



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

DILMI Souad

THEME

Etude des propriétés structurales et électroniques de GaN

Soutenue le : 24/06/2013

Devant le jury composé de :

A. BOUSSENDEL

MCA Univ. de M'sila

Président

S. SAIB

MCA Univ. de M'sila

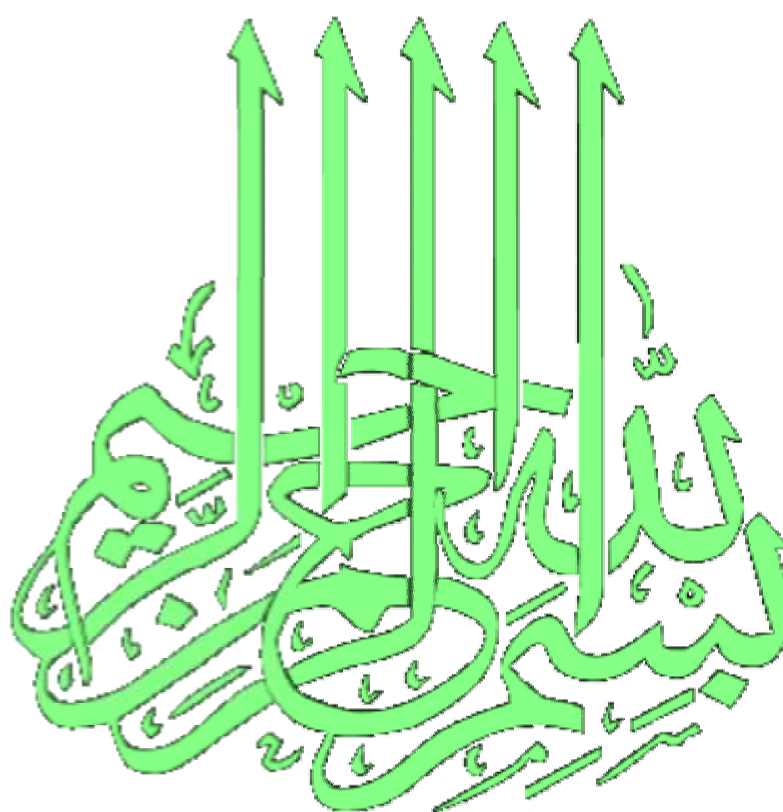
Rapporteur

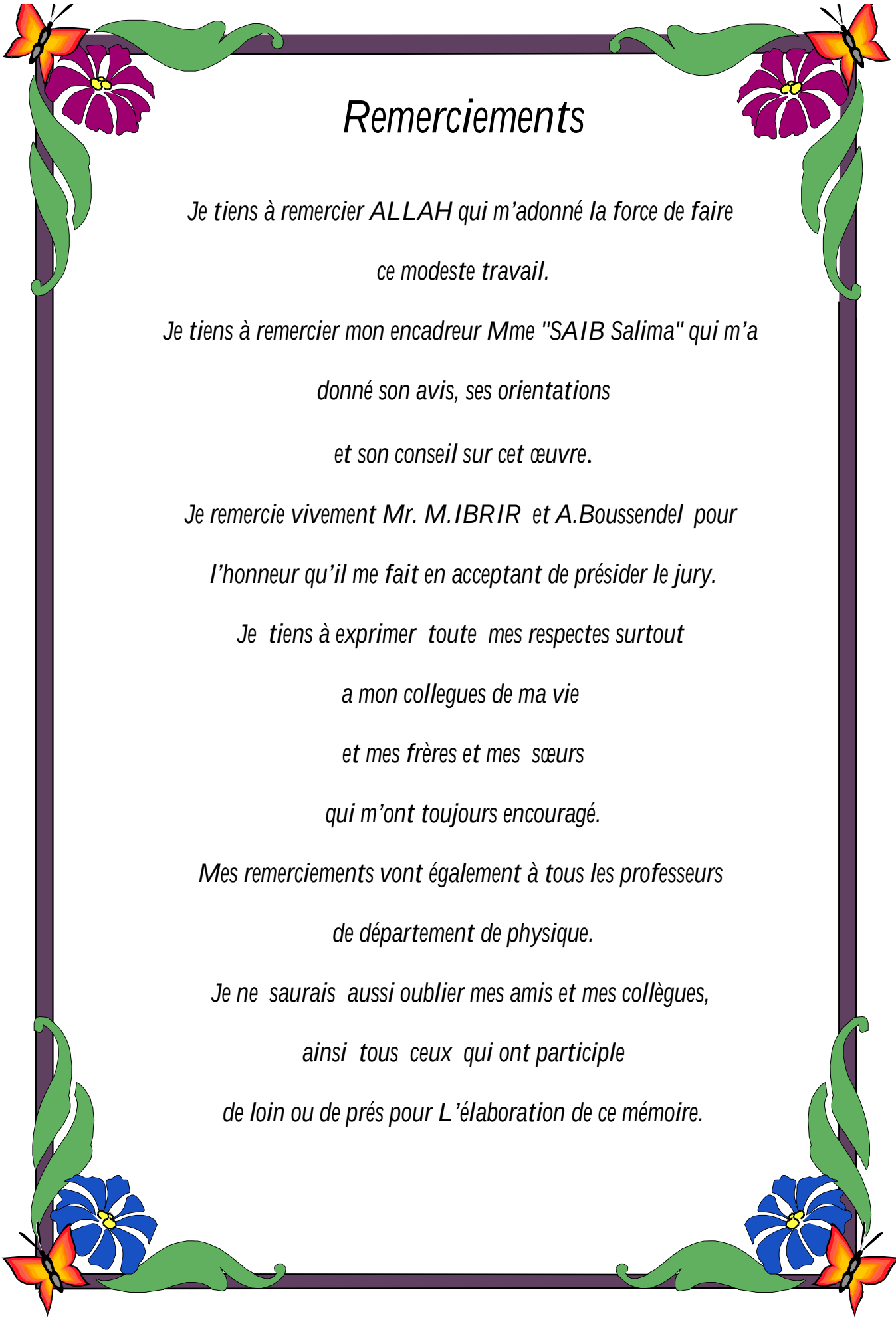
M. IBRIR

MCB Univ. de M'sila

Examineur

Promotion Juin 2013





Remerciements

*Je tiens à remercier ALLAH qui m'adonné la force de faire
ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier mon encadreur Mme "SAIB Salima" qui m'a
donné son avis, ses orientations
et son conseil sur cet œuvre.*

