



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN – TIARET

ANNEXE SOUGUEUR

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : PHYSIQUE

Spécialité : Physique Energétique et Energies Renouvelables

Par : BOUTI SAAD

THÈME

**Contribution à L'étude des propriétés structurales
et électronique du ternaire $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ par la
méthode (FP-LMTO)**

Soutenu publiquement le : 12/ 11/ 2020

devant le Jury composé de :

Mr. K.RAKRAK	M. C .A	Université de Tiaret	President
Mr. A.AKRICHE	M. C .A	Université de Ourgla	Examineur
Mr. A.BELFDAL	M. C. A	Université de Tiaret	Encadreur

PROMOTION 2019 /2020

Remerciements

Je remercie ALLAH, le Tout-Puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

*Je tiens à remercier mon encadreur, Monsieur **BELFEDHAL Abdelmounaim** qui m'a guidé avec beaucoup de bienveillance tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon entière gratitude pour ses orientations précieuses, qu'il ne cessait de me faire tout au long de la réalisation de ce mémoire. Je voudrai remercier également Monsieur **K.RAKRAK** de me faire l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur , qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et pour l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire.*

Dédicace

Grâce et louange à " Dieu " le Tout-Puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la force qui m'a éclairé le bon chemin. Je dédie ce travail à : Très chers personnes dans ma vie "mes parents" pour tous les efforts et sacrifié qu'ils ont faits pour moi. Je les porterais toujours dans mon Cœur. Tous mes enseignants. Toute ma famille surtout, mes frères et mes sœurs. A toutes mes amies.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales, électroniques de l'alliage InGaN. Les calculs ont été effectués par la méthode dite FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals), basée sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA). Le code de calcul adopté à cette méthode est le code Mstudio Mindlab. Ceci nous a permis de déterminer le paramètre de maille (a_0) optimisé, la structure de bandes des binaires GaN, InN ainsi que le ternaire InGaN. Nous avons trouvé que nos résultats sont en accord avec les données expérimentales et celle obtenues par d'autres méthodes.

Mots clés : DFT, LDA, FP-LMTO, Nitrure d'Indium Gallium.

Abstract

In this thesis, we presented a study on the structural, electronic properties of the InGaN alloy.. The calculations are realized by the so-called FP-LMTO (Full Potential -Linearized Muffin Tin Orbitals) method, based on the formalism of density functional theory (DFT), using the local density approximation (LDA). The computer code adopted for this method is the Mstudio Mindlab. This allowed us to determine the optimized lattice parameter (a_0), the band structures, of the GaN, InN binaries as well as the ternary InGaN. . We found that our results are in agreement with the experimental data and those obtained by other methods.

Keywords: DFT, LDA, FP-LMTO, Nitrure d'Indium Gallium.

ملخص

في بحثنا هذا ، قدمنا دراسة حول الخصائص البنيوية و الإلكترونية لسبائك InGaN تم استخدام طريقة FP-LMTO التي تعتمد على نظرية كثافة الدالة DFT. قمنا بحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية باستعمال تقريب LDA. سمح لنا ذلك بتحديد الخصائص البنيوية و الإلكترونية ثابت الشبكية (a_0)، و طاقة الفجوة للثنائيات GaN و InN بالإضافة إلى InGaN الثلاثي. وجدنا أن نتائجنا تتفق مع البيانات التجريبية وتلك التي تم الحصول عليها بطرق نظرية أخرى.

كلمات مفتاحية : DFT, LDA, FP-LMTO, Nitrure d'Indium Gallium

Sommaire

Liste de figures

Liste de tableaux

Introduction 01

Chapitre I : Méthode de calcul

I. Méthode de calcul:..... 06

I.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal 06

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer : 07

I.3. Approximation de Hartree 07

I.4. Approximation de Hartree-Fock : 08

I.4.1. Energie d'échange :..... 09

I.4.2. Energie de corrélation : 09

I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) : 09

I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn : 09

I.5.2. Equations de Kohn et Sham : 10

I.5.3. Les systèmes à spin polarisé 11

I.6. L'approximation de la densité locale (LDA) 12

I.7. Approximation de Hedin et Lundqvist : 13

I.8. Approximation de Ceperley et Alder 13

I.9. Approximation de S.H. Vosko et L. Wilk : 14

I.10. La self-consistance dans le calcul de la DFT : 15

I.11. Introduction à la méthode FP-LMTO : 16

I.11.1. Introduction : 16

I.11.2 Augmentation dans la méthode 17

I.11.3. Calcul de la densité de charge 18

I.11.4. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO 19

I.12. La méthode du cristal virtuel (VCA) : 20

Référence bibliographique : 21

Chapitre II : Description et propriétés des constituants des composés InN, GaN

Introduction	23
II.1. Propriétés des matériaux binaires InN, GaN	24
II.1.1. Propriétés des matériaux binaires GaN	24
II.1.2. Propriétés structurales.....	24
II.2. Propriétés des matériaux binaires InN :.....	25
II.2.1. Propriétés des matériaux binaires GaN	25
II.2.1.1. Propriétés structurales	25
II.2.1.2. Propriétés électroniques.....	25
II.2.1.3. Propriétés chimiques.....	26
II.2.1.4. Propriétés thermiques	26
II.2.2. Propriétés du matériau binaire InN	27
II.3. Propriétés de l'alliage ternaire $In_{1-x}Ga_xN$:.....	28
II.3.1. Propriétés structurales :	29
II.4. Le gap des semi-conducteurs.....	30
Conclusion.....	31
Référence bibliographique :	32

Chapitre III : Les propriétés structurales et électroniques de GaN et InN

Introduction	36
III.1. Propriétés structurales	37
III.1.1. Nitrure de germanium GaN	37
III.1.2. Nitrure d'indium InN	41
III.2. Propriétés électroniques	43
III.2.1. Structures de bandes GaN	43
III.2.2. Structures de bandes InN	45
Référence bibliographique	47

Chapitre IV : Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$

Introduction	50
IV.1. Constante du réseau de l'alliage ternaire	50
IV.2. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$	50
IV.2.1. Etudes structurales	50
IV.2.2. Propriétés électroniques	53
Référence bibliographique	57
Conclusion générale	59

Liste des figures

Liste de figures

<u>Fig I.1.:</u> Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	22
<u>FigII.1.:</u> la valeur de l'énergie de bande interdite des principaux semiconducteurs binaires en fonction de leur paramètre de maille	32
<u>Fig II.2.:</u> Structure cristalline de l'GaN en phase :	
(a) Zinc-Blende,(b) NaCl et (c) CsCl.....	34
<u>Fig II.3.:</u> Super-cellule cubique de l'alliage -x GaxN.	40
<u>Fig II.4.:</u> Structure de bande fondamentale des semi-conducteurs (a) gap direct b) gap indirect	42
<u>Fig III.1.:</u> Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA de la structure NaCl.	49
<u>Fig III.2.:</u> Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA de la structure CsCl.....	50
<u>Fig III.3.:</u> Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA de la structure Zinc-blende.....	50
<u>Fig III.4.:</u> Energie totale en fonc en fonction du volume pour les structures NaCl, zinc-blende, et CsCl avec LDA.....	51
<u>Fig III.5.:</u> Variation de l'énergie totale de InN (Zinc blende) en fonction du volume. avec la LDA.	54
<u>Fig III.6.:</u> Energie totale en fonction du volume de InN pour les structures NaCl, avec la LDA	55
<u>Fig III.7.:</u> Energie totale en fonction du volume d'InN pour la structure CsCl avec la LDA.	55
<u>Fig III.8.:</u> Energie totale en fonction du volume de InN pour les structures NaCl, zinc- blende et CsCl avec la LDA.....	56
<u>Fig III.9.:</u> Structure de bandes de l'GaN en phase zinc blende avec la LDA	57
<u>Fig III.10. :</u> Structure de bandes de InN en phase zinc blende avec la LDA	58

Liste de figures

<u>Fig IV.1.:</u> Super-cellule cubique de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$	67
<u>Fig IV.2.:</u> Variation de l'énergie totale du $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans l'approximation LDA	69
<u>Fig IV.3.:</u> Évolution du paramètre de maille en fonction de la composition de l'alliage ternaire $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$	71
<u>Fig IV.4.:</u> Structure de bandes du $\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (Zinc blende).....	72
<u>Fig IV.5.:</u> Structure de bandes du $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ (Zinc blende).....	73
<u>Fig IV.6.:</u> Structure de bandes du $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ (Zinc blende).....	73
<u>Fig IV.6.:</u> Energie du gap direct et indirect du $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ (Zinc blende) en fonction de la concentration x	74

Liste-des-tableaux

Liste des tableaux

<u>Tableau II.1:</u> Les éléments III-V.....	33
<u>Tableau II.2:</u> Tableau comparatif entre le GaN et différents semi-conducteurs	35
<u>Tableau II.3 :</u> Les différents paramètres de structure InN Zinc Blende	37
<u>Tableau II.4:</u> les propriétés électriques du GaN et de l'InN à 300 K. [20]14.....	38
<u>Tableau III.1:</u> Propriétés statiques de GaN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0'	52
<u>Tableau III.2:</u> Propriétés statiques de GaN (Structure NaCl et CsCl)	53
<u>Tableau III.3:</u> Propriétés statiques de InN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0'	54
<u>Tableau III.4:</u> Propriétés statiques de InN (Structure NiAs et NaCl).....	55
<u>Tableau III.5:</u> Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende de GaN calculées avec la LDA.....	57
<u>Tableau III.6:</u> Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende de InN calculées avec la LDA.	58
<u>Tableau IV.1:</u> Positions atomiques de l'alliage $In_{1-x}Al_xN$ dans la structure (ZB).....	66
<u>Tableau IV.2:</u> Propriétés statiques du $In_{1-x}Ga_xN$: paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé première B_0'	70
<u>Tableau IV.3:</u> Energie du gap du l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$ (Zinc blende) en fonction du concentration. $E^{\Gamma}(eV)$: énergie du gap direct, $E^X(eV)$: énergie du gap indirect.....	74

Introduction
générale

Introduction

L'industrie des cellules solaires s'est développée autour du silicium, le matériau le plus couramment utilisé pour les applications terrestres en raison de son faible coût. Le défi majeur porte sur la possibilité d'absorber une large part du spectre lumineux, c'est pourquoi les recherches d'aujourd'hui se tournent vers une nouvelle technologie, celle des nanotechnologies, ainsi que l'utilisation de matériaux capables d'avoir un meilleur coefficient d'absorption des spectres lumineux. Les cellules photovoltaïques sont rapidement devenues des cellules multicouches basées sur divers matériaux inorganiques, elles présentent des rendements très élevés, une bonne fiabilité et une faible détérioration de leur caractéristique au cours du temps. Dans ce cadre le Nitrure de Gallium-Indium (InGaN) se présente comme un des meilleurs candidats pour la réalisation d'une cellule solaire à haut rendement.

Les semi-conducteurs à base des matériaux III-N tels que GaN, AlN, InN, BN et leurs alliages sont des semi-conducteurs à gap direct. Ces matériaux sont apparus comme des matériaux de grand intérêt dans des applications en électronique et optoélectronique. Dans l'électronique, ces matériaux permettent de fabriquer des dispositifs ayant une grande puissance, une haute fréquence et fonctionnant à température élevée, tels que les transistors bipolaires, les transistors à effet de champ, y compris les transistors à haute mobilité d'électrons [1]. Ces dispositifs trouvent leurs applications dans les domaines civils et militaires. Dans l'optoélectronique ; ces matériaux sont utilisés pour élaborer des diodes laser visibles très efficaces [2,3], des diodes électroluminescentes [4-6], et des cellules photovoltaïques [7,8]. En raison du grand nombre de leurs applications possibles, ces matériaux ont attiré une attention remarquable des chercheurs dans la science et la technologie, ces dernières années.

De plus, grâce à leur résistance mécanique, leur résistance aux agents chimiques et leur bonne tenue en température, ils sont envisagés pour produire des composants électroniques hyperfréquences et de grande puissance appelés à fonctionner dans des milieux hostiles (espace, intérieur des moteurs ou fours haute température, usines chimiques ou nucléaires).

Parmi les semi-conducteurs III-V :

- Le Nitrure de Gallium (GaN) :

Le GaN est un semi-conducteur à large bande interdite (3,4 eV) utilisé en optoélectronique et dans les dispositifs de grande puissance ou de haute fréquence. C'est un composé binaire (groupe III/groupe V) qui possède une semi conductivité intrinsèque. Il est peu sensible aux rayonnements ionisants (comme tous les autres nitrures du groupe III), ce qui fait de lui un matériau approprié pour les panneaux solaires des satellites [9].

Les applications optiques du GaN sont dans les diodes électroluminescentes (DEL) bleues à haute luminosité, le rétroéclairage des téléphones portables et des assistants numériques personnels (PDA) et les diodes laser bleu-violet (LD) [10].

Les applications à haute fréquence pour les appareils à base de GaN sont les amplificateurs à ondes hyperfréquences et millimétriques, les amplificateurs RF, l'électronique spatiale et radar, y compris les systèmes de distribution multipoints locaux, les systèmes d'onduleurs pour les applications militaires, les émetteurs radio et de station de base [10]. En raison de la tension de claquage élevée d'un HEMT, il peut fonctionner à des tensions de fonctionnement moyennes de 42 V, réduisant ainsi le coût des circuits en éliminant le circuit de réduction de tension [11]. Les applications de l'électronique de puissance pour les HEMTs basés sur GaN comprennent les véhicules électriques et hybrides, les onduleurs électriques, les alimentations à découpage et les circuits de commande

des moteurs qui fonctionnent dans une plage de tension entre 600 V jusqu'à environ 1200 V [10,12-14].

- Le nitrure d'indium (InN) : a reçu peu d'attention comparativement au nitrure et à l'arséniure de gallium, notamment du point de vue des applications, et ce pour deux raisons principales [15] : son gap de 1,9 eV correspond à une portion du spectre électromagnétique dans laquelle existe déjà des technologies semi-conducteurs efficaces et l'InN est difficile à synthétiser. En effet sa température de dissociation est relativement faible (550°C) [3] interdisant de ce fait la croissance d'InN à haute température [4], sa pression de dissociation est élevée. Enfin, il n'existe pas de substrat adéquat pour la croissance d'InN. Néanmoins, l'InN est potentiellement intéressant pour la fabrication de cellules solaires ayant un bon rendement [5,6], de composants fonctionnant dans les domaines haute fréquence (centimétrique et décimétrique) grâce à des caractéristiques de transports supérieures à celles du GaN ou du GaAs [7]. Les alliages à base d'InN comme l'InAlN et l'InGaN présentent un intérêt pour la fabrication de diodes électroluminescentes puisque le gap de tels systèmes peut varier de 1,9 (InN) à 6,2 eV (AlN) [8].

Le but de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires à base de nitrure GaN , InN et leurs alliage $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ à partir d'une étude théorique en utilisant une méthode ab-initio[1], (LMTO) (Linear Muffin-Tin Orbital) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation LDA[9].

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres, il est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre nous rappelons le principe de la méthode FP-LMTO.

