

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :/2018



DOMAINE : Sciences de la matière.

FILIERE : Physique.

OPTION : physique des Matériaux.

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Boudjellal Achwaq

Intitulé

Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de GaN dans la phase zinc-blende

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

SAIB Salima	Université de M'sila	Président
BENYETTOU Samia	Université de M'sila	Rapporteur
FERAHTIA Samia	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et

Volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur « Madame. BENYETTOU Samia », qui j'ai accepté de superviser mon humble travail, qui a fourni des conseils judicieux et ainsi son exigence de rigueur. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master.

J'aussi remercie les membres du jury, Madame SAIB Salima, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et Madame FERAHIA Samia, maître assistante B à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Mes remerciements vont également à tous enseignants du département de physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts.

Ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près et qui nous ont aidés pour l'élaboration de ce mémoire.

DÉDICACES

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents

À mon frère et mes sœurs

À mes amies

Boudjessal Achwaq

Sommaire

<i>Remerciement</i>	
<i>Dédicace</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Introduction générale</i>	1
<i>Références</i>	3

CHAPITRE I

Généralités sur les semi-conducteurs de type III-V

<i>I.1 Introduction</i>	5
<i>I.2 Les semi-conducteurs III-V</i>	5
<i>I.2.1 Formes cristallographique</i>	6
<i>I.2.2 Structure cristalline</i>	6
<i>I.2.2.1 Structure zinc-blende</i>	7
<i>I.2.2.2 Structure wurtzite.</i>	7
<i>I.2.3 Réseau réciproque, zone de Brillouin</i>	8
<i>I.3 Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V</i>	9
<i>I.4 Gap direct – Gap indirect</i>	10
<i>Références</i>	11

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

<i>II.1 Introduction</i>	13
<i>II.2 L'équation de Schrödinger</i>	13
<i>II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer</i>	15
<i>II.2.2 L'approximation Hartree-Fock</i>	16
<i>II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	16
<i>II.3.1 La densité électronique</i>	17
<i>II.3.2 Les théorèmes de Hohenberg –Kohn</i>	18
<i>II.3.2.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn</i>	18
<i>II.3.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn</i>	19
<i>II.3.3 Approche de Kohn-Sham</i>	19
<i>II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation</i>	20

<i>II.4.1 Approximation de la Densité locale (LDA)</i>	21
<i>II.4.2 Approximation de Gradient généralisé(GGA)</i>	22
<i>Références</i>	24

CHAPITRE III

La méthode de Pseudo-potentiel

<i>III.1 Introduction</i>	26
<i>III.2 Méthode de pseudo-potentiel</i>	26
<i>III.2.1 Construction d'un pseudo-potentiel</i>	27
<i>III.2.2 Théorème de Bloch</i>	28
<i>III.2.3 Une base d'onde plane</i>	28
<i>III.2.4 Le pseudo-potentielle</i>	29
<i>III.2.5 Le pseudo-potentielle à norme conservée</i>	31
<i>III.2.6 Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée</i>	32
<i>III.2.6.1 Pseudo-potentielle de Troulier-Martins</i>	32
<i>III.2.6.2 Hartwigzen-Geodcker Hutter pseudo-potentiel</i>	33
<i>III.3 Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux</i>	33
<i>Références</i>	35

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

<i>IV. Introduction</i>	37
<i>IV.1 Détails et techniques de travail</i>	37
<i>IV.2. Test de convergence</i>	37
<i>IV.2.1 Convergence de Ecut et NK-point</i>	38
<i>IV.3 Propriétés Structurales</i>	39
<i>IV.4 Propriétés électroniques</i>	43
<i>IV.4.1 Structure de bande</i>	43
<i>IV.4.2 Densité d'états</i>	45
<i>IV.5 Propriétés élastiques</i>	46
<i>IV.5.1 Introduction</i>	46
<i>IV.5.2 Propriétés mécaniques</i>	49
<i>IV.6 Propriétés thermodynamiques</i>	52
<i>IV.6.1 Introduction</i>	52
<i>IV.6.2 Paramètre de maille sous température</i>	52

<i>IV.6.3 Module de compressibilité</i>	53
<i>IV.6.4 La capacité calorifique à volume constante</i>	54
<i>IV.6.5 L'entropie du système S</i>	55
<i>Références</i>	57
<i>Conclusion générale</i>	60
<i>Résumé</i>	
<i>Abstract</i>	
<i>ملخص</i>	

N ^o	Liste des Figures	Page
CHAPITRE I : Généralités sur les semi-conducteurs de type III-V		
01	Figure I.1 Tableau périodique partiel.	6
02	Figure I.2 Structure cristalline zinc de blende du GaN	7
03	Figure I.3 Structure cristalline hexagonale du GaN	8
04	Figure I.4 Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées	9
05	Figure I.5 Diagramme de bandes de GaN en phase hexagonale et cubique	9
06	Figure I.6 Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct	10
CHAPITRE III : La méthode de Pseudo potentiel		
07	Figure III.1 Différents type des pseudo-potentiels	27
08	Figure III.2 le potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	30
09	Figure III.3 Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel.	32
CHAPITRE VI : Résultats et discussions		
10	Figure IV.1 Convergence de l'énergie totale de GaN en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6) : a) GGA b) LDA	39
11	Figure IV.2 Convergence de l'énergie totale de GaN en fonction du nombre de point K pour Ecut =170: (a) GGA (b) LDA	39
12	Figure IV.3 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaN dans les deux approximations : LDA- GGA.	41
13	Figure IV.4 Structures de bandes électroniques de composé GaN dans les deux Approximations : LDA et GGA.	44
14	Figure IV.5 La densité d'état totale et partielle du GaN dans les deux approximations LDA et GGA.	47
15	Figure IV.6 La variation relative des paramètres de maille de GaN en fonction de la température pour les deux approximations LDA et GGA.	53
16	Figure IV.7 La variation relative du module de compression β_0 de GaN en fonction de la Température pour les deux approximations LDA et GGA.	54

17	Figure IV.8 Changement de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de GaN en fonction de la température pour les deux approximations LDA et GGA.	55
18	Figure IV.9 Variation de l'entropie S par rapport à la température pour le composé GaN	56

N°	<i>Liste des Tableaux</i>	Page
<i>CHAPITRE I : Généralités sur les semi-conducteurs de type III-V</i>		
01	Tableau I.1 Relevé des valeurs des paramètres de maille du h-GaN à 300°k	8
<i>CHAPITRE IV : Résultats et discussions</i>		
02	Tableau IV.1 Les valeurs de convergence de GaN par les approximations LDA et GGA	38
03	Tableau IV.2 Constante de réseau a, le module de compression β et sa dérivée par rapport à la pression B' de GaN	42
04	Tableau IV.3 Les gaps énergétiques $E_g(\Gamma-\Gamma)$, $E_g(\Gamma-X)$ et $E_g(\Gamma-L)$ de GaN comparés avec d'autres calculs (tous les gaps d'énergies sont en eV).	45
05	Tableau IV.4 Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de GaN	49
06	Tableau IV.5 Module de compression β_0 (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν de GaN	51

Introduction
générale

Introduction générale

Au début de la découverte des matériaux semi-conducteurs, fin des années quarante du siècle, les physiciens ont focalisé leurs recherches en matière des dispositifs électroniques et optoélectroniques, en s'intéressant aux matériaux semi-conducteurs monoatomiques, tel que le silicium et le germanium.

Au fil du temps, le progrès scientifique a poussé les chercheurs physiciens à se concentrer sur les composés binaires de type III-V (constitués d'éléments de la troisième et de la cinquième colonne du tableau périodique), et de type II-VI (constitués d'éléments de la deuxième et de la sixième colonne du tableau périodique). Ces matériaux semi-conducteurs ont permis d'ouvrir des horizons scientifiques prometteurs [1,2,3].

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques, Les nano-cristaux de ces semi-conducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des applications en micro nanoélectronique, optoélectronique, ou même photovoltaïque [4,5].

Au cours des dernières années, l'étude des semi-conducteurs obtenus par combinaison des éléments des groupes III et V du tableau périodique a été largement stimulée par la nécessité de mettre au point les dispositifs électroniques et optoélectroniques plus efficaces en vue de maintenir le rythme de la technologie [6].

Les méthodes Ab-initio ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. Parmi ces méthodes qui ont grandement fait avancer la physique de solide, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), qui a valu le prix de Nobel à W. Kohn en 1998. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. Elle s'impose aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant, utilisé dans presque tous les domaines de la physique (physique de la matière condensée, des liquides, des plasmas, l'étude des surfaces et des nanostructures, etc.), dans la biologie, la chimie, etc. Cette utilisation intensive de la DFT est allée de pair ces dernières années avec la construction de machines massivement parallèles. Pour se fixer les idées, on est aujourd'hui capable de traiter, avec des stations de calcul, des milliers d'atomes, en utilisant des codes performants sur ces machines [7].

Dans le présent travail de thèse, nous avons effectué une étude *ab initio* des quelques propriétés physiques: structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de nitrure de gallium GaN dans la phase zinc blende, par la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé et la méthode de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye).

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

L'introduction de cette thèse a été consacrée à faire apparaître l'importance technologique des composés III-V et l'intérêt de la simulation numérique.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les bases fondamentales des semi-conducteurs III-V utilisés dans cette étude ainsi que leurs différentes propriétés analysées et expliquées dans les travaux théoriques précédents.

Dans le second chapitre où nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul *ab initio*, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une description plus détaillée de la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes.

Le quatrième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Référence

- [1] I.Vurgaftman, J.R Meyer and L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001) and references cited therein.
- [2] S. Bhargava, H.-R. Blank, E. Hall, M.A. Chin, H. Kroemer and V. Narayanamurti, Appl. Phys. Lett. 74, 1135(1999).
- [3] H.-R. Blank, S. Mathis, E. Hall, S. Bhargava, A. Behres, M. Heuken, H. Kroemer and V. Narayanamurti, J. Cryst. Growth 187, 18 (1998).
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [5] F. El Haj Hassan, A. Breidia, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Pagès Journal of Alloys and Compounds 499, p 80-89 (2010).
- [6] H.Morkoç, S.N.Mohammad, Science,267,51(1995)
- [7] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab- initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).

CHAPITRE I

Généralités sur les semi- conducteurs de type III-V

I.1 Introduction

Des perspectives très prometteuses s'offrent aux semi-conducteurs composés III-V, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Ils sont en effet dotés d'une forte mobilité électronique et, le plus souvent, d'une bande interdite directe permettant l'émission de lumière. Ces propriétés leur offrent un large champ d'applications nouvelles dans des domaines très divers incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance hyperfréquence et l'optoélectronique intégrée.