*Je remercie vivement Mr. M.IBRIR et A.Boussendel pour
l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer toute mes respectes surtout
a mon collegues de ma vie
et mes frères et mes sœurs
qui m'ont toujours encouragé.*

*Mes remerciements vont également à tous les professeurs
de département de physique.*

*Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues,
ainsi tous ceux qui ont participe
de loin ou de près pour L'élaboration de ce mémoire.*

A decorative border resembling a scroll with floral and shell motifs. The scroll is light green and yellow, with a red ribbon tied in a bow on the left. The bottom left corner features a large, colorful seashell with a blue and white pearl inside, surrounded by small flowers. The right side of the scroll is adorned with a delicate floral branch with red and purple blossoms.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma
mère*

et mon père

À mes frères :Ghouar, yassin, laid et

Sœurs :Assia, Halima, Massouda, Iman

À tous mes amis surtout

Lynda, Hanane, Marwa et Leila

Nora, Fatima, Siham, Fadhila

*A titre exepiennel je dédié ce
mémoire a l'homme le plus proche*

a mon cœur qui je désire

une vie heureuse avec lui

mon époux

Massoud.

Souad

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Introduction.....	5
I.1 Problème de N-corps et ses approximations.....	6
I.1.1 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin (1926).....	6
I.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.1.3 l'approximation de Hartree-fock.....	7
I.1.4 Densité électronique.....	9
I.1.5 Modèle de Thomas-Fermi.....	10
I.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	13
I.2.1 Aperçu historique (Les débuts de la DFT).....	13
I.2.2 La DFT comme une théorie de plusieurs corps (Le théorème de Hohenberg-Kohn).....	15
I.2.2.1 Premier Théorème.....	15
I.2.2.2 Second Théorème	16
I.2.3 La DFT comme une théorie à un seul corps.....	16
I.2.3.1 Les équations de Kohn Sham.....	16
I.2.3.2 Formulation d'échange-corrélation.....	19
I.2.3.3 Les Expressions De La Fonctionnelle	19
q L'approximation local de la densité (LDA).....	19
q L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	20
Conclusion.....	20
Références	21

Chapitre II

La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW)

Introduction.....	22
-------------------	----

II.1 Méthode de pseudo-potentiel.....	22
II.1.1 Théorème de Bloch : conséquence de la périodicité du réseau de Bravais.....	23
II.1.2 Une base d'onde plane et sa troncature.....	24
II.1.3 L'approximation du coeur gelé.....	25
II.1.4 A propos de l'approximation du pseudo-potentiel.....	25
II.1.5 Approche du pseudopotentiel.....	26
II.1.5 Pseudopotentiel à norme conservée	27
ü Hartwigzen Geodecker Hutter pseudopotentiel.....	29
ü Energie totale.....	29
ü Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	30
ü Calculs ab-initio.....	31
ü Grandeurs liées à la convergence.....	31
Conclusion.....	32
Références.....	33

Chapitre III

propriétés structurales des GaN

III.1 Introduction.....	34
III.2 Généralité sur les semi-conducteurs.....	34
III.2.1 Définition des semi-conducteurs.....	34
III.2.2 Semi-conducteurs III-V.....	35
III.2.3 Propriétés physiques essentielles des semi-conducteurs.....	37
III.2.3.1 Semi-conducteurs GaN.....	37
III.2.3.2 Structures cristallines.....	37
a- La structure zinc blende.....	37
b- La structure wurtzite.....	38
III.3 Test de convergence	41
III.4 Les Propriétés Structurales	42
Références.....	46

Chapitre IV

propriétés électronique de GaN

IV.1	Introduction	47
IV.2	Structure des bandes d'énergie.....	47
IV.3	Gap direct – Gap indirect.....	49
IV.4	La densité d'états électronique.....	52
IV.5	La densité de charge.....	56
IV.6	Facteur d'ionicté	58
IV.7	Masses effectives	59
	Références	61
	Conclusion Générale.....	62

Introduction Générale

Introduction Générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux Artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines [1].

Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale [1].

L'objectif essence de ce modeste travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur appelé nitrure de galium GaN, ce matériau est caractérisé par une large bande interdite et un gap direct. en effet il est utilisé pour la fabrication des diodes électroluminescentes (LEDs) ou des diodes laser (LDs) pompées électriquement dans la gamme allant de l'UV au visible ainsi les amplificateurs d'ondes radio travaillant dans le domaine des micro ondestelles que celle utilisées dans les transmissions à haut débit sans fils, ou encore les commutateurs à haute tension des réseaux électriques. On envisage même que des transistors au GaN pourraient remplacer les magnétrons dans les fours micro-ondes , aussi dans les mémoires optiques , les systèmes d'imagerie optique , médecine , les capteurs biologiques et chimiques avances et pour produire des nanotubes de GaN pour des application en nanoélectronique , en optoélectroniques et en biochimie [2].

Le progrès technologique dans ces différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement de ces derniers. Ces techniques sont, en général, basées sur des méthodes de calcul. La simulation numérique représente, aux côtés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physique.

Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, l'expérience étant impossible ou imprécise. La simulation devient alors un outil incontournable. Inversement, l'étude expérimentale de certains systèmes conduit à des modélisations complexes dont l'analyse devient impossible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de valider ou non le modèle. L'étude théorique et expérimentale des matériaux bénéficie, depuis peu, de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes.

