

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION Physique Energétique  
et Energies Renouvelables

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: MOUISSAT Zahra

Intitulé

**Etude des propriétés électroniques des  
semi-conducteurs ternaires (III-V)**

Soutenu le 25 /06 /2018 devant le jury composé de:

H.BAAZIZ	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Z.CHARIFI	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
S.BOUNEB	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur
M.SALMI	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

# *Dédicaces*

## **Dédicaces**

*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes parents :*

*Ma mère, qui a travaillé pour mon succès, à cause de son amour et de son soutien pour moi.*

*Mon père, qui peut se vanter et trouver ici à la suite des années de sacrifices et de difficultés pour m'aider.*

*Mon fiancé : Ogab Walid.*

*Mes frères : Toufik , Saleh , Foudil, Mahdi et Youcef.*

*Mes sœurs : Noura , Fadila , Sahra , Salima , Khadidja , Achouak.*

*Ma nièce : Latifa Chebli et Les enfants de mes frères et de mes sœurs.*

*Toute la famille **MOUISSAT** et **OGAB**.*

*Je n'oublie pas tous mes amis surtout Dhairi Zohra.*

*Et Mme. **CHARIFIZOULIKHA**.*

**MOUISSAT\*ZAHRA**

# *Remerciements*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au département de physique.*

*En premier lieu, Je remercie ALLAH (ﷻ) le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie vivement mon Encadreur **PR .CHARIFI ZOULIKHA** pour m'avoir dirigé au cours de ce travail.*

*Je remercie également monsieur **Pr.BAAZIZ Hakim** qui m'a donné le courage pour accéder à cette étape.*

*Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps et l'énergie qu'ils ont dédiés à la lecture et à la correction de mon manuscrit.*

*Un grand merci à Mlle **Hamidane Nesrine**, Mlle **GHELAB Torkia**, Mme **MOUKHTARI Jihad**, Mlle **GUENDOUZ Djamaa** et Mr **BOUFERRACHE Karim** qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.*

*Enfin, nous adressons également nos remerciements à tous les membres du département de physique.*

**MOUSSAT\*ZAHRA**

# *Sommaire*

## *Sommaire*

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Sommaire.....	iii
Introduction Générale.....	1
Références.....	4

### **Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité** **(DFT)**

I.1. Introduction.....	5
I.2. Équation de Schrödinger.....	5
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.4. Approximation de Hartree et de Hartre-Fock.....	8
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	12
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg –Kohn.....	13
I.5.2. Les équations de Kohn-Sham .....	14
I.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	15
I.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	16
I.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	17
I.5.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	18
I.5.4. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	19
Références.....	22

### **Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées** **linéarisées (FP-LAPW)**

II.1. Introduction.....	23
-------------------------	----

II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	23
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).	26
II.3.1. Principe de la méthode (LAPW).....	26
II.3.2. Les énergies de linéarisation ( $E_1$ ).....	27
II.3.3. Détermination des fonctions de base.....	28
II.4. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	29
II.4.1. Les fenêtres d'énergie multiple.....	29
II.4.2. Méthode LAPW+Lo.....	30
II.4.3. Méthode APW+Lo.....	31
II.5. Le code WIEN2k.....	32
Références.....	34

### **Chapitre III : Les matériaux semi-conducteurs III-V**

III.1. Introduction.....	35
III.2. Les semi-conducteurs III-V.....	35
III.2.1 Estimation du gap énergétique.....	36
III.2.2. Liaisons atomiques des matériaux III-V.....	36
III.2.3. Réseaux réciproques.....	37
III.3. Les trois nitrures dans la famille des semi-conducteurs.....	38
III.4. Propriétés des composés binaires AlN, GaN et InN.....	39
III.4.1. Propriétés structurales.....	39
III.4.2. Propriétés électroniques.....	40
III.4.3. Propriétés particulières de GaN.....	41
III.4.3. Propriétés particulières d'AlN.....	41
III.4.5. Propriétés particulières d'InN.....	41
III.5. Propriétés des composés ternaires.....	41

III.5.1. Le paramètre de maille des alliages ternaires.....	42
III.5.2. Gaps d'énergie de l'alliage ternaire.....	42
III.6. Les applications.....	44
III.7. Principales techniques d'élaboration des nitrures.....	45
III.7.1. Epitaxie en phase vapeur à partir d'hydruure (EPVH).....	45
III.7.2. Epitaxie en phase vapeur par métallo organiques (MOVPE) .....	46
III.7.3. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM).....	47
Références.....	49

### **Chapitre IV :Résultats et discussions**

IV.1. Introduction.....	51
IV.2. Détail de calcul.....	51
IV.3. Propriétés structurales.....	55
IV.4. Propriétés électroniques.....	63
IV.4.1. Les structures de bandes.....	63
IV.4.2. Densité d'états (DOS).....	70
Références.....	77
Conclusion générale.....	78

Liste des Tableaux

Liste des figures

Résumé



***Introduction  
Générale***

## Introduction générale :

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Exceptionnellement les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques et optiques particulières qui sont les sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et d'application. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Connus pour leurs propriétés électroniques et optiques, les semi-conducteurs interviennent dans tous les équipements électriques, électroniques et optiques[1].

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de *Schrödinger* [2], équation fondamentale de la mécanique quantique. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites *ab-initio* (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de *Schrödinger* sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes *Hartree-Fock* (HF) et post-*Hartree-Fock* utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* de plus utilisées par les physiciens [3]. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité *DFT* et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale *LDA* et l'approximation du gradient généralisé *GGA*. La *DFT* est basé sur le théorème de *Hohenberg* et

**Kohn** (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode **FP-LAPW** est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** [4]. Nous utilisons le code **WIEN2K** dont lequel la méthode **FP-LAPW** est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code . Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Dans ce mémoire ; Nous allons nous consacrer à l'étude des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V à base d'Azote tel que :le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN) et leurs alliages qui sont utilisés dans les applications électroniques [5].

Ces semi-conducteurs de la famille des nitrures du groupe **III-V** qui ont des bandes interdites directes offrent un énorme potentiel pour les dispositifs optoélectroniques. Le gap dans ces matériaux est situé entre 1.8 eV pour InN et 6.2 eV pour AlN. Ils sont de bons candidats à la réalisation des dispositifs émettant aussi bien dans le spectre visible que dans l'ultraviolet proche et l'ultraviolet lointain ; ils sont particulièrement utilisés dans la fabrication des diodes électroluminescentes vertes, bleues et violettes ; ainsi que dans les diodes lasers bleues. Dans le domaine de l'électronique ; leurs remarquables propriétés de transport électrique ainsi leur possibilité de former des hétérojonctions de type I dans les transistors à effet de champ, les rendent très attrayants pour les applications en haute fréquence, haute température et haute puissance [6].

La présentation de ce travail va s'articuler autour de plusieurs chapitres. **Le premier chapitre** décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé **GGA** et l'approximation de la densité local (**LDA**). Dans **le second chapitre**, nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarités (**LAPW**). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (**APW**), puis ses détails caractéristiques. Au **troisième chapitre** nous présentons des matériaux binaires nitrures III-V ;

AlN, GaN et InN, ainsi que leurs alliages ternaires suivants :  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  et  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ . **Le quatrième chapitre** est consacrée à la présentation des résultats obtenus avec une discussion des propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau), électroniques telles que (structure des bandes et densité d'états électronique) des semi-conducteurs binaires : AlN, GaN et InN et les alliages ternaires :  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  et  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ .

Finalement, une conclusion générale et quelques perspectives sont présentées dans la dernière partie de cette mémoire.

## **Références**

- [1] N. Madani . Mémoire de master , Université Dr. Tahar Moulay de Saida (2013).
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361, (1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [4] J. R. Stephens. The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I", Boston. M. R. S. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1984).
- [5] S. A. Ghefir. Mémoire Magistère, Université Abou Beke BELKAID de Tlemcen (2013).
- [6] W.C. Johnson, J. B Parsons., M. C. Crew, J. Phys. Chem. (1932).

**Chapitre I :**

***La théorie de la  
fonctionnelle de la densité  
(DFT)***

### I.1. Introduction:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de *Schrödinger* sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées [1].

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs [2].

### I.2. Équation de Schrödinger :

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de *Schrödinger* des états stationnaires :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I-1})$$

Avec :  $H$  l'Hamiltonien ,  $E$  son énergie totale. Généralement, l'Hamiltonien  $H$  est donné par :

$$H = T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez} \quad (\text{I-2})$$

Et  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots\right) \quad (\text{I-3})$$

$\vec{r}_i$  ( $i=1, \dots, N_e$ ) Représente les coordonnées des électrons,  $N_e$  est le nombre d'électrons

$\vec{R}_i$  ( $i = 1, \dots, N_\alpha$ ) sont les coordonnées des noyaux,  $N_\alpha$  est le nombre d'atomes dans le système.

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{I-4})$$

Avec  $m$  : la masse de l'électron .

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_Z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) \quad (\text{I-5})$$

Avec  $M$  : la masse du noyau.

3- L'énergie d'interaction des électrons entre eux:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{I-6})$$

4- L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$U_Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\left| \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta \right|} \quad (\text{I-7})$$

$Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont les nombres atomiques des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

5- L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{eZ} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha \right|} \quad (\text{I-8})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_Z + U_e + U_Z + U_{eZ}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2) \quad (\text{I-9})$$

Donc :

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\left| \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta \right|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha \right|} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{I-10})$$

Cette équation contient  $3(Z+1) N_\alpha$  variables, et puisque on trouve dans un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $10^{22}$  atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à  $N$  corps qui n'est résolu moyennant qu'avec un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de *Born- Oppenheimer* [3].

### I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant *Born et Oppenheimer*, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_z$  et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $U_z$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [4].

Nous pouvons définir une fonction d'onde  $\Psi_e$  comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (\text{I-11})$$

L'équation de *Schrödinger* électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I-12})$$

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I-13})$$

$E_e$  : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes [3].

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de *Schrödinger* se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne

suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires [5].

#### I.4. Approximation de Hartree et de Hartree-Fock :

La complexité de résoudre l'équation (I-12) est dû aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en  $n$  équations électroniques. Dans l'approximation de Hartree [6], On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant par  $\Omega_i$ , l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [7]:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-14})$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie  $\Omega_i$ ,

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-15})$$

15)

L'énergie potentielle  $\Omega_i(\vec{r}_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ  $\Omega_i(\vec{r}_i)$  non seulement détermine le mouvement de l'électron ( $i$ ), mais il en est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'hamiltonien  $H_e$  sous la forme :

$$H_e = \left[ \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (\text{I-16})$$

Où  $H_i$  est l'hamiltonien correspondant à l'électron  $i$  :

$$H_i = \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-17})$$

En écrivant l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes, l'équation (I-16), compte tenu du fait que  $\Omega_i(\vec{r}_i)$  ne doit être fonction que des coordonnées de l'électron  $i$ , en multipliant par  $\Psi_e^*$  et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega_i(\vec{r}_i) \Psi_e d\tau_e = \sum_i \int \Psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij} \Psi_e d\tau_e \quad (\text{I-18})$$

Nous trouvons :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{\left| \Psi_j(\vec{r}_j) \right|^2 e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} d\tau_j \quad (\text{I-19})$$

Le sens physique de cette équation est le suivant :

$e^2 \left| \Psi_j(\vec{r}_j) \right|^2$  Représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron  $j$

en un point de coordonnée  $\vec{r}_j$ .

Le produit  $\left| \Psi_j(\vec{r}_j) \right|^2 e^2 d\tau_j$  est l'élément de la charge électronique qui détermine

le potentiel au point  $\vec{r}_i$ , en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron  $j$ .

L'équation définissant les fonctions  $\Psi_i(\vec{r}_i)$  devient :

$$\begin{aligned} & \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(\vec{r}_i) + \left[ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \left| \Psi_j(\vec{r}_j) \right|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_i) \\ & = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (\text{I-20})$$

Cette équation, dite de Hartree est une équation integro-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par des approximations successives.

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock. Une combinaison convenable de fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater :

$$\Psi_n(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) \Phi_2(x_1) \dots \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) \Phi_2(x_2) \dots \Phi_{N_e}(x_2) \\ \vdots \\ \Phi_1(x_n) \dots \Phi_{N_e}(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I-21})$$

Où  $N_e$  est le nombre d'électron.

Et  $\Phi_i(x_i)$  est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. Dans cette notation la  $i^{eme}$  colonne du déterminant représente le  $i^{eme}$  électron décrit par différentes spin-orbitales et la  $j^{eme}$  ligne représente le même spin-orbitale décrivant les différents électrons.

En utilisant le déterminant de Slater pour exprimer  $\Psi_e$ , nous trouvons l'expression de l'énergie :

$$E = \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i \dots \vec{R}_i, \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad (\text{I-22})$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(x_j) \Phi_l(x_i) dx_i dx_j \quad (\text{I-23})$$

Lorsque ( $k = l$ ) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree  $E_H$ , et lorsque ( $k \neq l$ ) nous obtenons l'énergie d'échange  $E_x$ .

$$E_X = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) \Phi_k(x_j) \Phi_l(x_i)}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \\ \vec{r}_i - \vec{r}_j \end{matrix} \right|} dx_i^3 dx_j^3 \quad (\text{I-24})$$

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) \Phi_k(x_i) \Phi_l(x_j)}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \\ \vec{r}_i - \vec{r}_j \end{matrix} \right|} dx_i^3 dx_j^3 \quad (\text{I-25})$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre les électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme qui est attractif atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre les électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre les particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono-électronique de façon auto cohérente: à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante :

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre les noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

2. On résout de façon auto-cohérente les équations mono-électroniques (I-20).

\*Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement les orbitales atomiques ou les ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions  $V_H(\vec{r})$  et  $V_X(\vec{r})$  que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.

\*La résolution des équations mono-électroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles on réévalue les termes  $V_H(\vec{r})$  et  $V_X(\vec{r})$ .

\*On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater [8]. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (I-21) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant  $\Psi$  comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs [9].

### **I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* [1] et *Hartree-Fock* [10].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de *Thomas* et *Fermi* qui ont tentés 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 [9]. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

*Diraca* [11] 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.

### I.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* [12].

1. La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$  associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ . La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I-26)$$

Où

$\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$  : représente l'interaction noyaux-électrons

$F[\rho(\vec{r})]$  : est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  ; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I-27)$$

Où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree  $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$  (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right]_{\rho(\mathbf{r})=\rho_0(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{I-28})$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\mathbf{r})]$

### I.5.2. Les équations de Kohn-Sham :

La théorie de *Kohn-Sham* [13] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-29})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{V_{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$  (I-27). Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-30})$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $v_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $v_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et  $v_{xc}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i^2 + V_H(\rho(\mathbf{r})) + V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-31})$$

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

$$V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I-32})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I-30), appelés équations de *Kohn-Sham*. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

### I.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [14].

### I.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $[\rho(\mathbf{r})]$ ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité  $[\rho(\mathbf{r})]$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I-33})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-34})$$

Avec :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{I-35})$$

d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [10].

A partir de  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]^{LDA}$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation [14] :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \left( \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \right)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I-36})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité de Spin locale (LSDA), l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I-37})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-38})$$

Où :  $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie de corrélation [15].

### I.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé GGA [16]. Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad (\text{I-39})$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90[17].

Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale[18].

### I.5.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par *Becke* et *Johnson* [19], a été récemment publiée par *Tran* et *Blaha* [20]. Il s'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : *Tran-Blaha*) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k .

*Tran* et *Blaha* [21] ont testé le potentiel d'échange proposé par *Becke* et *Johnson* (BJ) [22] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-a-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous estimées.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par *Tran* et *Blaha*[10] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{I-40})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 : \text{est la densité des électrons.}$$

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) : \text{est la densité de l'énergie cinétique.}$$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) : \text{est le potentiel de } \textit{Becke-Roussel}$$

le potentiel de *Becke-Roussel* (BR) [22] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme  $x_{\sigma}$  dans la dernière équation a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  et  $t_{\sigma}(\mathbf{r})$  tandis que le terme  $b_{\sigma}(\mathbf{r})$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-41})$$

Dans l'équation (II. 42),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine

carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$  [10] :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3 r \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-42})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ( $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$ ),  $V$  est le volume de la cellule unitaire du système[23].

#### I.5.4. Résolution des équations de Kohn et Sham :

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de *Kohn et Sham*. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{I-43})$$

où  $\phi_\alpha(\mathbf{r})$  : sont les fonctions de base

$C_{i\alpha}$  : sont les coefficients de l'expansion

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'équation séculaire est défini comme suit :

$$(H - \Phi \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{I-44})$$

Où  $H$  : représente la matrice hamiltonienne

$S$  : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités  $\rho_{out}$  et  $\rho_{in}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-45})$$

$i$  : représente la  $i$  itération.

$\alpha$  : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée[24]. (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la Figure (I-1).

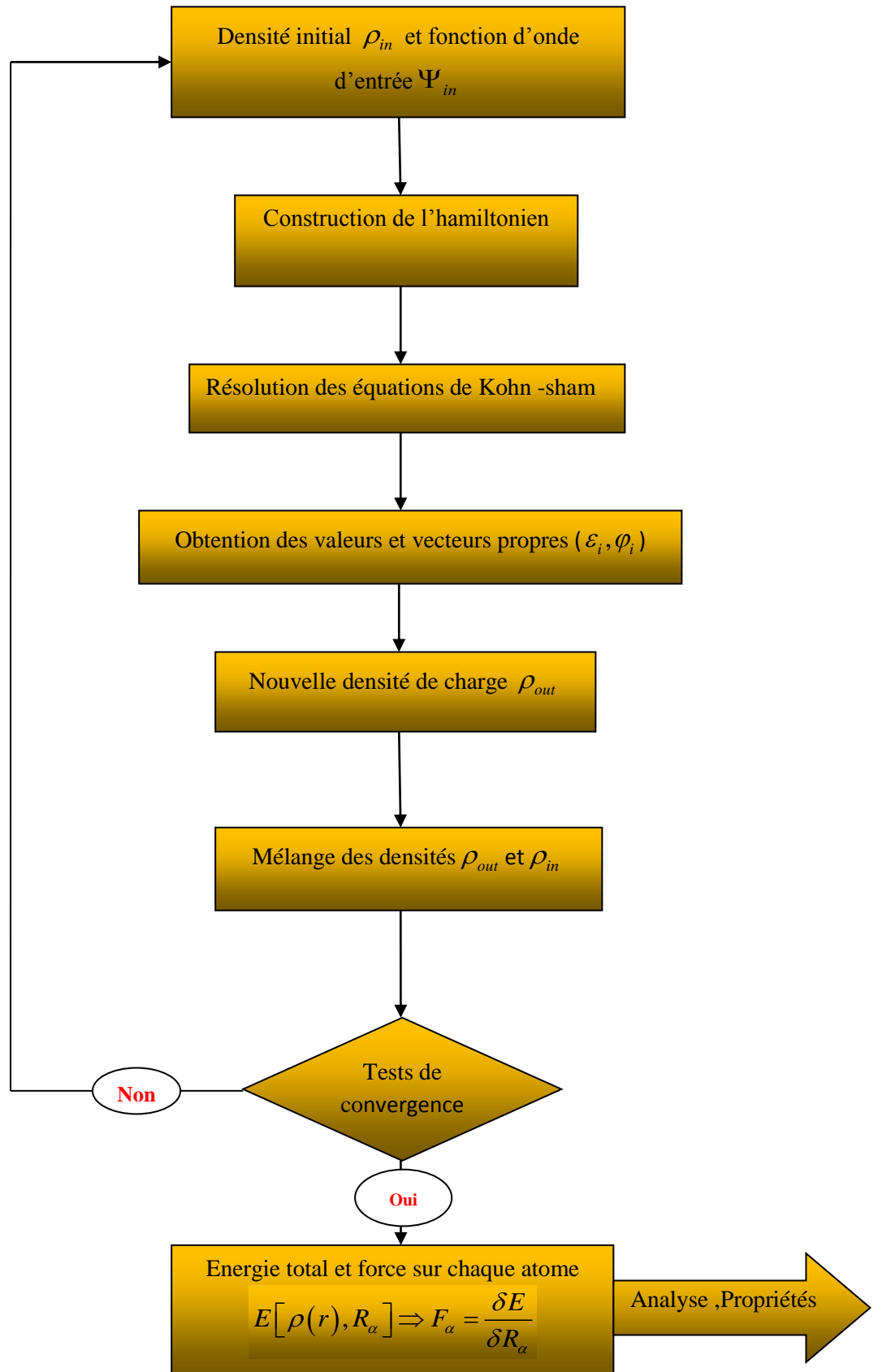


Figure I-1 : Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham.