En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes: mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera par exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, GaAlAs, InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques, Les nano-cristaux de ces semi-conducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des applications en micro nanoélectronique, optoélectronique, ou même photovoltaïque.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux semi-conducteurs III-V

I.2 Les semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à base d'un élément de la colonne V et d'un élément de la colonne III du tableau périodique de Mendeleïev (Figure I.1). Ainsi de nombreux composés binaires, ternaires et quaternaires peuvent être réalisés[3].

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN)

1	IA H 1 Hydrog..	IIA										IIIA B 5 Boron	IVA C 6 Carbon	VA N 7 Nitroge	VIA O 8 Oxygen	VIIA F 9 Fluorine	VIIIA Ne 10 Neon	
2	Li 3 Lithium	Be 4 Beryllium											Al 13 Alumin..	Si 14 Silicon	P 15 Phosph	S 16 Sulfur	Cl 17 Chlorine	Ar 18 Argon
3	Na 11 Sodium	Mg 12 Magne..	IIIB Sc 21 Scandi..	IVB Ti 22 Titanium	VB V 23 Vanadi..	VIB Cr 24 Chromi..	VIIIB Mn 25 Manga..	VIIIB Fe 26 Iron	VIIIB Co 27 Cobalt	VIIIB Ni 28 Nickel	IB Cu 29 Copper	IIB Zn 30 Zinc	Ga 31 Gallium	Ge 32 Germa..	As 33 Arsenic	Se 34 Selenium	Br 35 Bromine	Kr 36 Krypton
4	K 19 Potassi..	Ca 20 Calcium	Y 39 Yttrium	Zr 40 Zircon..	Nb 41 Niobium	Mo 42 Molybd..	Tc 43 Techne..	Ru 44 Ruthen..	Rh 45 Rhodium	Pd 46 Palladiu	Ag 47 Silver	Cd 48 Cadmiu	In 49 Indium	Sn 50 Tin	Sb 51 Antimo	Te 52 Tellurium	Br 35 Bromine	Kr 36 Krypton
5	Rb 37 Rubidium	Sr 38 Stronti..	La 57 Lantha..	Hf 72 Hafnium	Ta 73 Tantalum	W 74 Tungst..	Re 75 Rhenium	Os 76 Osmium	Ir 77 Iridium	Pt 78 Platinum	Au 79 Gold	Hg 80 Mercury	Tl 81 Thalliu	Pb 82 Lead	Bi 83 Bismut	Po 84 Polonium	At 85 Astatine	Rn 86 Radon
6	Cs 55 Cesium	Ba 56 Barium	Ac 89 Actinium	Rf 104 Reserf..	Db 105 Dubnium	Sg 106 Seabor..	Bh 107 Bohrium	Hs 108 Hassium	Mt 109 Meitner..	Uun110 Ununni..	Uuu111 Ununu..							
7	Fr 87 Francium	Ra 88 Radium																
L			Ce 58 Cerium	Pr 59 Praseo..	Nd 60 Neody..	Pm 61 Promet..	Sm 62 Samar..	Eu 63 Europium	Gd 64 Gadolin	Tb 65 Terbium	Dy 66 Dyspro..	Ho 67 Holmium	Er 68 Erbium	Tm 69 Thulium	Yb 70 Ytterbi..	Lu 71 Lutetium		
A			Th 90 Thorium	Pa 91 Protact..	U 92 Uranium	Np 93 Neptun..	Pu 94 Plutoni..	Am 95 Americ..	Cm 96 Curium	Bk 97 Berkel..	Cf 98 Califor..	Es 99 Enstein..	Fm 100 Fermium	Md 101 Mendel..	No 102 Nobelium	Lr 103 Lawren..		

Figure I.1 Tableau périodique partiel [3]

I.2.1 Formes cristallographique

On peut obtenir un semi-conducteur de type III-V si la somme des électrons de valence des deux espèces (III, V) est égale à 8 électrons [4]. Les semi-conducteurs III-V à base de nitrure sont des corps formés à partir d'un élément de la 1ère ligne de la Vème colonne, c'est-à-dire l'azote, et d'un élément de la IIIème colonne de la classification périodique de Mendeleïev, par exemple :

- 7 N [He] 2s2 2p3 Le nombre d'électron de valence est 5 électrons.
- 31Ga [Ar] 3d10 4s2 4p1 Le nombre d'électron de valence est 3 électrons.

I.2.2 Structure cristalline

Matériaux III-V peuvent exister sous deux formes cristallines différentes (Polytypes) : la structure zinc-blende (cubique) et la structure wurtzite (hexagonale) toutes deux représentées sur la figure (I.2, I.3)

I.2.2.1 Structure zinc-blende

Cette structure est formée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées comprenant chacun un type d'atome décalé d'un quart par rapport à la diagonale de la maille. Cette structure est thermodynamiquement instable et est moins exploitée par rapport à l'autre type, la valeur de sa maille élémentaire est de $a_0 = 4.511 \text{ \AA}$ à 300K.

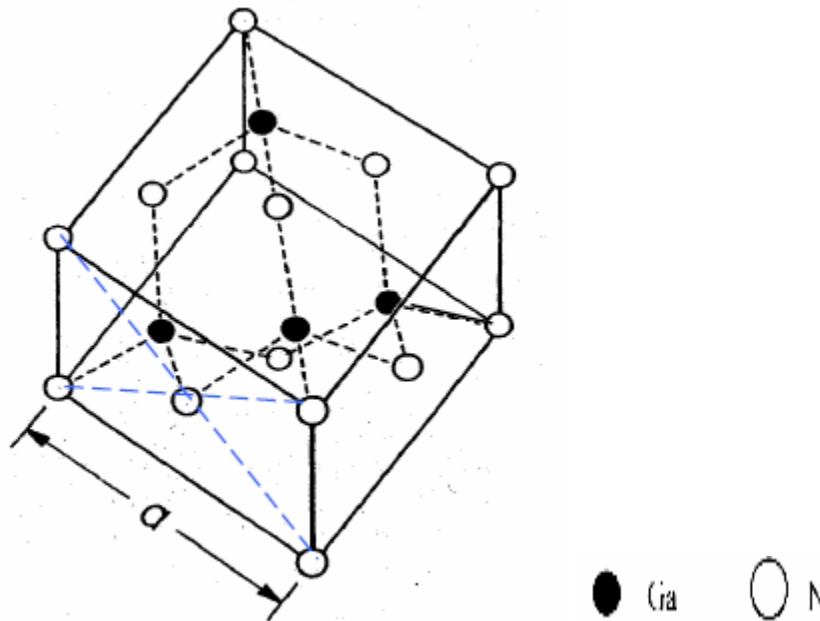


Figure I.2 Structure cristalline zinc de blende du GaN [4]

I.2.2.2 Structure wurtzite.

Celle-ci par contre est constituée de deux réseaux hexagonaux, l'un avec les atomes de gallium et l'autre avec les atomes d'azote, interpénétrés et décalés entre eux suivant l'axe c de $5/8$ de la maille élémentaire. (Figure I.3)

La structure wurtzite possède deux paramètres principaux, (a_0) le paramètre de maille latérale et (c_0) le paramètre de maille verticale. Leurs valeurs ainsi que celles d'autres semi-conducteurs sont portées sur le tableau I.1 [5]

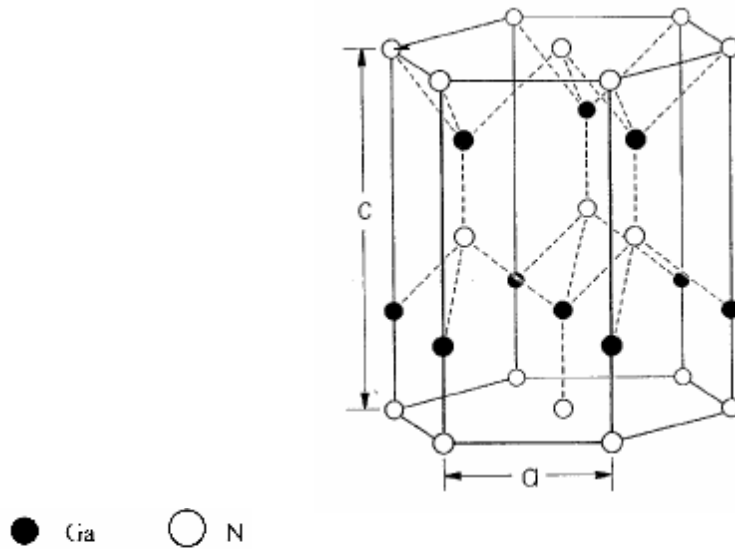


Figure I.3 Structure cristalline hexagonale du GaN [4]

Matériaux	AlN	GaN	InN
$A(A^\circ)$	3.112	3.189	3.540
$C(A^\circ)$	4.982	5.185	5.705

Tableau I.1 Relevé des valeurs des paramètres de maille du h-GaN à 300°k [5]

I.2.3 Réseau réciproque, zone de Brillouin

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées (énergie- vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde k caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique).

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représenté sur la figure 1.4. Elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($k=0$) et des axes de symétrie :

Il existe : 3 axes équivalents $\langle 100 \rangle$

4 axes équivalents $\langle 111 \rangle$ avec les points correspondants L.

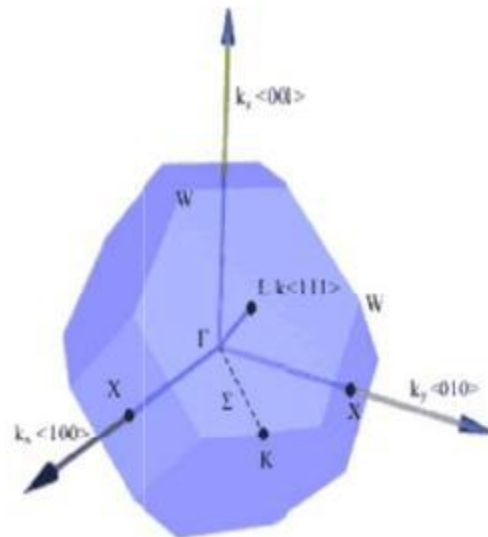


Figure I.4 Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées

I.3 Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V

Les deux poly-types de GaN présentent, comme la plupart des matériaux III-V, une bande interdite directe au point Γ , centre de la première zone de Brillouin ($K=0$) [6]

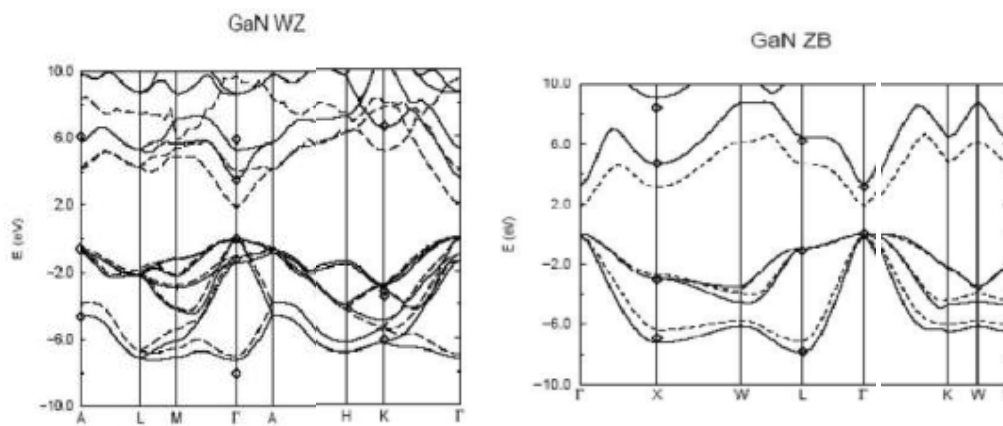


Figure I.5 Diagramme de bandes de GaN en phase hexagonale et cubique [6]

Dans la structure cubique, le couplage spin orbite divise le haut de trous lourds et légers, dégénérées en Γ .

