique des carbures et nitrures des métaux de transition et leurs alliages ternaire : TiC_xN_{1-x} , $Zr_xNb_{1-x}C$ & HfC_xN_{1-x} . Université Djilali Liabes de Sidi-Bel- Abbès .Mars 2005.
- [28] M. Rabah.B. Abbar. Y. Al-Douri.B. Bouhaf, B. Sahraoui.Mater. Sci. Eng. B 100 (2003) 163.
- [29] N. Chimot.J. Even.H. Folliot.S. Loualiche.Physica B 364 (2005) 263.
- [30] J.A. Perri.S. Laplaca.B. Post0Acta Crystallogr. 11 (1958) 310.
- [31] Y.Shi Hand Duan, 2008 Phys.Lett.A373165.
- [32] A. Abdiche .H. Abid.R. Riane and A.Bouaza, 2010Acta Phys.Polonica 177.
- [33] M. I. Ziane.B. Zouaoui.T. Ouahrani and B.Hamza, 2015 Mater.Sci.Semicond.Process. 30181.
- [34] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez.A. Munoz and A. Mujica, 2000 Phys. Rev.B6216612.
- [35] R.Ahmed. S. J. Hashem far.H. Akbarzadeh.M. Ahmed and F. Aleem, 2007Computat. Mater. Sci. 39580.
- [36] 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.
- [37] R. M. Wentzcovitch.K. J. Chang and M.L. Cohen.Electronic and structural properties of BN and BP. Phys. Rev.B 34, 1071 (1986).
- [38] R. M. Wentzcovitch, S. Fahy.M.L. Cohen, and S. G. Louie.Ab initio study of graphite diamond transition in BN.Phys.Rev.B 38, 6191 (1988).

- [39] 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).
- [40] MAIZ HADJ AHMED HAMZA Exploration des alliages III-V-Nitrides (AlGaN, BGaN et BAlN) par algorithme évolutionnaire couplé à la théorie de la fonctionnelle de la densité thèse de doctorat université USTO-MB 2020.
- [41] A. Abdiche, H. Abid, R. Riane, A. Bouaza, *Acta physica polonica A*, vol 117 (2010).
- [42] A. Abdiche, H. Abid, R. Riane and A. Bouaza, 2010 *Acta Phys. Polonica* 177.
- [43] Properties of Group III-Nitrides. Ed. J.H. Edgar, EMIS Data Reviews 11. INSPEC. London 1994, p. 10233.
- [44] R. Ahmed, S.J. Hashem far, H. Akbarzadeh, M. Ahmed and F. Aleem, 2007 *Computat. Mater. Sci.* 39580.
- [45] W. Shen and A. Zunger, 1999 *Phys. Rev. B* 605404.
- [46] M. Guemou, B. Bouhafs, A. Abdiche, R. Khenata, Y. Al Douri and S. Bin Omran. First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of cubic $B_xGa_{1-x}As$ alloys, *Physica B* 407 (2012) 1292-1300.
- [47] N. Chimot, J. Even, H. Folliot and S. Loualiche. *Physica B* 364 (2005) 263.
- [48] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs and B. Sahraoui. *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163.