**Références:**

- [1] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89, 111, 42624 (1928).
- [2] P.A.M Schrödinger, Rev. 28.1049,(1926).
- [3] L. Noudjoud, Thèse de Doctorat ‘ ‘ Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap: Les composés B-V, les alliages Zn<sub>x</sub> Cd<sub>1-x</sub> Se et ZnSe<sub>1-x</sub> Te<sub>x</sub>, le β-SiC, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [5] P. Lascaux and R. Theodor. Masson, Tome 2, 2eme ed., Paris, (1987).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] P. Kiréev. La physique des semi-conducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385(1951).
- [9] L. H. Thomas, Proc. cam. Phil. Soc., 26, 376(1930).
- [10] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [11] P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres), (1929).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133-A1138.140 (1965).
- [14] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [16] J. A. White and D. M. Bird. Pys. Rev. B. 50(70):4957, (1994).
- [17] A. Bechiri, thèse Doctorat d’état. Université Mentouri-Constantine (2006).
- [18] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M.R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev., B46, 6671(1992).
- [19] A. D. Becke and E R Johnson, J. Chem. Phys. 124 -221101(2006).
- [20] F. Tran and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102-226401(2009).
- [21] F. Tran, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens . Matter 19- 196208(2007).
- [22] A.D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39 -3761(1989).
- [23] J. C. Slater, Phys. Rev. 81-385(1951).
- [24] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).

**Chapitre II :**  
***La méthode des ondes  
planes  
augmentées linéarisées  
(FP-LAPW)***

## II.1. Introduction :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées est développée par *Andersen* [1], la méthode FP-LAPW constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par *Slater* [2]. Ainsi, avant de la décrire, nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW. Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions.

La première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et des harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par *Blaha* et *Schwarz* [3], basé sur la méthode FP-LAPW.

## II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

*Slater* [2] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de *Kohn* et *Sham* basée sur la DFT.

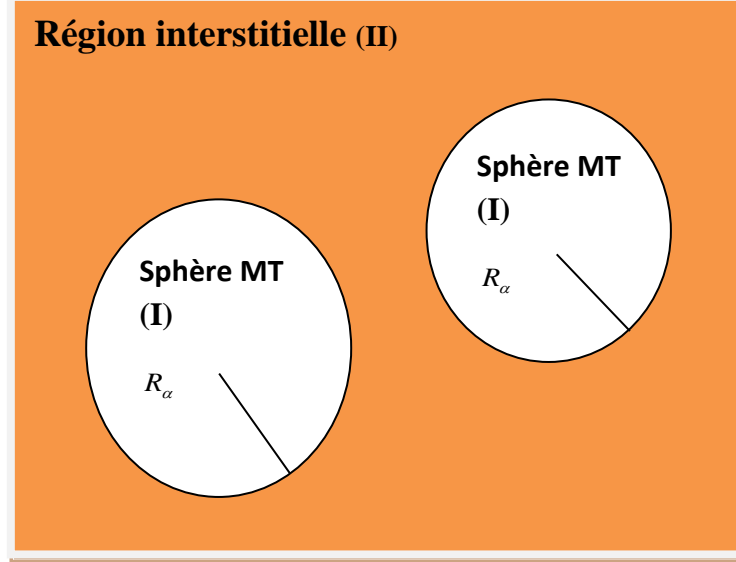
L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- \* Des sphères « Muffin-Tin » (MT) (I) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .

- \* Une région interstitielle restante (II) (l'espace vide).

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse [4].

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure (II-1).



**Figure II-1:** Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Alors la fonction d'onde  $\Phi(r)$  est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \text{ f } R_\alpha : r \in II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \text{ p } R_\alpha : r \in I \end{cases} \quad (II-1)$$

$\Omega$  : le volume de la cellule.

$R_\alpha$  : Représente le rayon de la sphère MT.

$C_G$  et  $A_{lm}$  : les coefficients de développement.

$Y_{lm}$  : les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$  la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale

donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (II-2)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

$U_1$  et  $U_2$  : sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Dans cette méthode, *Slater* a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-4})$$

$j_l$  : La fonction de Bessel.

$R_\alpha$  : est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R)$  au dénominateur. Il est

possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour les quelles la fonction  $U_l(R)$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [5] et *Andersen* [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

#### II.3.1. Principe de la méthode (LAPW) :

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r), Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r), \dot{Y}_{lm}(r)$ . Les fonctions  $U_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW, et la fonction  $\dot{U}_l(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-5})$$

Ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de bas (LAPW) de la méthode FP LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \phi R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \pi R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{II-7})$$

Avec :  $O\left((E - E_l)^2\right)$  est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $O(E - E_l)^4$  [6]. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

Si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

### II.3.2. Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $O(E - E)^2$  et  $O(E - E_l)^4$  respectivement. On constate rapidement que si le paramètre  $E_l$  est égal à la valeur  $E$  nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$ , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre  $E_l$ , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

Les fonctions  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec la même valeur  $l$ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de l'énergie  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique  $E_l$ , doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$  [7].

### II.3.3. Détermination des fonctions de base :

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_l$  et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1- La détermination des fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2- La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires  $l_{\max}$  et pour la représentation du coefficient  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon  $R_{MT}$ . Tels que :  $R_{MT}$

$G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique [6].

## II.4. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant.

C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- \* L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- \* L'utilisation d'un développement en orbitales locale [8].

### II.4.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie  $E_l$ . Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (II-2).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [9].

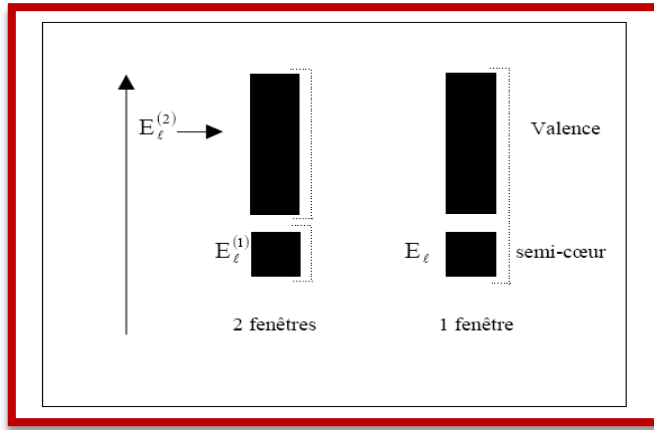


Figure II-2 : Exemple de fenêtrages avec un état semi-cœur.

#### II.4.2. Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtrages, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtrage d'énergie. Singh [10] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R_{\alpha} \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au de là du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

#### II.4.3. Méthode APW+Lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante [11].

Cette méthode est appelée « APW+Lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+Lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in \pi R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r \in R_\alpha \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in \pi R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+Lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états  $3d$  des métaux de transition), ou bien les atomes

ayant une petite taille de sphère avec la base APW+Lo et le reste avec une base LAPW[12].

## II.5. Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [13] (Vienna University of Technology, Austria). Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants représentés sur la Figure (II-3) et qui sont liés par C. Shell Script :

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

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

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

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

**DSTART:** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.

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

**LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

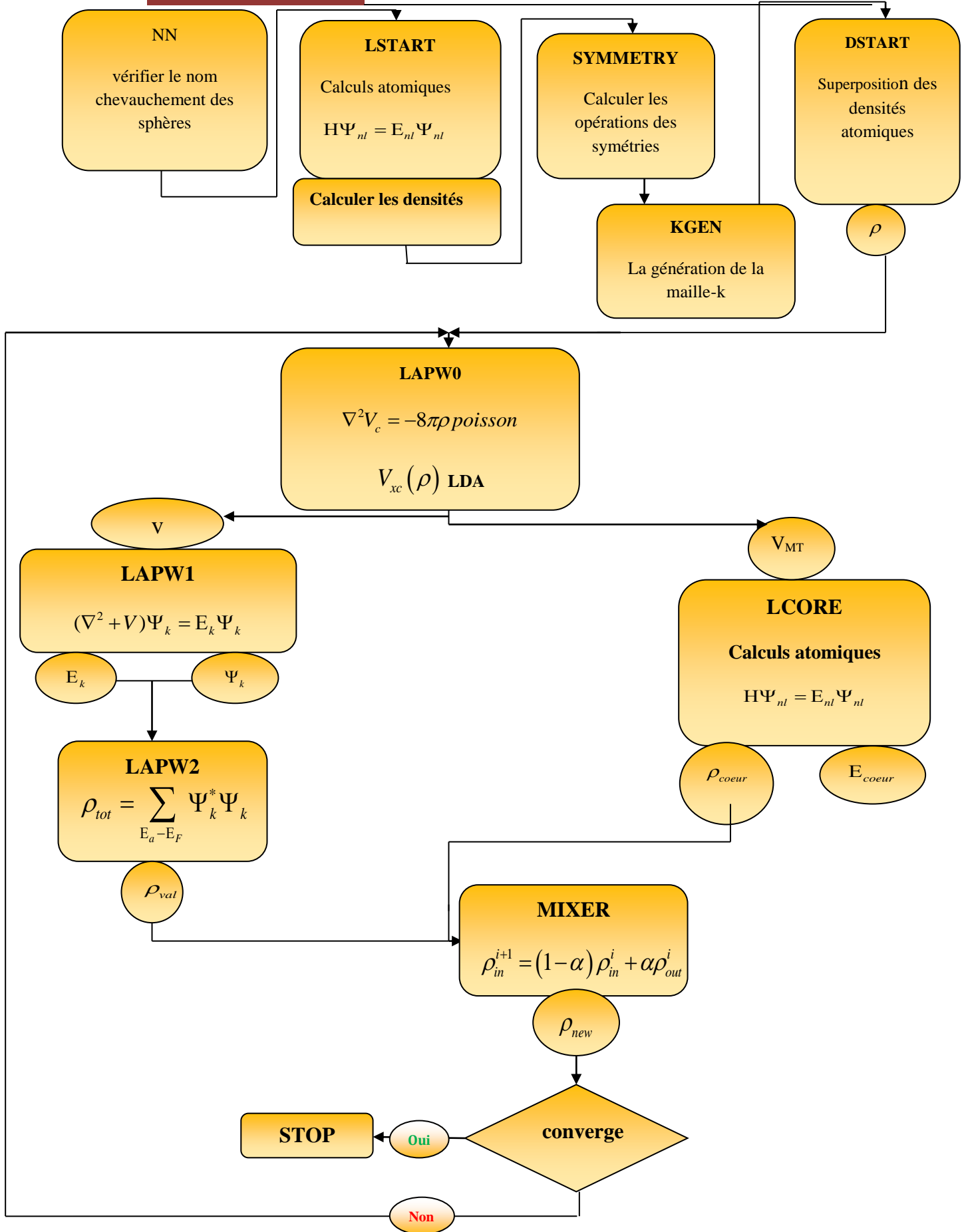


Figure II-3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

**Références :**

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 5 N, 846 (1937).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz . Comp. Phys. commun. 59, 399(1990).
- [4] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [5] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J.Phys.F5,2041(1975).
- [6] C.SIFI .Thèse Doctorat ,Université d'Annaba (2010).
- [7] M. Abderrahmane .Mémoire Master, UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA (2013).
- [8] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2eme Edition, (2006).
- [9] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [10] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [11] E. Sjösted , L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [12] G.H .K . Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [13] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 5815 (2001).

**Chapitre III :**  
***Les matériaux***  
***semi- conducteurs III-V***

### III.1. Introduction :

La nature nous offre différents types d'atomes et de structures cristallines et amorphes mais il faut l'intelligence humaine pour les assembler artificiellement afin de réaliser de nouvelles structures fonctionnelles. Les matériaux de choix pour l'optoélectronique sont *les semi-conducteurs III-V* et les percées récentes en techniques de fabrication et de caractérisation ont mis l'ingénierie à un niveau sans précédent, créant des électeurs de lumière et des émetteurs sur une très large gamme spectrale allant de 0.2  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$ . Dans ce contexte, l'azote sert de meilleur élément en colonne V pour le côté courte longueur d'onde du spectre électromagnétique [1].

### III.2. Les semi-conducteurs III-V :

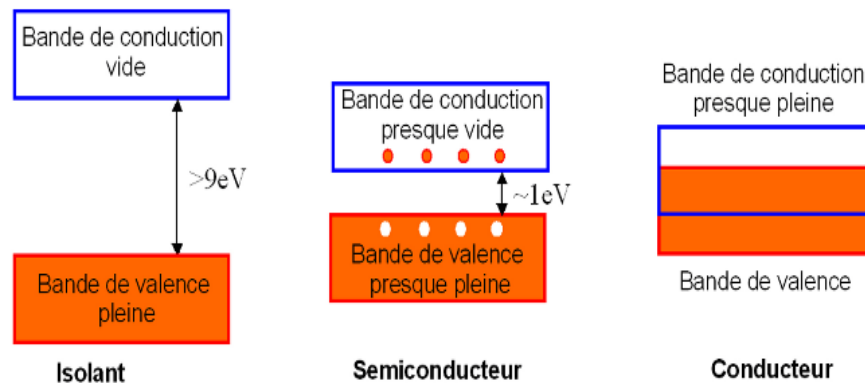
Les semi-conducteurs des matériaux III-V sont constitués d'un élément de la colonne III et d'un autre de la colonne V du tableau périodique de Mendeleïev Tableau (III-1). Combinant les éléments III et N est possible pour former des composés binaires (exemples : GaN, AlN et InN), ternaires (AlGaIn, AlInN et GaInN) et quaternaires (exemple: AlGaInN, GaInAsP) dont les propriétés physique, électrique et optiques sont diverses et peuvent être ajustées avec le choix des éléments et les compositions. Parmi eux, les semi-conducteurs de la famille des nitrures sont le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure d'indium (InN) et leurs composés ternaires et quaternaires dont des exemples ont été donnés précédemment [1].

III	IV	V
5 10.811 <b>B</b> BORE	6 12.011 <b>C</b> CARBONE	7 14.007 <b>N</b> AZOTE
13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.086 <b>Si</b> SILICIUM	15 30.974 <b>P</b> PHOSPHORE
31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC
49 114.82 <b>In</b>	50 118.71 <b>Sn</b>	51 121.76 <b>Sb</b>

Tableau III-1: Extrait de tableau périodique[1].

### III.2.1. Estimation du gap énergétique :

Les semi-conducteurs sont caractérisés par un écart en énergie entre la bande de conduction et la bande de valence appelée la bande interdite ou gap. Plus cet écart est important, plus le matériau est isolant. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction Figure (III-1).



**Figure III-1 :** Représentation des bandes d'énergie[2] .

L'apport énergétique nécessaire à la transition est le plus souvent fourni par un photon ou par une excitation électrique. Inversement, ce gap équivaut à l'énergie du photon émis par le système lors de la recombinaison d'un électron et d'un trou. C'est sur ces transitions que sont basés les systèmes d'émission ou de détection de photons (diodes, laser ou photo détecteurs) [2] .

### III.2.2. Liaisons atomiques des matériaux III-V :

Dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium et le germanium. Elles reposent sur le transfert des électrons des atomes du groupe V vers ceux du groupe III. A titre d'exemple, dans le cas du l'arsenic d'aluminium, l'arsenic possède cinq électrons (groupe V) périphériques et l'aluminium trois (groupe III). Dans le cristal, chaque atome d'arsenic est entouré de quatre atomes d'aluminium dont chacun est entouré de quatre atomes d'arsenic. Un échange d'électrons se produit alors, et le cristal se construit avec les ions  $\text{As}^+$  et  $\text{Al}^-$ , qui ont tous les deux quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante ; elle se manifeste par la présence de moments dipolaires

électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde [2].

### III.2.3. Réseaux réciproques :

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont dépendantes du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi, la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde  $\vec{k}$ .

Le réseau réciproque, associé à la structure de type zinc blende et wurtzite, est représenté sur les Figures (III-2 et III-3). La maille élémentaire de la structure zinc-blende correspondant à la première zone de Brillouin, a une forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube.

Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et d'autres axes de symétrie :

- ✓ Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ).
- ✓ Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Lambda$ ).
- ✓ Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).

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

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

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, ne prenant en considération ni la composition chimique ni le nombre d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [3].

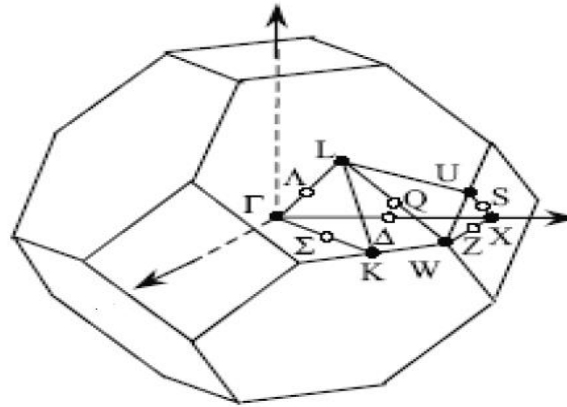


Figure III-2 : Première zone de Brillouin d'un cristal "Zinc Blende"[3].

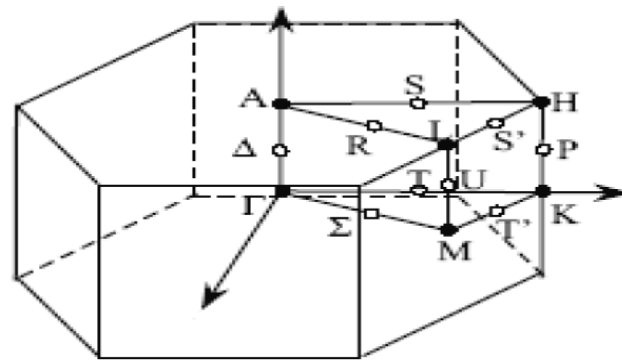


Figure III-3 : Première zone de Brillouin d'un cristal " Wurtzite "[3].