Dans le cas du GaN hexagonal la non cubicité de la maille donne lieu, de plus, champ électrique appelé champ cristallin qui induit une levée de dégénérescences au point Γ des trous lourds et trous légers optiques du GaN résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence la plus haute et la plus basse, les

transitions peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts ses propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnant des informations sur la structure et la composition du matériau [6].

I.4 Gap direct – Gap indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure I.6 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité. Figure I.6.

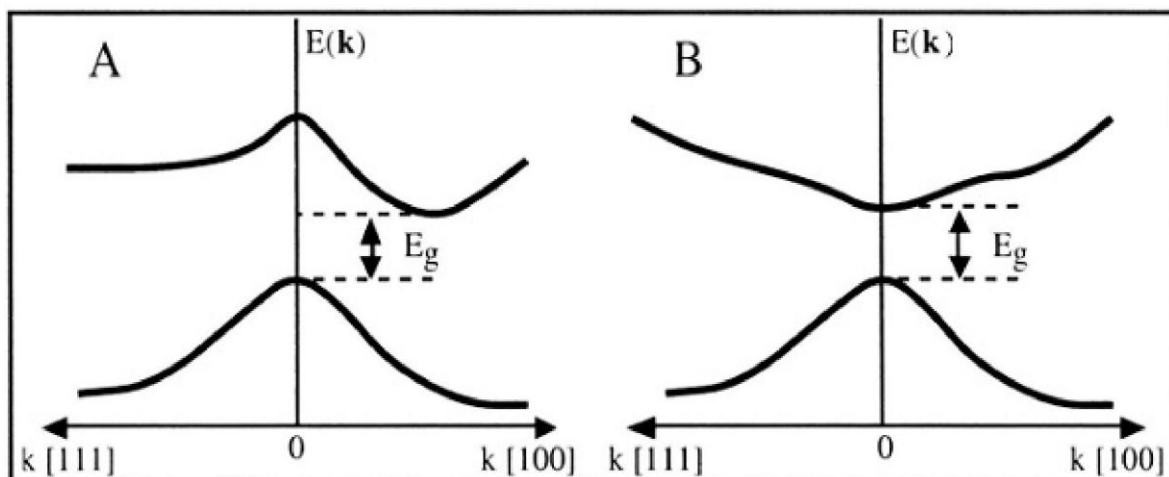


Figure I.6 Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [7]

Référence

- [1] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [2] F. El Haj Hassan, A. Breidia, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Pagès Journal of Alloys and Compounds 499, p 80-89 (2010).
- [3] Yacine MAROUF, ''Modélisation des cellules solaires en InGaN en utilisant Atlas Silvaco'', mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [4] K.BENATMAN. Mémoire de Magister : Etude de lasers à base de semi-conducteur III.V. Université de BATNA, 1989.
- [5] A.M.MALIK "Technology and Physics of Gate Recessed GaN/AlGaN FETs".
Thèse de doctorat, université de Stuttgart, 2003.
- [6] Rongming. Chu "AlGaN/GaN single and double channel high electron mobility Transistors", thesis MCS Hongkong University of science and technology, 2004
- [7] Agnès PHILIPPE, ''Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium Hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus'', thèse doctorat, L'institut National des Sciences appliquées de Lyon, 1999.
- [8] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976)

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi (r_1, r_2, r_3 \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons [1].

II.2 L'équation de Schrödinger

Un système cristallin est constitué de deux types de particules : les noyaux et les électrons. Si on désigne par $r_1, r_2 \dots, r_n$, les coordonnées spatiales des électrons qui constituent le système cristallin et par $R_1, R_2 \dots, R_n$ celles des noyaux, La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) :

$$H\Psi (R_n, r_n) = E\Psi (R_n, r_n) \dots \dots \dots (II.1)$$

Où H représente l'Hamiltonien du système cristallin, Ψ sa fonction propre et E l'énergie propre.

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

$$H_{\text{total}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \dots \dots \dots \text{(II.2)}$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{est l'énergie cinétique des électrons})$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_K \Delta_K \quad (\text{est l'énergie cinétique des noyaux})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre électrons})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |R_k - R_l|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre noyaux})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - r_i|} \quad (\text{Interactions coulombienne entre noyaux et électrons})$$

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = la masse de noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement

A ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendant de (N + M) particules en interaction.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être

décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela, il faut faire des approximations.

II.2.1 L’approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante [2].

On peut alors réécrire l’Hamiltonien total sous la forme :

$$H_{\text{tot}} = H_e + V_{N-N} \dots\dots\dots (II.3)$$

A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$).

L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types nanoélectronique (T_e et V_{N-e}) et bioélectroniques (V_{e-e}) :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots\dots\dots (II.4)$$

H_e est l'Hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons. Les fonctions d'ondes du cristal peuvent se mettre sous la forme d'un produit entre les fonctions d'ondes électroniques et les fonctions d'ondes nucléaires.

$\Psi (R,r) = \Psi_N (R) \Phi_e (R,r)$ est une solution de l’équation aux valeurs propres suivantes :

$$(H_N + H_e) \Psi_N \Phi_e = E \Psi_N \Phi_e \dots\dots\dots (II.5)$$

Où :

$\Psi_e(R, r)$ et $\Psi_N (R)$ dans l'équation précédente représentent la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde nucléaire respectivement.

Ces deux fonctions d'ondes sont déterminées à partir des équations suivantes :

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \dots\dots\dots (II.6)$$

$$H_N \Psi_N = E_N \Psi_N \dots\dots\dots (II.7)$$

Soit H_N l'Hamiltonien nucléaire défini par :

$$H_N = T_N + U_{NN} + E_e(R) \dots\dots\dots (II.8)$$

Ainsi, l'énergie électronique $E_e(R)$ apparaît comme l'énergie d'interaction effective entre les noyaux.

II.2.2 L'approximation Hartree-Fock

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales).

Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion

inter-électronique de l'Hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales Ψ proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2^{n/2}(n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & & \Psi_n(N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots (II.9)$$

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en

interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [3,4] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des

années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [5] d'une part et Kohn et Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

II.3.1 La densité électronique

Dans un système électronique, le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique et notée souvent $\rho(\mathbf{r})$. Elle s'exprime en fonction du carré de la fonction d'onde $|\Psi|^2$. Pour un électron 1 à \mathbf{r}_1 , la densité $\rho(\mathbf{r})$ est définie par

$$\rho(r) = \rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 dX_1 dX_2 \dots dX_N \dots \dots \dots \text{(II.10)}$$

La densité $\rho(\mathbf{r})$ détermine la probabilité de trouver n'importe quel des N électrons dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_1$, quel que soit son spin, et quel que soit la position et le spin des $(N-1)$ autres électrons. L'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans $d\mathbf{r}_1$. Mais du fait de l'indiscernabilité des électrons, la densité électronique est N fois cette probabilité. La densité possède les propriétés importantes suivantes :

(1) est une fonction non-négative des seules trois variables spatiales, contrairement à la fonction d'onde électronique qui dépend de $3N$ coordonnées spatiales plus N coordonnées de spin. Ceci permet de réduire le temps des calculs lors de l'utilisation de la densité au lieu de la fonction d'onde dans les calculs de la structure électronique.

(2) s'annule à l'infini, et s'intègre au nombre total d'électrons:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0, \text{ et } \int \rho(r) dr_1 = N \dots \dots \dots \text{(II.11)}$$

(3) contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X neutronique.

La densité $\rho(r)$ est riche en informations : « *La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires* » (E. Bright Wilson, 1965).

II.3.2 Les théorèmes de Hohenberg –Kohn

Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, Hohenberg et Kohn [5] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la DFT telle qu'elle est admise aujourd'hui.

La DFT appropriée au traitement des solides est développée par Hohenberg-Kohn en 1964 sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, et à travers lui l'énergie totale, comme fonctionnelle unique de la densité $\rho(\mathbf{r})$, une grandeur adoptée comme variable de base de la DFT. La DFT moderne repose sur les deux théorèmes fondus et démontrés par Hohenberg et Kohn, qui s'appliquent à tout système de N électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et dont l'état fondamental (groundstate : GS) est non-dégénéré. Ces deux théorèmes sont donnés comme suit:

II.3.2.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante :

«The external potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ is (to within a constant) a unique functional of $\rho(\mathbf{r})$; since in turn $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ fixes the Hamiltonian, we see that the full many particle ground state is a unique functional of $\rho(\mathbf{r})$ ».

Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. Comme $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ définit à son tour l'Hamiltonien \hat{H} , toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par $\rho(\mathbf{r})$.

Le corollaire en résultant de ce premier théorème est que la densité de l'état fondamental détermine le potentiel externe et ainsi l'Hamiltonien du système à une constante près. Elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger électronique. En principe, la résolution de cette dernière avec ce Hamiltonien donne accès à toutes les fonctions d'onde (états

fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes. Par conséquent, ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental [7].

II.3.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le 1er théorème de Hohenberg-Kohn dit que la densité de l'état fondamental est, en principe, suffisante pour déterminer toutes les propriétés d'un tel système. Cependant, la question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ? La réponse à cette question est donnée par le 2ème théorème de Hohenberg-Kohn qui précise la façon dont ce problème devrait être abordé. Le 2ème théorème de Hohenberg-Kohn établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ et il s'énonce de la manière suivante:

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

En effet, les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'existence de cette fonctionnelle, mais ils ne donnent plus sa forme et n'offrent aucun guide pratique pour la construction explicite de F_{HK} et ces composantes. C'est en 1965 que Kohn et Sham [6] ont proposé un formalisme qui permet de contourner la difficulté dans la détermination exacte de F_{HK} . Le formalisme de Kohn-Sham (KS) a été développé à partir du simple constat que l'énergie cinétique exacte d'un système modèle sans interaction est d'abord facilement calculable, mais surtout constitue une très bonne approximation de l'énergie cinétique exacte.