En général, ces simulations sont basées sur des méthodes de calcul pouvant être divisés en trois grandes catégories :

1. Les méthodes **empiriques**, utilisant des données expérimentales en vu de trouver les valeurs des différents paramètres caractérisant le matériau semi-conducteur.
2. Les méthodes **semi-empiriques**, qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales en vu de prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
3. Les méthodes **Ab-initio** (méthodes du premier principe) utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Parmi les méthodes empiriques, il existe la méthode E.P.M (empirical pseudopotential méthode) qu'on utilise pour étudier le comportement électronique des semi-conducteurs.

Les méthodes **Ab-initio** [3] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante.

Pour pouvoir expliquer les propriétés des semi conducteurs, nous avons, après avoir résolu l'équation de Schrödinger, déterminé les énergies et les fonctions d'ondes.

Les valeurs des énergies ont été utilisées pour la détermination de la structure de bandes des composés semi-conducteurs, tandis que les coefficients des fonctions d'ondes ont été pour le calcul de la densité de charge.

La connaissance des densités de charge dans les solides revêt un intérêt primordial et fondamental en sciences des matériaux. Elle nous renseigne sur la nature de la liaison cristalline.

Dans ce manuscrit nous avons effectué une étude théorique basée sur la théorie de **DFT** implémenté dans le code **ABINIT**. Pour réaliser notre travail nous avons proposé un plan constitué, en plus de cette introduction, quatre chapitres et d'une conclusion finale.

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.

Le premier chapitre : le problème de N-corps, nous donnons des notions basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), en suite dans le second chapitre nous avons présente une description plus détaillée de la méthode de pseudo potentiel ainsi qu'un petit aperçu sur le code **ABINIT**, le troisième et en fin le dernier chapitre fait comme un objet d'étude des propriétés structurales et électroniques et leurs interprétations. Finalement notre mémoire est achevé par une conclusion générale.

Référence

- [1] A.kouriche, Mémoire de Magister Université Mohed Boudief m'sila (2008).
- [2] John Wiley and sons, S.M.SZE, physics of semiconductor Derices; 1981.
- [3] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab- initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).

Chapitre I

Théorie de la Fonctionnelle
de la Densité DFT

Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement compliqué.

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais 'Density Functional Theory', est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides.

La DFT n'est pas seulement une théorie de résolution de l'équation de Schrödinger, elle est devenue assez rapidement très compétitive comparée aux méthodes *ab initio* plus traditionnelles de type Hartree–Fock et post-Hartree Fock.

Ces méthodes HF malgré une précision quantitative meilleure, elles sont connues d'être très coûteuses. De plus, elles ne sont applicables que sur des systèmes petits. Contrairement aux méthodes HF, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). Grâce à son utilisation dans l'étude Théorique de gros complexes inorganique et organométallique, elle devenue l'outil principal des quanto-chimistes et des théoriciens en général.

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique des semi-conducteur. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree-fock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité et expliquons les principes de cette méthode en appuyant sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn et les équations de Kohn et Sham, Puis nous présentons les différentes fonctionnelles couramment utilisées et leurs propriétés [1].

I.1 Problème de N-corps et ses approximations

I.1.1 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin (1926)

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]:

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

Où E est l'énergie totale du système, et H est l'opérateur Hamiltonien, et Ψ est la fonction d'onde du cristal.

Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_k \frac{-\hbar^2}{2M_k} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (I-2)$$

Où : e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

M_k : la masse du noyau k.

$\mathbf{r}$: définit la position de l'électron.

$\mathbf{R}$: définit la position du noyau.

Z_k, Z_e : les nombres atomiques des noyaux.

D'une façon condensée, H s'écrit.

$$H = T + V \quad (I-3)$$

$$= T + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (I-4)$$

Où : T : l'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

V : l'énergie d'interaction électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau.

La solution générale de l'équation de Schrödinger est impossible puis que il contient $3(Z+1)N$ variable N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de $5 \cdot 10^{23}$ atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à $2 \cdot 10^{24}$.

De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger.

I.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Dans l'approximation, on tient compte de la différence de masse entre les électrons et les noyaux $m_e \gg m_N \Rightarrow$ le mouvement des noyaux est lente par rapport aux électrons, elle ignore les vibrations des noyaux et les considère immobiles.

L'hamiltonien des électrons est :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{I-5})$$

$$H_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,k} \frac{-Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (\text{I-6})$$

Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. Le développement d'autres approximations s'avère indispensable pour résoudre ce problème.

I.1.3 l'approximation de Hartree-fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux.

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

$$= \sum \quad (I-7)$$

Avec
$$= -\frac{\hbar}{2m} \Delta + \left(\vec{r} \right) + \left(\vec{r} \right) \quad (I-8)$$

Tel que
$$\left(\vec{r} \right) = -\sum \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \quad (I-9)$$

L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k . L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k .

: est la position fixe des noyaux (k).

$$\left(\vec{r} \right) = -\sum \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \quad (I-10)$$

C'est le champ effectif de Hartree.

L'équation (I-8) s'écrit :

$$= -\frac{\hbar}{2m} \Delta + \left(\vec{r} \right) \quad (I-11)$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons et l'énergie est la somme des énergies de tous les é.

$$y(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = y_1(\vec{r}_1) y_2(\vec{r}_2) \dots y_n(\vec{r}_n) \quad (I-12)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots E_n \quad (I-13)$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$-\frac{\hbar}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) = E \quad (\text{I-14})$$

Cette équation est bien une solution de l'équation $\hat{H}\psi = E\psi$.

Mais il ne respecte pas le principe de Pauli ψ doit être antisymétrique donc elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\begin{aligned} \psi &= \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{I-15})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette méthode donne de bons résultats numériques, cependant, la différence entre l'énergie exacte et l'énergie fondamentale de Hartree Fock peut devenir très grande si l'on augmente la distance entre les noyaux.