### III.3. Les trois nitrures dans la famille des semi-conducteurs :

La famille des nitrures GaN, AlN, InN et leurs alliages ( $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  et  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ ) sont des semi-conducteurs aux propriétés remarquables. La plus importante est sans conteste leur bande interdite directe qui varie de 1.9eV pour InN à 3.4 eV pour GaN [4], et atteint 6.2 eV pour AlN. Grâce aux concepts de l'ingénierie de bande interdite, développés dans le cadre des semi-conducteurs III-V traditionnels (arséniures, phosphures et antimoniures), il est ainsi possible de couvrir entièrement la gamme spectrale visible depuis le rouge (650 nm), et atteindre le domaine des ultraviolets A (320-400 nm) et B (280-320 nm). Ce point complété par la très forte stabilité du matériau de base GaN, est à l'origine de la réalisation industrielle de diodes électroluminescentes (DELs) bleues et vertes de haute brillance, et de diodes laser (DLs) émettant à 0,4  $\mu\text{m}$ . Tout cela fait de ces

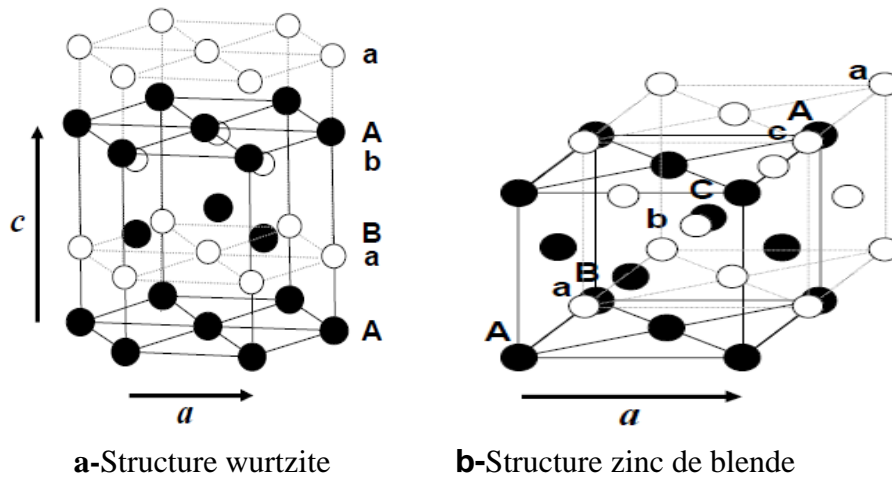
nitrides, des matériaux de choix pour les diodes électroluminescentes et les diodes laser[5].

### III.4. Propriétés des composés binaires AlN, GaN et InN :

#### III.4.1. Propriétés structurale :

Les semi-conducteurs III-nitrides existent sous deux formes cristallines : la phase wurtzite (hexagonale) et la phase zinc de blende (cubique) représentées sur la Figure (III-4). La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux compacts. Ces sous-réseaux forment un empilement de type ABAB Figure (III-4). Le groupe d'espace de cette forme cristalline est P63mc.

Les nitrides peuvent également exister sous forme cubique de type zinc blende. Cette phase comprend deux réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart du paramètre de maille suivant la direction [111]. On obtient alors pour chaque sous-réseau une succession de couches ABCABC suivant cette direction Figure (III-1). La structure zinc blende appartient au groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  [6].



**Figure III-4 :** Structures cristallines des nitrides d'élément III [6].

Les paramètres de mailles de la phase hexagonale non contrainte sont relativement bien connus. Le paramètre  $c/a$  est important car il représente une mesure de la séparation relative des deux réseaux hexagonaux qui s'interpénètrent pour former la structure wurtzite. La structure est idéale quand elle est composée de tétraèdres réguliers, ce qui est le cas lorsque  $c/a = 8/3 (\approx 1.633)$  [7].

La structure hexagonale qui est la phase la plus stable thermodynamiquement, cette structure est définie par Les paramètres  $a, c$  ou  $a$  est la longueur du côté de l'hexagone dans le plan (0001),  $c$  est la hauteur de l'hexagone selon l'axe[001][8].

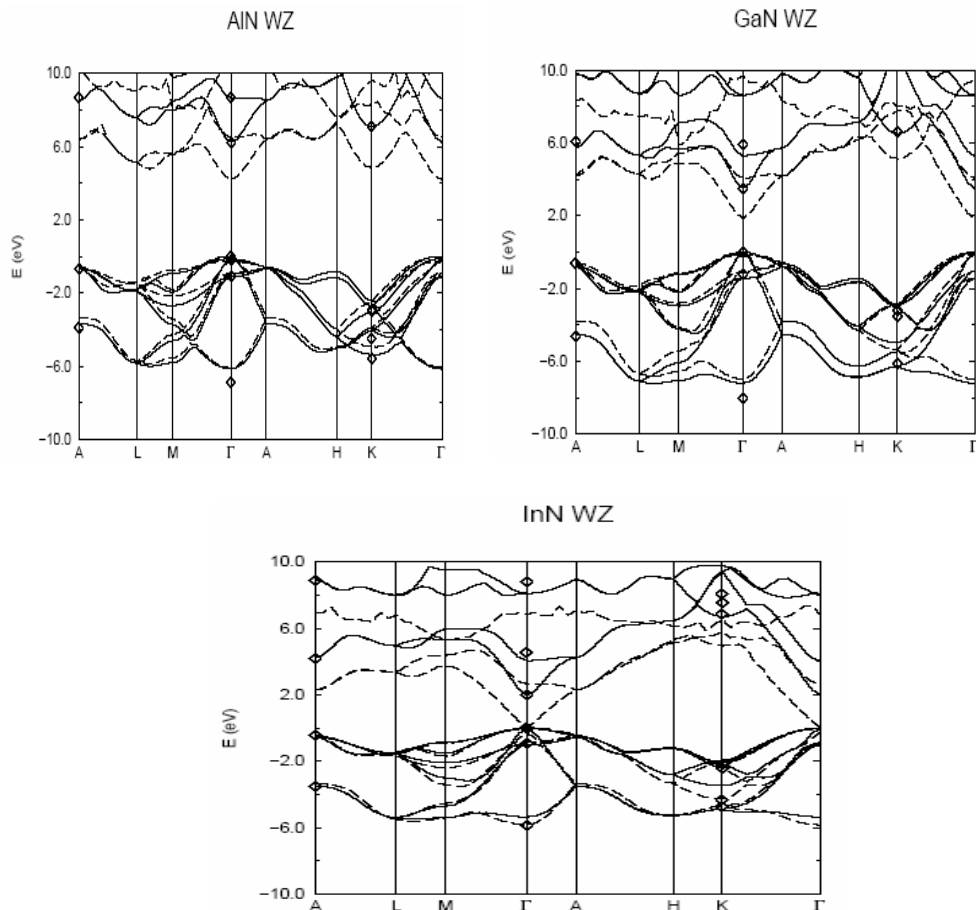
	AlN	GaN	InN
a (Å)	3.112	3.189	3.545
c (Å)	4.982	5.185	5.703
c/a	1.601	1.626	1.609

**Tableau III-2 :** Paramètres de maille expérimentale en phase hexagonale [9].

### III.4.2. Propriétés électroniques :

Dans la phase hexagonale, les semi-conducteurs AlN, GaN et InN sont à gap direct. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont tous les deux situés au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ).

Les structures de bandes des composés binaires III-N sont démontrées sur la Figure (III-6) [10].



**Figure III-5 :** Diagrammes de bandes de GaN, AlN et InN en phase hexagonale [11].

### III.4.3. Propriétés particulières du GaN:

Le GaN est un matériau utilisé dans les diodes électroluminescentes utilisées dans l'éclairage des téléphones portable, éclairage public, affiche publicitaires et les transistors pour l'électronique de puissance, les diodes laser, les photodétecteurs (détection dans l'ultraviolet) .

Le GaN est un semi-conducteur très utilisé dans la conversion photovoltaïque car il présente plusieurs avantages, nous citons quelques-unes :

- A un gap direct.
- Peut-être fabriqué à l'échelle nanométrique.
- A un grand coefficient d'absorption dans le spectre solaire.

### III.4.4. Propriétés particulières de l'AlN :

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un semi-conducteur à grand gap direct. Il est dur et possède une excellente conductivité thermique [12] et une bonne résistance [13].

Les différents domaines d'application :

- La micro-électronique (circuits LSI, les transporteurs de capteur).
- Les systèmes de radio maritime et les systèmes de défense.
- Les systèmes aéronautiques (télécommunications et des satellites).
- Les systèmes environnementaux (contrôle des émissions) [14].

### III.4.5. Propriétés particulières de l'InN :

Le nitrure d'indium est un semi-conducteur caractérisé par une instabilité thermique, ce qui interdit la croissance à température élevée, une mobilité électronique élevée plus que  $3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$  [13].

Au cours de dernières années InN, attire une attention considérable, grâce à ces propriétés très remarquable, malgré les problèmes de sa incorporation de l'indium, tel que la grand mobilité des porteurs ce qui rendre les dispositifs à base d'InN très performantes et très rapide [14].

### III.5. Propriétés des composés ternaires :

Les propriétés des semi-conducteurs III-V sont décrites par un ensemble des lois empiriques et d'approximation par exemple, on applique une relation linéaire entre le paramètre de maille d'un matériau ternaire en fonction de sa composition entre ses deux composés binaires extrêmes, en outre on présente une

dépendance de la bande interdite en fonction de la composition  $x$  d'un alliage ternaire [15].

### III.5.1. Le paramètre de maille des alliages ternaire :

Le cristal ternaire  $A_xB_{1-x}C$  est composé des molécules AC avec une fraction molaire  $x$  et des molécules BC avec une fraction  $(1-x)$  [16].

Les travaux expérimentaux montrent que la constante du réseau du ternaire obéit à la loi de Végard à l'exception de certains alliages où des très petites déviations ont été observées [17].

Les constantes du réseau «  $a$  » et «  $c$  » sont des moyennes pondérées linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) qui forment l'alliage

$$a_{A_xB_{1-x}C} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{III-1})$$

et

$$c_{A_xB_{1-x}C} = xc_{AC} + (1-x)c_{BC} \quad (\text{III-2})$$

Où :

$a_{A_xB_{1-x}C}$  et  $c_{A_xB_{1-x}C}$  : les constantes du réseau de l'alliage.

$a_{AC}$ ,  $a_{BC}$ ,  $c_{AC}$  et  $c_{BC}$  : les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement.

### III.5.2. Gaps d'énergie de l'alliage ternaire :

La qualité de la composition de l'alliage dépend des conditions de croissance. En général, le gap énergétique  $E_g(x)$  de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g(A_xB_{1-x}C) = E_g(BC)(1-x) + E_g(AC)x - x(1-x)b \quad (\text{III-3})$$

Avec :

$E_g(AC)$  est le gap du composé AC.

$E_g(BC)$  est le gap du composé BC.

$b$  étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est due à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire [17].

➤  $Al_xGa_{1-x}N$  :

Cet alliage est très utilisé comme barrière dans la fabrication des composants qui servent dans l'électronique et l'optoélectronique. Il est composé de deux binaires AlN et GaN tel que :  $(AlN)_x + (GaN)_{1-x} = Al_x Ga_{1-x}N$

Les équations (III-4) représentent les variations du gap d'énergie.

$$\begin{aligned} E_g(Al_x Ga_{1-x}N) &= E_g(GaN)(1-x) + E_g(AlN)x - x(1-x)b \\ &= 3.435(1-x) + 6.14x - x(1-x)b \end{aligned} \quad (III-4)$$

Le paramètre de maille a et c sont donnés par :

$$\begin{aligned} a(Al_x Ga_{1-x}N) &= a(GaN)(1-x) + a(AlN) = 3.435(1-x) + 6.14x \\ c(Al_x Ga_{1-x}N) &= c(GaN)(1-x) + c(AlN)x = 5.184(1-x) + 4.982x \end{aligned} \quad (III-5)$$

➤  $Al_x In_{1-x}N$  :

Cet alliage ternaire est composé de deux binaires AlN et InN, le paramètre du réseau de cet alliage entre les deux pas du réseau des binaires qui le constituent c .a.d de  $4.88 \text{ \AA}$  de AlN et  $5.57 \text{ \AA}$  de InN.

Le variation du gap d'énergie à partir de l'équation (III-6).

$$\begin{aligned} E_g(Al_x In_{1-x}N) &= E_g(InN)(1-x) + E_g(AlN)x - x(1-x)b \\ &= 6.14(1-x) + 0.64x - x(1-x)b \end{aligned} \quad (III-6)$$

Les paramètre de mailles sont :

$$\begin{aligned} a(Al_x In_{1-x}N) &= a(InN)(1-x) + a(AlN) = 3.545(1-x) + 3.112x \\ c(Al_x In_{1-x}N) &= c(InN)(1-x) + c(AlN)x = 5.703(1-x) + 4.982x \end{aligned} \quad (III-7)$$

➤  $Ga_x In_{1-x}N$  :

C'est un alliage à un gap direct composé par deux binaires le GaN et InN , le gap de cet alliage varie de 0.64 eV à 3.435 eV .

Nous démontrons la variation des gaps d'énergie dans l'équation (III-8).

$$\begin{aligned} E_g(Ga_x In_{1-x}N) &= E_g(InN)(1-x) + E_g(GaN)x - x(1-x)b \\ &= 0.64(1-x) + 3.435x - x(1-x)b \end{aligned} \quad (III-8)$$

Le paramètre de maille a et c sont donnés par la Loi de Vegard [18]:

$$\begin{aligned} a(Ga_x In_{1-x}N) &= a(InN)(1-x) + a(GaN) = 3.545(1-x) + 3.189x \\ c(Ga_x In_{1-x}N) &= c(InN)(1-x) + c(GaN)x = 5.703(1-x) + 5.184x \end{aligned} \quad (III-9)$$

### III.6. Les applications :

Les premières recherches effectuées sur les semi-conducteurs à grand gap ont été dirigées vers des applications optoélectroniques. Cela est dû au fait que le bleu était la couleur qui manquait sur le marché des diodes électroluminescentes (LED). Avant que les LEDs à base de GaN ne deviennent disponibles, le SiC a été utilisé, mais sa bande interdite indirecte conduisait à une efficacité de recombinaison radiative plutôt faible. En utilisant le système d'alliages de nitrure InGaAlN, des LEDs de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet (UV) au bleu/vert peuvent être réalisées avec une très bonne efficacité. De nombreuses autres applications sont possibles telles que les écrans de télévision à base de LED, l'éclairage automobile et peut-être l'éclairage général dans le futur. Les LEDs blanches peuvent être réalisées par revêtement de l'intérieur d'une LED UV avec un luminophore (par exemple du phosphore) pour convertir les photons ultraviolets en lumière visible.

L'optoélectronique s'est aussi intéressée aux lasers UV-bleu à base de GaN avec une gamme de longueur d'onde autour de 400 nm. La fluorescence induite par laser UV employée dans les domaines médicaux, tels que la dermatologie, la gynécologie et le traitement des tumeurs, a remporté un vif succès. Ces lasers sont aussi utilisés pour les nouvelles générations de lecteurs enregistreurs DVD appelés Blue-Ray Disc utilisés par Sony pour la première fois en 2003.

Dans le domaine de la microélectronique, la plupart des applications sont dirigées vers le développement de dispositifs haute fréquence/haute puissance. Les deux technologies à base de SiC et de GaN offrent l'avantage d'une densité de puissance élevée et de bonnes propriétés thermiques, ce qui permet d'obtenir des petits modules de puissance assez performants. Dans les systèmes nitrures, la structure couramment utilisée est la structure latérale de type HEMT (high electron mobility transistor). Aujourd'hui, le plus gros marché potentiel concerne les stations de base destinées aux communications (satellites, téléphonie mobile...). Compte tenu de leurs avantages, les dispositifs à base de GaN rentrent en concurrence avec les technologies LDMOS (laterally diffused metal oxide semiconductor) à base de silicium.

Un autre domaine d'application est l'électronique haute température. Habituellement, les systèmes électroniques qui contrôlent les compartiments à haute température, comme un moteur à réaction, sont situés dans les régions

froides. Cela nécessite un câblage entre le système électronique et les capteurs. Si ces systèmes pouvaient être placés dans la zone à haute température, la quantité totale de câblage pourrait être réduite. L'utilisation des composants à base de GaN présente un avantage du fait de leur capacité de fonctionnement dans un environnement qui peut atteindre 600°C. Cette température de fonctionnement est deux fois supérieure à celle des composants à base de Si sur isolant (SOI) qui ne dépasse pas 300°C[19].

### **III.7. Principales techniques d'élaboration des nitrures :**

Pour fabriquer des dispositifs électroniques et optoélectroniques à partir des nitrures, l'élaboration de couches minces de bonne qualité est nécessaire. L'épitaxie des nitrures se fait en général par des techniques d'élaboration bien précises telles que l'épitaxie par jets moléculaires (EJM), épitaxie en phase vapeur à partir d'hydrure (EPVH) et épitaxie en phase vapeur par métallo organiques (MOVPE).

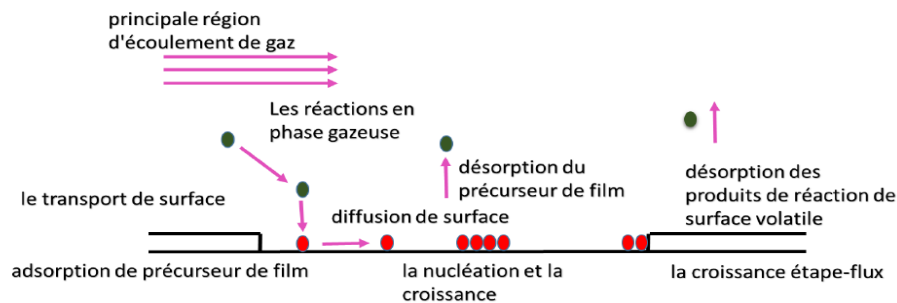
#### **III.7.1. Epitaxie en phase vapeur à partir d'hydrure (EPVH) :**

L'EPVH a été historiquement la première technique de croissance de GaN. En 1969 *Maruska.*, ont fabriqué les premiers monocristaux de GaN [20]. La qualité cristalline de ces premières couches était mauvaise et la concentration résiduelle d'électrons élevée.

L'EPVH est une technique de croissance adaptée pour l'élaboration des couches épaisses (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ). La source d'azote utilisée est l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Tandis que l'élément métallique du groupe III (Ga) est acheminé vers le substrat sous forme de chlorure résultant du passage du gaz chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) sur du gallium liquide placé en amont à haute température. Le réacteur est dans un four à deux régions de température ( $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 > T_2$ ). La source métallique est dans la zone ( $T_1$ ) et le substrat se trouve dans la zone ( $T_2$ ). Les vitesses de croissance obtenues sont très grandes [21]. ont trouvé une vitesse de  $100\mu\text{m/h}$  avec un auto-dopage de  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  de type n. Les potentiels de cette technique ont conduit les chercheurs à optimiser cette technique pour la fabrication de substrats GaN autosupportés (le GaN épais est séparé de son substrat saphir par des méthodes adaptées). Ces travaux ont été couronnés de succès qu'au début des années 2000.