II.3.3 Approche de Kohn-Sham

L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham est de remplacer le système réel de N électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement. Cette idée de Kohn-Sham repose sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la même densité exacte de l'état fondamental du système réel par un système fictif de particules indépendantes. Maintenant, considérons un système d'électrons fictif sans interaction équivalent au système réel existé. Le point de départ est un Hamiltonien de référence dans lequel les électrons

n'interagissent pas entre eux ($V_{ee} = 0$) et ne sont soumis qu'au potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{eff}(\mathbf{r})$. L'Hamiltonien du système s'écrit alors dans cette approximation comme suit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i=1}^N V_{eff}(r_i) \dots\dots\dots (II.12)$$

En conclusion, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT revient tout simplement à résoudre de manière self-consistante le système des équations de Kohn-Sham.

II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, 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.

II.4.1 Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_S[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [8,9].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_S^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}} \dots\dots\dots (II.13)$$

Où n constante

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_S^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}} \dots\dots\dots (II.14)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_s(r) = \int d^3r T_S^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3r n(r)^{\frac{5}{3}} \dots\dots\dots (II.15)$$

Avec l'approximation $T_S[n] \approx T_{SLDA}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_S en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n = \text{constante}$ par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_s^{LDA} = \int \varepsilon_{XC}[n(r)]n(r)dr \dots\dots\dots (II.16)$$

Où $\varepsilon_{XC}(r)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

II.4.2 Approximation de Gradient généralisé(GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\nabla^{\rightarrow}(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [10]:

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon [n(r), \nabla n(r)] \dots\dots\dots (II.17)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \nabla n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft [11] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

Références

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik, B84, p 457 (1927).
- [3] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, p 542 (1928).
- [4] E. Fermi. Z. Phys, 48: i 3 (1928).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, p 864 (1964).
- [6] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, p 1133 (1965).
- [7] Richard M. Martin, Electronic structure Basic Theory and Practical Methods
(CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, UK 2004).
- [8] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, Phys. Rev. B 34, p 1017 (1986).
- [9] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, Phys. Rev. B 36, p 6058 (1987).
- [10] J. A. Sanjurjo et al, Phys. Rev. B 28, p 4579 (1983).
- [11] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10, p 7995 (1995).

CHAPITRE III

La méthode de Pseudo-potentiel

III.1 Introduction

La théorie des pseudo-potentiels a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études d'états des couches minces, des années plus tard, Hellman proposa une approche pseudo-potentiel pour le calcul des niveaux d'énergies des métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et les autres propriétés des semi-conducteurs.

Le concept de base d'un pseudo-potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [1] l'approche (PP) est basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel [2].

III.2 Méthode de pseudo-potentiel

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système (noyaux + tous les électrons (AE)) à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi et alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [3].

III.2.1 Construction d'un pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiel des atomes individuels
- Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel.
- il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.
- il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p, d, c.-à-d., le pseudo-potentiel dépend du moment angulaire (pseudo-potentiel non-local). Ceci est illustré dans la figure suivante.

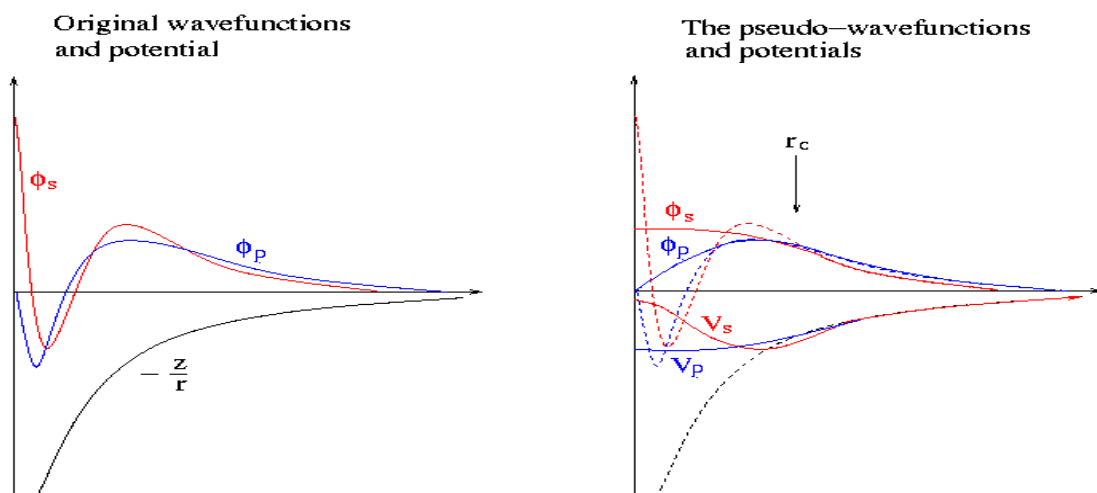


Figure III.1 Différents type des pseudo-potentiels

De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels ont donc été créées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudo-potentiel sont divisées en deux catégories : les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme.

III.2.2 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [4] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal.

La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k}, \vec{R})$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal :

$\varphi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \exp(i\vec{K}, \vec{r}) f_i(\vec{r})$ Où $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs G du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \dots \dots \dots (III.1)$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} \exp[i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \dots \dots \dots (III.2)$$

Où \vec{G} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron φ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i .

Le vecteur K est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ), la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie.

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points k .

III.2.3 Une base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i,\vec{K}+\vec{G}}$, pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [5]. En conséquence, la base d'ondes

planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

III.2.4 Le pseudo-potentielle

Le pseudo-potentiel a été introduit pour la première fois par Fermi (1934) pour l'étude des niveaux atomiques observés. La technique du pseudo-potentiel [6, 7, 8, 9] s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [6]. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudo-potentiel. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur.
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur.
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence.
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence.

Les pseudo-fonctions d'onde peuvent être ainsi obtenues avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'ondes de Kohn-Sham, et cela réduit considérablement les calculs numériques.

Le potentiel subit un traitement similaire. La singularité en $-\frac{1}{r}$ autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudo-potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [10]. Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [11].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne écrantée par les électrons du cœur, celle des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et les termes d'échange-corrélation. Celle-ci est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potentiel [12, 13].

III.2.5 Le pseudo-potentielle à norme conservée

Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudo-potentiels à norme conservée ont été élaborés. Un pseudo-potentiel est créé pour chaque moment angulaire et doit pour une configuration électronique atomique donnée (pas forcément l'état fondamental) satisfaire quatre propriétés:

- Les valeurs propres de obtenues par le calcul avec tous les électrons et les valeurs propres du calcul avec le pseudo-potentiel doivent être identiques.
- Les fonctions d'onde réelles et les fonctions d'ondes obtenues avec le pseudo-potentiel doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure r_c .
- L'intégrale, entre 0 et r_c , de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le Pseudo-potentiel doivent être identiques pour chaque orbitale de valence (Propriété de conservation de la norme).

$$\int_0^{r_c} |\Psi_L^{PS}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^{r_c} |\Psi_L^{AE}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \dots\dots\dots (III.3)$$

- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde réelle et de la pseudo fonction d'onde doivent être identiques au-delà de $c r$, ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie. Ces

pseudo-potentiels à norme conservée ont été développés par Troullier et Martins, et Hamann. Ici dans ce travail on a utilisé les pseudo-potentiels de Troullier et Martins.

III.2.6 Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée

III.2.6.1 Pseudo-potentielle de Troullier-Martins

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital (l) ont la forme suivante dans la région du cœur [14]:

$$R_l^{ls}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r < r_c \dots\dots\dots (III.4)$$

Où :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \dots\dots\dots (III.5)$$

Les coefficients sont déterminés à partir de de la condition de conservation de la norme de la fonction d'onde pour $r < r_c$ et la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c , et la condition.

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence.

Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \epsilon_{nr} - \frac{l(l+1)}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d}{dr^2} [\Psi_l^{ps}(r)] \dots\dots\dots (III.6)$$

En fin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potentiel écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{XC}[n^{ps}(r)] \dots\dots\dots (III.7)$$

Où $n^{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

III.2.6.2 Hartwigzen-Geodcker Hutter pseudo-potentiel

Hartwigzen Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potentiel de Bachelet-Hamman-Schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [15] est aussi utilisée dans leur construction [6] La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = -\frac{Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times [c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \dots] \quad (\text{III.8})$$

Où erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.-à-d. la charge totale moins la charge de valence.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potentiel est qu'ils « fitent » leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles même construites à partir de ces derniers.

III.3 Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux

...L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité,...implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela

1. l'intégrale exacte sur un ensemble de points k de la zone de Brillouin et pour cela il faut introduire un nombre suffisant de points k, surtout dans les régions où l'intégrale varie rapidement.

2. la symétrie peut [être utilisée pour réduire les calculs.

....N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier

$$g(\vec{K}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} \quad \text{Ou } \vec{R}_n \text{ sont les vecteurs du réseau direct.}$$

Des points spéciaux sont choisis pour l'intégration des fonctions périodiques, le premier point le plus spécial est le point de Baldereschi [16], où l'intégration se réduit à un point. Son choix est basé sur, il y a toujours quelques points, point de la valeur moyenne, ou la valeur de l'intégrale vaut à la valeur calculé à ce point, et en utilisant la symétrie de cristal on peut avoir approximativement ces points, les coordonnées de point de la valeur moyenne pour un système cubique sont trouvées d'avoir les valeurs suivantes, cubique simple $\frac{\pi}{a} (1/2, 1/2, 1/2)$, cubique centré $\frac{2\pi}{a} (1/6, 1/6, 1/2)$, cubique à faces centrées $\frac{2\pi}{a} (0.6223, 0.6223, 1/2)$. Chadi et Cohen [17] ont généralisé cet idée et ont donné des équations pour 'les meilleurs' ensembles de points.

La méthode générale proposé par Monkhorst et Pack [18] est maintenant la plus utilisée puisque elle donne des ensembles uniformes de points déterminés par une formule simple valide quel que soit le cristal, qui est la suivante, pour un système trois dimensions

$$\vec{K}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i \quad \text{Ou } \vec{G}_i \text{ sont les vecteurs de réseau réciproque, } n_i=1, 2, \dots, N.$$

La relation précédente permet de sélectionner k points uniformément répartis dans la zone de Brillouin. Ces k sont ensuite divisés en un certain nombre de groupes. Chaque groupe contient un nombre bien déterminé de points K_j reliés par les opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Un seul point K_j représentatif est choisi de chaque groupe pour contribuer dans le calcul des valeurs moyennes à travers la zone de Brillouin. On associe à chaque point K_j un facteur de pondération qui traduit le poids avec lequel le groupe qui est représenté par ce point K_j entre dans le calcul.