- Dans le deuxième chapitre nous présenterons une généralité sur les semi-conducteurs à base de nitrure GaN , InN et leurs alliages $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ et leurs propriétés.
- Le troisième chapitre, nous effectuons une étude structurale (paramètres du réseau, module de rigidité et sa dérivée première) des composés GaN et InN à l'équilibre. Nous déterminons, à partir de la structure zinc blende initiale, la nouvelle structure cristallographique la plus probable. nous calculons les propriétés électroniques (structure de bandes) de GaN, InN .
- Le Quatrième chapitre, est dédié aux calculs des propriétés physiques structurale et électronique de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$.
- Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Référence bibliographique :

- [1] R. J. Kaplar, A. A. Allerman, A. M. Armstrong, M. H. Crawford, J. R. Dickerson, A. J. Fischer, A. G. Baca, and E. A. Douglas, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 6, Q3061 (2017).
- [2] K. Nagata, K. Takeda, Y. Oshimura, K. Takehara, H. Aoshima, S. Ito, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, H. Amano, H. Yoshida, M. Kuwabara, Y. Yamashita, and H. Kan, *Phys. Status Solidi C* 8, 2384 (2011).
- [3] H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara, and H. Kan, *Appl. Phys. Lett.* 93, 241106 (2008).
- [4] C. Pernot, S. Fukahori, T. Inazu, T. Fujita, M. Kim, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, M. Iwaya, S. Kamiyama, I. Akasaki, and H. Amano, *Phys. Status Solidi A* 208, 1594 (2011).
- [6] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, and N. Kamata, *Phys. Status Solidi A* 206, 1176 (2009).
- [7] Z. G. Shao, D. J. Chen, H. Lu, R. Zhang, D. P. Cao, W. J. Luo, Y. D. Zheng, L. Li, and Z. H. Li, *IEEE Electron Device Lett.* 35, 372, (2014).
- [8] L. H. Yang, K. R. Lai, B. H. Zhang, X. L. Fu, J. J. Wang, and W. Wei, *Phys. Status Solidi A* 212, 698 (2015).
- [9] :https://fr.wikipedia.org/wiki/Nitruure_de_gallium

- [10] RAPHAEL B., " A novel algan/gan based enhancement mode high electron mobility transistor with sub-critical barrier thickness," University of Glasgow, Thesis submitted on 2015.
- [11] U. Mishra, P. Parikh, and Y.-F. Wu, "AlGa_N/Ga_N HEMTs-an overview of device operation and applications," Proceedings of the IEEE, vol. 90, no. 6, pp. 1022- 1031, Jun 2002.
- [12] B. Ozpineci, L. M. Tolbert, S. K. Islam, and M. Chinthavali, \Comparison of wide bandgap semiconductors for power applications," in European Conference on Power Electronics and Applications, 2003, pp. 2 - 4.
- [13] P. Roussel, "Will Ga_N-on-Si displace Si and SiC in power electronics?" in Proceeding of the 2011 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology (CS MANTECH), May 2011, pp. 16{19.
- [14] C. Blake, \Ga_N ransistors reach the 600V operation plateau," in PET innovations: Power Electronics Technology. Transphorm Inc., June 2011, pp. 38 - 41.
- [15] J. S. Pan, A.T.S. Wan, C.H.A. Huan, H.S. Tan, K.L. Tan Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 2997-3002
- [16] J. Aderhold, V.Yu. Davydov, F. Fedler, H. Klausling, D. Mistele, T. Rotter, O. Semchinova, J. Graul Journal of Crystal Growth 222 (2001) 701-705
- [17] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, Frey, D.J. As, K. Lischka Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 396-398

- [18] Qixin Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Toshida, Appl. Phys. Lett. 66 (6), 6 February 1995, 715-717
- [19] V. Yu. Malakhov Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 76, issue 4, p637-646
- [20] Qixin Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Yoshida Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp. L490-L491
- [21] A Yamamoto, M. Adachi, T. Arita, T. Siugira, A. Hashimoto Phys. Stat. Sol. (a) 176, 595 (1999), 595-598.
- [22] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, (Springer Verlag, 1986).
- [23] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* **67**,139 (1996).

Chapitre I

Méthode de calcul

I. Méthode de calculI.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal :

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \dots\dots\dots I.1$$

où : E est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} son hamiltonien.

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

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \dots\dots\dots I.2$$

\hat{T}_n : L'énergie cinétique des noyaux.

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

\hat{V}_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

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

\hat{V}_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

L'équation (I.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \hat{H}_T s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus

simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient de façon exponentielle.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations.

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born et Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons.

On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \dots\dots\dots I.3$$

Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique a permis de séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. La fonction d'onde totale du système des électrons et des noyaux, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls :

$$\Psi(R, \mathbf{r}) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(\mathbf{r}) \dots\dots\dots I.4$$

où : Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e est la fonction d'onde électronique.

La présence de l'interaction électron-électron, cependant, rend le problème trop compliqué et d'autres approximations sont nécessaires pour le résoudre.

I.3. Approximation de Hartree :

Cette approximation, également connue sous le nom du champ moyen, consiste à réduire le problème de N électrons en interaction à un problème de N électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [2] la fonction d'onde à N corps $\Psi(\mathbf{r})$ est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule $\psi_i(\mathbf{r}_i)$:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad \dots\dots\dots \text{I.5}$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\nabla_i^2 + V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots \text{I.6}$$

où dès maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg. ($\hbar = 2m = e^2 = 1$) .Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(\mathbf{r}) = \int \frac{n_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \dots\dots\dots \text{I.7}$$

obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H(\mathbf{r}) = 4\pi n_i(\mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots \text{I.8}$$

et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad \dots\dots\dots \text{I.9}$$

avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{occ.} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad \dots\dots\dots \text{I.10}$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron i sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ($j \neq i$) dans la définition de $n_i(\mathbf{r})$. Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une

fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Le grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

Commencer par une densité d'essai $n(\mathbf{r})$ et calculer le potentiel $V^H(\mathbf{r})$ en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'onde et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continué avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson.

Enfin La déficience principale de l'approximation de Hartree est que Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

I.4. Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [3] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli ; qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit.

Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [3], la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron

I.4.1. Energie d'échange :

On peut introduire la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

I.4.2. Energie de corrélation :

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne.

Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham [4,5] présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une des bases théoriques pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux positionnées sur des sites fixes et d'électrons qui les entourent, sont des fonctionnelle de la seule densité électronique au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [2,3].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en

ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

1.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4].

Où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur, $F[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, cette dernière est une fonction universelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ et ne dépend pas du potentiel extérieur. Elle est valable pour l'atome, molécule et solide. Les différentes interactions présentent dans la fonctionnelle seront disponibles que si la fonctionnelle de Kohn et Sham est connue. D'après Kohn et Sham [4] la fonctionnelle $F[n(\mathbf{r})]$ s'écrit sous la forme suivante:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] \dots \dots \dots \mathbf{I12}$$

avec : $T[n(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique.

$V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$ le potentiel d'interaction électron-électron.

Si nous avons un ensemble d'électrons non interagissant dans un potentiel complexe avec la même densité $n(\mathbf{r})$ alors,

$$E[n(\mathbf{r})] = T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \dots \dots \dots \mathbf{I.13}$$

J : l'énergie d'interaction de coulomb classique, son expression est :

$$J[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \dots \dots \dots \mathbf{I14}$$

$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie du système non interagissant et elle est donnée par,

$$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \Psi_i|^2 \dots \dots \dots \mathbf{I15}$$

avec $\int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ est l'énergie potentielle d'interaction avec le champ extérieur.

l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} pour tout le volume est exprimée par :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}^{LDA} n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \dots \text{L16}$$

La connaissance du terme d'échange et corrélation est alors nécessaire pour la résolution du système électronique. Puisque $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ n'est pas connue exactement, on fait appel alors à l'approximation de la densité locale.

1.5.2. Equations de Kohn et Sham :

D'après Kohn et Sham [5], la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \dots \text{L17}$$

avec :

- n_i : le nombre d'occupation
- E_i : la valeur propre d'un seul électron dans l'état i
- ψ_i : la fonction propre d'un seul électron dans l'état i
- $V(\mathbf{r})$: le potentiel de Coulomb
- $V_H(\mathbf{r})$: le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \dots \text{L18}$$

$V_{xc}[n(\mathbf{r})]$: le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \dots \text{L19}$$

Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons, les équations de Kohn et Sham deviennent :

$$H\Psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i \dots \text{L20}$$

I.5.3. Les systèmes à spin polarisé :

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est composée de deux types de densités, $n\uparrow(\mathbf{r})$ (up) et $n\downarrow(\mathbf{r})$ (down) :

$$n(\mathbf{r}) = n\uparrow(\mathbf{r}) + n\downarrow(\mathbf{r}) \dots\dots\dots\text{I.21}$$

Dans le cas du théorème généralisé de Hohenberg-Kohn, l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin comme suit :

$$E = E[n\uparrow(\mathbf{r}), n\downarrow(\mathbf{r})] \dots\dots\dots\text{I.22}$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation suivante :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_{ei}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \dots\dots\dots\text{I.23}$$

Avec

- $T_S[n(\mathbf{r})]$: l'énergie cinétique d'une particule unique
- $E_{ei}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'interaction électronique (de nature coulombienne)
- $E_{ii}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'interaction ion-ion
- $E_H[n(\mathbf{r})]$: l'énergie de Hartree
- $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'échange et de corrélation

Les termes coulombiens deviennent fonctionnelles de la densité totale, par contre T_S et E_{xc} deviennent fonctionnelles de deux types de densités.

I.6. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) est très utilisée comme moyen pour approximer l'énergie d'échange et de corrélation. Elle consiste à employer le terme d'échange et de corrélation correspondant à un gaz d'électron homogène possédant une densité locale $n(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} . Cette densité $n(\mathbf{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \mathbf{r} . Alors l'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ pour tout le volume est exprimée par l'équation I.16.

$$\text{Avec } V_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \dots\dots\dots\text{I.31}$$

où $\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électron libre et peut être décomposée en deux contributions. Dans la LDA le terme d'échange est obtenu exactement comme suit :

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \dots\dots\dots \mathbf{L32}$$

On En déduit que :

$$V_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \dots\dots\dots \mathbf{L33}$$

Pour le terme de la corrélation, plusieurs formules d'interpolation sont utilisées. Par exemple, l'expression de paramétrisation de Hedin-Lunqvist [8] et son extension concernant l'approximation locale spin-densité par Von Barth et Hedin, qui sont basées sur la RPA (random phase approximation) du gaz d'électron. D'autres fonctionnelles d'échanges et de corrélation sont basées sur les estimations exactes de Monte-Carlo du gaz d'électron comme celle de Ceperley et Alder [9] et paramétrisées par Perdew et Zunger [10].

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, dans certains cas on peut remarquer des insuffisances. On cite par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation du module de compressibilité. Ces dernières années, une nouvelle correction a été introduite afin d'améliorer les résultats de l'approximation de la densité locale (l'ajout du gradient de la densité $\nabla n(\mathbf{r})$) [11].

I.7. Approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de Hedin et Lunqvist [8] est plus utilisée pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Ainsi, le terme d'échange, est donné par :

$$\mathcal{E}_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \dots\dots\dots \mathbf{L34}$$

où r_s est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3}(r_s a_b)^3 = \frac{1}{n(\mathbf{r})} \dots\dots\dots \mathbf{I.35}$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \mathcal{E}_x(r_s) - \frac{d\mathcal{E}_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3}\mathcal{E}_s(r_s) \dots\dots\dots \mathbf{I.36}$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme :

$$\mathcal{E}_c(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[(1+x^3) \log(1+1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - 1/3 \right] \dots\dots\dots \mathbf{I.37}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \mathcal{E}_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\mathcal{E}_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log(1+1/x) \dots\dots\dots \mathbf{I.38}$$

I.8. Approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie $\mathcal{E}_x[n(\mathbf{r})]$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\mathcal{E}_x[n(\mathbf{r})] = -C_x(n(\mathbf{r}))^{1/3} \dots\dots\dots \mathbf{I.39}$$

Avec

$$C_x = 3/4(3/\pi)^{1/3} \dots\dots\dots \mathbf{I.40}$$

Ce qui donne :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{1/3} \dots\dots\dots \mathbf{I.41}$$

L'énergie de corrélation $\mathcal{E}_c[n(\mathbf{r})]$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [10] par l'estimation exacte de Monte-Carlo.

Ainsi en posant : $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right)^{1/3}$ on a :

1- pour $r_s < 1$:

$$V_C = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \dots\dots\dots \mathbf{I.42}$$

2- pour $r_s \geq 1$:

$$V_C = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \dots\dots\dots \mathbf{I.43}$$

I.9. Approximation de S.H. Vosko et L. Wilk :

Pour une description complète de la méthode de calcul, S.H. Vosko et L. Wilk [13] se sont référés à Moruzzi et al [14]. Ici, on peut discuter seulement de deux formes de la fonctionnelle de l'énergie de corrélation et comment extraire l'énergie cohésive à partir du calcul précis sur les métaux de JMW (Moruzzi, Janak, et Williams). [12] Dans le cas du LSDA (local spin-density approximation), nous avons :

$$E_c[\mathbf{n}\downarrow, \mathbf{n}\downarrow] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_c(r_s, \zeta) \dots \dots \dots \mathbf{I.44}$$

où

$$n(\vec{r}) = n\uparrow(\vec{r}) + n\downarrow(\vec{r}) ; \quad \zeta(\vec{r}) = [n\uparrow(\vec{r}) - n\downarrow(\vec{r})] / n(\vec{r}) \text{ et } r_s(\vec{r}) \text{ est relié à } n(\vec{r}).$$

En écrivant

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^p(r_s) + \Delta\varepsilon_c(r_s + \zeta) \dots \dots \dots \mathbf{I.45}$$

Nous pouvons remarquer que la différence entre les énergies cohésives de Vosko et al et JMW est due à la différence dans le choix de $\Delta\varepsilon_c(r_s + \zeta)$ par définition $\Delta\varepsilon_c(r_s + 0) = 0$. Pour le terme du spin dépendant du JMW, on adopte la forme suggérée par Von Barth et Hedin [15], c'est à dire

$$\Delta\varepsilon_c(r_s + \zeta)_{JMW} = \left[\varepsilon_c^F(r_s) - \varepsilon_c^P \right] f(\zeta) \dots \dots \dots \mathbf{I.46}$$

où

$$f(\zeta) = 1/2 [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2] / (2^{1/3} - 1) \dots \dots \dots \mathbf{I.47}$$

et l'utilisation de la forme de Hedin et Lundqvist [8] (énergies en Ry).

$$\varepsilon_c^i(r_s) = -c_i G(r_s/r_i) \text{ où } G(y) = (1 + y^3) + \text{Ln}(1 + 1/y) - y^2 + (1/2 y - 1/3).$$

Pour l'énergie de corrélation du para/ferro-magnétique (i=P/F) du gaz d'électron homogène, avec $C_P = 0.045$, $r_P = 21$, $C_F = 1/2 C_P$ et $r_F = 2^{4/3} r_P$.

En se basant sur le calcul précis du $\Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ dans le RPA (random-phase approximation), VWN [13], montre que la forme de l'équation I.46 est une représentation trop simplifiée du spin de la dépendance de $\Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta)$, en

introduisant une large erreur (jusqu'à 20%) pour une rangée de densité importante $r_s \leq 6$.