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I.1.4 Densité électronique

Définition et propriétés

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume $d\mathbf{r}$ centré sur la position $\mathbf{r}$ s'exprime comme :

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (\text{I-16})$$

$$r(\mathbf{r}) = N \int \left| y(\mathbf{r}s, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) \right|^2 ds ds_2 d\mathbf{r}_2 \dots ds_N d\mathbf{r}_N \quad (\text{I-17})$$

Ø Elle est définie en tout point, strictement positive et normée à N :

$$\int r \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) d\mathbf{r} = N \quad (\text{I-18})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left[r \begin{pmatrix} \mathbf{r} \\ r \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (\text{I-19})$$

La majorité des électrons dans les atomes lourds sont dans des états à grands nombres quantiques. Dans ces circonstances, nous pouvons utiliser l'approximation de statistique classique (un état par volume h^3 de l'espace des phases); ceci nous donne l'expression suivante pour la densité électronique :

$$= \text{---} \quad (\text{I-20})$$

Considérons une particule à la limite de la mer de Fermi ; son impulsion est p_F et son énergie totale est :

$$= \text{---} \text{---} \quad (\vec{}) \quad (\text{I-21})$$

Où e est la charge de l'électron et $\phi(\vec{r})$ le potentiel électrostatique en $\vec{r}$.

Quand le système est dans un état stationnaire, l'énergie doit être la même partout car, autrement, les électrons auraient tendance à se déplacer vers les points où leur énergie est plus basse. Un choix approprié de l'énergie potentielle zéro permet d'avoir l'énergie totale nulle et donc :

$$\phi(\vec{r}) = 0 \quad (I-22)$$

Le potentiel électrostatique $\phi(\vec{r})$ satisfait à l'équation de Poisson :

$$\Delta \phi(\vec{r}) = -4\pi e \rho(\vec{r}) \quad (I-23)$$

En utilisant les relations liant ρ , ϕ et ψ , nous avons :

$$\Delta \phi(\vec{r}) = -\frac{4\pi e}{\hbar} [\psi(\vec{r})] \quad (I-24)$$

Si nous nous limitons notre étude aux systèmes à symétrie sphérique ($\ell = 0$), nous obtenons l'équation de Thomas-Fermi :

$$\frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} = -\frac{4\pi e}{\hbar} \psi(r) \quad (I-25)$$

En effectuant le changement de variables suivant:

$$\xi = 2r \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (I-26)$$

$$\Phi(\xi) = \frac{\psi(r)}{\psi(0)} \quad (I-27)$$

Où Z est le numéro atomique du noyau, $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$ est le rayon de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène, l'équation de Thomas-Fermi s'écrit sous la forme adimensionnelle :

$$\frac{d^2 \Phi}{d\xi^2} = -\Phi \quad (I-28)$$

Sachant que l'intégrale de la densité électronique est égale à Z :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = Z \quad (\text{I-29})$$

Cette relation s'écrit, en utilisant les grandeurs sans dimension Φ et x sous la forme :

$$\int \Phi^4 dx = 1 \quad (\text{I-30})$$

Les conditions aux limites de l'équation différentielle précédente sont déterminées comme suit. Quand nous approchons du noyau ($0 \rightarrow r$) le potentiel ($V(r)$) tend vers $-\infty$ et donc $\Phi \rightarrow 1$. quand nous allons à la limite du système ($r \rightarrow \infty$), ($V(r)$) et ($\rho(r)$) tendent vers zéro, pour un atome neutre. On doit donc résoudre l'équation différentielle précédente avec les conditions aux limites suivantes :

$$r \rightarrow 0 \Rightarrow \Phi \rightarrow 1$$

$$r \rightarrow \infty \Rightarrow \Phi \rightarrow 0$$

Ces deux conditions suffisent pour déterminer $\Phi(x)$; cependant intéressant de connaître sa dérivée en zéro ; elle est égale à -1.59 ; on a donc :

$$\Phi'(0) = -1.59 \quad \text{pour } x \text{ proche de zéro.}$$

La solution complète est obtenue par intégration numérique ; c'est une fonction monotone décroissante.

A partir de la définition de $\Phi(x)$, nous constatons que ($\rho(r)$) est proportionnelle à $\Phi^4(x)$; nous en déduisons que la densité électronique ($\rho(r)$) est proportionnelle à $\Phi^4(x)$ et donc que la vitesse de Fermi est proportionnelle à $\Phi^2(x)$.

Considérons maintenant l'énergie de liaison de l'atome. L'énergie cinétique moyenne d'un électron à la distance r du noyau est $T(r) = -\frac{1}{2} V(r)$ (I-31). L'énergie cinétique totale du nuage électronique est donc :

$$T = -\frac{1}{2} \int \rho(r) V(r) d\mathbf{r} \quad (\text{I-31})$$

L'énergie potentielle d'un électron dans l'atome est composée de deux parties :

- une énergie potentielle due à l'interaction avec le noyau et qui s'écrit sous la forme :

$$-\frac{Z}{r}$$
- une énergie potentielle due à l'interaction avec le nuage des autres électrons de l'atome et qui s'écrit sous la forme :

$$-\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r'$$
- L'énergie potentielle totale électronique de l'atome est donc :

$$E_{pot} = -\frac{Z}{r} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (I-32)$$

L'énergie totale de l'atome est donc :

$$E_{tot} = -\frac{Z}{r} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (I-33)$$

Cette intégrale peut être effectuée, avec le résultat :

$$E_{tot} = -1.54 \quad (I-34)$$

Où $Z = 13.6$ est l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène.

Nous remarquons que, puisque l'énergie totale du nuage électronique est proportionnelle à $Z^{7/3}$, l'énergie moyenne par électron est proportionnelle à $Z^{4/3}$. la longueur d'onde de Broglie moyenne d'un électron est proportionnelle à $Z^{-2/3}$. Les dimensions linéaires de l'atome sont proportionnelles à $Z^{-1/3}$. La description semi-classique est donc valable lorsque :

$$\frac{Z}{r} \ll \frac{1}{r} \text{ et donc pour } Z \gg 1.$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire.

I.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.2.1 Aperçu historique (Les débuts de la DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié

dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3N$ de la fonction d'onde ψ .

Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas et E. Fermi en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène.