Références

- [1] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, *Mineral. Mag.* 62, p 585 (1998).
- [2] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, *Mag.* 53, p 98 (1994).
- [3] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* 10, p 7995 (1995).
- [4] F. Bloch, *Z. Phys.* 59, 208 (1929).
- [5] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64, p 1045 (1992).
- [6] P. Y. Yu and M. Cardona *Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties*, Springer- Verlag (2001).
- [7] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, p 1169 (1940).
- [8] D. Brust, J. C. Phillips and F. Bassani, *Phys. Rev. Lett.* 9, p 94 (1962).
- [9] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 14, p 552 (1976).
- [10] U. Von Barth, C.D. Gellat, *Phys. Rev.*, B 21, p 2222 (1980).
- [11] Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport* 9, p 115 (1989).
- [12] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, et al, *Rev. Mod. Phys.*, 64, p 1045 (1992).
- [13] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Comm.*, 119, p 67 (1999).
- [14] C. Stamfl, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5521.
- [15] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. *Phys. Rev. B* 58, p 3641 (1998).
- [16] Balderchie, J.B. Mann, T.M. Wilson, J.H. Wood. *Phys. Rev.* 184, p 672, (1969).
- [17] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8, p 5747 (1973).
- [18] H. J. Monkhorst , J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, p 5189 (1976).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV. Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamique de composé GaN dans la phase zinc blende en utilisant le code ABINIT.

IV.1 Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basée sur la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes(PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2] implémentée dans le code Abinit qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux, et la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasiharmonique de Debye. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof. Nous avons utilisé la forme de pseudo potentiel à norme conservée proposée par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [3]. L'énergie potentielle d'interaction entre d'une part les électrons du cœur et les noyaux et d'autre part les électrons de valence a été décrite par un pseudo-potentiel de type ultra-soft. Les orbitales du Ga (3d10 4s2 4p1), N (2s2 2p3) sont traités comme des électrons de valence. La première zone de Brillouin a été échantillonnée en adoptant différentes grilles de maillage homogène de type Monkhorst et Pack.

L'étude des différentes propriétés des polymorphes de GaN a été abordée en effectuant des tests de convergence par rapport à deux paramètres essentiels. Ces derniers sont: la grille des points k utilisées dans l'échantillonnage de la 1ère zone de Brillouin et l'énergie de coupure E_{cut} , nécessaire pour fixer la taille de la base d'onde plane utilisée pour développer les fonctions d'onde de valence.

IV.2. Test de convergence

Avant de calculer les propriétés élastiques, électroniques et thermodynamique, il faut par d'optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin (nkpt).

IV.2.1 Convergence de E_{cut} et NK-point

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie (E_{cut}) allant de 30 à 230 eV, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de Cutoff .

Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin : Les valeurs du nombre de points K (Ngkpt) sont variées de (2 2 2) à (14 14 14) pour GaN. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K. Les deux approximations la LDA et la GGA sont utilisées pour la convergence.

Les Figures IV.1 et IV.2 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction des NK-points pour les deux approximations LDA et GGA.

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-6} eV. D'après les derniers résultats de calcule de l'énergie demande une énergie cinétique de coupure et un nombre de point K pour optimiser la structure et les résultats de convergence dans le Tableau IV.1 :

Tableau IV.1 Les valeurs de convergence de GaN par les approximations LDA et GGA

L'approximation	$E_{cut}(Ha)$		Ngkpt	
	LDA	GGA	LDA	GGA
GaN	170	170	(6×6×6)	(6×6×6)

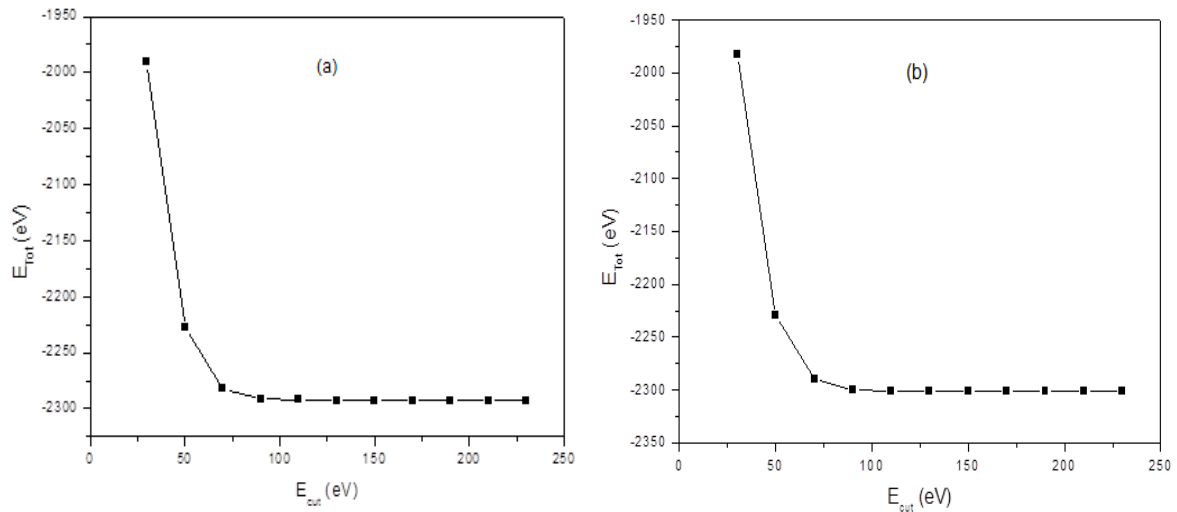


Figure IV.1 Convergence de l'énergie totale de GaN en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour NK-point (6 6 6) : a) GGA b) LDA

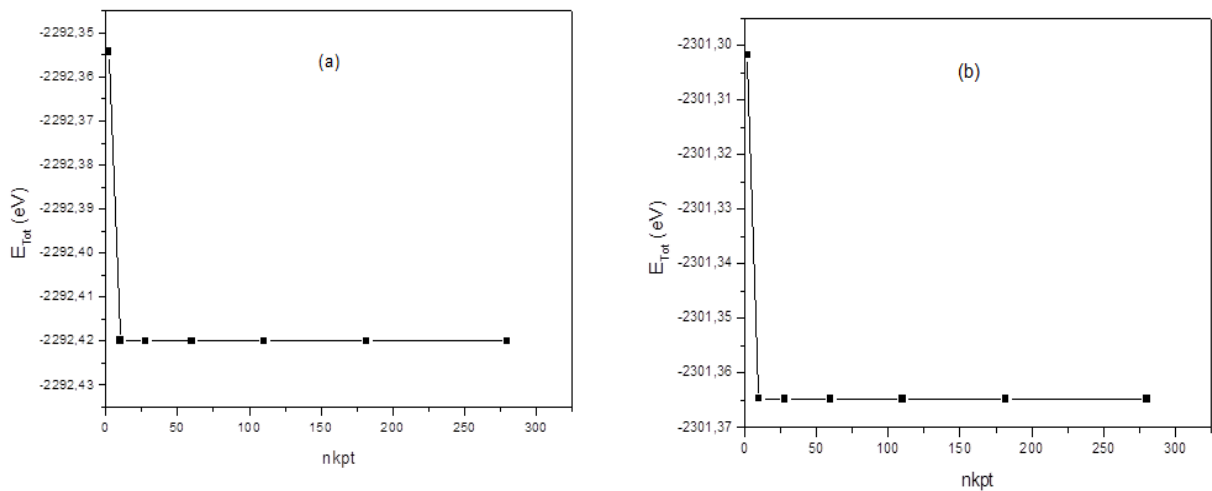


Figure IV.2 Convergence de l'énergie totale de GaN en fonction du nombre de point K pour $E_{cut} = 170$: (a) GGA (b) LDA

IV.3 Propriétés Structurales

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de composé binaire; à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par

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

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B', le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression respectivement.

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots(IV.2)$$

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

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \dots\dots\dots(IV.3)$$

Après avoir fixé les paramètres d'optimisation a , nous suivons la même procédure pour l'optimisation du volume et détermination des paramètres de maille : On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA, nous avons représenté sur la Figure (IV.3), et Les résultats numériques obtenus sont donnés dans le Tableau IV.2.

Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, ce tableau contient également des données expérimentales et d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques. Il est à noter que les résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature ne concernent que le composé binaire.

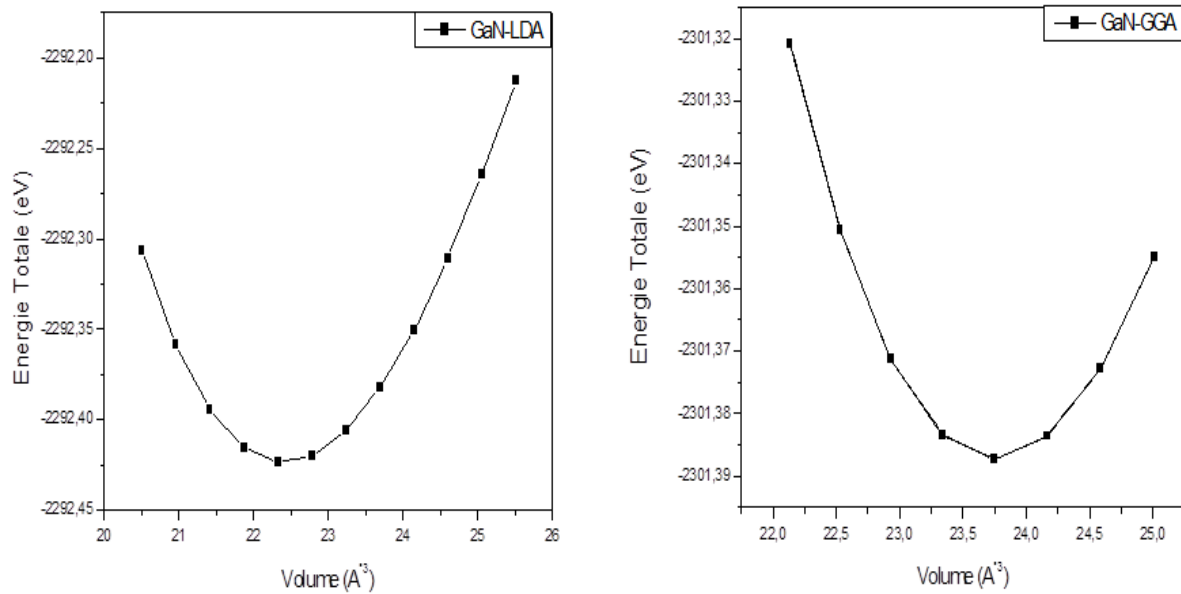


Figure IV.3 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaN

Dans les deux approximations : LDA- GGA.

On trouve que l'énergie minimale est :

- ✓ Pour l'approximation LDA : $E_0 = -2292.423$ eV
- ✓ Pour l'approximation GGA : $E_0 = -2301.378$ eV

Dans le Tableau (IV.2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour le composé binaire GaN dans la structure zinc-blende en utilisant deux approximations LDA et GGA. Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales et à d'autres prédictions théoriques.