#### **III.7.2. Epitaxie en phase vapeur par métallo organiques (MOVPE) :**

Il existe deux techniques principales d'épitaxie pour la croissance des matériaux nitrure-III. La plus utilisée est l'épitaxie en phase vapeur avec précurseurs métallo-organiques (MOVPE) parce qu'elle présente de grandes vitesses de croissance, le procédé n'a pas besoin d'un vide poussé, et les couches produites sont de bonne qualité. Cette technique sera décrite ci-dessous. La seconde technique utilisée est l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Elle permet d'atteindre de meilleures qualités cristallines, cependant le temps de dépôt est plus long et le procédé nécessite un ultravide. C'est pourquoi, elle est moins utilisée dans les procédés industriels et donc en recherche



**Figure III-6 :** Schéma de fonctionnement de la croissance par MOVPE [22].

Le fonctionnement de la croissance MOVPE est schématisé dans la Figure III-6

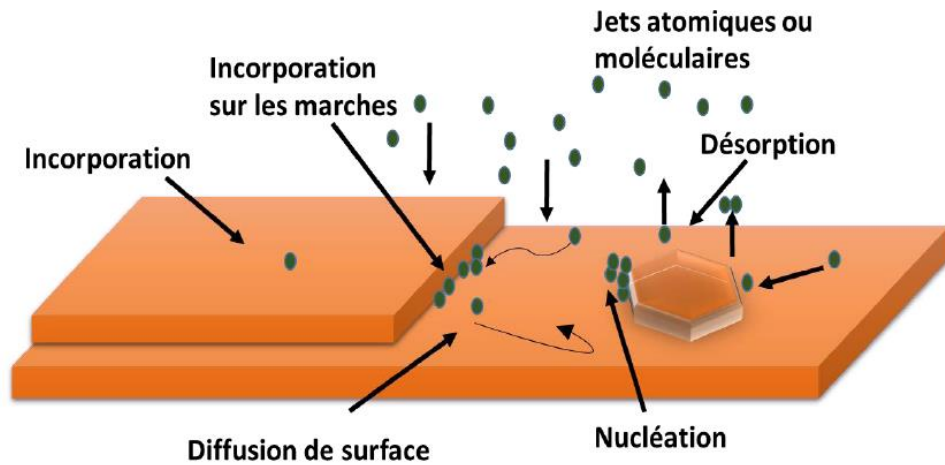
Cette technique de croissance utilise comme précurseurs des composés métallo-organique, c'est-à-dire des composés chimiques comportant au moins une liaison covalente entre un atome de métal et un atome de carbone. Les précurseurs et le gaz porteur arrivent dans le réacteur. Les précurseurs vont être adsorbés à la surface du substrat. Ils vont alors diffuser jusqu'à une marche où ils vont pouvoir se dissocier et ainsi être intégrés au réseau cristallin. Les vitesses de réaction, le substrat est chauffé. Enfin, ce dernier est mis en rotation pour homogénéiser la surface. Puisque la croissance se fait grâce à des réactions chimiques, il n'y a pas besoin de se trouver sous un vide poussé [22].

Les précurseurs utilisés pour la croissance des nitrures du gallium, de l'aluminium et de l'indium sont respectivement le triméthylgallium (TMAl), le triméthylaluminium (TMGa) et le triméthylindium (TMIn), l'ammoniac constituant pour sa part la source chimique d'azote. L'hydrogène, l'azote et l'ammoniac sont purifiés à l'entrée de l'équipement de croissance où ils ont une teneur en impuretés très basse de l'ordre du ppb volume. Le dopage n est obtenu au moyen du silane dilué dans l'hydrogène (concentration en silane de 50 ppm-

volume dans le cylindre source), et le dopage p au moyen de bis-méthyl cyclopentadiényl magnésium. Les organométalliques se présentent sous la forme de liquides ou de solides volatils à leurs températures d'utilisation (0°C pour le triméthylgallium, 17°C pour le triméthylaluminium et le triméthylindium, 28°C pour le bis-méthyl cyclopentadiényl magnésium). Leur vapeur est donc extraite vers la chambre de réaction par barbotage de gaz neutre (hydrogène ou azote) dans les récipients thermostats qui les contiennent. Dans la chambre de réaction, le mélange gazeux contient les précurseurs d'éléments III et V, dilués d'une manière homogène dans le gaz vecteur (hydrogène, azote ou mélange azote/hydrogène) et il est pyrolysé sur la surface du substrat. Une rotation relativement lente du substrat (1 à 2 tours par seconde) assure l'homogénéité du dépôt en surface pendant la croissance en atténuant l'effet des inhomogénéités d'écoulement et de composition chimique dans la veine gazeuse, car le substrat n'est plus alors exposé qu'à un écoulement moyen et une composition chimique moyenne à l'échelle de la chambre de réaction [23]. En réalité, les espèces ne sont pas introduites dans les conditions stoechiométriques dans le réacteur, puisqu'elles n'ont pas toutes la même réactivité et facilité à s'intégrer au réseau [24].

### III.7.2. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) :

Lors d'une croissance par EJM les éléments constituant du matériau à épitaxie viennent de déposer sur un substrat porté à haute température. Ces éléments issus de l'évaporation ou de la sublimation de sources solides sont véhiculés jusqu'au substrat sous forme de jets moléculaires. Cette technique nécessite donc la mise en œuvre d'un ultra vide dans le bâti. Les particules arrivant avec une certaine énergie sont adsorbées à la surface, sur laquelle elles vont pouvoir se mouvoir Figure (III-7). Le temps pendant lequel les atomes restent sur la surface du substrat dépend de la température de celui-ci : une température trop élevée va favoriser la désorption des atomes. Les atomes en surface se déplacent pour rejoindre soit un autre petit groupe d'atomes et former un nucleus, soit un bord de marche déjà existant. Les nucléides continuent de se former (phase de nucléation) pour atteindre une densité critique à partir de laquelle on assiste à la formation de petits îlots. Les îlots vont ensuite coalescer pour former une mono-couche épitaxiale. Le processus ainsi répété donne le film épitaxie final [25].



**Figure III-7** :Schéma de principe de la croissance en épitaxie par jets moléculaires [25].

### Références

- [1] Sophie Barbet « Etude par microscopie à champ proche de matériaux III-N pour émetteurs électriques planaires », thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2008).

- [2] Francis Levy. *Traité des matériaux (18). Physique et technologie des semi-conducteurs*. Presses polytechniques et universitaires Romandes (1995).
- [3] J.S . Blakemore. *J.Appl.phys.*53 (10) . (1982).
- [4] S. Nakamura and G.Fasol ,*The Blue Laser Diode*, Springer – Berlin, (1997).
- [5] M. Guerrero, E. Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d'éléments III en phase cubique, thèse de doctorat, INSA Lyon, (2002).
- [6] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger , *Phys. Rev. B* 46, 10086 (1992).
- [7] J. L. Birman,*Phys. Rev.* 109, 810 (1958).
- [8] G. Rakotonanahary,*Spectroscopie des transition excitonique dans des puits quantique GaN/AlGaN* ,thèse de doctorat, université de Clermont II, (2012).
- [9] I. Vurgaftman, J. R. Meyer. *Appl. Phys.*94, 3675 (2003).
- [10] F. Enjalbert, DOCTORAT, l'Université Joseph Fourier-Grenoble 1,(2004).
- [11] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, R. A. Abram .*Semicond. Sci. Technol.* 14, 23 (1999).
- [12] F. Litimen, B. Bouhafs, Z. Drici and P. Ruterna. *New journal of physics* 4,64.1-64.12(2000).
- [13] Hadis Morkoc , *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices Vol 1, Materials Properties , Physics and Growth*.
- [14] N. Bouteldja. *Mémoire de Magistère*, Université d'Oran (2014).
- [15] L. Nevou , thèse de doctorat , spécialité physique, université de paris sud 11, émission et modulation dans las nanostructures de nitrures (2008).
- [16] J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B*36, 3199, (1987).
- [17] L. Vegard, *Z.Phys.* 5, 17 (1921).
- [18] M. N. Kaarour , *mémoire de magister* ,université D'Oran , (2010).
- [19] W. Chikhaoui, *Thèse Doctorat*, (2011).
- [20] H. P. Maruska et J. J. Tietjen, *The preparation and properties of vapour-deposited singlecrystal-line GaN*, *Appl. Phys. Lett.* 15, 327 (1969).
- [21] G. Nataf, B. Beaumont, A. Bouillé, S. Haouz, M. Vaille et P. Gibart : *J. Cryst. Growth*, 192:73, (1998).
- [22] V. Gorge, *Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V*, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITE PARIS-SUD 11, (2012).

[23] Franck Omnès, Couches minces de nitrures d'éléments III et de diamant : de la croissance par CVD des semiconducteurs de grand gap aux applications, Mémoire d'Habilitation, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, (2008)

[24] K. Pantzas. *Physica Status Solidi*. Vol. 209, 25.A. (2012).

[25] Stéphane fanget, matériaux et hétérostructures à base de nitrures d'éléments III en phase cubique et hexagonale pour l'optoélectronique, thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de lyon, (2002).

**Chapitre IV :**  
***Résultats et discussion***

### IV.1. Introduction :

Au cour de ce chapitre nous allons utiliser le code wien2k qui est appliqué aux semi-conducteurs binaire AlN, GaN et InN et les alliages ternaires  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  pour calculer les propriétés structurales (les paramètres du réseau a, c) et les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'état) de ces semi-conducteurs.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) et l'approximation LDA (Local Density Approximation) et l'approximation mBJ (modified Becke-Johnson).

### IV.2. Détail de calcul :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par une récente approximation de la densité locale LDA paramétrisée par Cerperley et Aldee [4] et l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par Perdew Burke et Ernzerhef [5] pour prédire les propriétés structurales et les propriétés électroniques de AlN, GaN, InN et les alliages  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  dans la phase wurtzite. Une nouvelle approximation notée mBJ (modified Becke-Johnson), développée par Tran et Blaha [6], a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap [7].

Comme mentionner précédemment la structure cristalline de la phase wurtzite est défini par deux paramètres a et c, avec un groupe d'espace N°186 (P6<sub>3</sub>mc).

La première étape consiste de préciser les valeurs des paramètres importants :

1. Les positions des atomes : pour la phase wurtzite, les sites atomiques de Al,

Ga, In et N sont :

-Pour AlN: Al: (1/3, 2/3, 0);(2/3, 1/3, 0.5), N: (1/3, 2/3, 0.381) ; (2/3, 1/3, 0.881)

-Pour GaN: Ga: (1/3, 2/3, 0) ; (2/3, 1/3, 0.5), N: (1/3, 2/3, 0.876) ; (2/3, 1/3, 0.876)

-Pour InN: In:(1/3, 2/3, 0) ; (2/3, 1/3, 0.5), N : (1/3, 2/3, 0.377) ; (2/3, 1/3, 0.877)

-Pour  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$  : Al: (1/3, 1/6, 0.998), Ga: (1/6,1/3 ,0.50) et N: (1/3, 1/3, 0.372)

-Pour  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ : Al: (1/3, 1/6, 0.006), In: (1/6, 1/3, 0.496) et N: (1/3, 1/6, 0.347)

-Pour  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ : Ga: (1/6, 1/3, 0.5), In: (1/3, 1/6, 0) et N: (1/3, 1/6, 0.378)

2. Les valeurs des rayons de Muffin tin ( $R_{\text{MT}}$  est le rayon moyen des sphères MT) pour Al, Ga, In et N aux trois binaires, représenter de façon à éviter le chevauchement des sphères Muffin tin. Ces valeurs sont indiquées dans le Tableau (IV-1) suivant :

Binaires	$R_{\text{MT}}$ (a.u)	
AlN	Al=1.7	N=1.4
GaN	Ga=2	N=1.2
InN	In=1.8	N=1.4

**Tableau IV-1** : Valeurs des rayons Muffin tin de chaque matériau.

3. Le paramètre de coupure  $R_{\text{MT}}K_{\text{MAX}}$  ( $K_{\text{MAX}}$  est le module maximum pour le vecteur des ondes planes) : Nous avons choisi  $R_{\text{MT}}K_{\text{MAX}}$  qui contrôle la taille des bases égal 8.

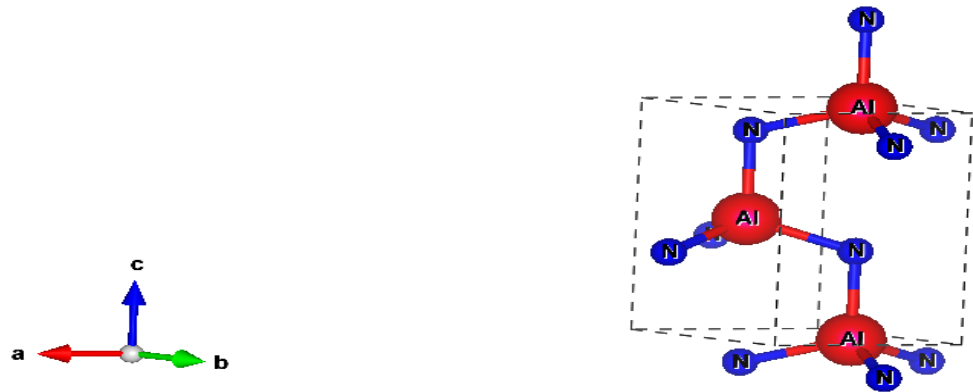
4. Le nombre de points k considéré dans la zone de Brillouin : Nous avons choisi  $k=1000$  points pour les binaires et les alliages ternaires.

La deuxième étape que nous avons calculé c'est la propriété électronique en déterminant la structure de bande et la densité d'état des GaN, InN, AlN et les alliages ternaires  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  et  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ . La configuration électronique des atomes sont présentés dans le Tableau (IV-2).

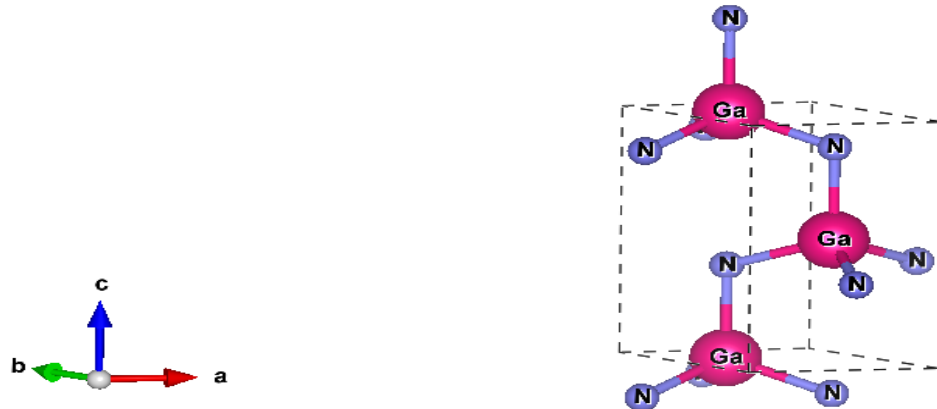
Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Al	Z=13	[Al] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Ga	Z=31	[Ga] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
In	Z=49	[In] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$
N	Z=7	[N] : $1s^2 2s^2 2p^3$

**Tableau IV-2**: les configurations utilisées dans le calcul pour la structure wurtzite.

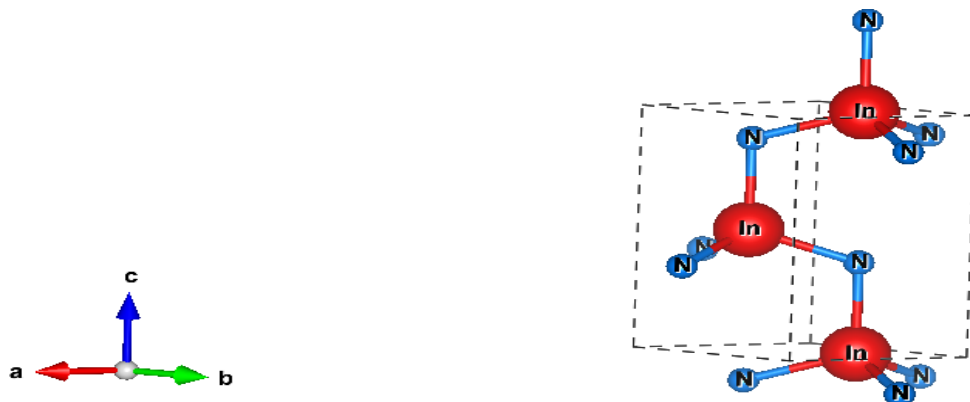
La représentation schématique de la structure wurtzite des matériaux considérés est donnée sur les Figures (IV-1)- (IV-6) :



*Figure IV-1 :La structure cristalline d'AlN dans la phase hexagonale.*



*Figure IV-2 :La structure cristalline de GaN dans la phase hexagonale.*



*Figure IV-3 :La structure cristalline d'InN dans la phase hexagonale.*

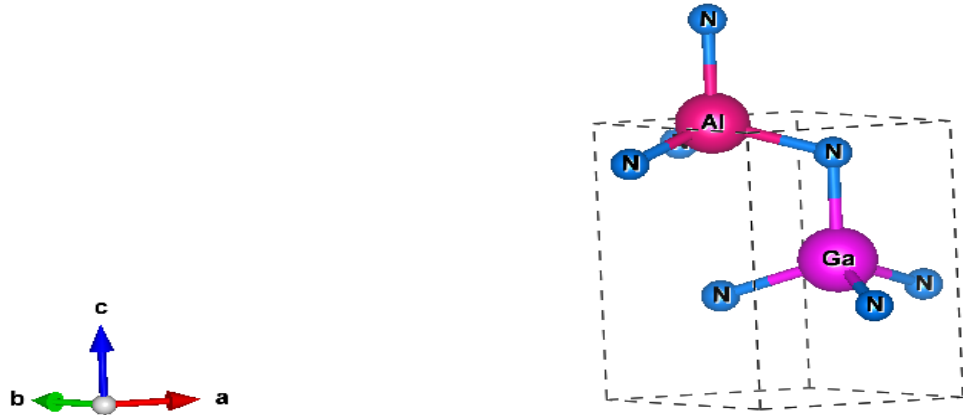


Figure IV-4 :La structure cristalline d' $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$  dans la phase hexagonale.

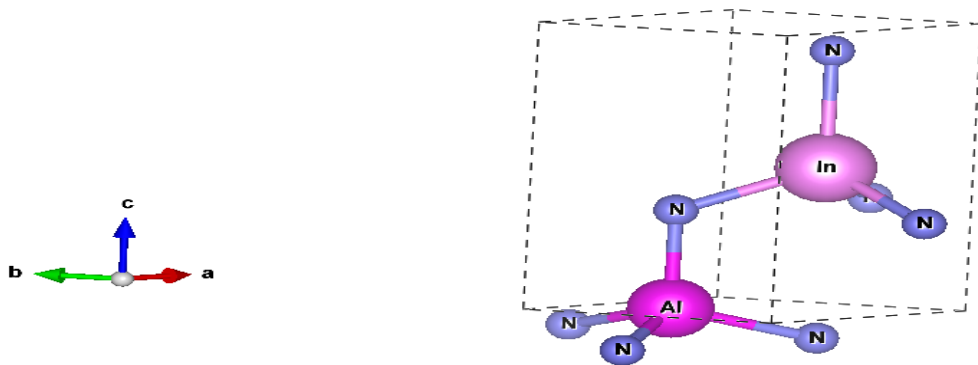


Figure IV-5 :La structure cristalline d' $Al_{0.5}In_{0.5}N$  dans la phase hexagonale.