Cela montre que pour la RPA une interpolation précise sur ζ est donnée par la formule :

$$\Delta \varepsilon_c(r_s, \zeta) = \alpha_c(r_s) [f(\zeta)/f''(0)] [1 + \beta(r_s) \zeta^4] \dots\dots\dots \mathbf{L48}$$

Où

$$\beta(r_s) = (f''(0) \Delta \varepsilon_c(r_s/1) / \alpha_c(r_s)) - 1 \dots\dots\dots \mathbf{L49}$$

et $\alpha_c(r_s)$ est la contribution de la corrélation de la constante du raideur du spin, $[\partial^2 \varepsilon_c(r_s, \zeta) / \partial \zeta^2]_{\zeta=0}$.

VWN ont aussi démontré que les résultats de Ceperley et Alder basés sur les calculs précis de Monte-Carlo pour $\mathcal{E}_c^P(r_s)$ et $\mathcal{E}_c^F(r_s)$ pour des densités basses, peuvent être interpolés exactement dans la rangée $r_s < 10$. La technique VWN est basée sur les deux points de l'approximation de Padé, cette approximation nous aide à faire l'approximation de $r_s (d\mathcal{E}_c^i / dr_s)$ qui conduisent à une valeur exacte de $\ln r_s$ et les termes constants dans le développement de la densité pour $\mathcal{E}_c^i(r_s)$.

La formule d'interpolation résultante est :

$$\varepsilon_c(r_s) = A \left[\ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{b x_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right] \dots\dots\dots \mathbf{L50}$$

$\varepsilon_c(r_s)$ est en Ry ; $x = \sqrt{r_s}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ et $A (= A^i)$ est une constante par le développement de la densité $A^P = 2A^F = 0.0621814$.

Les paramètres x_0 , b et c , sont obtenus par un ajustage en utilisant la méthode des moindres carrés aux valeurs de Ceperley et Alder de $\mathcal{E}_c^i(r_s)$ pour $r_s = 10, 20, 50$ et 100 , les valeurs trouvées par VWN sont $-0.10498, 3.72744, 12.9352$ et $-0.32500, 7.06042, 18.0578$ pour les états paramagnétique et ferromagnétique, respectivement, avec une erreur d'ajustage maximale de ~ -0.5

mRy.VWN recommandent l'utilisation de l'équation I.49 avec $\alpha_c(r_s)$ donné par une expression identique dans la forme de I.50.

Avec $A=-1/3\pi^2$, $x_0=-0.00475840$, $b=1.13107$ et $c=13.0045$ et $\beta(r_s)$ donné par l'équation I.50 avec $\Delta\mathcal{E}_c(r_s)=\mathcal{E}_c^F(r_s)-\mathcal{E}_c^P(r_s)$.

I.10. La self-consistance dans le calculs de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation 1.26 et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme ;

$$n_{ent}^{i+1}=(1-\alpha) n_{out}^{i+1}+\alpha n_{out}^i$$

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [16], figure (I.1).

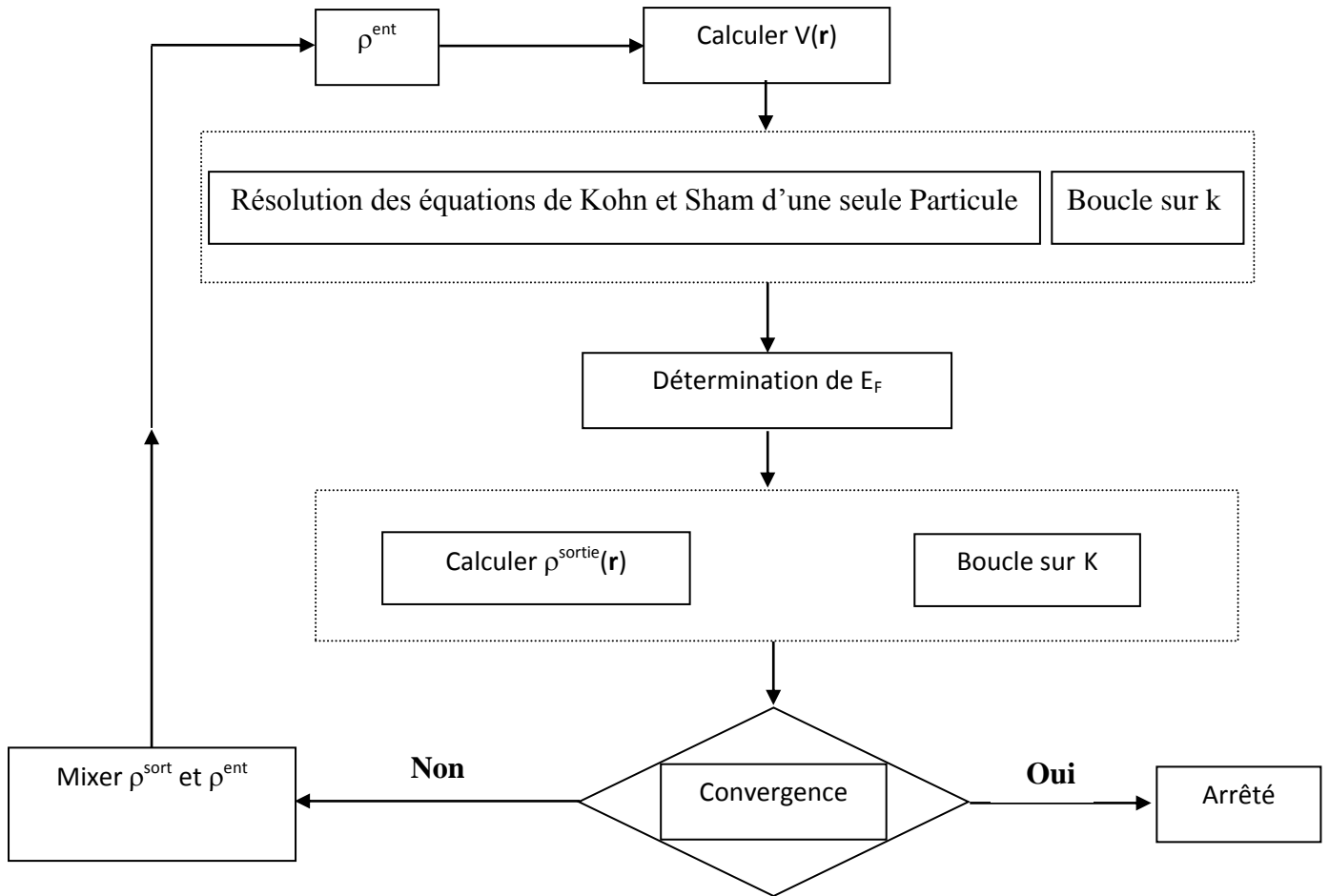


Fig I.1. : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

I.11. Introduction à la méthode FP-LMTO :

I.11.1. Introduction :

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital). Le potentiel self-consistent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation de la densité local (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés électriques des matériaux.

L'objectif le plus important de la physique c'est la description des systèmes à plusieurs particules. Les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles à quelques systèmes très simples, et numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, la plupart des cas, tels que la réaction des surfaces, les interactions électron-électron dans les solides exigent l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calcul informatique simplifiés.

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [4] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes

ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [17] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

1.11.2. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudopotentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudopotentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les

fonctions de base sont égales pour être lissées « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [18], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [19] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudopotentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudopotentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

I.11.3. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{L''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \dots \dots \dots \mathbf{I97}$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer le densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'K'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des

coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \dots \dots \dots \text{I.98}$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l' m_2 k}^{\tilde{\tau}^{-1}(i)} U_{m_2 m_2}^l(\gamma) \dots \dots \dots \text{I.99}$$

I.11.4. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
 - Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de

l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans le tableau périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudopotentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère

atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

1.12. La méthode du cristal virtuel (VCA) :

L'approximation du cristal virtuel (VCA) [20,21], à cause de sa simplicité est restée la méthode la plus préférée pour le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteur. Dans cette approximation on considère que les distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre), ces distorsions sont dues à la différence entre les potentiels intrinsèques des constituants et les paramètres du matériau. Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants qui constituent le cristal.

$$V_{\text{alloy}}(\mathbf{r}) = V_{\text{VCA}}(\mathbf{r}) + V_{\text{dis}}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots \mathbf{L105}$$

Où $V_{\text{VCA}}(\mathbf{r})$ est le potentiel du cristal virtuel et $V_{\text{dis}}(\mathbf{r})$ est le potentiel de désordre.

Référence bibliographique :

- [1]. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457(1927) .
- [2]. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3]. V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4]. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [5]. W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [6]. L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [7]. E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [8]. L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971)
- [9]. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [10]. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [11]. J. P. Perdew, in *electronic structure of solids 91*, edited by P. Zeiche and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11.
- [12]. J. P. Perdew, J. P. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perderson, D. J. Singh, and F. C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [13]. S. H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev. B* 22, 3812 (1980).
- [14]. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon, New York, 1978).
- [15]. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [16]. C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, 577 (1965).
- [17]. M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, 1537 (1988).
- [18]. O. K. Andersen, *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975).
- [19]. G. B. Bachelet, D. R. Hamman, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [20]. C. Nordheim, *Phys k* 9, (607,641) (1931).
- [21]. R. Parmenter, *Phys. Rev.* 97, 587 (1955).

Chapitre II

Description des matériaux

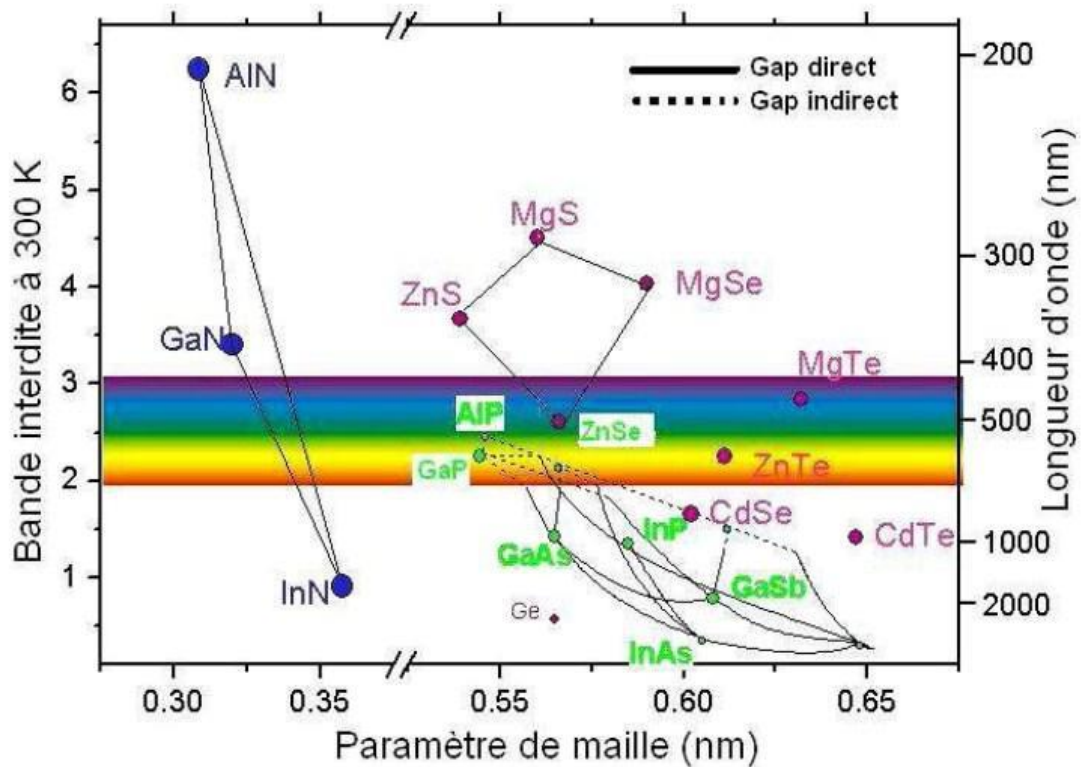
GaN ; InN et In_{1-x}Ga_xN

Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés des matériaux semi-conducteurs à base de nitrures III- N et leurs alliages. Parmi ces semi-conducteurs GaN, AlN et InN et leurs alliages (binaires, ternaires et quaternaires) ont récemment attiré une attention considérable pour des applications optoélectroniques, en raison de leurs caractéristiques importantes (leur large bande interdite directe, leur haute conductivité thermique, leur grande stabilité mécanique, leur résistance aux radiations ..etc). Parmi celles-ci, les plus courantes sont les lasers à hétéro structures quantiques, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et les multiples détecteurs. Chaque nitrure d'élément III émet à sa propre longueur d'onde spécifique. Cette dernière varie entre ~0.7 eV pour l'InN et 6.2 eV pour l'AlN (fig. II) [1].

Ces semi-conducteurs ont un gap directs (varie de 0.7eV pour InN a 3.431eV pour GaN jusqu'à 6.14 pour AlN), couvrent l'ensemble du spectre visible jusqu'à l'Ultraviolets comme ci montre sur la figure I.2, et par conséquent, ils peuvent permettre la fabrication de dispositifs de luminescence de haute intensité, Les matériaux a base des nitrures possèdent des propriétés

très prometteuse tel que leurs stabilités à des températures élevées et leurs bonnes conductivités thermiques rendent potentiellement utiles pour la fabrication des dispositifs de forte puissance [2].



FigII.1. la valeur de l'énergie de bande interdite des principaux semiconducteurs binaires en fonction de leur paramètre de maille [1].

A partir de la figure (II.1), on remarque que plus le paramètre de maille des alliages de la même famille est faible, plus l'énergie de bande interdite est élevée.

II.1. Définition d'un alliage :

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaire [3].

II.1.1. Les semi-conducteurs binaires :

Les semi-conducteurs binaires sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit.

Les semi-conducteurs binaires les plus courants sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes III-V et II-VI du tableau périodique.

III	IV	V
$10.81^{5}B$	$12.01^{6}C$	$14.01^{7}N$
$26.98^{13}Al$	$28.09^{14}Si$	$30.97^{15}P$
$69.74^{31}Ga$	$72.59^{32}Ge$	$74.92^{33}As$
$114.82^{49}In$	$118.69^{50}Sn$	$121.51^{51}Sb$

Tableau (II.1) : Les éléments III-V.

II.1.2. Alliage ternaire :

Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage Ternaire qui peut être soit :

- ✓ Un alliage ternaire anionique $AB_x C_{1-x}$.
- ✓ Un alliage ternaire cationique $A_x B_{1-x} C$.

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x [3].

Les propriétés physiques de cet alliage peuvent être représentées par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants binaires, plutôt que de traiter cette alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [4].

II.2. Propriétés des matériaux binaires InN, GaN :

II.2.1. Propriétés des matériaux binaires GaN :

II.2.1.1. Propriétés structurales :

Les nitrures GaN et InN se présentent essentiellement sous deux formes cristallines : la structure hexagonale « wurtzite » et la structure cubique « zinc -blende ». Dans les

conditions ambiantes, la structure la plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale « wurtzite » .

Cependant, même si la structure wurtzite est la plus utilisée, il se trouve que la structure zinc-blende présente des propriétés électriques et optiques plus intéressantes telles qu'une plus forte mobilité ou un meilleur gain optique, mais la production très complexe de cette structure a beaucoup réduit l'utilisation de cette dernière [5].

Les propriétés structurales du nitrure d'aluminium ont été étudiées dans les trois structures ou phases sous lesquelles il peut exister: la structure zinc-blende, la structure NaCl et la structure CsCl, (Figures II.2).