Tableau IV.2 Constante de réseau a , le module de compression β et sa dérivée par rapport à la pression B' de GaN

	a (Å)	β (GPa)	β'
Nos calculs LDA	4.47 ¹	198.40 ¹	4.52 ¹
Nos calculs GGA	4.56 ²	160.50 ²	4.41 ²
Expériences	4.49 ³ [5]	190 ³ [6]	
	4.50 ³ [7]		-
	4.53 ³ [8]		
Autres calculs	4.46 ⁴ [9]	202 ⁴ [9]	4.43 ⁴ [9]
	4.51 ⁴ [10]	191 ⁴ [10]	4.14 ⁴ [10]
		201 ⁴ [8]	3.9 ⁴ [8]

¹ LDA.

² GGA.

³ Expériences.

⁴ Autres calculs.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions :

Le paramètre de maille calculé par l'approximation LDA est en accord avec les résultats théoriques rapporté dans la référence [9] et les données expérimentales [5], l'erreur relative $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$ dans les deux cas, lorsqu'on utilise la LDA est 0.44% alors que pour la GGA est 0.66% pour le composé GaN.

De même nos résultats pour le module de compressibilité pour le GaN est de l'ordre de 198.40 (GPa) calculé par l'approximation LDA est en très bon accord avec la valeur obtenu dans les références [8,10] et avec celles calculées expérimentales [6] avec une erreur relative 1.5% et 15.53% pour LDA et GGA respectivement.

Pour la dérivée de module de compressibilité par rapport à pression B' , on trouve une petite différence entre nos résultats calculés par les approximations LDA et GGA. Ces résultats sont en bon accord avec la valeur obtenu dans la référence [9] avec une erreur relative 2.03% et 0.45% pour LDA et GGA respectivement.

On remarque que les résultats donnés par la LDA sont plus proches aux valeurs expérimentales par rapport à celle obtenu par GGA. Néanmoins, les deux approximations GGA et LDA sont capables de nous fournir une estimation raisonnable du paramètre de maille à l'équilibre.

IV.4 Propriétés électroniques

IV.4.1 Structure de bande

Nous avons étudié la structure de bande de composé GaN en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les courbes (Figure IV.4) représentent l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin de GaN.

Le gap d'énergie est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ pour GaN. Donc, ce composé possède une transition directe (gap direct).

Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans le tableau IV-3. On notera que les résultats obtenus par LDA et GGA sont en désaccord avec ceux de l'expérience. Les approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie. Le flagrant écart entre les valeurs calculées du gap d'énergie et celles de l'expérimentale peut être expliqué par le fait que, dans les calculs de structure de bandes électroniques au sein de DFT, la GGA sous-estime la bande d'énergie dans les semi-conducteurs. L'erreur d'auto-interaction (self-interaction error) et l'absence de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation dans cette approximation, sont à l'origine de la sous-estimation importante (jusqu'à 50%) de la largeur de bande interdite [11].

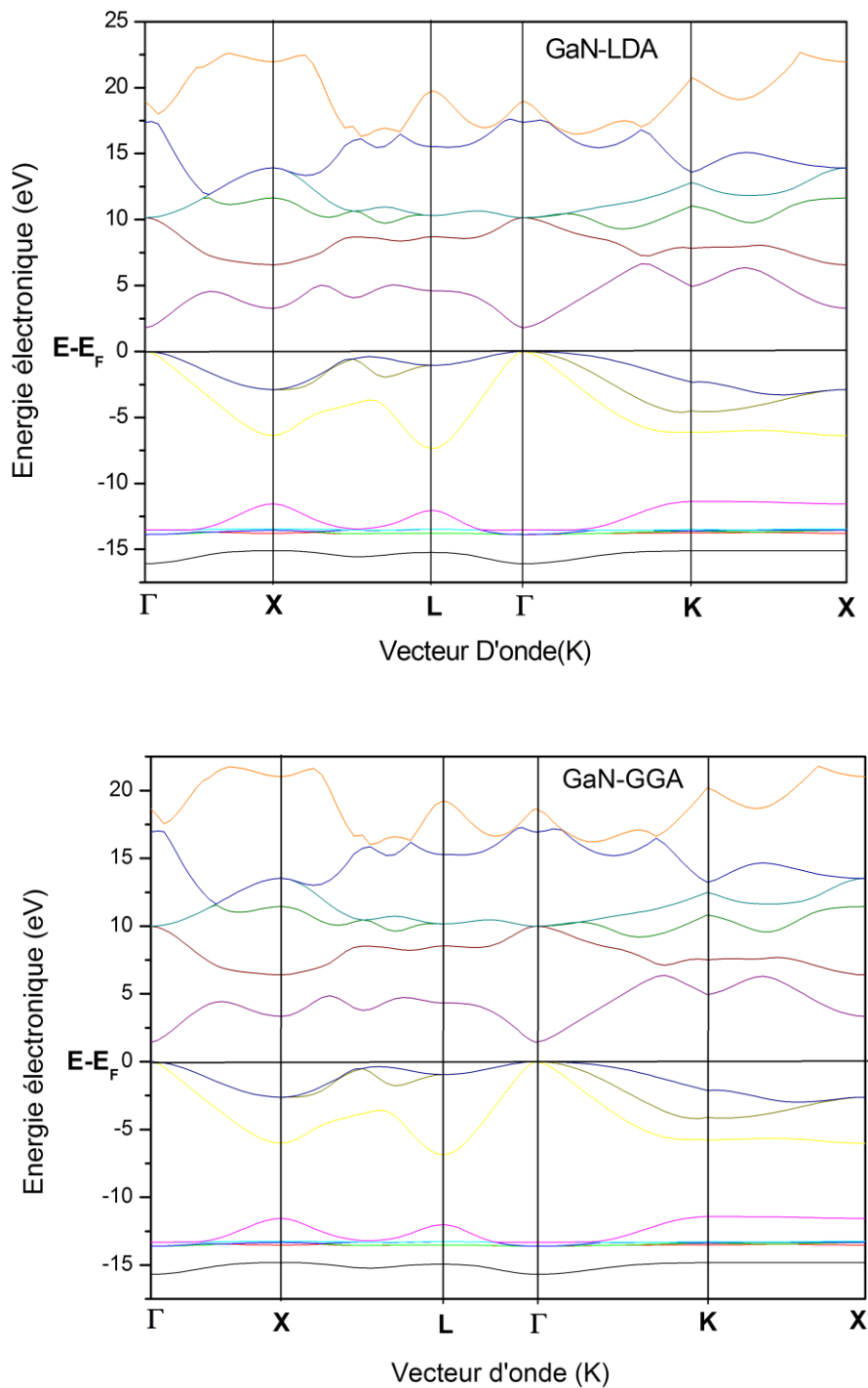


Figure IV.4 Structures de bandes électroniques de composé GaN dans les deux Approximations : LDA et GGA.

Tableau IV.3 Les gaps énergétiques $E_g(\Gamma-\Gamma)$, $E_g(\Gamma-X)$ et $E_g(\Gamma-L)$ de GaN comparés avec d'autres calculs (tous les gaps d'énergies sont en eV).

Méthode	$\Gamma^V \rightarrow \Gamma^C$	$\Gamma^V \rightarrow X^C$	$\Gamma^V \rightarrow L^C$
LDA	1.81 ¹	3.28 ¹	4.61 ¹
GGA	1.45 ²	3.35 ²	4.34 ²
EXP	3.2 ³ [12]	-	-
Autres calculs	1.61 ⁴ [13]	3.28 ⁴ [13]	4.41 ⁴ [13]
	1.93 ⁴ [14]	3.45 ⁴ [13]	4.13 ⁴ [13]
			4.73 ⁴ [14]

¹LDA.

²GGA.

³EXP.

⁴Autres calculs.

IV.4.2 Densité d'états

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bande, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de composée binaire GaN dans les deux approximations LDA et GGA.

Pour les mêmes raisons que celles des structures des bandes, la figure (IV.5), illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA et la GGA. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetée sur des orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d).

La figure (IV.5), sont présentées les différentes contributions à la densité d'états totale de composée binaire GaN pour les deux approximations LDA et GGA. Le niveaux d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

La bande de valence des matériaux GaN est constituée de trois parties séparées. La partie inférieure de la bande de la valence, localisée entre -16 et -14 eV, provient des états Ga-s, Ga-p, N-s. La deuxième partie située entre -14 et -11 est dominée essentiellement par les électrons de Ga-d avec de faible contribution des états Ga-p, N-s et N-p. et entre -7 et -0.01 et cette structure est dominée par Ga-s et la contribution de N-p.

La bande de conduction est dominée essentiellement par les états Ga-d avec une faible contribution des états N 2s donc La conduction électrique dans ce matériau est assurée essentiellement par les états Ga 3d.

IV.5 Propriétés élastiques

IV.5.1 Introduction

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide, parce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [15].

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions au constantes élastiques [16].

Il existe plusieurs méthodes de premier principe pour obtenir les constantes élastiques, la plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [17] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulière pour obtenir les constantes élastiques.

Récemment, Hamman et al. [18] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculées à l'aide de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT).