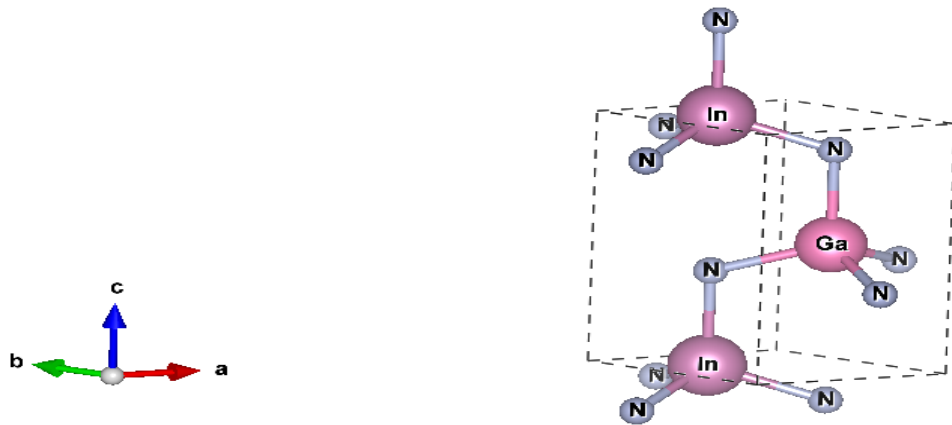


Figure IV-6 : La structure cristalline de  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  dans la phase hexagonale.

### IV.3. Propriétés structurales:

La détermination des propriétés structurales est la première étape qui nous avons effectué, l'optimisation de cette étape s'effectue en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume et en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres optimaux.

Ces paramètres sont ajustés avec l'équation d'état de Murnaghan [8] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0(V) + \left[ \frac{BV}{B'(B'-1)} \right] \times \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (IV-1)$$

Ou :  $E$  est l'énergie totale,  $E_0$  est l'énergie à l'équilibre,  $V$  est le volume de la maille,  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression .

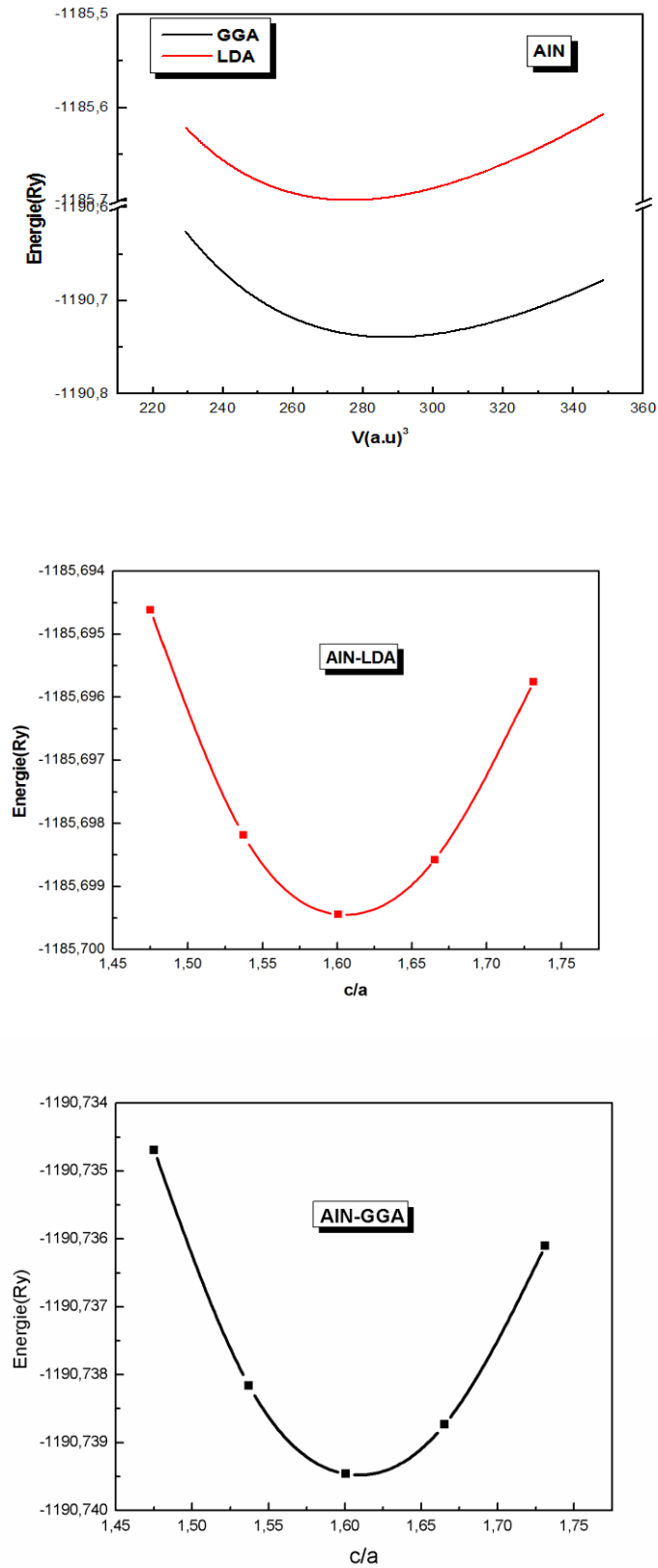
Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV-2)$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est donnée par la relation qui suit:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (IV-3)$$

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille  $a$ , les valeurs de  $c/a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  pour AlN, GaN, InN et les alliages  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$ . Les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  sont donnés par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale de AlN, GaN et InN et leurs alliages  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  dans la phase structure wurtzite en fonction du volume. Les variation de l'énergie des composés considères en fonction du volume ainsi que  $c/a$  calculés par deux approximations LDA et GGA sont représentées sur les Figure (IV-7) - (IV-12)



**Figure IV-7** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a de l'AlN en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA

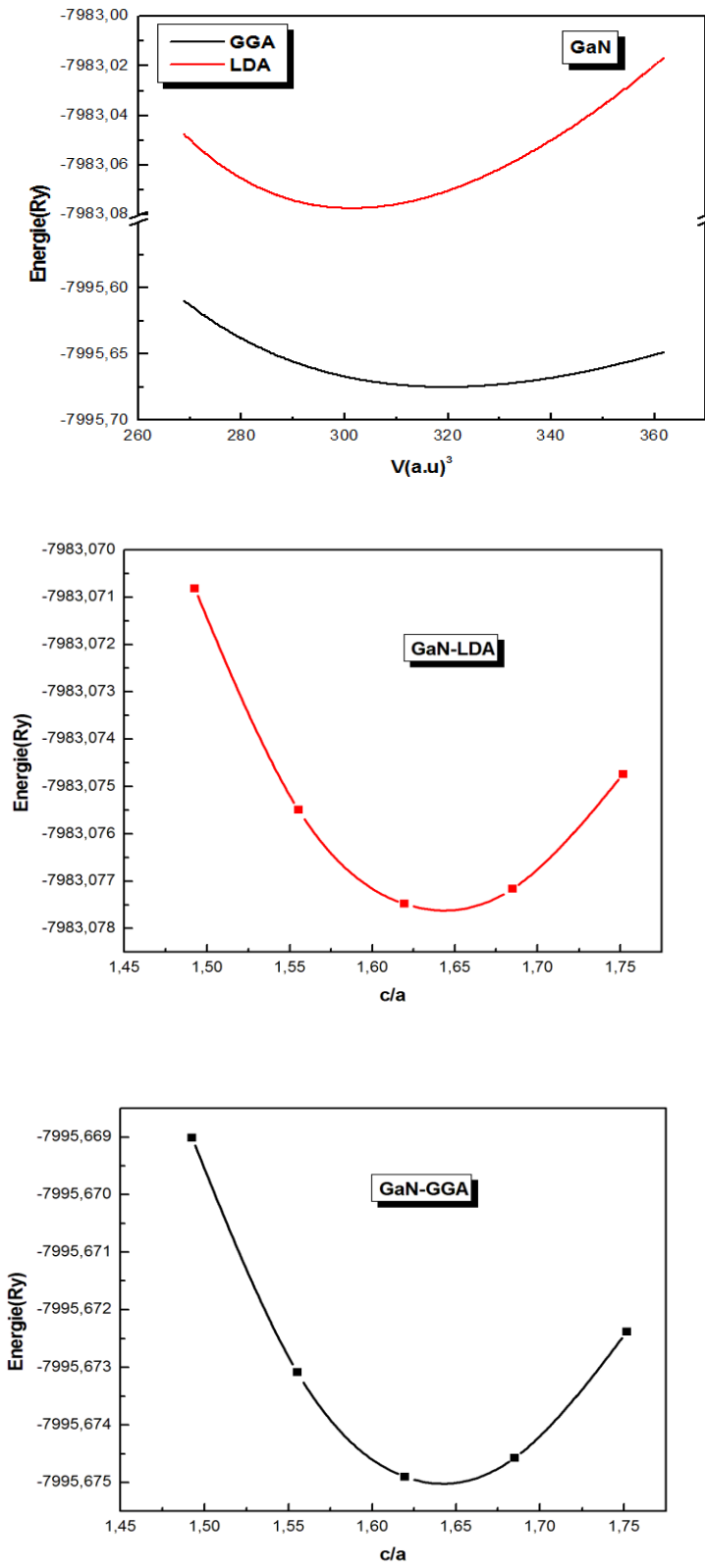
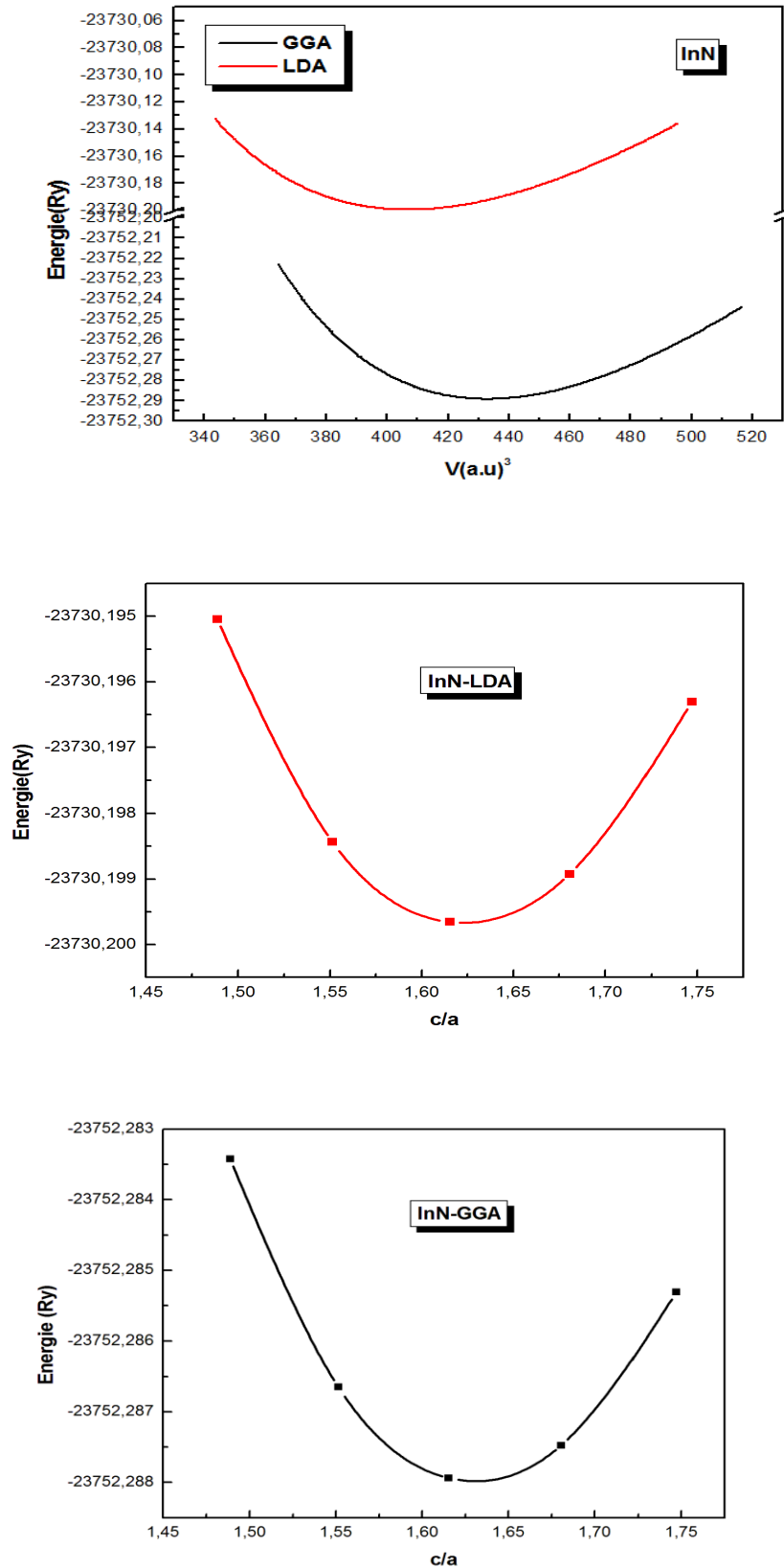
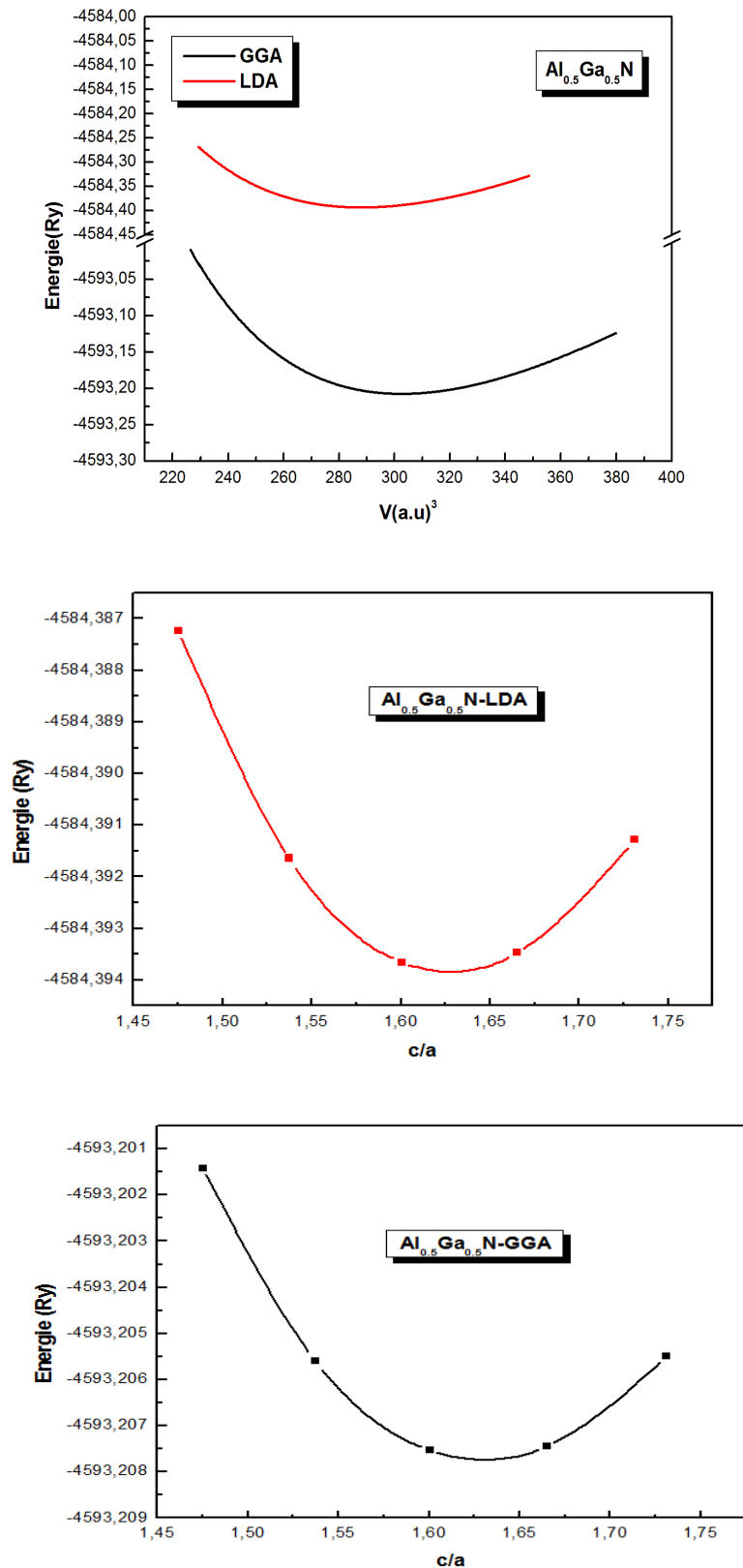


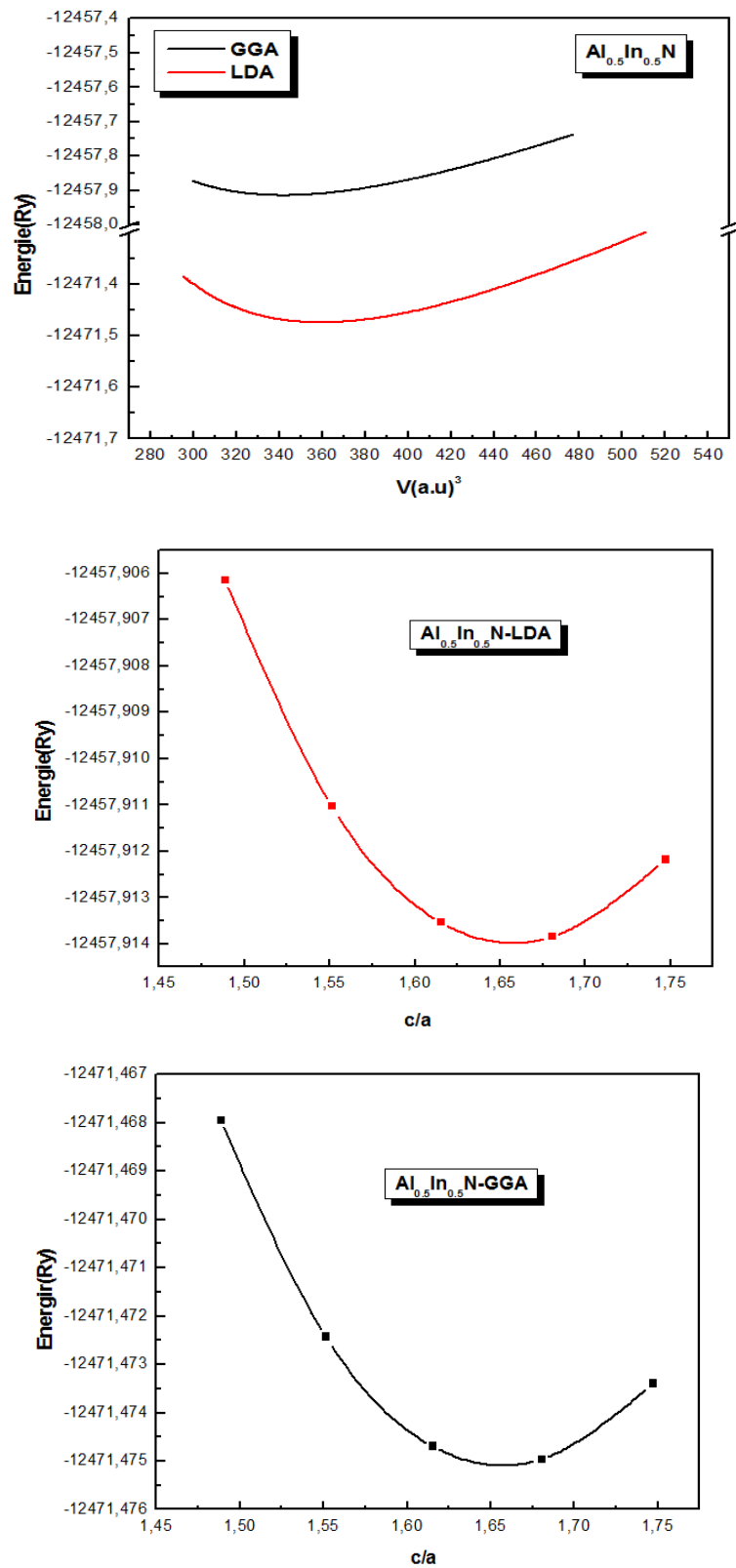
Figure IV-8 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a de GaN en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA