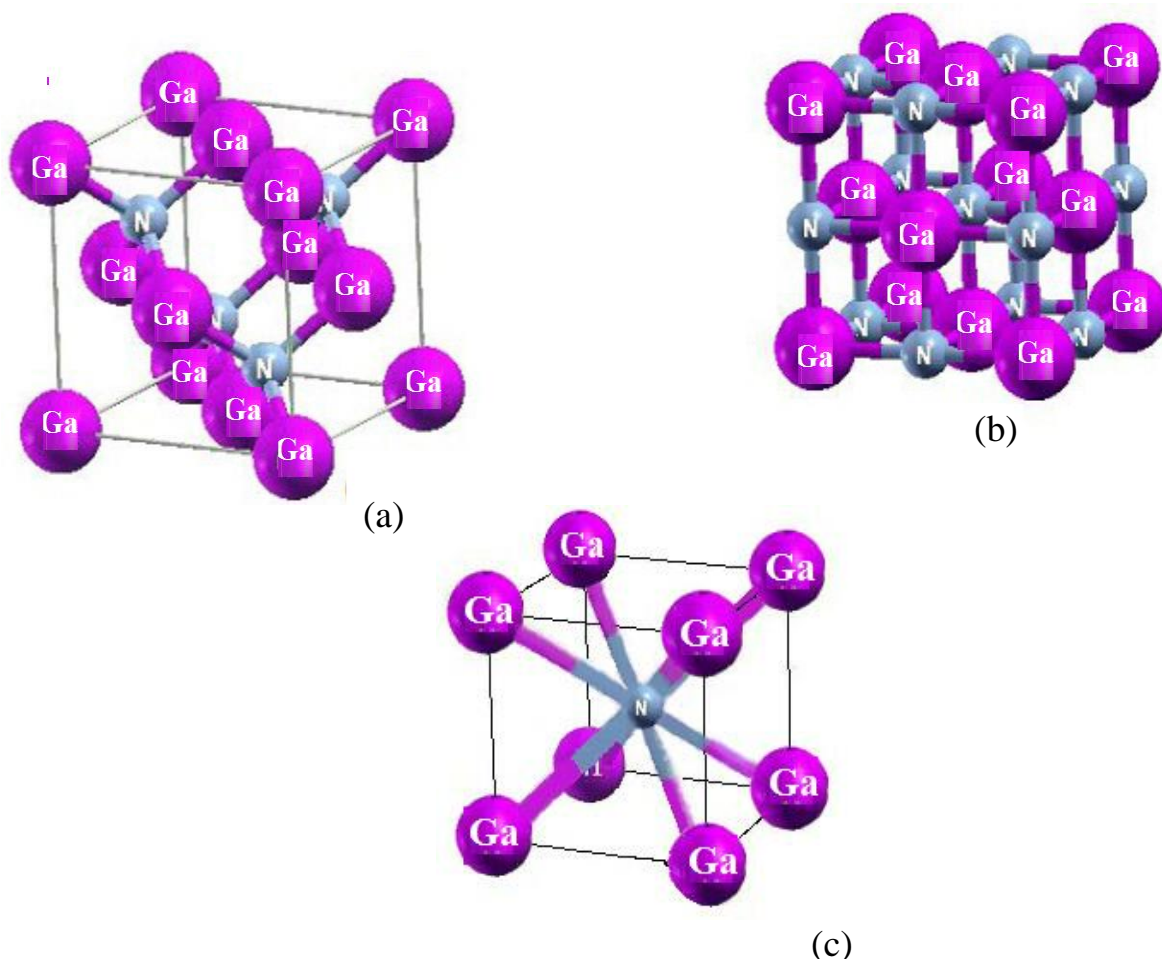


Fig II.2. Structure cristalline de l'AlN en phase : (a) Zinc-Blende, (b) NaCl et (c) CsCl

II.2.1.2. Propriétés électroniques

Le nitrure de gallium est un semiconducteur à large gap direct de 3.42eV, ce qui permet aux dispositifs à base de GaN tels que les HEMTs, de supporter un champ électrique interne en moyenne cinq fois supérieur que celui du Si et du GaAs. Sa tension de claquage élevée qui est supérieure à 50V (elle est de l'ordre de 30V pour le GaAs) est un attribut souhaité pour les applications de haute puissance [6].

Matériaux	Si	GaAs	SiC	GaN
Constante diélectrique	11.9	13.1	9.7	9.0
Energie du gap (eV)	1.12	1.43	3.3	3.42
Champ de claquage (MV/cm)	0.3	0.4	2	>2.5
Vitesse de saturation (cm/s)	1×10 ⁷	2×10 ⁷	2.0×10 ⁷	2.2×10 ⁷
Mobilité électronique (cm ² /V.s)	1500	8500	800	1250
Conductivité thermique (W/cm.K)	1.5	0.46	4.9	1.7

Tableau II.2 : Tableau comparatif entre le GaN et différents semi-conducteurs

II.2.1.3. Propriétés chimiques

Johnson et al. ont analysé le nitrure de gallium (GaN) pour la première fois en 1928, et à partir de cette analyse la stabilité chimique du nitrure de gallium a été confirmée [7]. Cette stabilité chimique rend GaN un matériau attractif pour l'élaboration des dispositifs conçus pour les applications à haute température. Le nitrure de gallium est insoluble dans l'eau et les acides, mais il se dissout dans des solutions alcalines chaudes d'après Maruska et Tietjen [8].

II.2.1.4. Propriétés thermiques

Le nitrure de gallium (GaN) est caractérisé par la conductivité thermique. Dans les semi-conducteurs, la conductivité thermique est liée au transport de chaleur et la contribution principale de ce transport vient des phonons à cause des faibles densités d'électrons de trous et de conduction. Dans un cristal réel, les défauts ponctuels et étendus déterminent la conductivité thermique.

Les défauts de structure affectent considérablement la conductivité thermique [9].

Sichel et al. et Porowski et al. ont mesuré la conductivité thermique d'une couche mince sur substrat saphir et des monocristaux de GaN [10,11]; les valeurs obtenues sont respectivement 1,3 W.cm⁻¹K⁻¹ et 1,7 W.cm⁻¹K⁻¹. A cause de la forte concentration en impuretés de l'échantillon qui est de l'ordre de 10¹⁸ cm⁻³, la valeur de la conductivité thermique obtenue sur des couches minces est inférieure à celle obtenue théoriquement par Slack qui est de l'ordre de 1,7 W.cm⁻¹K⁻¹ [12].

II.2.2. Propriétés du matériau binaire InN :

Le nitrure d'indium (InN) a reçu peu d'attention comparativement au nitrure et à l'arséniure de gallium, notamment du point de vue des applications, et ce pour deux raisons principales [13]: son gap de 1,9 eV correspond à une portion du spectre électromagnétique dans laquelle existe déjà des technologies semi-conducteurs efficaces et l'InN est difficile à synthétiser. En effet sa température de dissociation est relativement faible (550°C)[14]interdisant de ce fait la croissance d'InN à haute température [15], sa pression de dissociation est élevée. Enfin, il n'existe pas de substrat adéquat pour la croissance d'InN.

Néanmoins, l'InN est potentiellement intéressant pour la fabrication de cellules solaires ayant un bon rendement [16,17] , de composants fonctionnant dans les domaines haute fréquence (centimétrique et décimétrique) grâce à des caractéristiques de transports supérieures à celles du GaN ou du GaAs[18] . Les

alliages à base d'InN comme l'InAlN et l'InGaN présentent un intérêt pour la fabrication de diodes électroluminescentes puisque le gap de tels systèmes peut varier de 1,9 (InN) à 6,2 eV (AlN)[19] .

Les différents paramètres de structure Zinc Blende du InN sont regroupées dans le (tableau II.3)[2].

Propriété	InN (Zinc Blende)
Stabilité	Métastable
Groupe de symétrie [2]	T_d^2 (F43m)
Paramètre de maille (Å) [3]	a=4.98
E _g (eV) [3]	1.94
A _{so} (eV) [3]	0.019
Affinité électronique e ₀ (eV) [2]	/
Masse effective [2]	$m_c^*=0.102$
Densité (g/cm ³) [2]	/

Tableau II.3 Les différents paramètres de structure InN Zinc Blende.

II. 3. Quelques propriétés électriques du GaN et de l'InN :

	GaN	InN
Gap d'énergie interdite (ev)	3.39	0.7
Affinité électronique (ev)	4.1	5.8
Masse effective des électrons, m_e	$0.20m_0$	$0.11m_0$
Masse effective des trous, m_h	$0.80m_0$	$0.65m_0$
Densité d'états effective de la bande de conduction, $N_c(\text{cm}^{-3})$	$2.3 \cdot 10^{18}$ ($4.3 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$)	$9 \cdot 10^{17}$ ($1.76 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$)
Densité d'états effective de la bande de valence, $N_v(\text{cm}^{-3})$	$4.6 \cdot 10^{19}$ ($8.9 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$)	$5.3 \cdot 10^{19}$ ($10^{16} \cdot T^{3/2}$)
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)	1400	3200
Mobilité des trous ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)	<20	17-36
Paramètre de Varshni : $\alpha(\text{meV/K})$	0.909	0.41
$\beta(\text{K})$	830	454

Tableau II.4 les propriétés électriques du GaN et de l'InN à 300 K. [20].

II.4. Propriétés de l'alliage ternaire $In_{1-x}Ga_xN$:

Les semi-conducteurs à larges gaps font actuellement l'objet de beaucoup de recherches intéressantes à cause de leurs applications dans les nouveaux mécanismes des technologies électroniques et optoélectroniques.

Dans la science des matériaux, les alliages sont devenus très utiles pour la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Ceci est dû à la possibilité d'ajuster la largeur du gap d'énergie en variant la composition de ces alliages. Plusieurs approches ont été élaborées pour l'étude de propriétés physiques (électronique, structurales, optiques.....) des alliages semi-conducteurs.

L'InGaN apparaît à l'heure actuelle comme le matériau le plus prometteur pour les applications photovoltaïques. Il est activement étudié parce qu'il représente une nouvelle catégorie de matériaux possédant des propriétés uniques: Un large gap d'énergie interdite direct, lui permettant une large couverture spectrale, de fortes liaisons interatomiques ou encore une forte conductivité thermique. Son gap est modulable avec le taux de substitution du gallium dans l'alliage.

II.4.1. Propriétés structurales :

L'alliage ternaire $In_{1-x}Ga_xN$ est composé de deux binaires InN et GaN, les propriétés de bande et structurales de ce ternaires dépendent de la composition de x en Ga (Figures II.3).

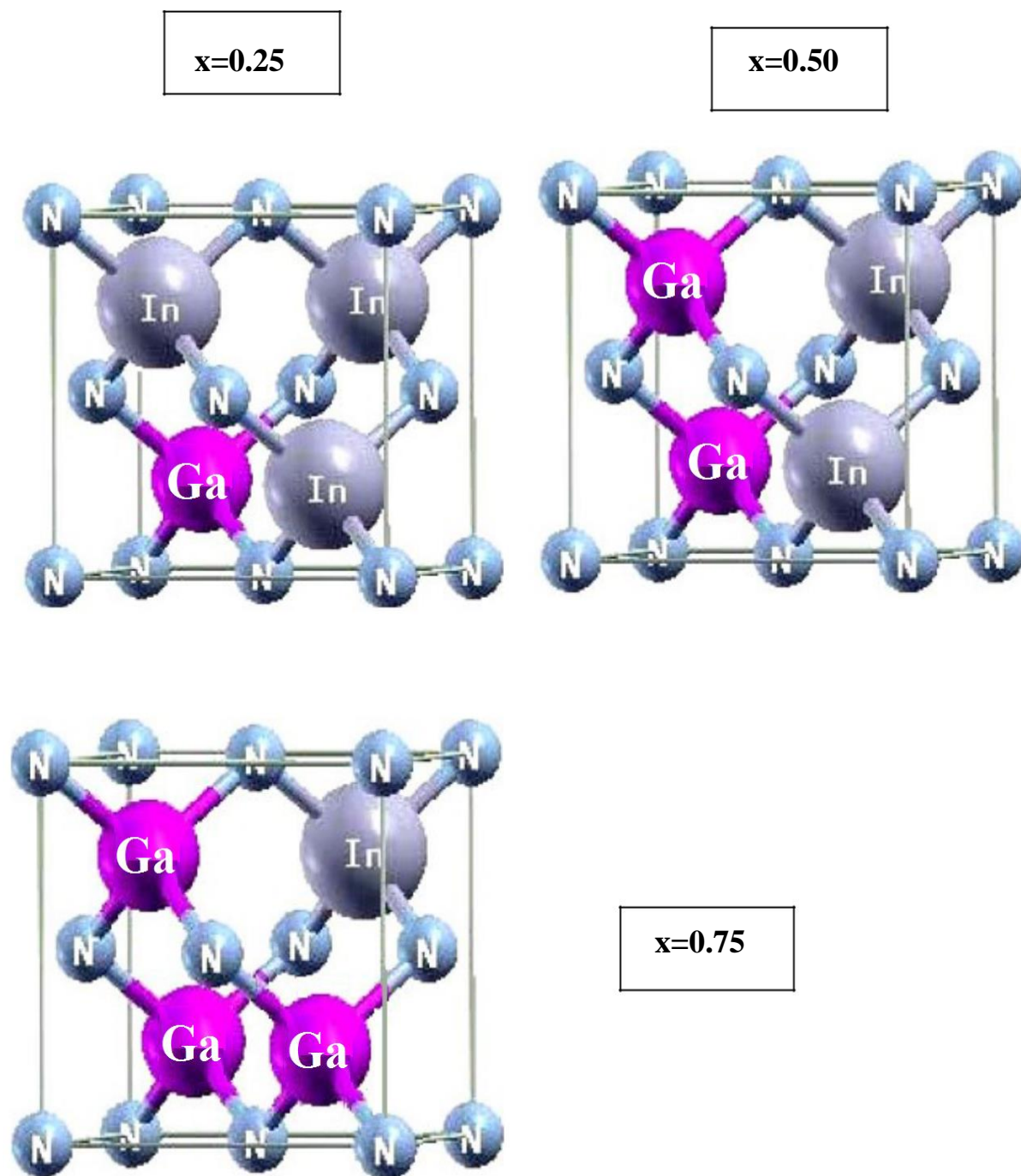


Fig II.3. : Super-cellule cubique de l'alliage $In_{1-x}Al_xN$.

II.4.2. Evolution du gap d'énergie dans l'In_{1-x}Ga_xN :

A partir des gaps d'énergie interdite des composés binaires GaN et InN, il est possible de déterminer le gap d'énergie de l'InGaN en utilisant la loi de Vegard. La loi de Vegard est une loi empirique indiquant que les valeurs des propriétés d'un alliage (gap d'énergie, paramètre de maille, constantes élastiques, etc...) peuvent être déterminées par une interpolation linéaire des valeurs des propriétés de ses composants [21,22]. Cependant, les valeurs mesurées peuvent dévier de l'interpolation linéaire à cause de la taille relative des constituants, du volume relatif par électron de valence, les effets de la zone de Brillouin, et des différences électrochimiques entre les éléments [23,24]. On doit alors introduire un paramètre de courbure dans l'expression afin de suivre les données expérimentales. La loi de Vegard avec paramètre de courbure est définie par:

$$E_{gInGaN} = x E_{gGaN} + (1-x) E_{gInN} - c x (1-x) \quad (II.1) \quad \text{Avec :}$$

- ✓ x la concentration de Ga dans l'In_{1-x}Ga_xN .
- ✓ c le paramètre de courbure .
- ✓ E_{gInGaN} le gap d'énergie de l'InGaN .
- ✓ E_{gGaN} le gap d'énergie du GaN .

c est appelé « paramètre de courbure » ou « Bowing » prouvé expérimentalement. Ce paramètre est une contribution du désordre du réseau générale dans l'alliage ternaire par suite de la distribution des atomes des composés BC et AC dans les sites des deux sous réseaux [25].