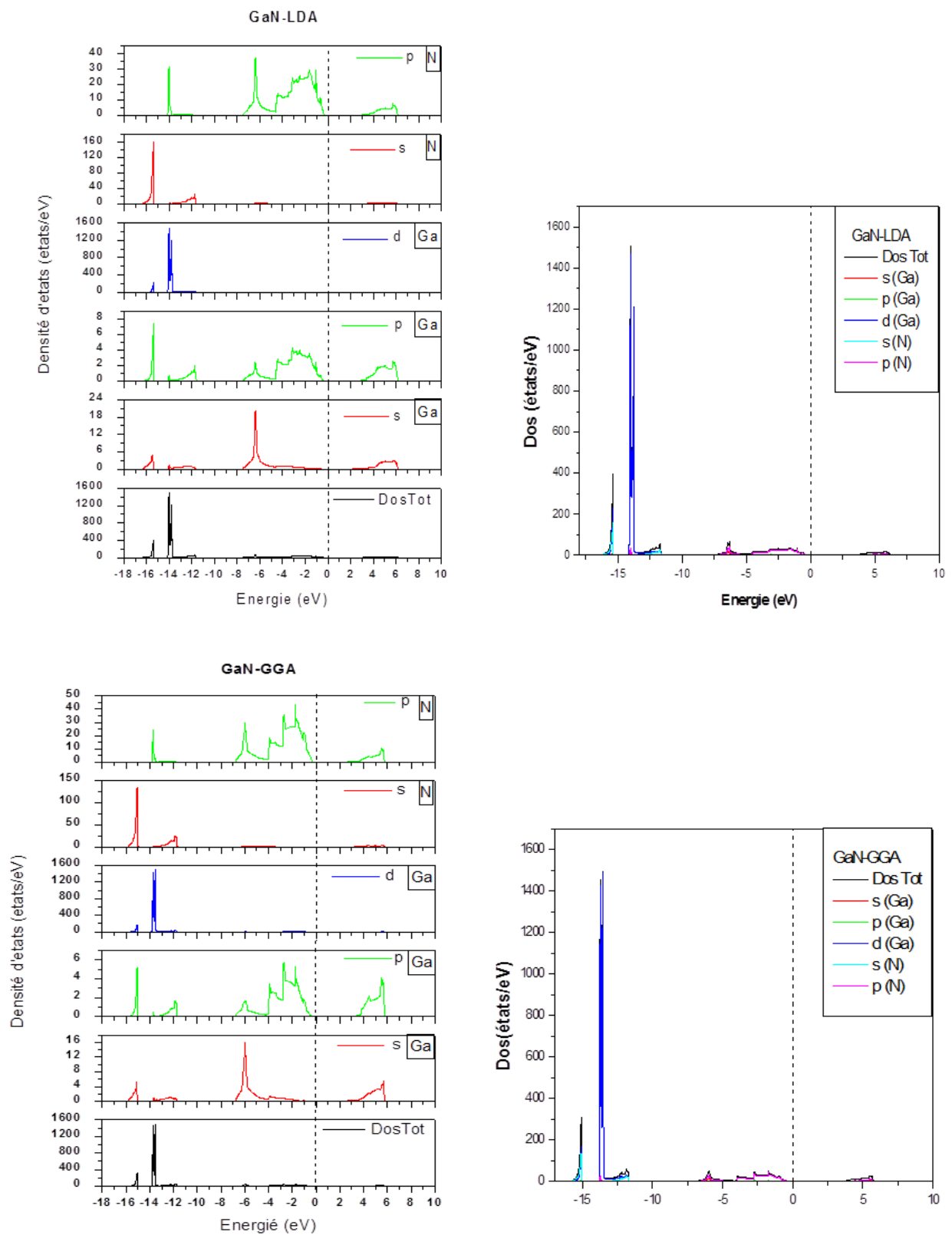


Figure IV.5 La densité d'état totale et partielle du GaN dans les deux approximations LDA et GGA.

Les deux méthodes précédentes ont montrés leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement.

Les constantes élastiques calculées dans le présent travail sont obtenues par la méthode de Hamman implémentée dans le code ABINIT.

Dans notre travail, nous allons étudier les constantes élastiques pour le composé GaN, dans les deux approximations LDA et GGA. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). La constante élastique C_{11} reflète la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans $\{100\}$ suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques.

Les calculs sont faits en utilisant le code ABINIT basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et aussi la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [19, 20]. On a utilisé les deux approximations LDA et GGA [21].

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau (IV.4) et (IV.5) calculées avec les deux approximations GGA et LDA pour la structure zinc blende. Et pour faire une comparaison, nous avons rapporté les données expérimentales et théoriques disponibles éditées précédemment.

Le matériau étudié est caractérisé par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Les grandes valeurs de C_{11} sont reliées au caractère covalent de liaison Ga-N qui se trouve suivant les directions principales du cube [100], [010] et [001].

Les constantes élastiques numériquement calculées sont avec un accord raisonnable avec les valeurs expérimentales rapportées dans la référence [22]. Les constantes élastiques obtenues par K.KIM et al [22] (en particulier C_{44}), ne sont pas en accord avec nos résultats, ni avec les valeurs expérimentales [22] pour les deux approximations LDA et GGA.

On remarque que les résultats de LDA sont, généralement, plus grands que ceux de GGA. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différentes approximations utilisées.

Lorsqu'on compare les valeurs des constantes élastiques obtenues, nous pouvons dire que le matériau GaN est très dur.

Tableau IV.4 Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de GaN

C_{ij}	C_{11}	C_{12}	C_{44}
LDA	280.45 ¹	154.20 ¹	151.95 ¹
GGA	245.05 ²	127.34 ²	137.45 ²
EXP	296 ³ [22]	154 ³ [22]	206 ³ [22]
Autres calculs	293 ⁴ [31]	159 ⁴ [31]	155 ⁴ [31]
	287 ⁴ [32]	158 ⁴ [32]	159 ⁴ [32]

¹ LDA.

² GGA.

³ EXP.

⁴ Autres calculs.

IV.5.2 Propriétés mécaniques

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [23, 24], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs.

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [25].

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

Et le module de compression β_0 doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11}$$

Ces critères sont satisfaits étudiée, le composé GaN est mécaniquement stable.

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement C_{44} et C_s , C_s est la constante de cisaillement dans le cas isotrope, elle est donnée par la relation suivante :

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \dots \dots \dots (VI.4)$$

Pour les systèmes cubiques, Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [25]:

$$A = Z = \frac{C_{44}}{C_s} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \dots \dots \dots (VI.5)$$

Pour un cristal isotropie, on a $A=1$ et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Si $A < 1$ le cristal est plus rigide le long de la direction $\langle 100 \rangle$ du cube, alors que si $A > 1$, il est plus rigide le long des axes $\langle 111 \rangle$ [26]. Le facteur d'anisotropie de composé étudié est reporté dans le Tableau III.3. Il a été trouvé que $A \neq 1$ pour le composé binaire GaN, indiquant ainsi qu'il est élastiquement anisotropes.

Pour notre matériau $A > 1$, ce qui indique qu'il est plus rigide suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$.

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B, Les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson ν qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description

fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous :

$$\beta = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \dots \dots \dots (VI. 6)$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \dots \dots \dots (VI. 7)$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \dots \dots \dots (VI. 8)$$

$$\vartheta = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \dots \dots \dots (VI. 9)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 Module de compression β_0 (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ϑ de GaN

	β_0 (GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ϑ	A	β/G
LDA	196.83 ¹	106.82 ¹	271.28 ¹	0.27 ¹	2.41 ¹	1.84 ¹
GGA	166.58 ²	94.81 ²	245.47 ²	0.25 ²	2.33 ²	1.76 ²
EXP	185 ³ [27]	-	-	-	-	-
Autres calculs	200.66 ⁴ [28]	103.27 ⁴ [28]	264.4 ⁴ [28]	0.26 ⁴ [28]	-	-
				0.28 ⁴ [28]		

¹LDA.

²GGA.

³EXP.

⁴Autres calculs.

Les valeurs calculées du module de cisaillement G, module de Young E pour le composé binaire GaN sont en accord avec la valeur théorique rapportée dans la référence [28] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 8%.

Le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G , par conséquent les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

Pour déterminer si un matériau est fragile ou malléable, a proposé la relation empirique reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Pour $B/G > 1.75$, le matériau est malléable, autrement, pour $B/G < 1.75$, le matériau est fragile. La valeur du rapport B/G de composé GaN présente un rapport supérieur à 1.75, explique leur ductilité.

IV.6 Propriétés thermodynamiques

IV.6.1 Introduction

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19ème siècle que s'est développée cette science sous l'impulsion des savants tels que Laplace, Carnot Clausius, et bien d'autres. Le développement de cette science durant le 19ème siècle a accompagné le développement des divers moteurs thermiques. La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Deby sous température, en générale, similaire pour le composé GaN.

IV.6.2 Paramètre de maille sous température

La variation relative de paramètre de maille en fonction de la température pour le composé GaN, dans les deux approximations LDA et GGA est montrée sur la figure IV.6. Nous pouvons remarquer que le paramètre du réseau augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température. Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le paramètre du réseau est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température.

Les valeurs de paramètre de maille obtenues à $T = 300$ K sont égales 4,49 pour LDA et 4,58 pour GGA.

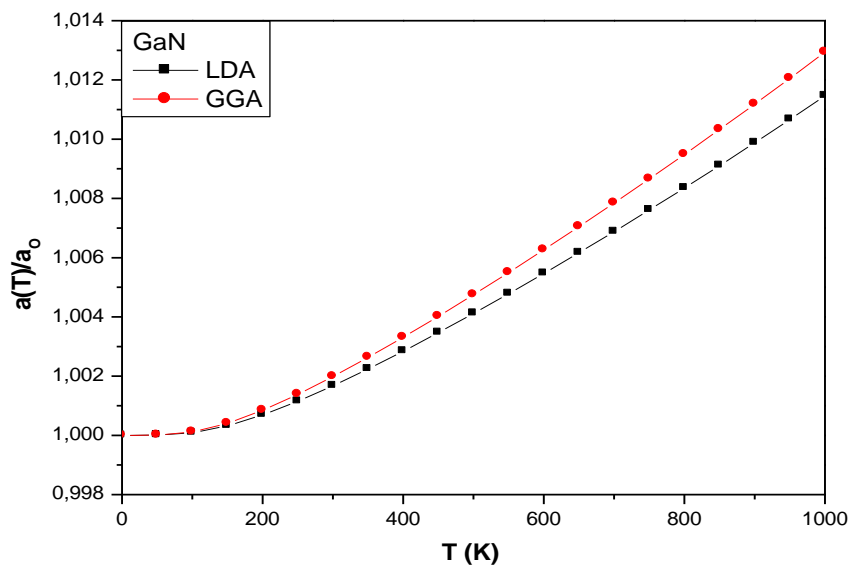


Figure IV.6 La variation relative des paramètres de maille de GaN en fonction de la température pour les deux approximations LDA et GGA.

IV.6.3 Module de compressibilité

L'effet de la température sur le module de compressibilité pour différentes approximation LDA et GGA dans la phase zinc blende illustré sur la figure IV.7.

Nous notons à partir de cette figure que le module de compression décroît graduellement en fonction de la température. Pour des températures $T \geq 100$ K, le module de compression β de GaN décroît linéairement avec l'augmentation de la température. La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume de matériau étudié résultante de l'augmentation de la température.

A température $T = 300$ K, le module de compression est égal à 187,07 GPa et 157,99 GPa pour LDA et GGA respectivement.

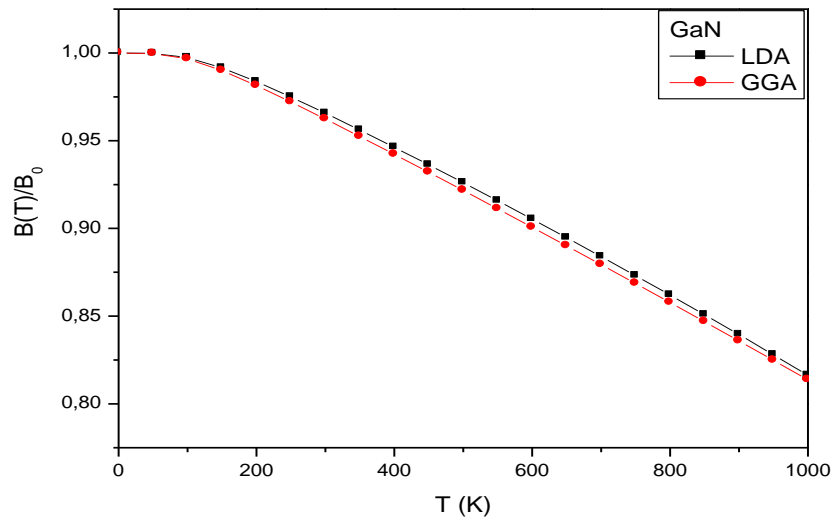


Figure IV.7 La variation relative du module de compression β de GaN en fonction de la Température pour les deux approximations LDA et GGA.