Ce modèle a été amélioré par P. A. Dirac en 1930, avec un terme d'échange. Un peu plus tard, en 1951 J. C. Slater proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater, fut essentiellement utilisée en physique du solide dans les années 70. Mais la DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité [3].

Alors que le premier succès applications de DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation, les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires.

Enfin nous signalons par le prix Nobel qui a été attribué à Kohn et à Pople, en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode [3].

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

v Le principe de la DFT

Consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, mi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

I.2.2 La DFT comme une théorie de plusieurs corps

(Le théorème de Hohenberg-Kohn)

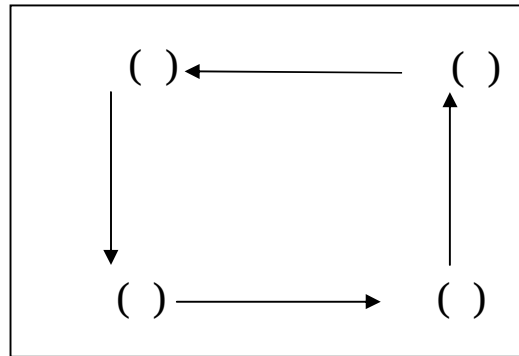
La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un théorème fondamental qui se divise en deux parties, démontré par Hohenberg-Kohn.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

I.2.2.1 Premier Théorème

« La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine le potentiel externe $V(\mathbf{r})$ »

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V(\mathbf{r})$, le potentiel $V(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $\rho(\mathbf{r})$ de la particule dans son état fondamental.



Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$, comme suit :

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = T[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \quad (\text{I-35})$$

$$[] = \langle | + | \rangle \quad (I-36)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. Au sein de l'approximation de Hartree, les fonctionnelles de la densité électronique s'écrivant comme suit:

$$| | = \iint \frac{(\vec{r})}{\vec{r}} \quad [] \quad (I-37)$$

$[]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $[]$ et $| |$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

I.2.2.2 Second Théorème

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental (principe variationnel). La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$(\quad) = (\quad) \quad (I-38)$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la densité réel ou vraie de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $(\quad)$ suivant le principe variationnel, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

Donc les deux théorèmes proposés par **Hohenberg et Kohn** permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique.

I.2.3 La DFT comme une théorie à un seul corps

I.2.3.1 Les équations de Kohn Sham

Après des efforts, **W. Kohn et L.J. Sham** (1965) ont imposés l'idée de remplacer le système en interaction avec un système équivalent isolé (n'est pas en interaction), porté à la même densité que celle de système réel, dans le quelle, on utilise une base de N orbitales. Les

auteurs ont pu donc déterminé le terme restant le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange et de corrélation.

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente donnée par [4].

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I-39)$$

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

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

$V_{Hartree}(\vec{r})$: représente le terme de **HARTREE** donné par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (I-40)$$

Le système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I-41)$$

: Le potentiel de Hartree donnée par $\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$.

ou $V_{ion}(\vec{r})$: Le potentiel ionique du au noyau. $V_{xc}(\vec{r})$: Le potentiel d'échange et de corrélation ce potentiel donnée par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-42)$$

Tel que à partir de la formule de la fonctionnelle de l'énergie exacte [] et l'énergie de Hartree-Fock [] on peut résultent l'expression du potentiel d'échange et de corrélation.

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-43)$$

Donc les équations de **KOHN-SHAM** peuvent s'écrire sous la forme :

$$\left(\vec{\nabla}^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_{\text{eff}}) \right) \psi = 0 \quad (I-44)$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ion}} + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r}' + V_{\text{xc}}(\rho) \quad (I-45)$$

Dans la **figure (I-1)** est représenté le diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham.

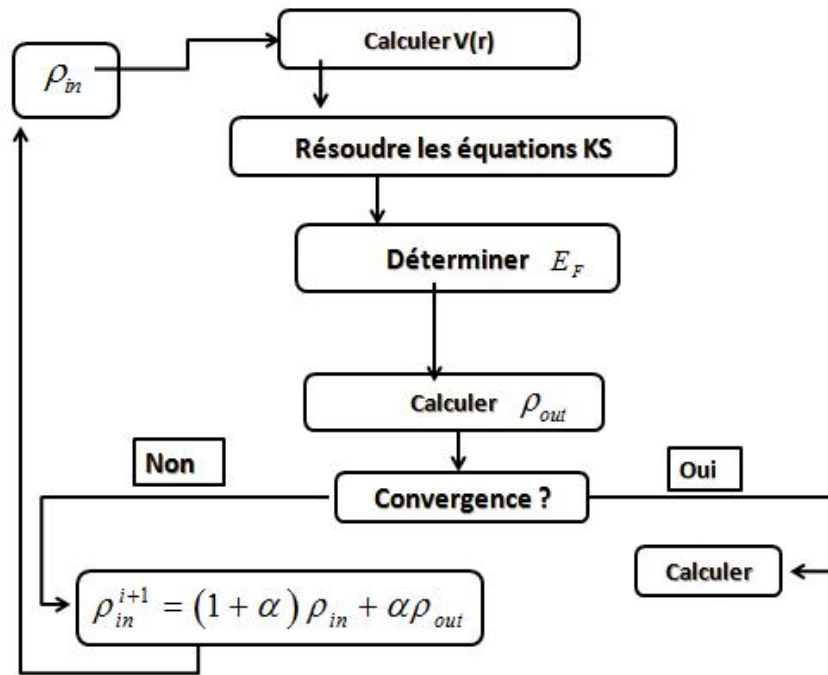


Figure I-1 Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham.

I.2.3.2 Formulation d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \psi^2 + V(\mathbf{r}) \psi^2 + E_{xc}(\mathbf{r}) \psi^2 \right] \quad (\text{I-46})$$

est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point, elle dépend de $\rho(\mathbf{r})$ dans le voisinage de $\mathbf{r}$. Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

Donc Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est la trouver une bonne approximation pour l'énergie échange- corrélation.