II.5 .Le gap des semiconducteurs :

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bandes représentées dans la figure (II.4) font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteurs. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont les minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en points différents dans l'espace des k et les Semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace k (en centre de la zone de Brillouin (en $k=0$))

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité [15].

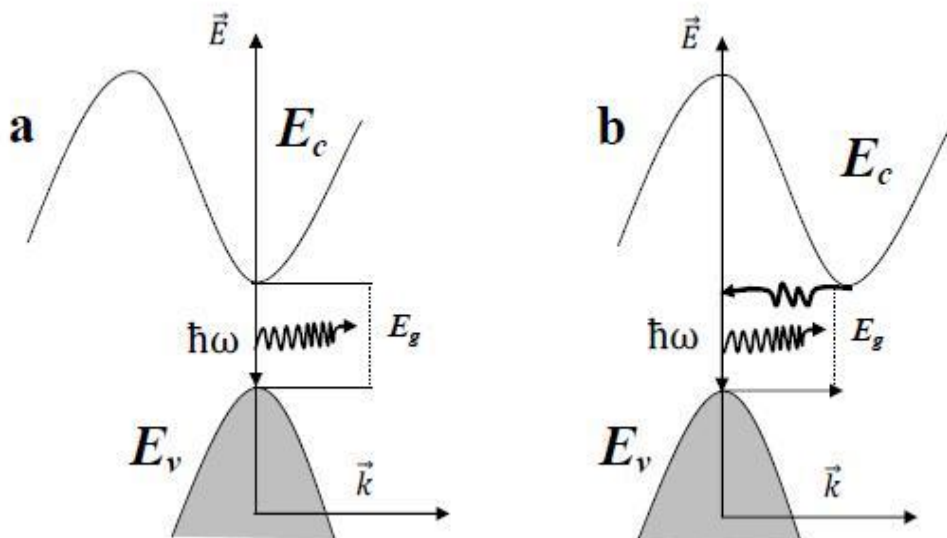


Figure (II.4) Structure de bande fondamentale des semi-conducteurs :

a) gap direct

b) gap indirect

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés des nitrures III-N , et leur alliage cette filière de matériaux connaît beaucoup de problèmes parmi lesquels on peut citer :

L'Azote est l'atome le plus léger par rapport à d'autres atomes du site V c'est la raison pour laquelle les nitrures III-N connaissent un fort désordre d'alliage à cause de la taille et la masses de l'azote.

La chimie aussi à son tour joue un rôle important dans le désordre d'alliage car l'affinité chimique des atomes constituant l'alliage n'est pas la même, la chimie d'azote est très difficile pour cette raison les nitrures III-N demande de grande instrumentations de croissance.

Référence bibliographique :

- [1] Mme. BERKOK. H. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements. Thèse de doctorat, de l'UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE USTO-MB . 28/04/2014
- [2] G. Rakotonanahary, Spectroscopie des transitions excitoniques dans des puits quantiques GaN/AlGaN, these de doctorat, université de Clermont II, 24 janvier (2012).
- [3] K.Hacni, These, Etude des propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires Zn_{1-x}BexSySe_{1-y} par la méthode FP-LAPW(2012).
- [4] J.E.Berande, A.Zunger, Phys.Rev.B36, 3199(1987).
- [5] L. Liu and J. H. Edgar, "Substrates for gallium nitride epitaxy," Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 37, pp. 61-127, 2002.
- [6] Qixin Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Tshida, Appl. Phys. Lett. 66 (6), 6 February 1995, 715-717.
- [7] R. J. Kaplar, A. A. Allerman, A. M. Armstrong, M. H. Crawford, J. R. Dickerson, A. J. Fischer, A. G. Baca, and E. A. Douglas, ECS J. Solid State Sci. Technol. 6, Q3061 (2017).
- [8] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-Type Conduction in Mg-doped GaN treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation", Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989).

- [9] David W., " Aluminium Gallium nitride, Gallium nitride, High electron mobility transistor, Fabrication and characterization", Simon fraser university, Thesis presented on 2005.
- [10] Thermal conductivity of GaN, 25–360 K, E. K. SICHEL and J. J. PANKOVE, *J. Phys. Chem. Solids*, 38(1977), p330.
- [11] Thermodynamical properties of III–V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure, S. POROWSKI and I. GRZEGORY, *J. Cryst. Growth*, 178(1997), 1-2, p174-188.
- [12] Thermal properties of the group III nitrides, S. KRUKOWSKI, M. LESZCZYNSKI and S. POROWSKI, *Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors*, 1998, J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, publication INSPEC, Datareview series n°23, p. 21-28.
- [13] J. S. Pan, A.T.S. Wan, C.H.A. Huan, H.S. Tan, K.L. Tan *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996) 2997-3002
- [14] J. Aderhold, V.Yu. Davydov, F. Fedler, H. Klausning, D. Mistele, T. Rotter, O. Semchinova, J. Graul . *Journal of Crystal Growth* 222 (2001) 701-705
- [15] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As, K. Lischka *Journal of Crystal Growth* 201/202 (1999) 396-398
- [16] Qixin Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Toshida, *Appl. Phys. Lett.* 66 (6), 6 February 1995, 715-717
- [17] V. Yu. Malakhov *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 76, issue 4, p637-646

[18] Qixin Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Yoshida Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp. L490-L491.

[19] A Yamamoto, M. Adachi, T. Arita, T. Siugira, A. Hashimoto Phys. Stat. Sol. (a) 176, 595 (1999), 595-598.

[20] Yacine MAROUF .Modélisation des cellules solaires en InGaN en utilisant atlas silvaco. Mémoire de magister soutenu en 2013.université mohamed khider Biskra.

[21] Vegard, L. Z. Phys. 1921, Vol. 5, 17. (s.d.).

[22] Denton, A.R. and Ashcroft, N.W. Vegard's Law. Physical Review A. 1991, Vol. 43, 3161. (s.d.).

[23] Katsikini, M., et al. Raman study of Mg, Si, O, and N implanted GaN. Journal of Applied Physics. 2003, Vol. 94, 4389. (s.d.).

[24] Axon, H.J. and Hume-Rothery, W. Proc. R. Soc. London A. 1948, Vol. 1, A193. (s.d.).

[25] J.Lee, T.S.Kwon, K.Nahm, C, K.Kim, J.Phys .Condens .Matter 2 (1990)3253.

Chapitre III

*Les propriétés structurales et
électronique de GaN et InN.*

Introduction

Les matériaux semi-conducteurs de la famille des nitrures du groupe III-N, GaN, InN et leurs alliages présentent un très grand intérêt compte tenu de leurs applications en électronique et en optoélectronique.

Ceci est dû à leurs propriétés très intéressantes et d'abord, leurs énergies du gap qui varie entre l'infra-rouge (IR) proche dans InN ($E_G=0.65\text{eV}$ qui correspond à $\lambda= 1.91\mu\text{m}$) et l'Ultra-violet (UV) lointain dans GaN ($E_G=6.12\text{eV}$ qui correspond à $\lambda= 0.2\mu\text{m}$)).

Ces matériaux fournissent une gamme unique de couverture du spectre électromagnétique allant de l'IR jusqu'à l'UV lointain en passant par la gamme très importante du visible qui correspond à la gamme de longueurs d'ondes $0.38\mu\text{m}\leq\lambda\leq 0.78\mu\text{m}$.

Dans notre travail, nous avons effectué, sur les binaires GaN et InN des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-2]. En utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [3-4] pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation. On a effectué un calcul self consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau correspondant

à plusieurs volumes, afin de calculer les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée première) à l'équilibre des composés GaN et InN.

Les données structurales sont déterminées par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnagan [5].

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0 - 1} \dots\dots\dots(III.1)$$

Où le module de compressibilité B_0 est donné par :

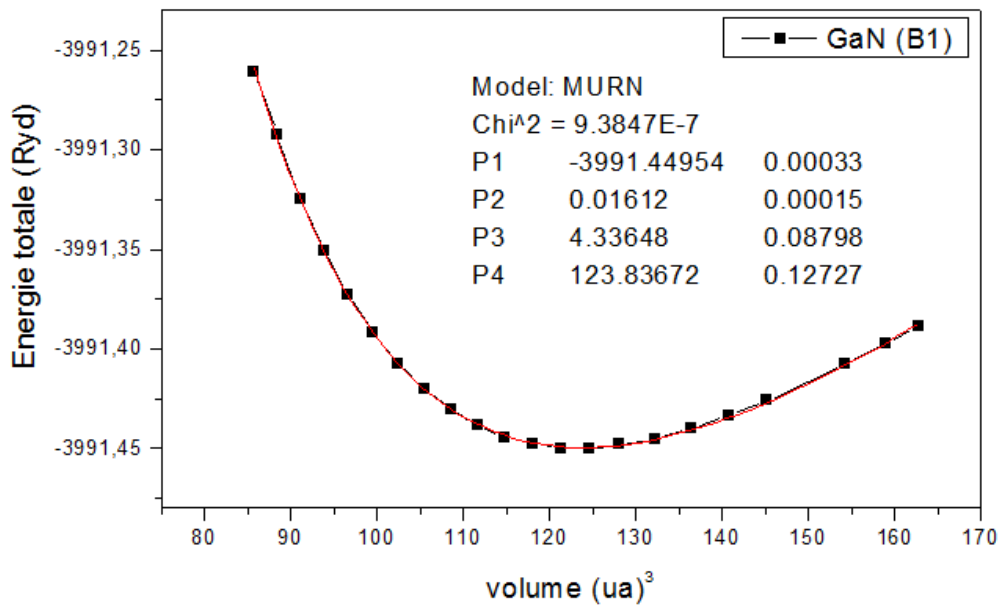
$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \dots\dots\dots(III.2)$$

III.1. Propriétés structurales :

III.1.1. Nitrure de germanium GaN :

Les propriétés structurales du nitrure de germanium ont été étudiées dans les trois structures (Ou phases) : la structure zinc-blende, la structure NaCl et la structure CsCl.

Les figures (III.1), (III.2) et (III.3) illustre la variation de l'énergie totale de GaN, dans les structures NaCl, CsCl et zinc blende en fonction du volume.



FigIII.1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaN pour la structure NaCl, avec la LDA

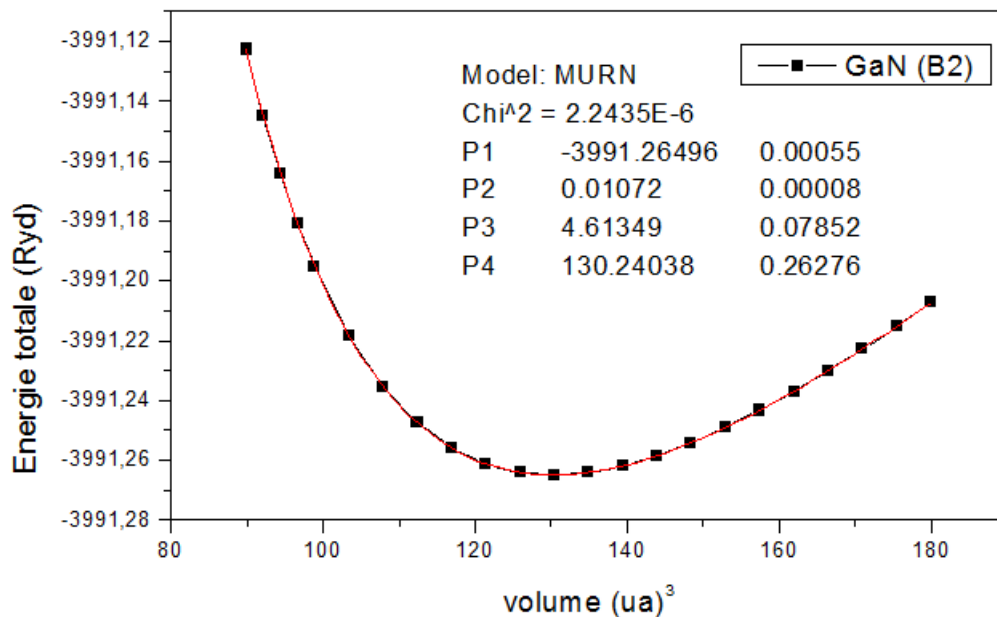


Fig III.2. Energie totale en fonction du volume de GaN pour la structure CsCl avec la LDA.

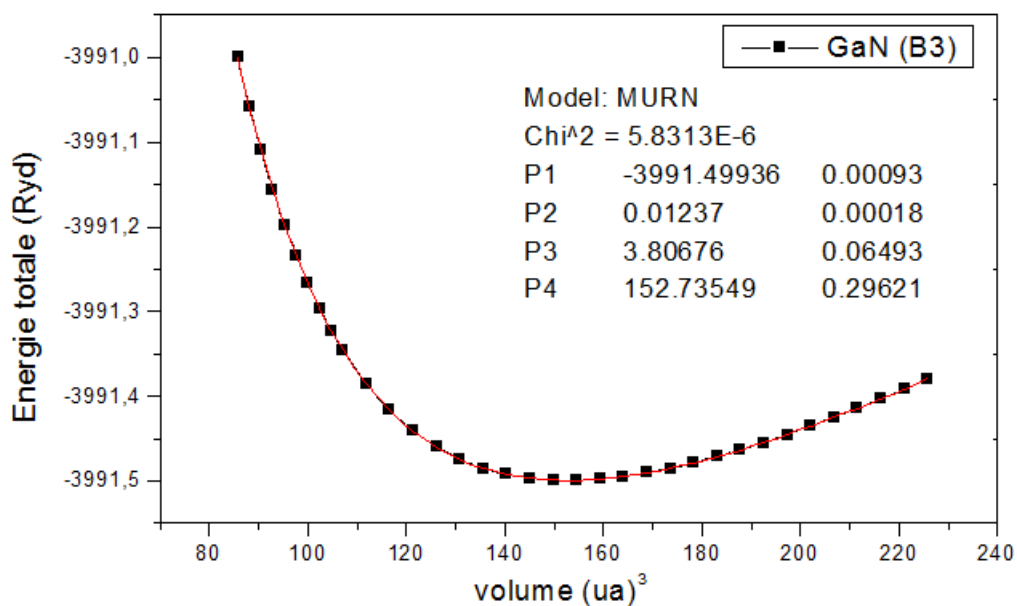


Fig III.3. Variation de l'énergie totale de GaN (Zinc blende) en fonction du volume avec la LDA.

En juxtaposant les courbes des trois phases B1, B2 et B3 on remarque que la phase B3 est la phase la plus stable car elle a le niveau d'énergie le plus faible.