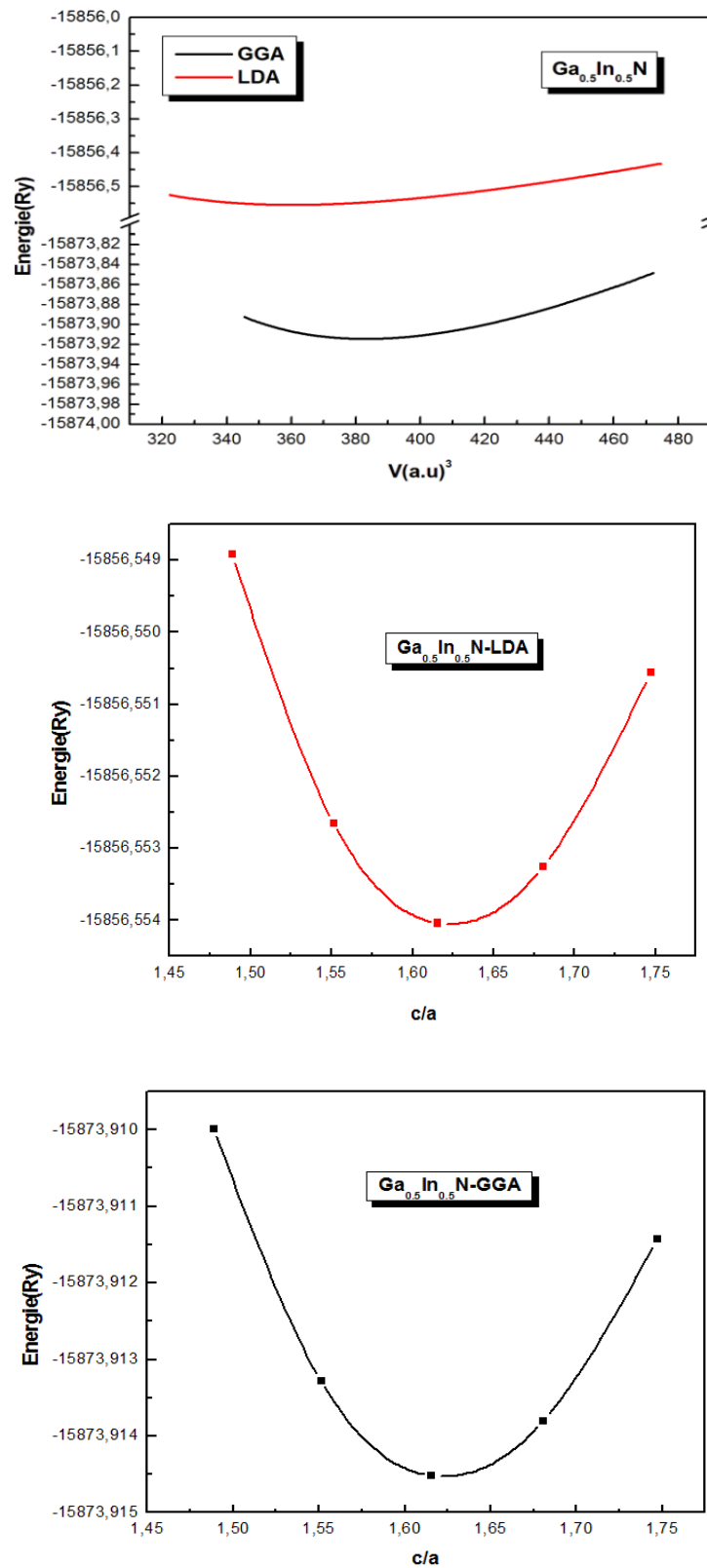
**Figure IV-9** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et  $c/a$  de l'InN en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA



**Figure IV-10 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume et  $c/a$  de l' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA



**Figure IV-11:** La variation de l'énergie totale en fonction du volume et  $c/a$  de l' $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA



**Figure IV-12:** La variation de l'énergie totale en fonction du volume et  $c/a$  de  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA

Dans le Tableau (IV-3), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que les paramètres (la constante du réseau et le rapport  $c/a$ ), le module de compressibilité et de sa premier dérivé et l'énergie totale minimale en utilisant les approximations GGA et LDA.

Nous avons aussi reporté dans le Tableau les valeurs expérimentales, et d'autre valeurs théoriques calculées par la même méthode pour faciliter la comparaison .

Composées	Paramètres	GGA	LDA	Expérimental [9]	Théorique [9]	Erreur relative	
						GGA	LDA
AlN	a (Å)	3.133	3.091	3.112	3.092	0.67	-0.67
	c(Å)	5.036	4.973	4.982	4.950	1.07	-0.18
	c/a	1.607	1.609	1.601	1.619		
	B(GPa)	191.76	209.78	185	215		
	B'	3.88	4.04	5.7	3.82		
	E <sub>min</sub> (Ry)	-1190.7394	-1185.6994	-	-		
GaN	a (Å)	3.232	3.170	3.189	3.115	1.33	-0.59
	c (Å)	5.304	5.209	5.185	5.145	2.42	0.46
	c/a	1.641	1.643	1.601	1.633		
	B (GPa)	172.22	203.11	185	205.42		
	B'	4.52	4.46	5.7	4.37		
	E <sub>min</sub> (Ry)	-7995.6749	-7983.0775	-	-		
InN	a (Å)	3.579	3.506	3.545	3.504	0.97	-1.14
	c (Å)	5.841	5.698	5.703	5.670	2.36	-0.08
	c/a	1.632	1.625	1.611	1.623		
	B (GPa)	120.09	141.18	125	142.58		
	B'	5.69	4.99	12.7	4.67		
	E <sub>min</sub> (Ry)	-23752.289	-23730.1995	-	-		
Al <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> N	a (Å)	3.186	3.134	3.13 [10]	-	1.75	1.27
	c (Å)	5.198	5.098	5.05 [10]	-	2.84	0.94
	c/a	1.631	1.628	1.61 [10]	-	1.28	1.10
	B (GPa)	181.03	205.37	-	-		
	B'	4.07	4.08	-	-		
	E <sub>min</sub> (Ry)	-4593.2074	-4584.39356	-	-		
Al <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N	a (Å)	3.3635	3.308	-	-		
	c (Å)	5.574	5.484	-	-		
	c/a	1.657	1.658	-	-		

	<b>B(GPa)</b>	153.75	179.82	-	-		
	<b>B'</b>	5.01	5.03	-	-		
	<b>E<sub>min</sub> (Ry)</b>	-12471.474	-12457.9143	-	-		
<b>Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N</b>	<b>a (Å<sup>0</sup>)</b>	3.436	3.367	-	-		
	<b>c(Å<sup>0</sup>)</b>	5.579	5.459	-	-		
	<b>c/a</b>	1.624	1.1.622	-	-		
	<b>B(GPa)</b>	140.05	169.62	-	-		
	<b>B'</b>	5.14	5.33	-	-		
	<b>E<sub>min</sub> (Ry)</b>	-15873.914	-15856.5549	-	-		

**Tableau IV-3:** Les propriétés structurales des binaires et ternaires dans la structure hexagonale calculées par les approximations GGA et LDA.

D'après le tableau (IV-3), nous remarquons que nos résultats de AlN, GaN et InN dans l'approximation LDA sont en très bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentales. Nous remarquons que les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  obtenues des alliages  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA. Aussi nos résultats calculés des binaires dans la LDA sont plus proche des valeurs expérimentales pour les paramètres de maille que nos résultats obtenu, avec la GGA, car les valeurs d'erreur relative dans LDA sont inférieures à l'erreur relative dans la GGA.

A partir du Tableau (IV-3), on observe que la module de compressibilité diminue en remplaçant Al par Ga par In dans la composés binaires. Ce qui signifie que le AlN est le plus rigidé dans cette série des matériaux. On constate que lorsqu'on ajoute des atomes de Ga de In dans le binaire AlN, l'alliage devient plus compressible.

#### **IV.4. Propriétés électroniques :**

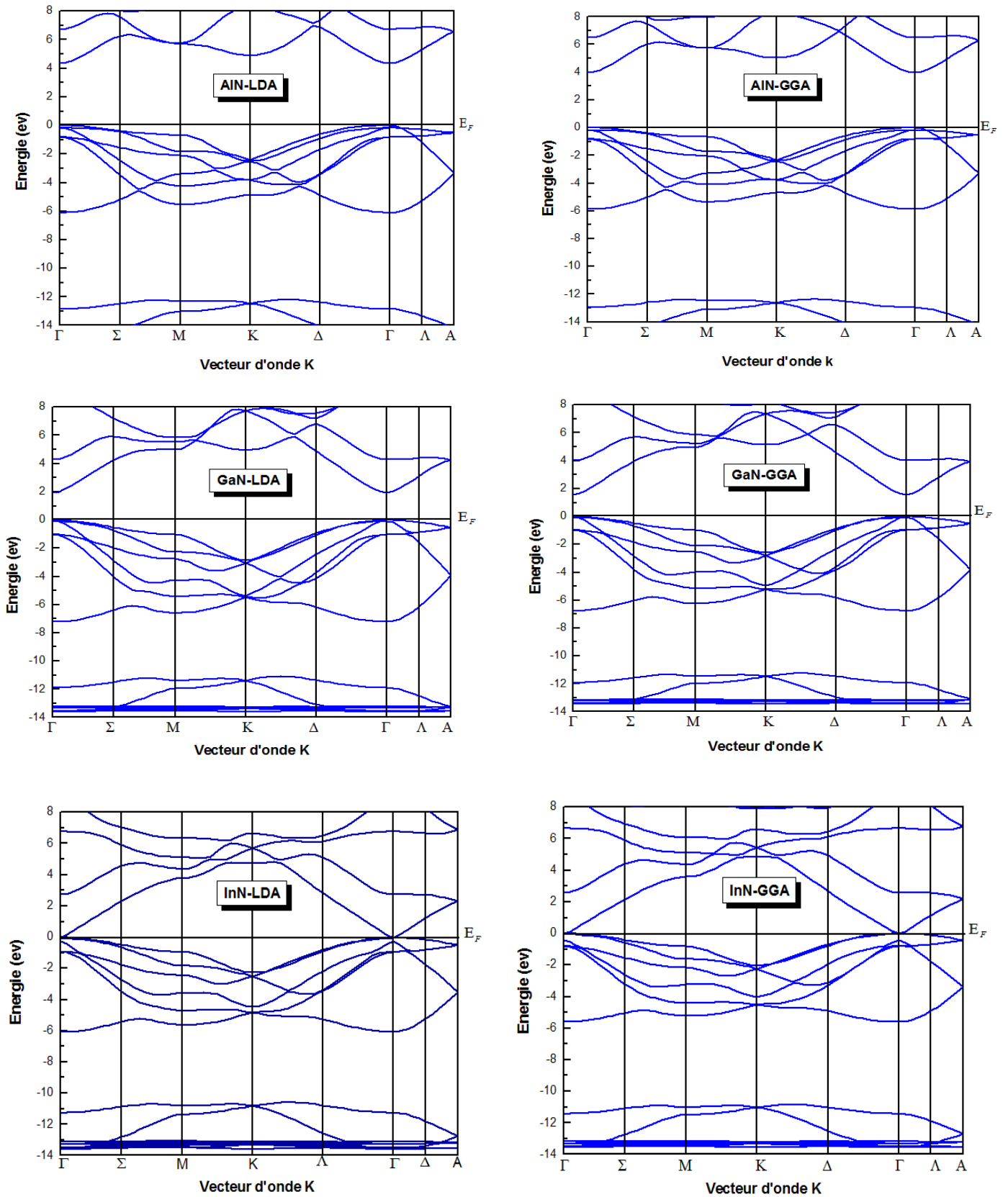
##### **IV.4.1. Les structures de bandes :**

Dans cette section, nous allons aborder l'étude des structures de bandes relatives à nos composés binaires et ternaires. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, dont la

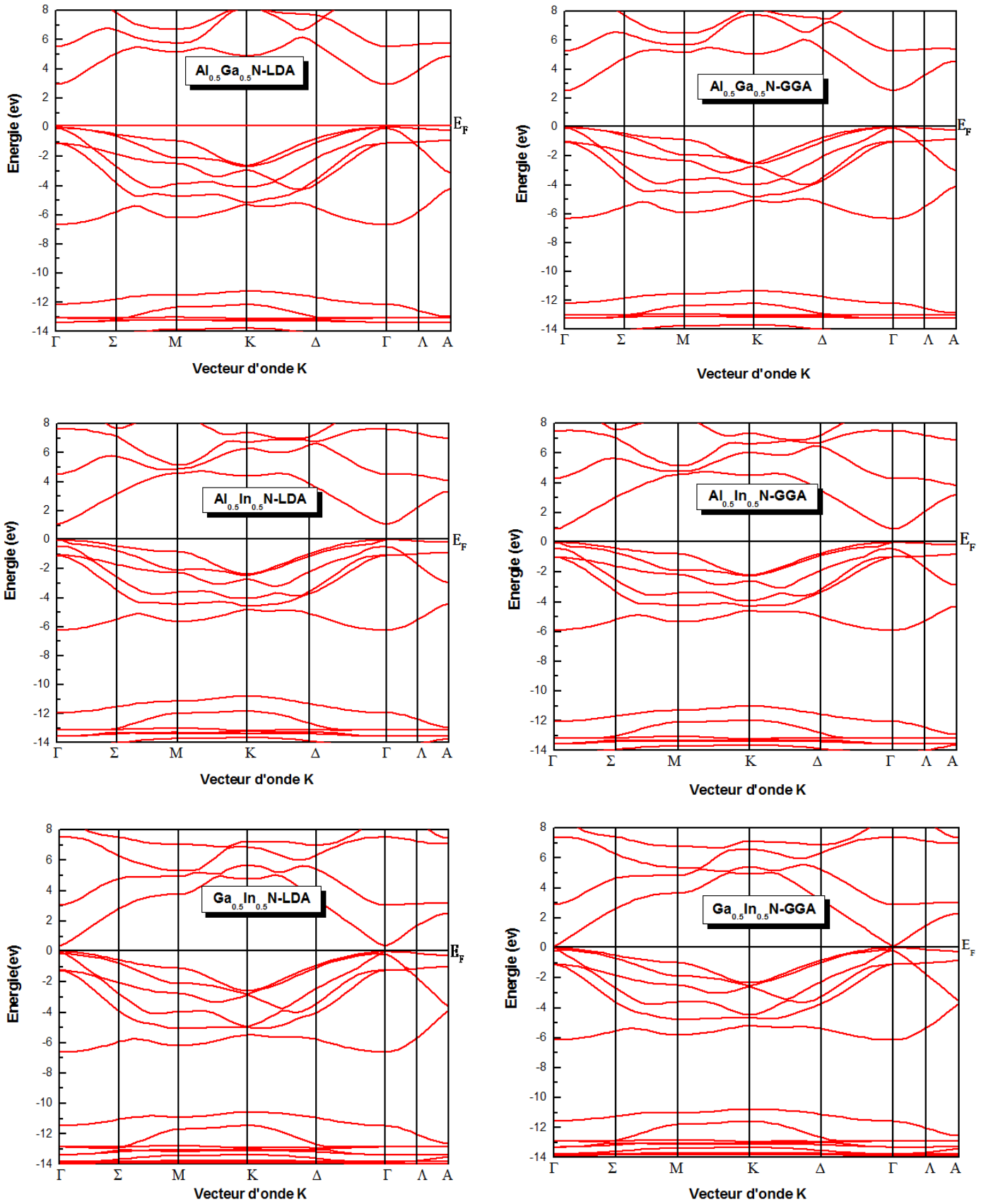
description de la structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde  $k$  c'est-à-dire  $E = E(k)$  [11].

Les calculs des structures de bandes pour nos composés, ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap.

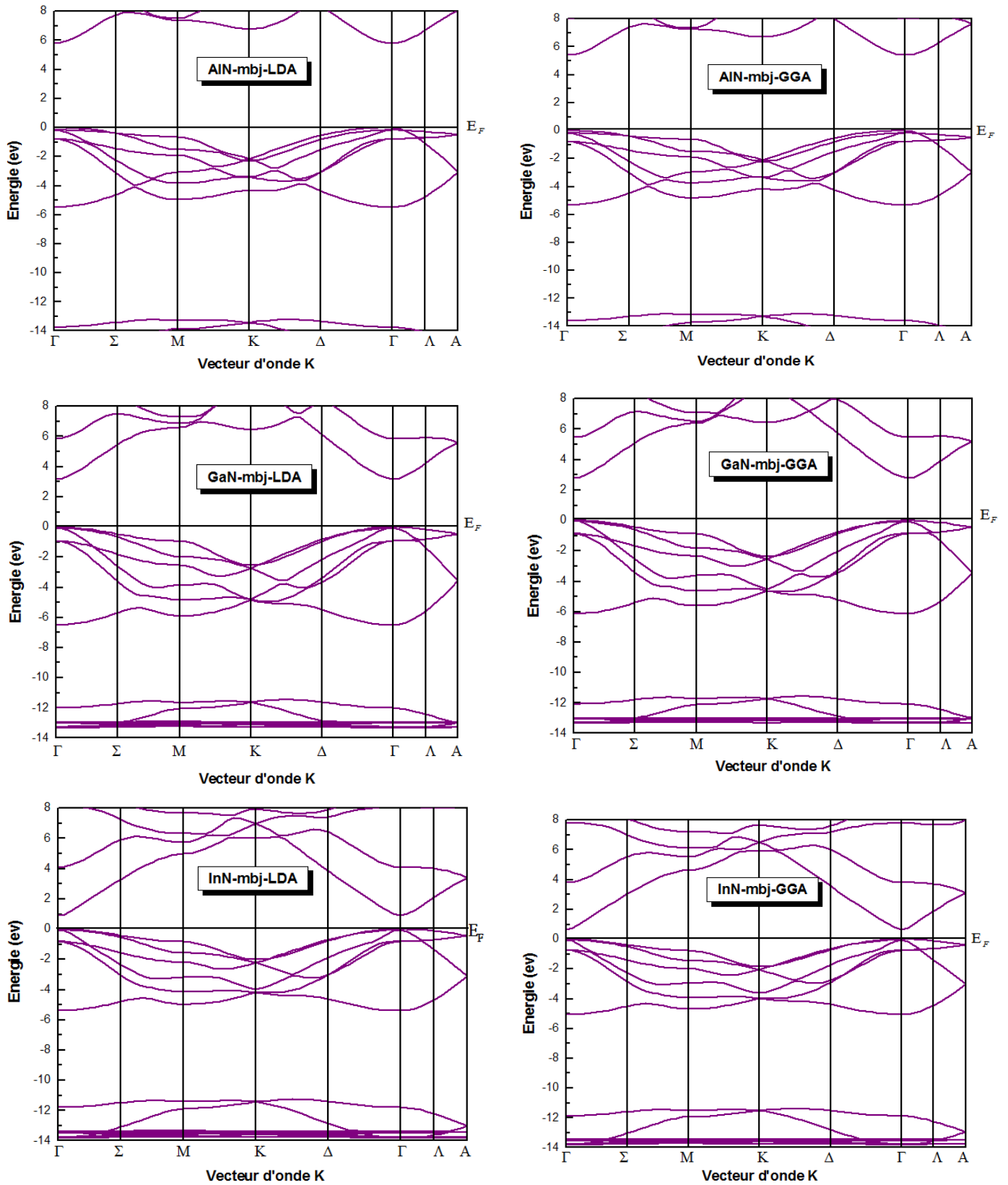
Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA. Les courbes de structures de bandes obtenues des composés AlN, GaN, InN, et les alliages ternaires  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  dans la phase wurtzite sont illustrées sur les Figures (IV.13) – (IV.16).