I.2.3.3 Les expressions De La fonctionnelle

q L'approximation local de la densité (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA), qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \psi^2 + V(\mathbf{r}) \psi^2 + \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) \psi^2 \right] \quad (\text{I-47})$$

Où $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme [5] .

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\rho(\mathbf{r})} = \epsilon_x(\mathbf{r}) + \epsilon_c(\mathbf{r}) \quad (\text{I-48})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$[\downarrow, \uparrow] = \int (\downarrow) [\uparrow(\downarrow), \downarrow(\downarrow)] \quad (I-49)$$

q L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie E_{XC} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} [r(r)] = \int f[r(r), |\nabla r(r)|] d^3r \quad (I-50)$$

$\nabla(r)$: exprimé le gradient de la densité électronique.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA [5].

Conclusion

A la fin de ce chapitre, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très convenable 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 été capable de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique, la partie négligée de cette énergie est due au fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree Fock est exacte). Le prix qui doit être payé pour avoir cette bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on a affaire à N équations.

Références :

- [1] bouzid yamina . magister . univ batna .2008
- [2] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 4215, 47 (1993).
- [3] bouzid yamina . magister . univ batna .2008.
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133,140 (1965).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, phys. Rev. B 1133, 140 (1965).

Chapitre II

La méthode de Pseudo
potentiel et des ondes
planes (PP-PW)

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.

En effet, 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 coeurs) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence l'approche (PP) est basé au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel.

Les essaies qui ont été effectué sur divers type des matériaux prouve que cette méthode est extrêmement précise, efficace et raisonnablement rapide pour la simulation. Cependant, l'augmentation de la taille des atomes d'une part et la localisation des orbitales (caractère induit chez les orbitaux d par exemple) rend les calculs plus en plus coûteux.

II.1 Méthode de pseudo-potentiel

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il énorment la tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté on appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque.

II.1.1 Théorème de Bloch : conséquence de la périodicité du réseau de Bravais

Bloch a démontré un important théorème qui établit les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $\psi(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin.

$$\psi(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{a}_i) \quad (\text{II-2})$$

$\vec{k}$ est vecteur d'onde, i est l'indice de bande, $\vec{a}_i$ est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $\psi(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-3})$$

Où : $\vec{G}$ est vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} = 2\pi \vec{h}$ ($\vec{h}$ est un entier).

En remplaçant $\psi(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-4})$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points K déterminé par les conditions aux limites, le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points K , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point K . Les états occupés à chaque point K contribuent dans le calcul de la densité $n(\vec{r})$, du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points K , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ($n(\vec{r})$, $V(\vec{r})$, E).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points K identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électronique dans une région de l'espace K par une Fonction d'onde en un seul point, dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de point K .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux K dans la zone de Brillouin.

II.1.2 Une base d'onde plane et sa troncature

Suite au théorème de *Bloch*, la fonction d'onde en chaque point $\mathbf{k}$ 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 $c_{\mathbf{k}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \epsilon_{\mathbf{k}}$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [1]. 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. La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de *Kohn-Sham* doivent être orthogonales entre elle, induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du coeur gelé "*Frozen core approximation*", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudopotentiel.

II.1.3 L'approximation du coeur gelé

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du coeur. D'autre part, les électrons de coeur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de coeur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : **c'est l'approximation du coeur gelé** [2].

Avec cette approximation, le traitement des électrons de coeur 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 coeur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

II.1.4 A propos de l'approximation du pseudo-potentiel

D'après **l'approximation du coeur gelé** il est juger utile de remplacer le vrai potentiel ionique du coeur par un potentiel ionique effectif "pseudopotentiel" auquel est associé une fonction d'onde adoucie (sans nœuds). Pratiquement, on cherche un opérateur qui reproduit les résultats (forme et énergie des orbitales) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement.

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant un gain important dans les ressources informatiques du calcul [3].

Il existe trois types de pseudo potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- ü Les pseudopotentiels à norme conservée introduit par **Humman** et al [4-5].
- ü Les pseudopotentiels "Dual-space Gaussien" introduit par **Goedecker** et al [6].
- ü Les pseudopotentiels Ultra –doux introduit par **Vanderbilt** [7].

II.1.5 Approche du pseudopotentiel

L'idée de base de l'approche du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du coeur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du coeur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du coeur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

Dans cette approche les fonctions d'onde ψ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\tilde{\psi}$, voir **figure (II -1)**.

L'égalité $\tilde{\psi} = \psi$ est imposé à l'extérieur d'une sphère de rayon r_C autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\tilde{\psi}$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [1].

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [1].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de coeur, la répulsion coeur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [1].

Le rayon r_C est le rayon qui délimite la région du coeur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses [1]. La «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel est illustrée sur **la figure (II-1)**.

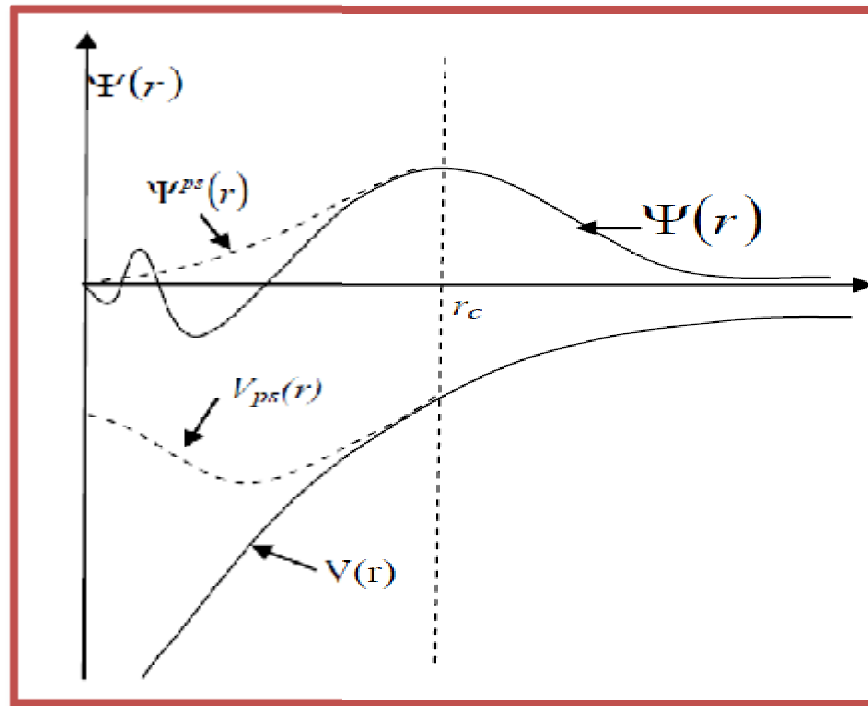


Figure II-1 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel réf. [3]