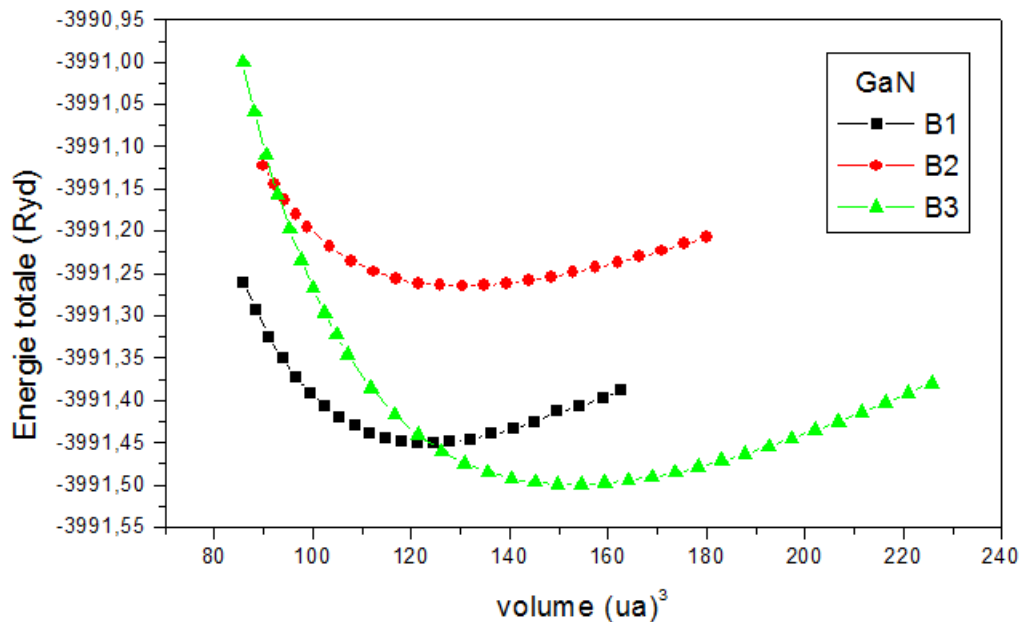


Fig III.4. Energie totale en fonction du volume de GaN pour les structures NaCl, zinc-blende et CsCl avec la LDA.

La courbe de la figures (III.3) est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III-1) [5] pour déterminer le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' . Nous avons calculé le paramètre du réseau a_0 à l'équilibre, la valeur trouvée est de 4.49 Å. Cette valeur est en bon accord, à 0.7% près, avec le résultat expérimental $a=4.52$ Å [6]. Nous avons également calculé le module de compressibilité B_0 (184.14GPa) ainsi que sa dérivée première B_0' (3.81). Nos résultats sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques trouvés dans la littérature et sont présentés donnés dans le tableau (III.1). L'approximation LDA, sous-estime les paramètres de maille.

	Paramètre du réseau	Module de compressibilité	B_0'
	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	
Nos calculs	4.49	184.14	3.81
Résultats expérimentaux	4.52 [6]	190[7]	-
Autres calculs	4.37 [8]	205.38[8]	4.80[8]
	4.335 [9]	207[9]	4.136 [9]
	4.50 [10]	190[7]	

Tableau III.1. Propriétés statiques de GaN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' .

Les calculs des paramètres du réseau, les modules de compressibilités et les dérivées premières calculés dans différents structures (NaCl et CsCl) et dans l'approximation LDA sont données dans le tableau (III.2). Le paramètre du réseau à l'équilibre est de 4.18 Å, le module de compressibilité est de 239.97GPa et sa dérivée première de 4.34 pour la phase NaCl et 2.68 Å, le module de compressibilité est de 159.58 GPa et sa dérivée première de 4.61 pour la phase CsCl.

La figure (III.4), montre clairement que le GaN cristallise dans la structure Zinc blende, et on trouvés le paramètre du réseau de GaN dans cette structure est nettement supérieur aux autres paramètres des réseaux trouvés dans les structures NaCl et CsCl.

	Paramètre du réseau	Module de compressibilité	B_0'
	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	
NaCl Nos calculs	4.18	239.97	4.34
CsCl Nos calculs	2.68	159.58	4.61
Autres calculs			
Résultat Expérimental			

Tableau III.2. Propriétés statiques de GaN (Structure NaCl et CsCl).

III.1.2. Nitrure d'indium InN :

La figure (III.5) montre la variation de l'énergie totale de l'état fondamental d'InN en fonction du volume du réseau dans la structure zinc blende. L'énergie totale a été calculée pour différentes valeurs du volume, comprises entre 120 et 260 ((u.a)³) et a été ajustée à l'aide de l'équation (III.1). Le paramètre du réseau à l'équilibre est de l'ordre 4.973 Å. Les valeurs du module de compressibilité B_0 et de sa dérivée première B_0' sont respectivement de 139.09 GPa et de 3.88 (Tableau III.3).

	Paramètre du réseau	Module de compressibilité	B_0'
	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	
Nos calculs	4.973	139.09	3.88
Résultats expérimentaux	4.98 [11]	137[12]	
Autres calculs	5.004[13]	139[15]	4.38 [13]
	4.968[14]		4.4 [14]
	4.92 [15]		4.06 [16]

Tableau III.3. Propriétés statiques de InN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0' .

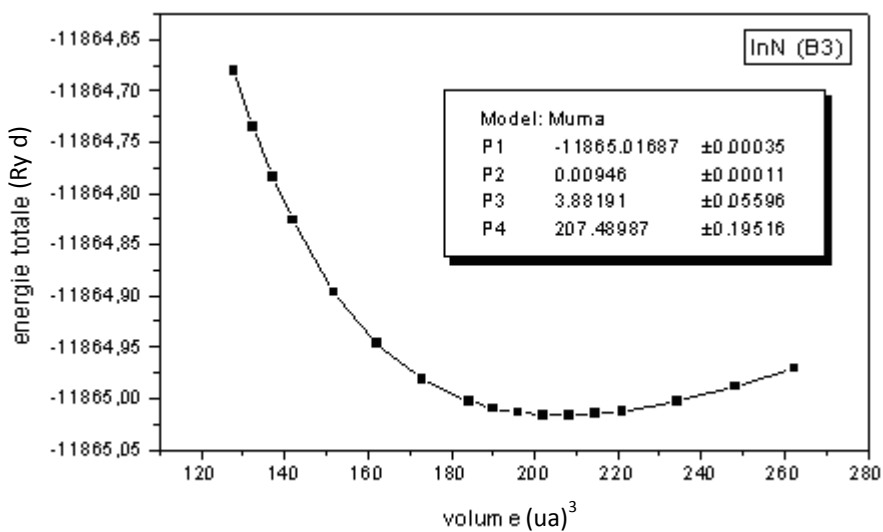


Fig III.5. Variation de l'énergie totale de InN (Zinc blende) en fonction du volume.

Les figures : (III.6), (III.7) représentent l'énergie totale de InN en fonction du volume du réseau primitif pour les structures NaCl et CsCl. Les valeurs des propriétés statiques calculées sont données dans le tableau (III.4).

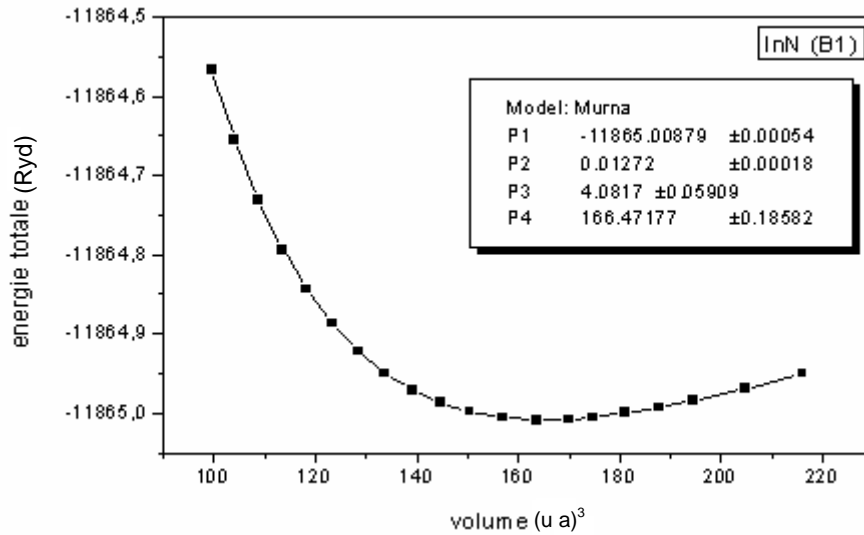


Fig III.6. Energie totale en fonction du volume de InN pour les structures NaCl, avec la LDA

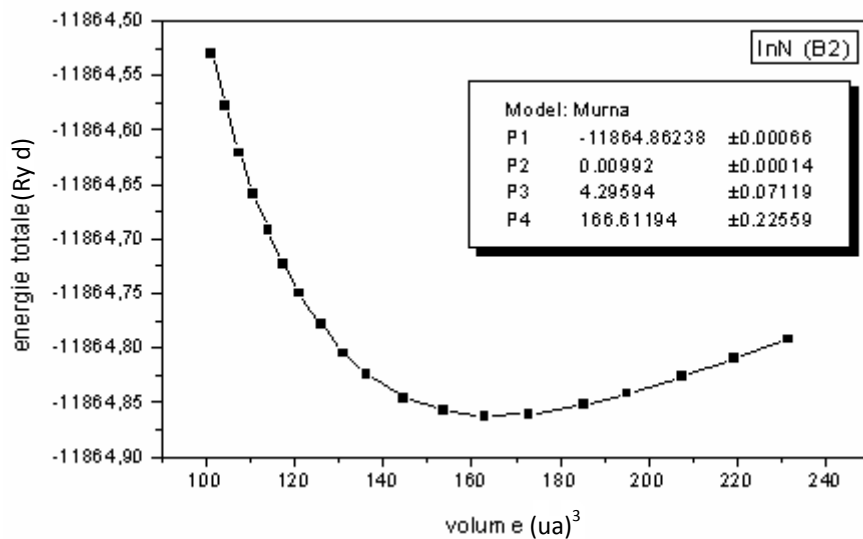


Fig III.7. Energie totale en fonction du volume de InN pour la structure CsCl avec la LDA

	Paramètre du réseau	Module de compressibilité	B_0'
	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	
NaCl Nos calculs	4.62	187.02	4.082
CsCl Nos calculs	2.91	145.85	4.296

Tableau III.4. Propriétés statiques de InN (Structure CsCl et NaCl)

La figure (III.9) représente l'énergie totale de InN en fonction du volume du réseau primitif pour les structures zinc blende, NaCl et CsCl

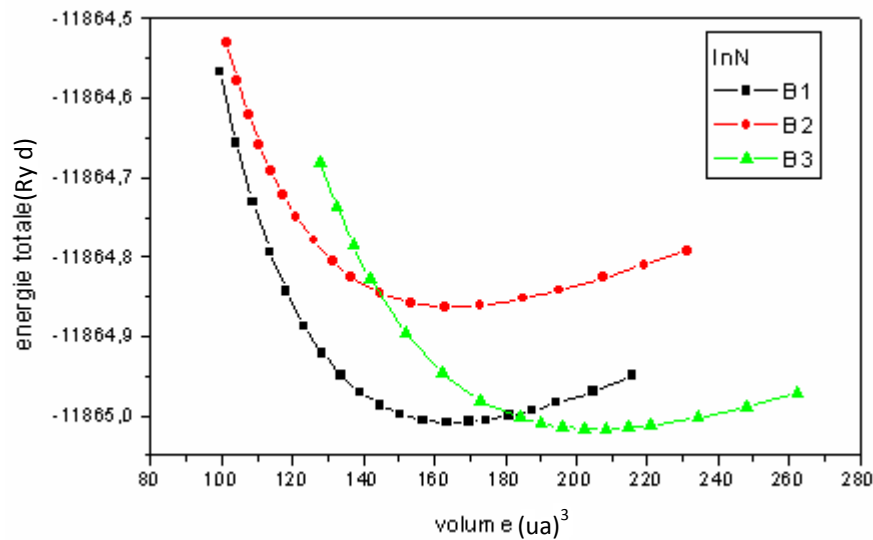


Fig III.8. Energie totale en fonction du volume de InN pour les structures NaCl, zinc-blende et CsCl avec la LDA

La figure (III.8), montre clairement que le InN cristallise dans la structure Zinc blende.

III.2. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes.

III.2.1. Structures de bandes : GaN

Notre participation aux calculs théoriques sur la structure électronique de GaN indique un gap direct suivant l'axe Γ ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) de 1.87 eV et un gap près de X ($\Gamma_v \rightarrow X_c$) avec une valeur de 3.37 eV. La figures (III.9) expose la topologie de la structure de bande de GaN.

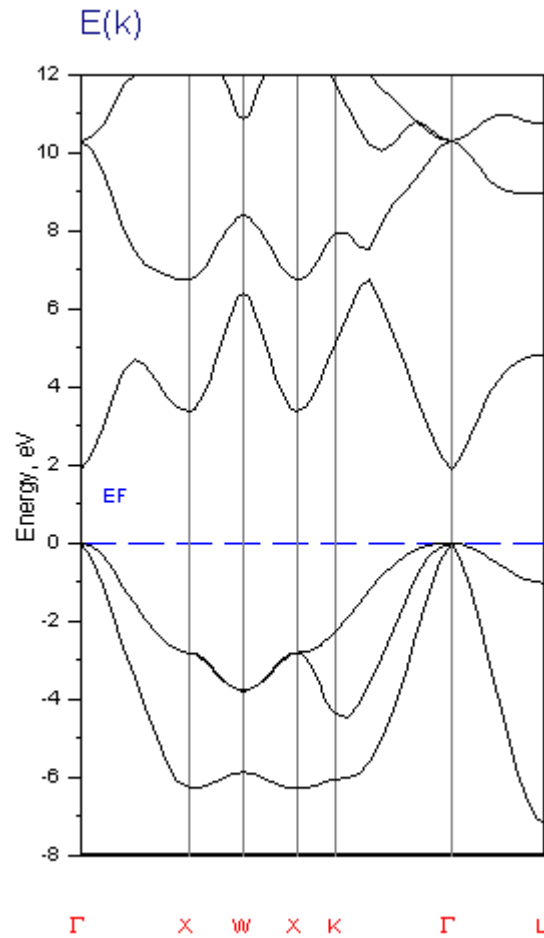


Fig III.9. Structure de bandes de GaN en phase zinc blende avec la LDA.

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gaps) de GaN en phase zinc blende avec l'approximation LDA sont regroupées et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques dans le Tableau III.5.

Gap	Nos calculs (eV)	Expt.	Autres Calculs.
$E_g (\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c)$	1.87	3.3 [17]	1.58 [18] 3.21 [19]
$E_g (\Gamma_v \rightarrow X_c)$	3.37	-	3.2 [18]

Tableau III.5. Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende de GaN calculées avec la LDA.

III.2.2. Structures de bandes : InN

Avec la même méthode FP-LMTO et dans les mêmes conditions structurales zinc blende, nous avons obtenues une topologie de la structure de bande d'InN (La figure III.10). Les valeurs des énergies de transition suivant les directions Γ - Γ et Γ -X sont rassemblés et comparés à d'autres calculs trouvés avec autres méthodes dans le tableau III.6, ainsi on peut remarquer une similarité des valeurs d'énergies.