IV.6.4 La capacité calorifique à volume constante

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications. Pour un solide, C_V se définit comme la dérivée de son énergie interne U par rapport à la température à volume constant. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température est schématisée sur la Figure IV.8 pour le composé GaN pour les deux approximations LDA et GGA.

Il apparaît que C_V affiche le même comportement sous température pour les deux approximations LDA et GGA. La capacité calorifique C_V des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée, à des températures élevées, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit [29] ($C_V \approx 3nR \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, pour les solides monoatomiques). D'après ce résultat, C_V est indépendante de la température; ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons, par contre aux températures suffisamment basses, C_V augmente rapidement avec T , elle est proportionnelle à T^3 [30].

Les valeurs de C_V obtenues à $T=300$ K sont égales à $40.43 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour LDA et $41.54 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour GGA.

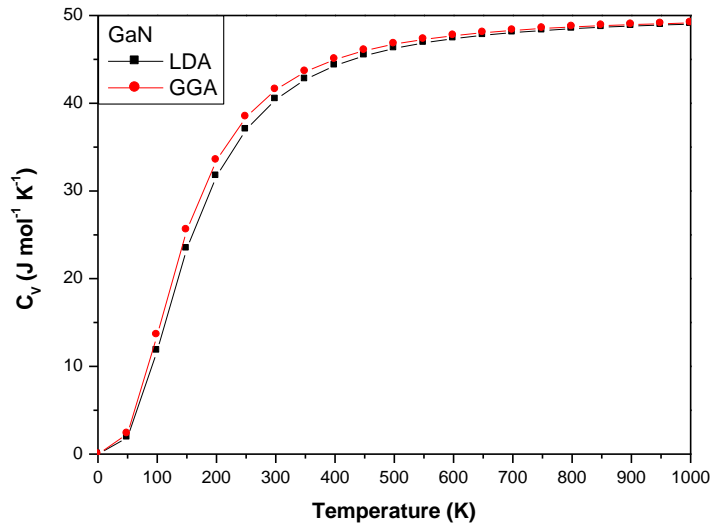


Figure IV.8 Changement de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de GaN en fonction de la température pour les deux approximations LDA et GGA.

IV.6.5 L'entropie du système S

Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température est présentée sur la Figure IV.9. Il apparaît que l'entropie affiche le même comportement sous température pour le composé GaN pour les deux approximations LDA et GGA.

A des températures très basses, nous montrons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température T . En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations proviennent uniquement de vibrations acoustiques; à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à T^α , $\alpha < 1$).

Les valeurs calculées de l'entropie à $T = 300$ K sont égales à $34.66 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour LDA et $37.61 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour GGA.

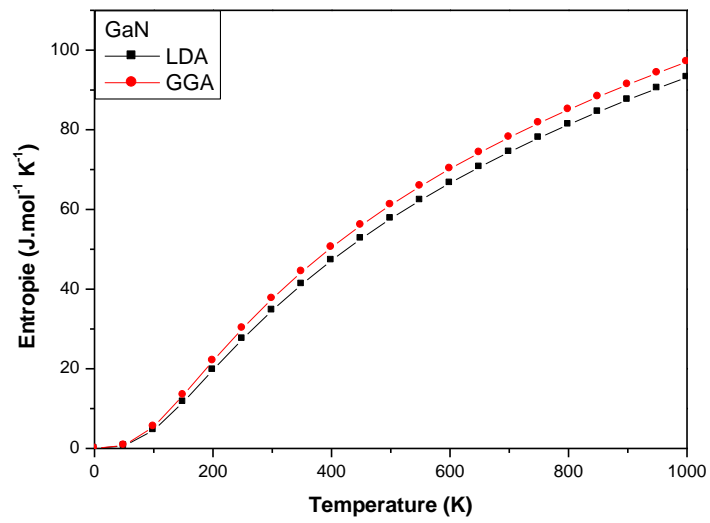


Figure IV.9 Variation de l'entropie S par rapport à la température pour les approximations LDA et GGA.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871,. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys.Rev* 140 (4A) 1133 (1965).
- [3] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [4] F. D. Murnaghan, *N. Acad. Sci. U. S. A.* 30, p 5390 (1994).
- [5] V.L. Solozhenho, in: J.H. Edgar (Ed.), *Properties of Group III Nitrides*, Electronics Materials Information Service (EMIS) Data Reviews Series, Institution of Electrical Engineers, London, 1994.
- [6] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, *J. Appl. Phys.* 69, p 8423 (1987).
- [7] A. Trampert, O. Brandt, K.H. Ploog, in: J.I. Pankove, T.D. Moustakas (Eds.), *Crystal Structure of Group III Nitrides Semiconductors and Semimetals*, Vol. 50, Academic Press, San Diego, 1998.
- [8] D. Vogel, P. Krger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 55, p 12836 (1997).
- [9] R. Riane, Z. Boussahl, A. Zaoui, L. Hammerelaine, S.F. Matar, *Solid State Sciences* 11, p 200 -206 (2009)
- [10] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59, p 5521 (1999).
- [11] A. Shaukat, Y. Saeed, S. Nazir, M. Tanveer, *Physica B* 404, p 3964 (2009).
- [12] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 71 (4933) (1992).
- [13] SAIB S, *Mémoire Doctorat. Etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des semiconducteurs à base de nitrogène*, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA (2008).
- [14] M. B. Kanoun, A. E. Merad, J. Cibert, H. Aourag and G. Merad, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 366,86(2004)
- [15] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, *Elastic constants and their measurement* (1973).

- [16] A. F. Wright, J. Appl, Phys. 82, p 2833 (1997).
- [17] O. H. Nielsen, and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. 50, p 697 (1983).
- [18] D. R. Hamman, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 71, p 035117 (2005).
- [19] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, Phys. Rev. B 43, p 7231 (1991).
- [20] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud and X. Gonze: Phys. Rev B 58, p 6224 (1998).
- [21] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, p 566 (1980).
- [22] K. KIM, LAMBREACHT, WRL and SEGALL .Phys.Rev .B 53, 16310 (1996)
- [23] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc 36, p 160 (1940).
- [24] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [25] Zener C. Elasticity and anelasticity of metals. Chicago:University of Chicago Press (1948).
- [26] Newnham Robert E. Properties of materials; anisotropy, symmetry, structure. New York: Oxford University Press (2005).
- [27] M.E.SHERWIN and T.J.DRUMMOND. J. Appl .Phys. 69, 8423(1991)
- [28] G. F, Mémoire Master, Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P, Université de Biskra (2014).
- [29] Petit, A. T., Dulong, P. L. Ann. Chim.Phys 10, p 395 (1819).
- [30] Debye, P. Ann. Phys 39, p 789 (1912).
- [31] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, Phys. ReV. B 41, 10311(1990).
- [32] S.P.Lepkowski, J.A.Majewski, G.Jurczak, Phys.Rev.B 72, 245201 (2005).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail de thèse représente une étude ab-initio des quelques propriétés physiques: structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de nitrure de gallium GaN dans la phase zinc blende, par la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes(PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé et la méthode de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye.

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales c'est-à-dire la détermination du paramètre de maille, ainsi que les module de compressibilité B et sa dérivée B' de nitrure de gallium GaN, nous avons noté une bonne concordance de nos résultats avec les données expérimentales et théoriques antérieures.

D'un côté, nous avons déterminé la structure électronique de nitrure de gallium GaN dans la phase zinc blende. Nos calculs de la structure de bandes de GaN adoptent un gap d'énergie direct où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . Les gaps énergétiques calculés pour le nitrure de gallium GaN par les deux approximations LDA et GGA, sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est normal puisque la LDA et GGA est connue qu'elle sous-estime le gap d'énergie. Les origines des bandes de valences et des conduction de composé binaire GaN a été étudiée et analysée en calculant la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) par les deux approximations LDA et GGA.

Par ailleurs, nous avons calculé les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de nitrure de gallium GaN dans la phase zinc blende, Nos résultats concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental et théorique. Pour mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les critères de stabilité généralisée pour le nitrure de gallium GaN. Nous avons trouvé que le GaN est mécaniquement stable dans la phase zinc blende. En plus, nous avons calculé le facteur d'anisotropie élastique de GaN. Nos résultats montrent que le facteur d'anisotropie est supérieur à 1, donc le nitrure de gallium GaN est anisotrope. Les valeurs des rapports de B/G et basant sur la proposition de Pugh on a montré que le GaN doivent être classés comme des matériaux ductile.

Nous avons aussi étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que le paramètre cristallin, le module de compression, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant.

Notre contribution à l'étude de cette famille de matériaux n'est que le début pour l'étude de toutes les propriétés que présente cette famille c'est pourquoi nous proposons comme une nouvelle perspective l'étude d'autres propriétés physiques : optiques, diélectriques et dynamiques.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamique de nitrure de gallium GaN dans la phase zinc blende. Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Les résultats de notre simulation ont été interprétés et comparés aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Mots clés : calcul ab-initio, Semi-conducteurs, la méthode de pseudo-potentiel, DFT, DFPT, GIBBS, composé binaire GaN de type III-V, constantes élastiques, thermodynamique.

Abstract:

In This memoir, we have studied the structural, electronic, and elastic properties of gallium nitride GaN in sphalerite zinc phase. Throughout the study, we used an ab-initio calculation based on the pseudo potential (PP) and plane wave (PW) method under the formalism of the functional theory of density (DFT), using the approximation of the local density (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC). We used the density functional perturbation theory (DFPT) for the calculation of elastic constants. The thermodynamic properties have been investigated by using the GIBBS program which is based on the quasi-harmonic model of Debye. The results of our simulations are performed and compared to experimental and theoretical results when available.

Key words: Ab-initio calculation, semiconductors, the method of pseudo-potential, DFT, DFPT, GIBBS, binary GaN compound of III-V type, Elastic Constant, Thermodynamic.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، المرورية و الحرارية للمركب GaN الذي يتبلور على شكل زنك بلاند. أجرينا الدراسة باستخدام حساب المبدأ الأول ab-initio، وتستند هذه الدراسة على الكمون الكاذب (PP) والموجات المستوية (PW) والتي تركز على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC)، أيضا استعملنا نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT) من أجل حساب الخواص المرورية. لدراسة الخصائص الحرارية استعملنا البرنامج GIBBS الذي يعتمد على النموذج الشبه التوافقي لـ Debye قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية : حساب ab-initio، أنصاف النواقل، طريقة الكمون الكاذب، GIBBS، DFT، DFPT، مركب GaN من نوع V-III، ثابت المرورية، حراري.