II.1.6 Pseudopotentiel à norme conservée

L'efficacité du pseudopotentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants:

- ∅ Le pseudopotentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudofonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- ∅ Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- ∅ La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 **Hamann, Schluter** et **Chiang** (H-S-C) [8] ont conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudopotentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de **H-S-C** exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du

pseudopotential soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au delà de la région de coeur, et que la charge contenue dans la région de coeur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudopotential est dit **à norme conservée**. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudopotential de grande qualité.

Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudopotential est construit de telle sorte qu'il soit égale au potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. A l'intérieur de r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

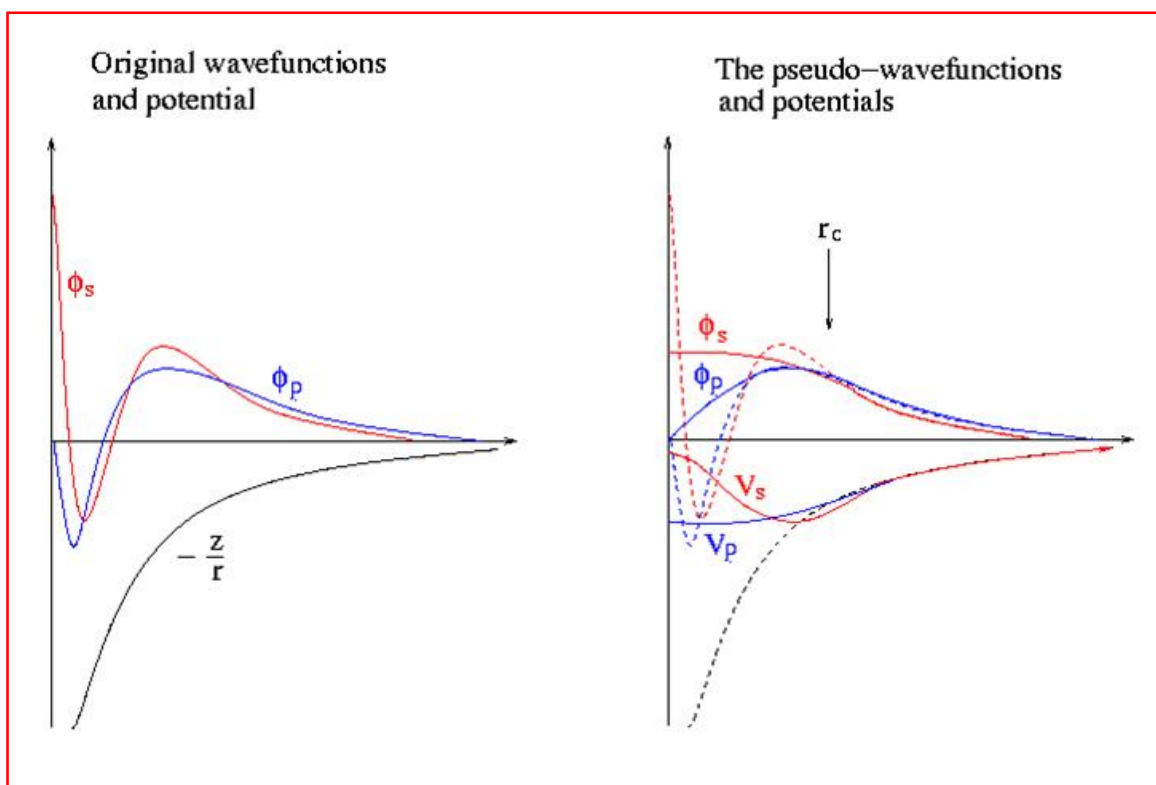


Figure II-2 : Différence entre potentiel atomique et pseudo potentiel.

ü Hartwigzen Geodecker Hutter pseudopotentiel

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par [9]:

$$V_{\text{local}}(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{Z_{\text{core}}}{r} + \frac{Z_{\text{valence}}}{r} + \frac{Z_{\text{core}}}{r} + \frac{Z_{\text{valence}}}{r} \quad (\text{II-5})$$

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

La contribution non locale au pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{\text{non-local}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell} \sum_{m} \sum_{\ell'} \langle \ell, m | \mathbf{r} | \ell', m \rangle h_{\ell}(\mathbf{r}) \ell'(\mathbf{r})^* \ell(\mathbf{r}) \quad (\text{II-6})$$

Où ℓ , m sont les harmoniques sphériques, ℓ est le moment angulaire, et les projecteurs $\ell(\mathbf{r})$ sont gaussiens de la forme :

$$\ell(\mathbf{r}) = \frac{\ell(\mathbf{r}) \sqrt{\ell}}{\ell(\mathbf{r}) / \ell} \quad (\text{II-7})$$

Γ représente la fonction Gamma.

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 coeur pour l'atome et le pseudoatome. Une caractéristique spéciale de ce pseudopotentiel est qu'il ajuste les 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 mêmes construites à partir de ces derniers.

ü Energie totale

Dans l'étude physique d'un système, que ce soit d'un point de vue classique ou quantique, l'énergie totale est une grandeur essentielle.