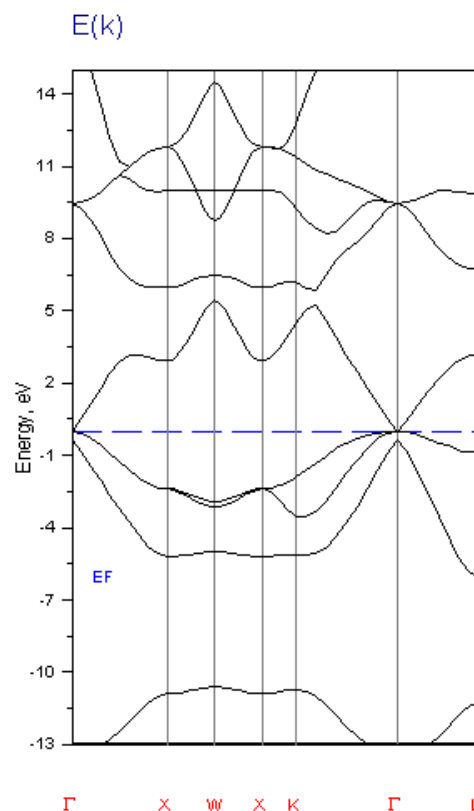


Fig III.10. Structure de bandes de InN en phase zinc blende avec la LDA

Gap	Nos calculs (eV)	Expt.	Autres Calculs.
$E_g (\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c)$	8×10^{-6}	0.9 [20]	0.753[21] 0.81 [22] -0.09 [23]
$E_g (\Gamma_v \rightarrow X_c)$	2.93	-	2.85 [23]

Tableau III.6. Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende de InN calculées avec la LDA .

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les autres calculs théoriques, mais la valeur calculée du gap est inférieure à la valeur expérimentale. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

Référence bibliographique :

- [1]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2]. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3]. Savrasov S, Savrasov D. Phys Rev B 1992;46:12181.
- [4]. Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992;46:12947.
- [5]. F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390(1944).
- [6]. A. Trampert, O. Brandt, and K. H. Ploog, in Crystal structure of group III Nitrides, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas, Semiconductors and Semimetals Vol., 50, (Academic, San Diego, 1998).
- [7]. M. E. Sherwin and T. J. Drummond, J. Appl. Phys., 69, (1991), 8423.
- [8] J. H. Edgar, Properties of Group III Nitrides (Electronic Materials Information Service (EMIS) Datareviews Series) (London: Institution of Electrical Engineers), 1994.
- [9] S. Q. Wang and H. Q. Ye., J. Phys. Condens. Matter, 14, (2002), 9579.
- [10] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, J. Appl. Phys., 71, (1992), 4933.
- [11]. J. H. Edgard (Ed.), Properties of Group-III Nitrides, EMIS Data reviews Series, IEE, London (1994).
- [12]. M. E. Sherwin and T. J. Drummond, J. Appl. Phys., 69, (1991), 8423.
- [13]. C. Stampfl, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 59 (1999)5521.
- [14]. J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Muñoz, A. Mujica, Phys. Rev. B 62 (2000)16 612..
- [15]. K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B, 53, (1996), 16 310.
- [16]. S. Q. Wang and H. Q. Ye., J. Phys. Condens. Matter, 14, (2002), 9579.
- [17]. M. Marques, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, and J.R.Leite // Appl. Phys.

- Lett. 83(5) (2003).
- [18]. S. Berrah, A. Boukourt, and H. Abid *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2008. V. 11, N 1. P. 59-62.
- [19]. Vurgaftman, J.R. Meyer and L.R. Ram-Mohan // *Appl. Phys. Rev.* 89(11) (2001).
- [20]. M. Marques, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, and J.R. Leite // *Appl. Phys. Lett.* 83(5) (2003).
- [21]. I. Vurgaftman, J.R. Meyer and L.R. Ram-Mohan // *Appl. Phys. Rev.* 89(11) (2001).
- [22]. A. Qteish, A.I. Al-Sharif, M. Fuchs, M. Scheffler, S. Boeck, J. Neugebauer. *Computer Physics Communications* 169 28, (2005).
- [23]. N.E. Christensen, I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4397.

Chapitre IV

*Etude des propriétés structurales et
électroniques de l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$*

Introduction

Les alliages semi-conducteurs sont définis comme étant des matériaux qui donnent la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques des matériaux et cela pour le but d'optimiser et d'élargir leurs applications micro-électronique et optoélectroniques.

Il s'est avéré qu'en combinant deux semi-conducteurs, on peut alors trouver un nouveau semi-conducteur dont on peut faire varier ces paramètres électroniques et optiques en fonction du pourcentage de concentration de l'un en fonction de ces composés. La technologie actuelle s'intéresse beaucoup à ce genre de matériau, c'est pour cette raison que la théorie des alliages est devenue un sujet de recherche important.

Dès 1960, les premiers cristaux mixtes zinc-blende $AB_{1-x}C_x$ sont élaborés et apparaît avec eux le problème du désordre topologique. Le point clé est que la périodicité est perdue dans les alliages, ce qui condamne en principe les modèles microscopiques. Malgré cela, les physiciens ont naturellement cherché à recycler les approches atomistiques 'idéales' développées dans les matériaux parents, en moyennant les effets de désordre, c'est à dire en s'affranchissant de la complexité topologique. En particulier, les théories de type milieu effectif ont été mises en avant [1]. L'alliage se voit ainsi idéalement réduit à un milieu simple, homogène à l'échelle atomique où chaque site de substitution est occupé à $(1-x)\%$ par des atomes B et $x\%$ par des atomes C : un ordre parfait est artificiellement reconstitué. Cette représentation idéale du cristal correspond à l'approximation dite du cristal virtuel (ACV) [2].

Elle est associée au principe de causalité selon lequel de petites causes, i.e. de faibles variations de composition x dans le cas présent, amènent de petits effets sur les propriétés physiques $P(x)$ du milieu. Dans ce cadre, les propriétés physiques macroscopiques P de la solution solide $A B_{1-x}C_x$ peuvent être déduites de celles des matériaux parents par simple extrapolation quasi-linéaire (loi de Vegard) [3].

Tout écart à cette référence est considéré a priori comme résultant d'un effet perturbateur de désordre au sens large, et traité par l'introduction d'un paramètre de non-linéarité, purement empirique, [4].

IV.1. Constante du réseau de l'alliage ternaire :

L'étude expérimentale a fait prouver que la constante du réseau expérimentale obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [3]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage.

Notons $a(x)$: La constante du réseau de l'alliage et a_{AC} , a_{BC} les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x) = a(x) = x a_{AC} + (1 - x) a_{BC} \text{ ----- IV -1}$$

avec : a_{AC} : paramètre du réseau du composé binaire AC. a_{BC} : paramètre du réseau du composé binaire BC.

Dans ce cas le paramètre de courbure est nul.

Il importe néanmoins que les constantes de réseau des deux composés purs correspondants (de proportions 0 et 1) soient suffisamment proches pour éviter des problèmes de dislocations (cf. pureté cristalline).

IV.2. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$:

Cette partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent. Elle consiste à optimiser le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B de l'alliage ternaires $In_{1-x}Ga_xN$ pour différentes concentrations allant de 0.25 à 0.75 par un pas de 0.25. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement.

Pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , nous avons remplacé dans l'alliage ternaire $In_{1-x}Ga_xN$ un, deux et trois atomes d'In, respectivement, par Ga pour obtenir la concentration voulue. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre calculé par l'équation la loi de Vegard. Le tableau (IV .1) résume les positions atomiques de l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$, choisi comme un exemple de la structure cristalline de Zinc – Blende (ZB).

x	Atomes	Positions Atomiques
0.25	N	$(000), (1/200), (01/20), (001/2)$
	In	$(3/4^3/4^1/4), (3/4^1/4^3/4), (1/4^3/4^3/4)$
	Ga	$(1/4^1/4^1/4)$
0.50	N	$(000), (1/200), (01/20), (001/2)$
	In	$(3/4^3/4^1/4), (3/4^1/4^3/4)$
	Ga	$(1/4^3/4^3/4), (1/4^1/4^1/4)$
0.75	N	$(000), (1/200), (01/20), (001/2)$
	In	$(3/4^3/4^1/4)$
	Ga	$(3/4^1/4^3/4), (1/4^3/4^3/4), (1/4^1/4^1/4)$

Tableau (IV.1) : Positions atomiques de l'alliage $In_{1-x}Al_xN$ dans la structure (ZB).

La figure (IV.1) illustre la super-cellule cubique à huit atomes utilisée pour les concentrations $x=0.25, 0.5$ et 0.75 de $In_{1-x}Ga_xN$.

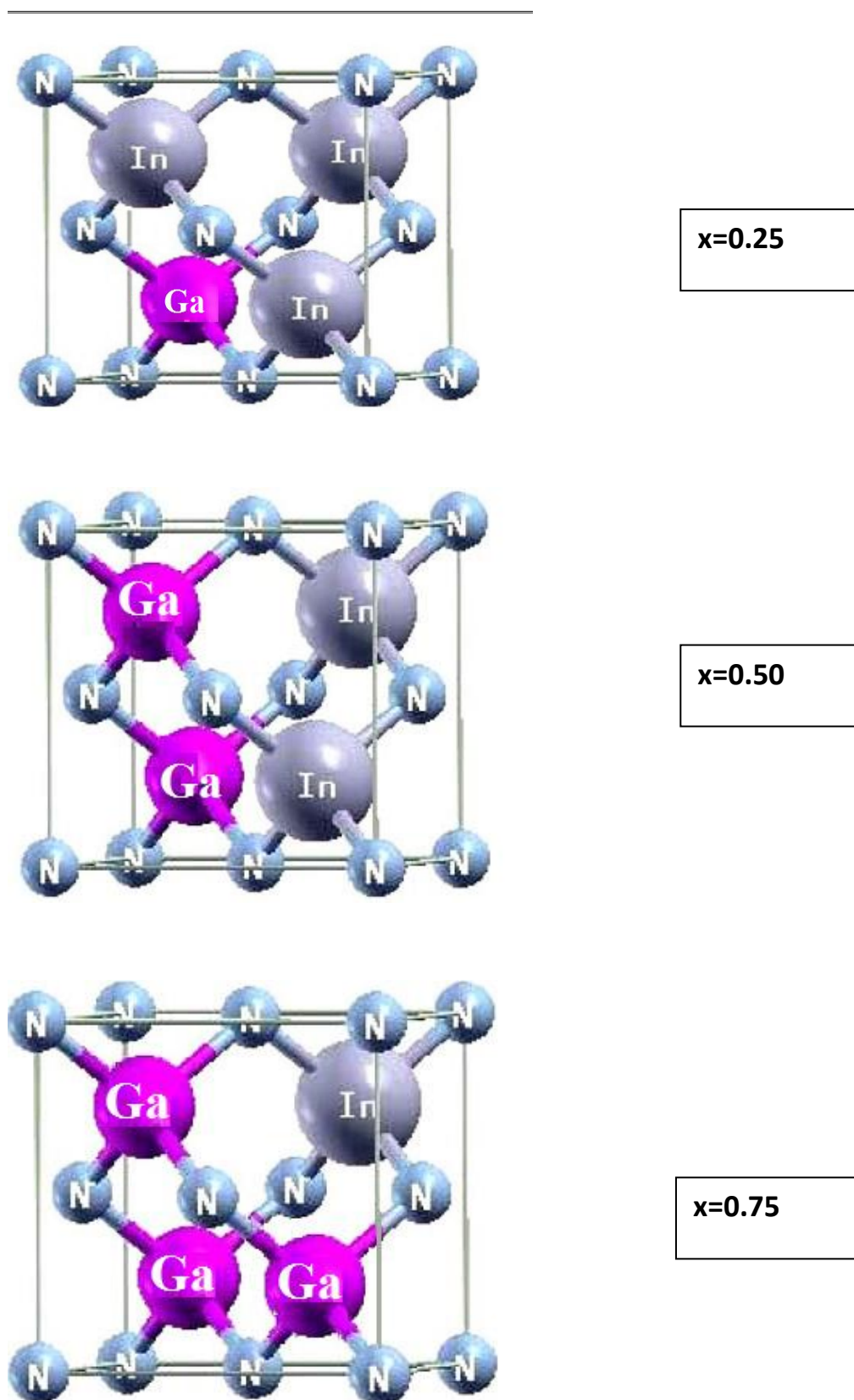


Fig IV.1. : Super-cellule cubique de l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$.

IV.2.1. Etudes structurales :

Les figures (IV.2) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le $In_{1-x}Ga_xN$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 . Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' .

Les résultats sont donnés dans le tableau (IV.2) et comparés avec des résultats expérimentaux et avec des calculs *ab-initio*.

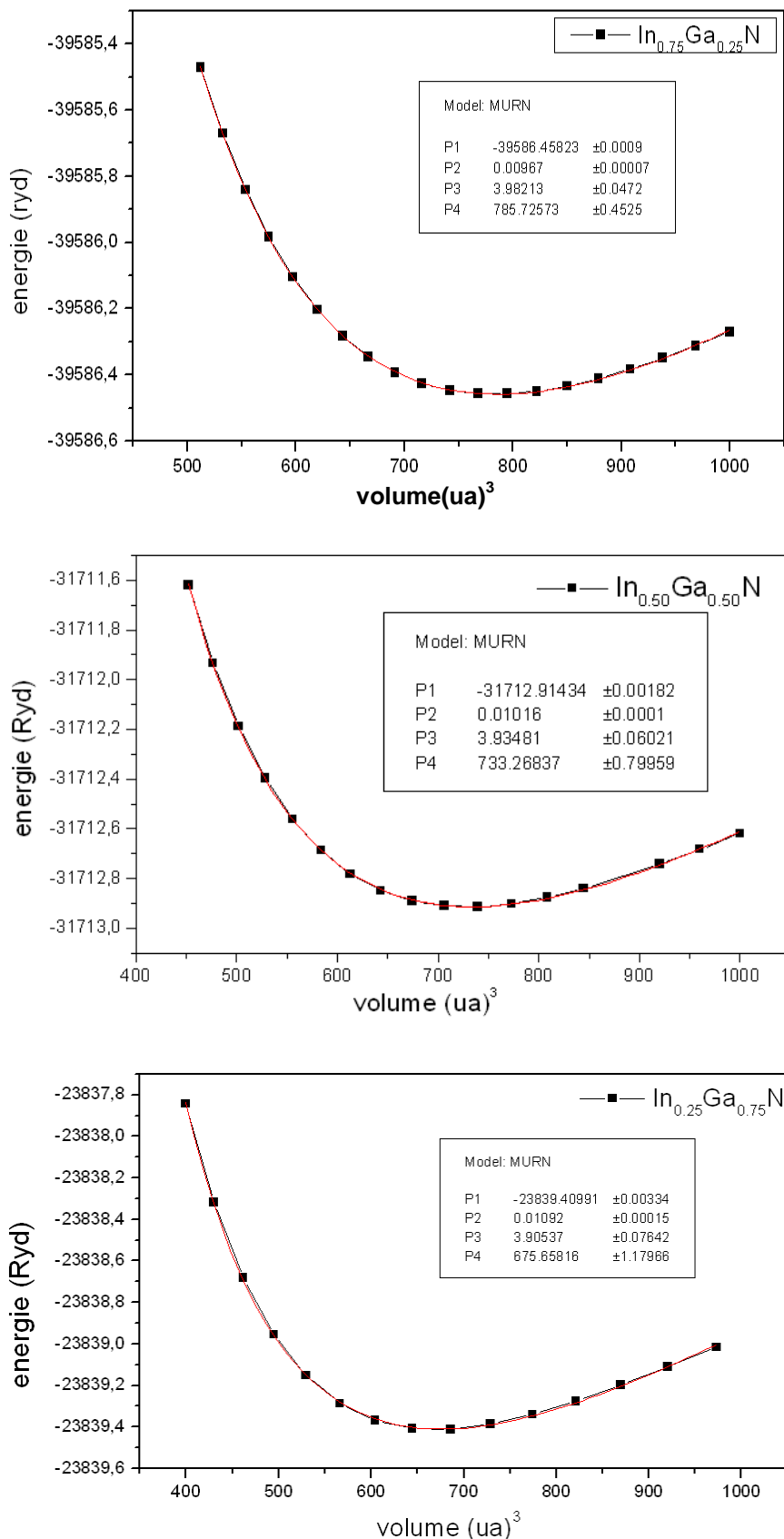


Fig IV.2. : Variation de l'énergie totale du $In_{1-x}Ga_xN$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans l'approximation LDA.