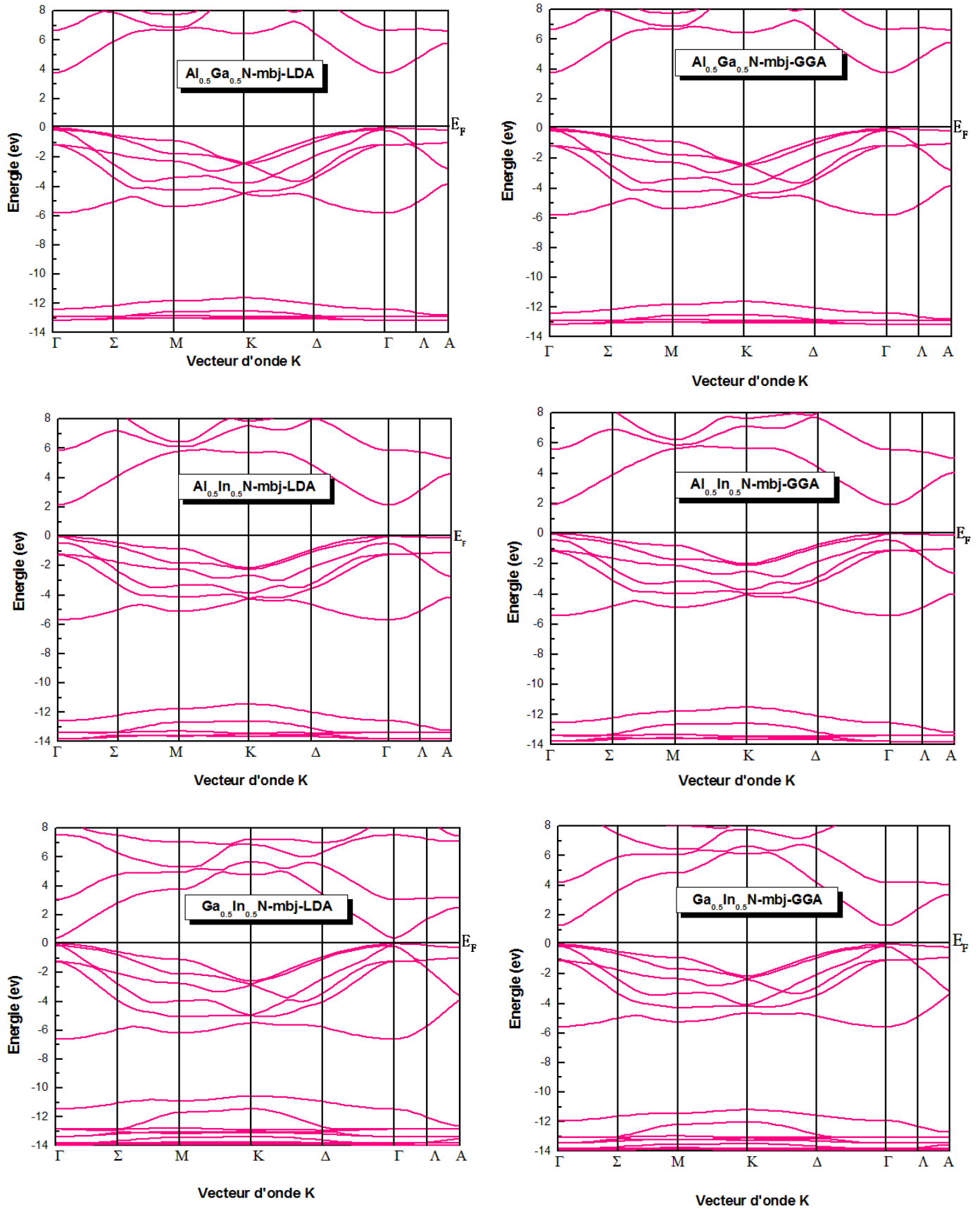
**Figure IV-13 :** Structures de bandes d' AlN, GaN et InN et dans phase wurtzite obtenue par les approximation GGA et LDA.



**Figure IV-14 :** Structures de bandes d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  et  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  dans la wurtzite obtenue par les approximation GGA et LDA.



*Figure IV-15* : Structures de bandes d' AlN, GaN et InN dans la phase wurtzite obtenue par les approximation mBJ-GGA et mBJ-LDA.



**Figure IV-16 :** Structures de bandes d'  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  et  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  dans phase wurtzite obtenue par les approximation mBJ-LDA et mBJ-LDA.

A travers ces courbes nous pouvons remarquer que les composés AlN, GaN, InN,  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  et  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  possèdent :

- ✦ un gap direct c'est dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve alignés dans l'espace de vecteur (k) dans le point ( $\Gamma$ ), dans les composés binaires et leurs alliages ternaires.
- ✦ on remarque que l'allure des bandes dans les deux approximations mBJ-GGA et mBJ-LDA reste le même que celle calculée par GGA et LDA avec une ouverture importante du gap d'énergie, pour ces composés.
- ✦ Nous pouvons aussi noter que l'approximation mBJ a amélioré les valeurs des gaps énergétiques indirects.
- ✦ Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que les composés ont une propriété semi-conductrice.

Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le Tableau (IV-4) et sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement.

Composés	Gap direct (eV)					
	GGA	LDA	mbj-GGA	mbj-LDA	Expérimental	Théorique
AlN	4.004	4.377	5.407	5.810	6.23 [9]	4.027[9]
GaN	1.571	1.948	2.810	3.185	3.435 [9]	1.74[9]
InN	0	0.030	0.657	0.910	0.7 [9]	-
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	2.547	2.944	3.766	4.158		4.65[12]
$\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$	0.895	1.088	1.933	2.150	-	-
$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$	0.115	0.372	1.267	1.538	-	-

**Tableau IV-4 :** Les valeurs des gaps (eV) direct pour les composées AlN, GaN, InN et leurs alliages  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  et  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  dans la phase wurtzite

- ✦ Nos valeurs des gaps énergétiques (gap direct) obtenues par l'approximation LDA et GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience et sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques. Notons que le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste à la sous-estimation du gap, c'est du au fait que

cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation.

- ✦ De plus, la valeur du gap calculée en utilisant l'approximation LDA est plus proche que les valeurs de gap énergétique calculées par l'approximation GGA.
- ✦ Cependant, une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé de la fonctionnelle modifiée de Becke et Johnson (mBJ), ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec la GGA et la LDA. Cette approximation (mBJ) proposée par *Tran et Blaha* [6] a montré que les résultats concordent avec d'autres calculs. Cette approche a conduit à de bons résultats pour les propriétés qui dépendent de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation.

#### IV.4.2. Densité d'états (DOS) :

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (en anglais *Density of States*) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres  $g$ ,  $\rho$ ,  $n$  ou  $N$ . Plus précisément, on définit la densité d'états  $N(E)$  par le fait que  $N(E) dE$  est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E+dE$  par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié [13].

Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. Les densités d'états totales et partielles calculées par GGA, LDA et mBJ pour les binaires AlN, GaN, InN et leurs alliages  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  sont calculés.

Pour AlN :

- ❖ Les Figures (IV-17) et (IV-18) représente la densité totale et partielle d'AlN par la GGA et mBJ-GGA successivement.

A travers de les Figures :

- ✦ On observe au-dessous du niveau de Fermi la première région, comprise entre  $(-5.58\text{eV}$  et  $E_F)$  est dominée par la contribution de l'orbitale p de l'atome N avec une faible contribution des orbitales s, p de l'atome Al.

- ✦ la seconde région au dessus du niveau de Fermi est localisée à environ de (5 eV et 14 eV), on note que ces bandes sont les contributions de les orbitales s, p de l'atome Al et des orbitales s, p de l'atome N.
- ✦ on constat les même contributions des orbitales des atomes Al et N avec une translation de la bande de conduction vers les hautes énergies.

Pour GaN :

- ❖ Les Figures (IV-19) et (IV-20) représente la densité totale et partielle de GaN par GGA et mBJ-GGA successivement..

A partir de les Figures :

- ✦ On observe au-dessous du niveau de Fermi la première région, comprise entre (-13 eV et -11.22 eV) est dominée par les contributions de l'orbitale d de l'atome Ga et de l'orbitale s de l'atome N.
- ✦ la seconde région comprise entre (-6.45 et  $E_F$ ), on note que ces bandes sont les contributions de l'orbitale p de l'atome N avec une faible contribution des orbitales s, p de l'atome Ga.
- ✦ la dernière région entre (2 eV et 14 eV) est principalement dominée par les orbitales s, p de l'atome Ga et l' orbitale p de l'atome N.

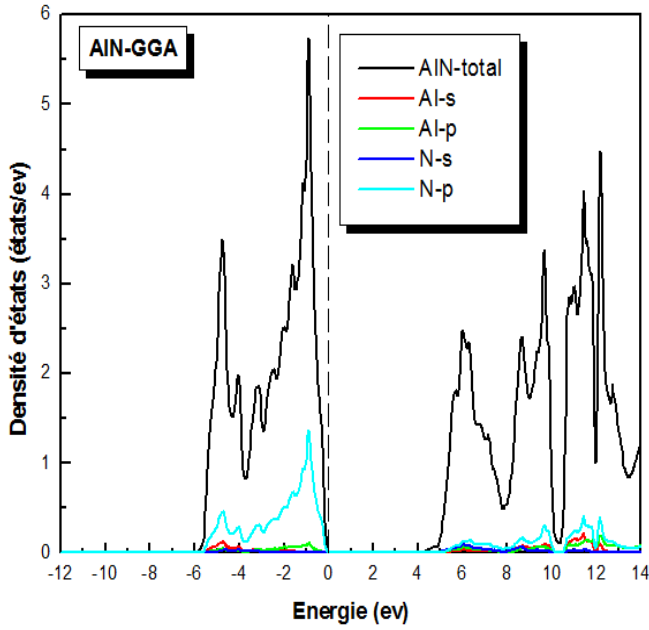


Figure IV-17 : La densité d'états totale et partielle d'AlN obtenue par GGA

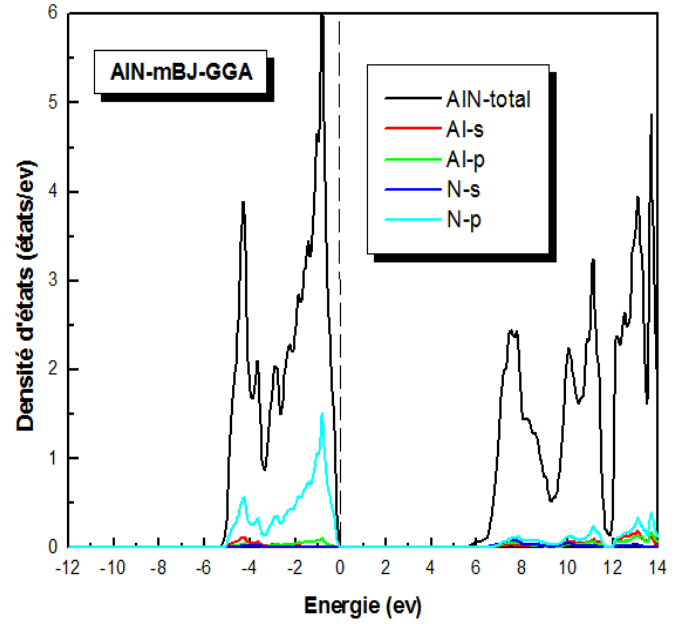


Figure IV-18: La densité d'états totale et partielle d'AlN obtenue par mBJ-GGA

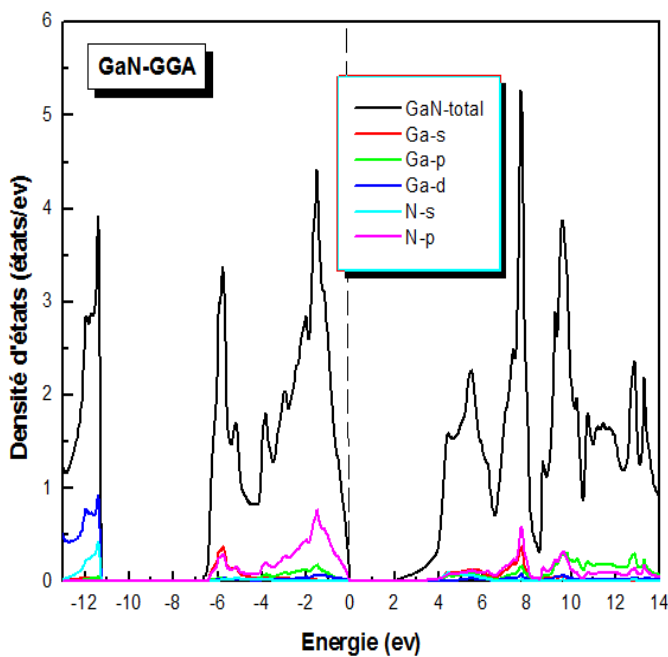


Figure IV-19: La densité d'états totale et partielle de GaN obtenue par GGA.

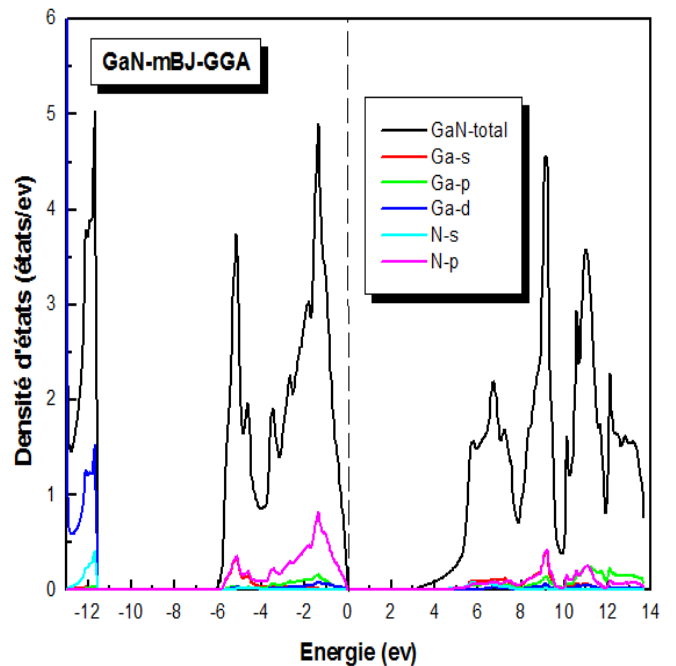


Figure IV-20: La densité d'états totale et partielle de GaN obtenue par mBJ-GGA.

Pour InN :

- ❖ Les Figures (IV-21) et(IV-22) représente la densité totale et partielle d'InN par GGA et mBJ-GGA successivement.

A partir de les Figures :

- ✦ On observe au-dessous du niveau de Fermi la première région, comprise entre (-13 eV et -11 eV) est dominée par les contributions de l'orbitale d d'In et d'orbitale s de l'atome N.
- ✦ la seconde région, comprise entre (-5.5 eV et  $E_F$ ) est dominée par les contributions de l'orbitale p du N avec une faible contribution de l'orbitale p de l'atome N et l'orbitale s de l'atome In .
- ✦ la dernière région entre (1.30 eV et 14 eV) est principalement dominée par l'orbitale p de l'atome N avec une faible contribution des orbitales s, p de l'atome In.

Pour l'alliage  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$  :

- ❖ Les Figures (IV-23) et(IV-24) représente la densité totale et partielle d' $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$  par GGA et mBJ-GGA successivement.

A partir de les Figures :

- ✦ Dans la région entre (-13 eV et -11.25 eV), est dominée par l'orbitale d de l'atome Ga et l'orbital s de l' atomes N.
- ✦ Dans la seconde région au comprise entre (-6.27 et  $E_F$ ), est dominée par l'orbitale p l'orbitale N avec une faible contribution de l'orbitale d les deux atomes Ga et Al.
- ✦ La dernière région entre (4 eV et 13 eV) est principalement dominée par l'orbitale p de l'atome N et les orbitale s, p de l'atome Ga, et l' orbitale s de l'atome Al.

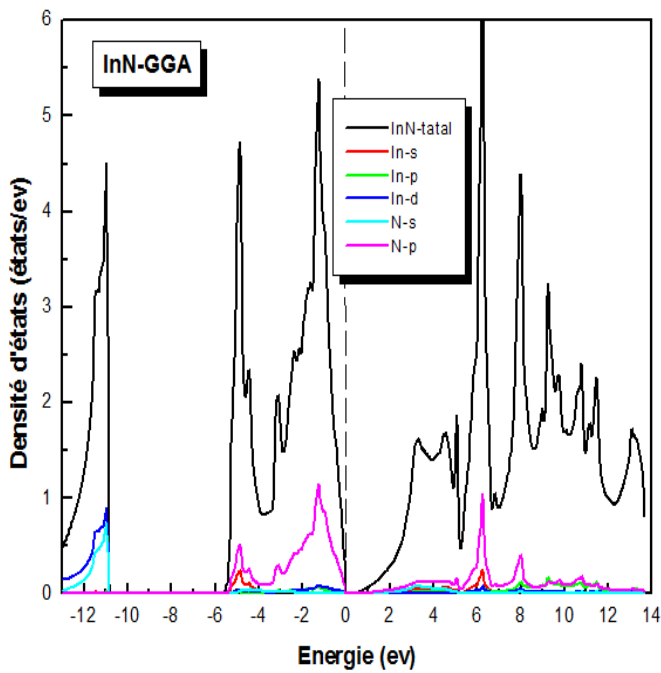


Figure IV-21: La densité d'états totale et partielle d'InN obtenue par GGA.