		a_0 (Å)		B_0 (GPa)		B'_0	
$In_{1-x}Ga_xN$	X	nos calculs	autres calculs	nos calculs	autres calculs	nos calculs	autres calculs
	0,75	4.64	4.597[6]	162.56		3.90	
	0,5	4.77	4.771[6]	151.25		3.93	
	0,25	4.88	4.854[6]	143.95		3.98	

Tableau IV.2. : Propriétés statiques du $In_{1-x}Ga_xN$: paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé première B'_0

IV.2.1.1. L'alliages ternaires $In_{1-x}Ga_xN$:

Figure (IV.3), illustre la variation du paramètre cristallin en fonction de la composition x allant de 0 à 1 de l'alliages $In_{1-x}Ga_xN$ les courbes observées sur la figure (IV.3) qui correspondent aux paramètres cristallins de l'alliages considéré variée presque linéairement en fonction de la concentration, ils montrent également une concordance entre la méthode de calcul (D. F. T) et la loi de Vegard [3], cette loi ce n'est qu'une approche qui permet de observer soit des déviations positives ou bien des déviations négatives par rapport à la linéarité. Effectivement, pour un alliage ternaire $AB_{1-x}C_x$, son paramètre du réseau s'écrit sous la forme suivante :

$$a(AB_{1-x}C_x) = x a_{AC} + (1 - x)a_{AB} - x(1 - x)b \quad \text{----- IV-2}$$

Où b est le paramètre de courbure (bowing parameter), calculé par la déviation de l'interpolation linéaire (Approximation du cristal virtuel) entre les composés binaires GaN et InN.

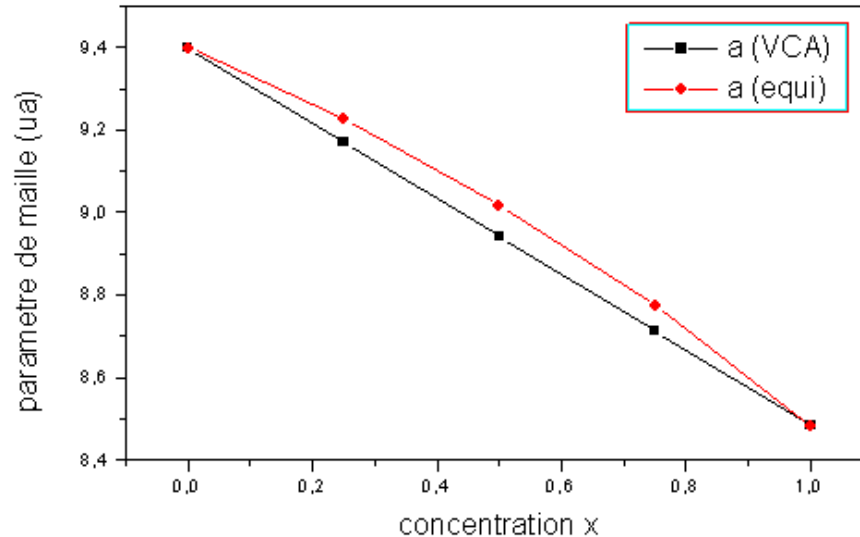


Figure (IV.3) : Évolution du paramètre de maille en fonction de la composition de l'alliage ternaire $In_{1-x}Ga_xN$.

La petite déviation par rapport à la linéarité observée dans le paramètre de réseau est caractérisée par le paramètre de courbure b , elle est essentiellement due au faible désaccord de maille entre l'alliage ternaire et leurs constituants binaires.

IV.2.2. Propriétés électroniques :

IV.2.2.1. L'énergie de gap

L'un des paramètres le plus important dans l'étude des matériaux est le gap énergétique en vue de son rôle prépondérant dans l'interaction entre l'onde et la matière, car il est relié directement à la longueur d'onde de fonctionnement des composants électroniques.

En effet la connaissance de cette quantité permet de déterminer la nature du matériau par la suite le domaine de leur application comme dispositif électronique ou bien optoélectronique.

Donc nous pouvons élargir le domaine d'utilisation de n'importe quel alliage semi-conducteur en faisant varier l'énergie de gap en fonction de la composition. Motivé par cette raison, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques de l'alliage ternaire $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$.

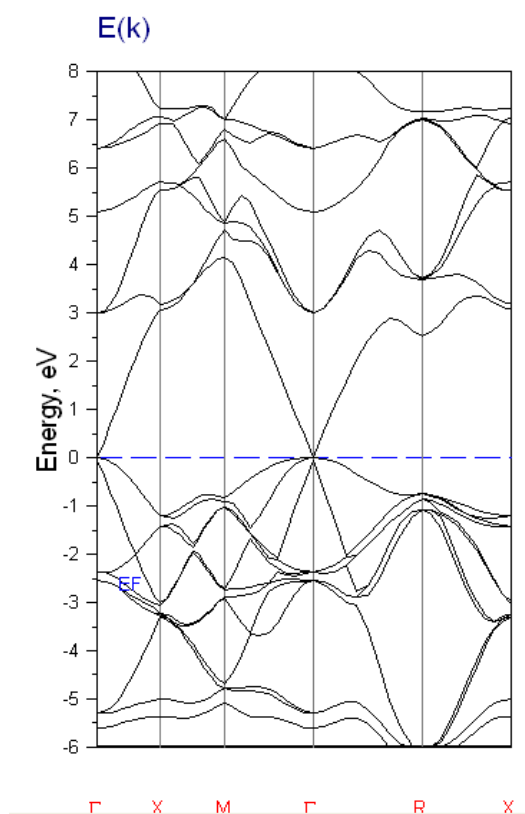


Fig IV.4. : Structure de bandes du $\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (Zinc blende).

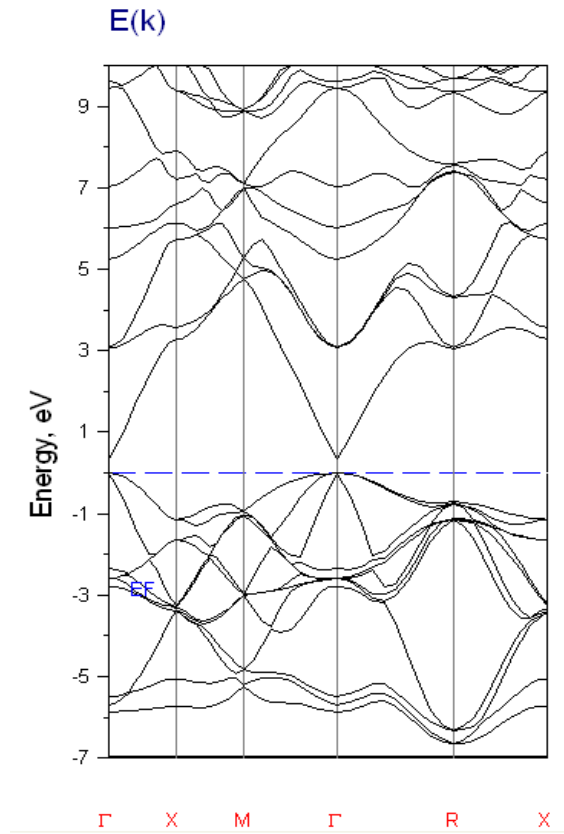


Fig IV.5. : Structure de bandes du $In_{0.5}Al_{0.5}N$ (Zinc blende)

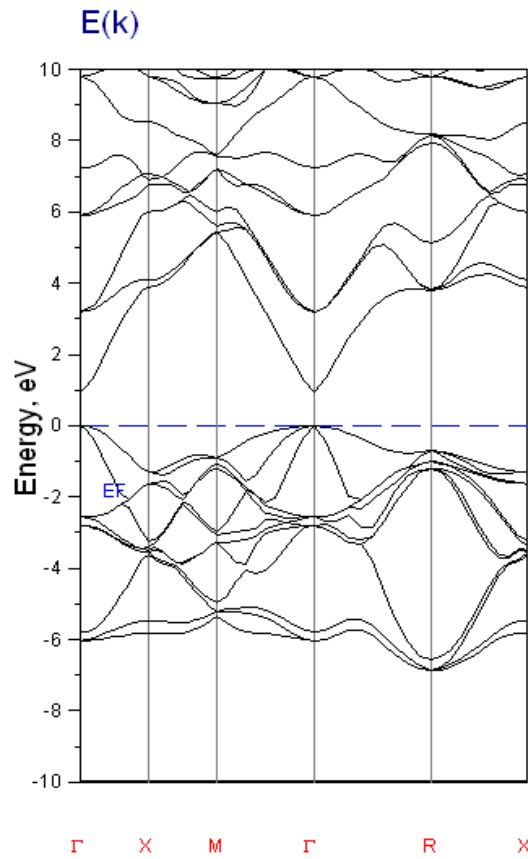


Fig IV.6. : Structure de bandes du $In_{0.25}Al_{0.75}N$ (Zinc blende)

	E_{Γ}^{Γ} (eV)		E_{Γ}^X (eV)		
	x	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
$In_{1-x}Ga_xN$	0,75	0.960	2.37[6]	3.874	
	0,5	0.352	1.60[6]	3.275	
	0,25	$-2.3 \cdot 10^{-5}$	0.94[6]	3.065	

Tableau IV.3. : Energie du gap du l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$ (Zinc blende) en fonction du concentration. ($E_{\Gamma}^{\Gamma}(eV)$: énergie du gap direct, $E_{\Gamma}^X(eV)$: énergie du gap indirect).

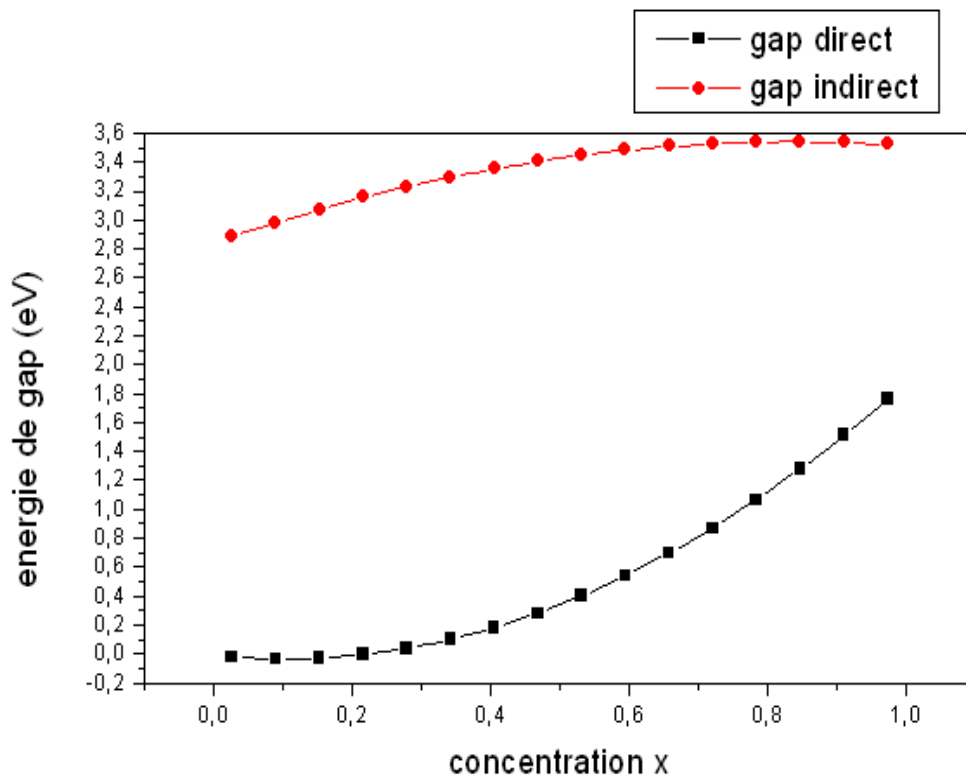


Fig IV.7. : Energie du gap direct et indirect du $In_{1-x}Ga_xN$ (Zinc blende) en fonction de la concentration x .

La figure (IV -7) représente l'énergie du gap en fonction de la concentration x (Al), elle nous montre clairement que l'alliage ternaire $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ est à gap direct pour toutes les concentrations de Ga allant de 0 à 1.

Référence bibliographique :

- [1] Serge Berthier, "Optique des milieux composites", Editions polytechnica (1993), ISBN 2-84054-015
- [2] J. A. VanVecht et T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B*, vol. 1, No 8, p. 3351 (1970)
- [3] L. Vegard, *Z. Physik*, 15, p. 17 (1921)
- [4] A. Zunger et J. E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, No 8, p. 662 (1983)
- [5] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [6] Y.-K. Kuo et al. / *Optics Communications* 237 (2004) 363–369.

Conclusion
générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des nitrures binaires InN, GaN ainsi que l'alliage semiconducteur $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en se basant sur la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA).

Nous avons déterminé les propriétés structurales du nitrure de gallium GaN et le nitrure d'indium InN: les paramètres de réseau d'équilibre, les modules de compressibilité et leurs première dérivée dans la structure zinc-blende la plus stable en utilisant les l'approximation LDA . Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et les autres calculs théoriques. Nous avons constaté que la LDA sous-estimait les valeurs des paramètres de mailles alors qu'elle surestimait celles du module de compression.

Nous avons également étudié les propriétés électroniques de nos composés en déterminant les structures de bandes. Les résultats ont montré que :

Le composé InN présentait un faible gap direct et le composé Ga présentait un grand gap direct par rapport à InN pour la phase zinc-blende avec des valeurs en très bon accord avec les autres calculs théoriques.

Le gap d'énergie de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ varie non –linéairement en allant de $x = 0$ à $x = 1$. $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ possède gap direct pour toutes les concentrations de Ga allant de 0 à 1.

Ces résultats révèlent la possibilité de former un alliage $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ plus stable, sans qu'il y ait apparition d'un grand désordre.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité et la puissance de la méthode FP-LMTO, qui est en général, un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des matériaux.

La majeure partie des études rapportées jusqu'à ce jour sur les nitrures ont été réalisées sur la phase hexagonale, celle-ci étant plus aisée à synthétiser. Les progrès récents réalisés dans la croissance de la phase cubique (zinc-blende) ont relancé l'intérêt de cette phase cristalline. Dans ce mémoire nous avons démontré que la phase cubique peut être une alternative intéressante à l'hexagonale dans le domaine de l'optoélectronique ou électrique.