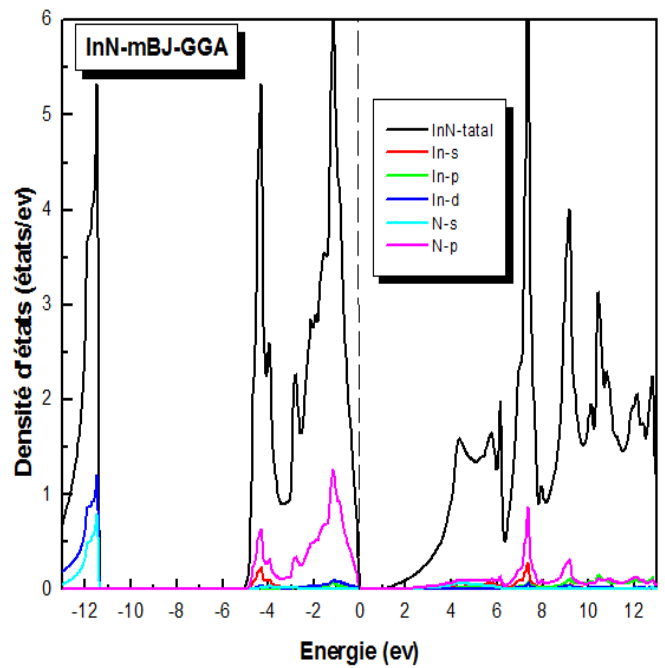


Figure IV-22: La densité d'états totale et partielle d'InN obtenue par mBJ-GGA..

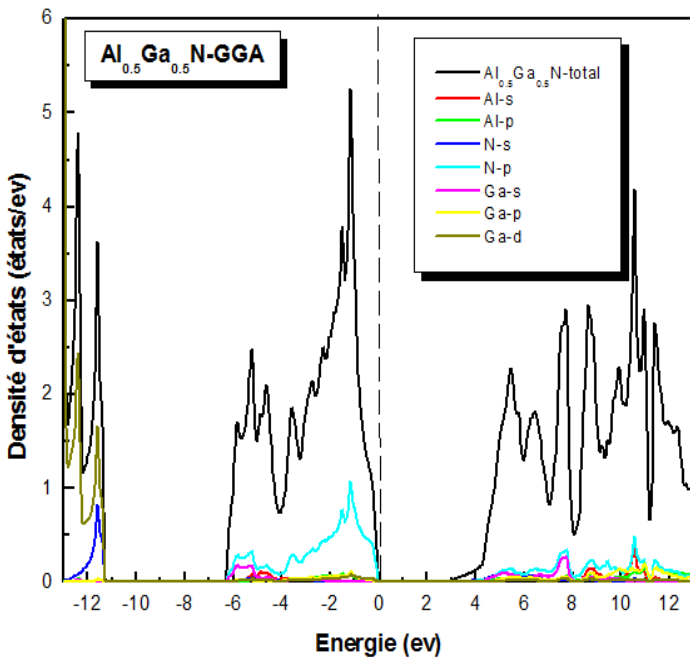


Figure IV-23: La densité d'états totale et partielle d'Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N obtenue par GGA.

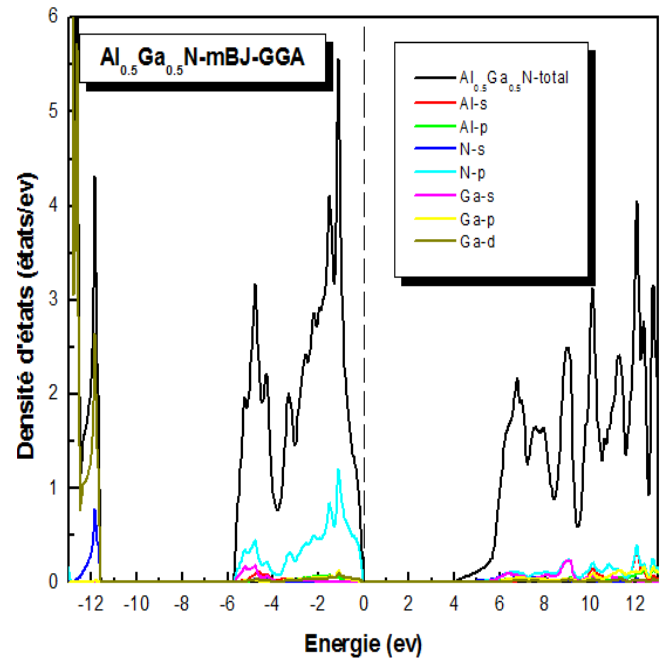


Figure IV-24: La densité d'états totale et partielle d'Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N obtenue par mBJ-GGA.

Pour l'alliage  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  :

- ❖ Les Figures (IV-25) et (IV-26) représente la densité totale et partielle d' $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  par GGA et mBJ-GGA successivement.

A partir de les Figures :

- ✦ Dans la région entre (-13 eV et -11 eV), on observe que les bandes de cette structure sont dominées par l'orbitale d de l'atome In et l'orbital s l'atome N.
- ✦ Dans la seconde région au comprise entre (-6eV et  $E_F$ ), on note que les bandes d'énergie sont les résultants des contributions de l'orbitale p d'atome N avec une faible contribution de l'orbitale s de les deux atomes In et Al.
- ✦ La dernière région entre (2 eV et 13 eV) est principalement dominée par l'orbitale p d'atome N et l'orbitale s de l'atome Al, et les orbitales s, p de l'atome In.

Pour l'alliage  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  :

- ❖ Les Figures (IV-27) et (IV-28) représente la densité totale et partielle de  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$  par GGA et mBJ-GGA successivement.

A partir de les Figures :

- ✦ Dans la région entre (-13 eV et -10.72 eV), on observe que les bandes de cette structure sont dominées par l'orbitale d de les atome Ga et In l'orbitale s d'atome N.
- ✦ Dans la seconde région au comprise entre (6eV et  $E_F$ ), on note que les bandes d'énergie sont les résultants des contributions de l'orbitale p de l'atome N et l'orbitale s de les atomes Ga et In avec une faible contribution l' orbitale p de les atomes Ga et In.
- ✦ La dernière région entre (2 eV et 13 eV) est principalement dominée par l'orbitale p de l'atome N et les orbitale s, p de l'atome Ga, et les orbitales s, p de l'atome In.

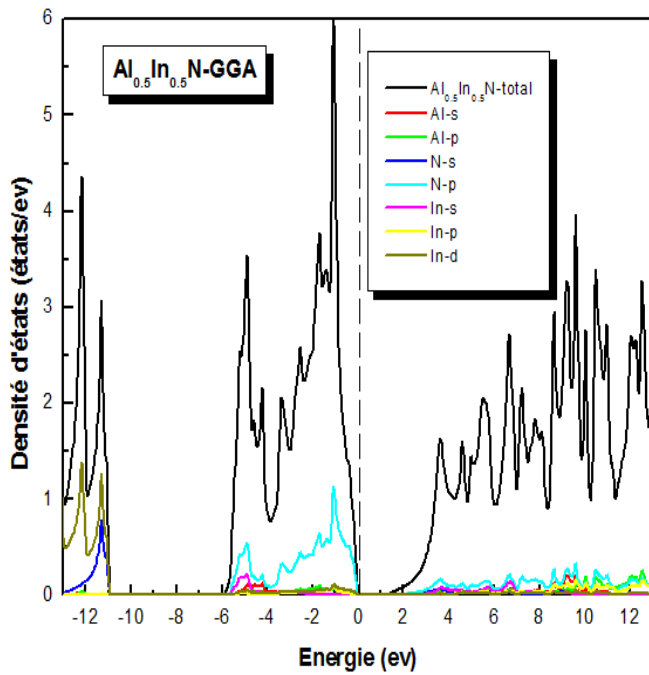


Figure IV-25: La densité d'états totale et partielle d'Al<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N obtenue par GGA.

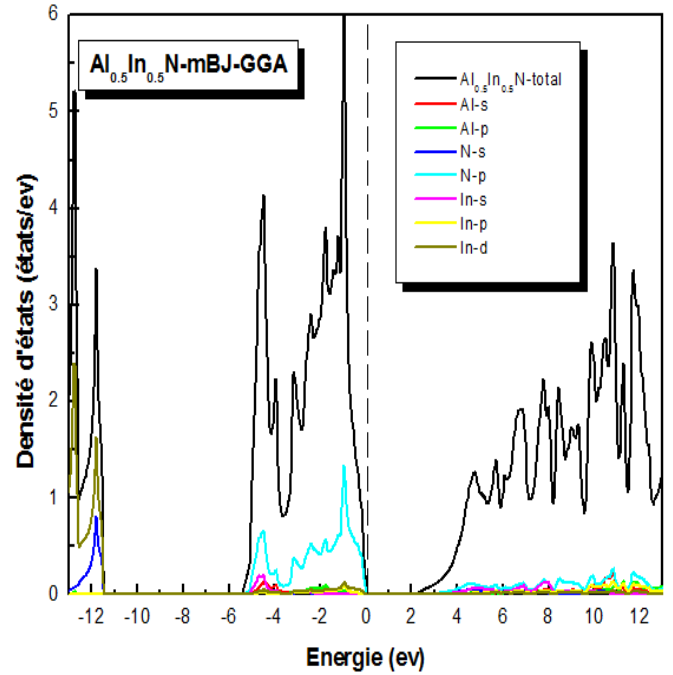


Figure IV-26: La densité d'états totale et partielle d'Al<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N obtenue par mBJ-GGA .

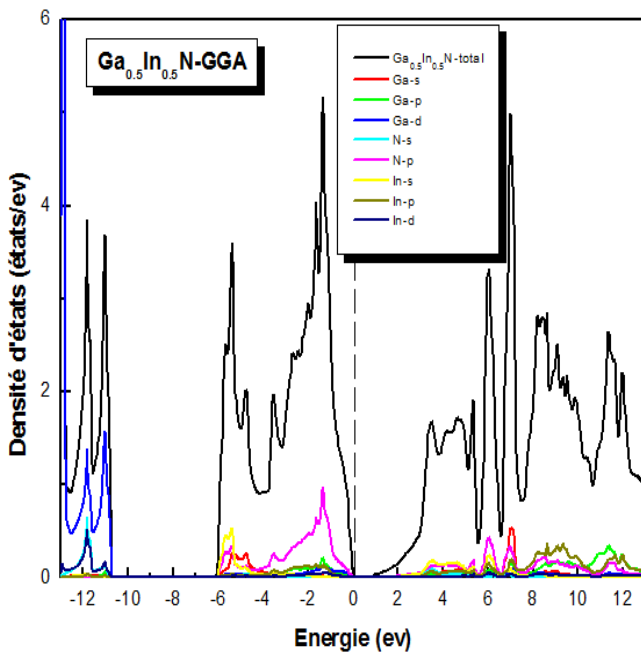


Figure IV-27: La densité d'états totale et partielle de Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N obtenue par GGA.

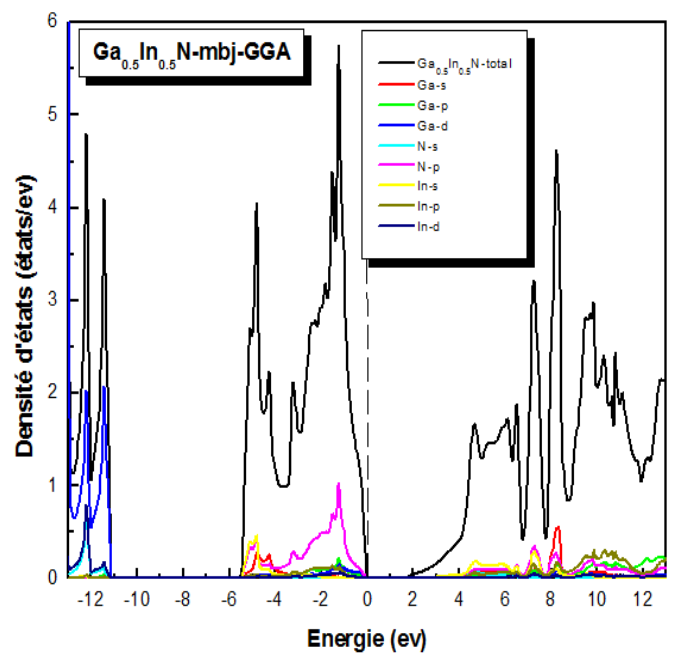


Figure IV-28: La densité d'états totale et partielle de Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N obtenue par mBJ-GGA.

## Référence

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B 136, 864/(1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universitat, Wien Austria, (2001).
- [4] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1980).
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [7] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Acad. Sci. USA 30 (1944)244
- [9] N. Bouteldja, thèse de Magister, Université d'Oran (2014).
- [10] Z. Dridi, B. Bouhafs, P. Ruterana, Firist –principle investigation of lattice constants and bowing parameters in wurtzite  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys. Semicond. Sci. Tech. 18(9), 850-856 (2003).
- [11] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [12] F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He. King, T. Morkoc, H. Novak : Energy band bowing parameter in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys. JAppl. Phys. 92(8), 4837-4839 (2002).
- [13] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).



***Conclusion  
générale***

**Conclusion générale :**

Ce travail avait pour objectif l'étudié des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ ) et les propriétés électroniques (structure des bandes et densité d'états électronique) des binaires AlN, GaN et InN et des ternaires  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  dans la phase wurtzite.

Ceci en utilisant la méthode ab-initio (méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations : LDA, GGA et mBJ.

Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur l'étude des propriétés structurales en déterminant le paramètre de maille et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement, cependant nos résultats de la LDA sont plus proche des valeurs expérimentales que celles de nos résultats de la GGA par rapport aux paramètres de maille.

Dans un second temps, les propriétés électroniques des binaires AlN, GaN et InN et des ternaires  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$ , sont calculées avec les deux approximations (LDA et GGA). Ces structures montrent clairement le comportement semi-conducteur des binaires et des ternaires un gap direct au point  $(\Gamma - \Gamma)$  pour les composées AlN, GaN, InN,  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$ . De plus, il faut noter que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par les deux approximations LDA et GGA sont sous estimées par rapport à ceux de l'expérience, ceci s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tandis que l'utilisation de l'approximation mBJ a amélioré les valeurs des gaps énergétiques de façon considérable, dont ces derniers résultats concordent mieux avec l'expérience.

Nous avons également étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) des binaires AlN, GaN et InN et des ternaires  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$ , nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composés.

***Liste des tableaux***  
***Et des figures***

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Chapitre III : Les matériaux semi-conducteurs III-V</i>		
Tableau	Titre	Page
1	Extrait de tableau périodique.	35
2	Paramètres de maille en phase hexagonale.	40
<i>Chapitre IV : Résultats et discussions</i>		
1	Valeurs des rayons Muffin tin de chaque matériau.	52
2	Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure wurtzite.	52
3	Les propriétés structurales de $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ pour la structure hexagonale dans les approximations GGA et LDA.	63
4	Les valeurs des gaps (eV) direct pour les composées $\text{AlN}$ , $\text{GaN}$ , $\text{InN}$ , $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ dans la phase wurtzite.	69

## LISTE DES FIGURES

<b>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>		
Figure	Titre	Page
1	Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham	21
<b>Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b>		
Figure	Titre	Page
1	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	24
2	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	30
3	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	33
<b>Chapitre III : Les matériaux semi-conducteurs III-V</b>		
Figure	Titre	Page
1	Représentation des bandes d'énergie.	36
2	Première zone de Brillouin d'un cristal "Zinc Blende".	38
3	Première zone de Brillouin d'un cristal " Wurtzite ".	38
4	Structures cristallines des nitrures d'élément III.	39
5	Diagrammes de bandes de GaN, AlN et InN en phase hexagonale.	40
6	Schéma de fonctionnement de la croissance par MOVPE.	46
7	Schéma de principe de la croissance en épitaxie par jets Moléculaires.	48
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>		
Figure	Titre	Page
1	La structure cristalline d'AlN dans la phase hexagonale.	53
2	La structure cristalline de GaN dans la phase hexagonale.	53
3	La structure cristalline d'InN dans la phase hexagonale.	53
4	La structure cristalline d' Al <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> N dans la phase hexagonale.	54
5	La structure cristalline d' Al <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N dans la phase hexagonale.	54

6	La structure cristalline de $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ dans la phase hexagonale.	54
7	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a de l'AlN en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA.	56
8	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a de GaN en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA.	57
9	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a de l'InN en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA	58
10	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a de l' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA	59
11	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a de l' $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ en phase wurtzite avec les deux approximations : LDA et GGA	60
12	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a de $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ en phase wurtzite avec les deux approximations LDA et GGA	61
13	Structures de bandes d'AlN, GaN et InN dans phase wurtzite obtenue par les approximation GGA et LDA .	65
14	Structures de bandes d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ dans phase wurtzite obtenue par les approximation GGA et LDA.	66
15	Structures de bandes d'AlN, GaN et InN dans phase wurtzite obtenue par les approximation mBJ-GGA et mBJ-LDA.	67
16	Structures de bandes d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ dans phase wurtzite obtenue par les approximation mBJ-GGA et mBJ-GGA .	68
17	La densité d'états totale et partielle d'AlN obtenue par GGA	72
18	La densité d'états totale et partielle d'AlN obtenue par mBJ-	72

	GGA	
19	La densité d'états totale et partielle de GaN obtenue par GGA	72
20	La densité d'états totale et partielle de GaN obtenue par mBJ-GGA.	72
21	La densité d'états totale et partielle d'InN obtenue par GGA.	74
22	La densité d'états totale et partielle d'InN obtenue par mBJ-GGA.	74
23	La densité d'états totale et partielle d'Al <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> N obtenue par GGA.	74
24	La densité d'états totale et partielle d'Al <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> N obtenue par mBJ-GGA.	74
25	La densité d'états totale et partielle d'Al <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N obtenue par GGA.	76
26	La densité d'états totale et partielle d'Al <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N obtenue par mBJ-GGA	76
27	La densité d'états totale et partielle de Ga <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N obtenue par GGA. La densité d'états totale et parti	76
28	La densité d'états totale et partielle de Ga <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N obtenue par mBJ-GGA.	76

**Résumé :**

Dans ce projet, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires (AlN, GaN et InN) et des alliages ternaires ( $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations : L'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) implémentés dans le code WIEN2K. Pour les propriétés électroniques, on a utilisé l'approximation (mBJ: modified Becke-Johnson) avec les approximations précédentes pour améliorer le gap énergétique. Les résultats obtenus montre que ces matériaux se sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie direct.

Ces matériaux ont une grande importance dans le domaine de l'électronique.

**Mots clés :** semi-conducteurs binaires, alliages ternaires, WIEN2K, FP-LAPW, DFT, GGA, LDA, mBJ.

**Abstract :**

In this work, we studied the structural and electronic properties of binary semiconductors (AlN, GaN et InN) and ternary alloys ( $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  et  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$ ) using the full potential linearized augmented plane waves method (FP-LAPW) within the framework of density functional theory (DFT) with both approximations: generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) using the WIEN2K code for the structural properties calculation and for the electronic properties we have used the approximation (mBJ: modified Becke-Johnson) with the previous approximations to improve the results.

These materials are of great importance in the field of electronics.

**Key words :** binary semiconductors, ternary alloys, WIEN2K, FP-LAPW DFT, GGA, LDA, mBj.

**ملخص :**

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكترونية للمواد الثنائية (AlN, GaN) و السبائك الثلاثية  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}N$  و  $Ga_{0.5}In_{0.5}N$  باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية كثافة الدالية (DFT) وهذا باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) و تقريب كثافة الموضع (LDA) بواسطة برنامج WIEN2K لحساب الخصائص البنيوية، أما بالنسبة للخصائص الالكترونية فقد استعملنا التقريب المعدل لبريك جونسن (mBJ) إضافة إلى التقريبات السابقة من أجل تحسين النتائج .

هذه المواد تمتلك أهمية كبيرة في المجال الالكتروني .

**الكلمات المفتاحية :** أنصاف النواقل الثنائية , السبائك الثلاثية , WIEN2K, FP-LAPW, DFT , GGA, LDA, mBJ.