En physique des solides, cette grandeur joue un rôle très important car elle permet, lorsqu'elle est connue, de déduire toutes les propriétés structurales du solide étudié, par exemple le paramètre cristallin, le module de rigidité, les transitions de phase. Mais le calcul

de cette grandeur physique est d'une extrême complexité liée au grand nombre d'électrons constituant le solide. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes approximatives ont été utilisées, mais nous n'en avons étudié qu'une seule: celle qui combine la **DFT** à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (**PPW**). L'expression de l'énergie totale qui en découle prend une forme très simple quand on utilise le formalisme du réseau réciproque ou de l'espace de Fourier.

Ü Echantillonnage de la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points- $\mathbf{k}$ [$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$] dans le réseau réciproque. L'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des états occupés pour tous les points- $\mathbf{k}$ du réseau réciproque. Dans la limite d'un cristal de taille macroscopique, l'espacement entre les points- $\mathbf{k}$ tend vers 0, et la variable $\mathbf{k}$ est continue. La densité des points $\mathbf{k}$ dans l'espace réciproque est inversement proportionnelle à la taille de la supermaille, c'est à dire, à la taille du cristal étudié. La périodicité due à l'utilisation des conditions cycliques de Born von-Karman permet alors de le traiter comme un cristal infini. Pour des raisons numériques, on utilise un maillage de la première zone de Brillouin. Cette discrétisation revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points- $\mathbf{k}$. On choisit pour cela un nombre de points N_i dans chacune des directions de l'espace réciproque. On génère ainsi $N_1 N_2 N_3$ points $\mathbf{K}_R$. Ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de $N_1 \times N_2 \times N_3$ mailles.

Pour calculer cette énergie, il faut intégrer la zone de Brillouin (**ZB**). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la **ZB** le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système.

La précision du calcul peut être alors contrôlée et accrue en augmentant la finesse du maillage. Cependant, cette augmentation de précision se fait au détriment de la vitesse de calcul ; en effet les résultats seront plus précis pour des temps de calcul plus longs (Le nombre de points- $\mathbf{k}$ dans une direction de l'espace réciproque étant proportionnel à la taille du côté de la maille réciproque dans la même direction). En pratique, le choix du maillage en points $\mathbf{k}$ est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins

le réseau réciproque l'est et, par conséquent le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k sera donc plus important pour une meilleure intégration de la **ZB**. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions ; par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre, il faudra deux fois moins de points k .

ü Calculs ab-initio

Les calculs sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (**DFPT**) combinée à la méthode des pseudopotentiels, avec une base d'ondes planes (**PPW**). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions. Dans nos calculs, nous avons utilisé la forme du pseudopotentiel proposée par **Hartwigzen-Goedecker- Hutter (HGH)** [10]. La forme proposée par **Teter** et **Pade** [2] est utilisée pour l'énergie de corrélation d'échange dans le cadre de l'approximation de la densité locale (**LDA**).

L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points- k spéciaux en utilisant la technique de **Monkhorst and Pack** [7]. Le code de calcul **ABINIT** [11] est utilisé pour réaliser ces simulations.

ü Grandeurs liées à la convergence

La méthode de calcul de **l'Abinit** est auto consistante, c'est à dire que la résolution des équations s'effectue de manière itératives jusqu'à ce que les résultats atteignent un résultat qui n'évoluera plus, qui sera considéré comme le résultat final. Les valeurs choisies de certaine grandeur influente fortement sur la convergence du calcul, on peut citer [12]

L'énergie de cut-off qui est l'énergie maximale des ondes planes à prendre en compte pour modéliser la fonction d'onde ; un nombre trop petit d'ondes planes peut se révéler insuffisant à modéliser celle-ci, et un nombre trop grand augmentera considérablement les temps de calcul.

La division en point k de l'espace réciproque, les calculs seront effectués en chacun de ces points k , et un échantillonnage insuffisant de la zone de Brillouin mènera à des résultats mal convergés, à l'inverse un trop grand nombre de points k conduirait à des temps de calculs démesurés.

Dans le cadre de la **LDA**, le type de para métrisation utilisée pour modéliser la fonctionnelle d'échange – corrélation [**LDA** ou **GGA**] jouera également un rôle.

Dans le cadre des méthodes pseudo potentiel, le choix du pseudo potentiel joue également un grand rôle.

La vérification de la convergence des calculs est une étape cruciale en modélisation numérique. Selon la complexité et la taille du système, la convergence peut être plus au moins longue à atteindre.

Conclusion

Ces pseudo fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. 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 [13]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de coeur, la répulsion coeur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo potentiel [7].

Références :

- [1] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. 1045,64 (1992)
- [2] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B2222, 21 (1980)
- [3] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. 1045-1097, 64 (1992).
- [4] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 1494, 43 (1981).
- [5] Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B3641, 58 (1998).
- [6] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Phys. Rev. B1703, 54 (1996).
- [7] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport. 115,9 (1989).
- [8] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 1494, 43 (1981)
- [9] Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B3641, 58 (1998).
- [10] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B5189, 13(1976).
- [11] The ABINIT computer code is a common project of the Universite Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. Available online at: <http://www.abinit.org>
- [12] Pierre HIREL Stage de DEA - Master 2e année Université de Rennes 1. 2004-2005
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, Rev. Mod. Phys. p 1045, 64 (1992).

Chapitre III

Propriétés structurales des
GaN

III.1 Introduction

Le nitrure de gallium GaN est un matériau sur lequel les recherches ont commencé dans les années 60. Cependant le développement des nitrures a été limité par la mauvaise qualité du matériau obtenu et par la difficulté du dopage(p) Néanmoins avec l'évolution des recherches.

On arrive aujourd'hui à obtenir un GaN de bonne qualité ainsi qu'une mise au point d'un dopage type p [1]. Ces réalisations et Les propriétés physico-chimiques du nitrure de gallium en font un matériau intéressant en vue d'applications en opto et microélectronique. C'est un semi-conducteur à large gap (3,4eV) qui émet à des longueurs d'onde correspondant au bleu, à la limite de l'ultraviolet. De plus, son gap est direct, ce qui augmente la probabilité de transition optique [2]. Le GaN a l'avantage d'avoir une bande interdite directe et large de 3,4 eV à 300K, de plus, par le fait de sa structure cristalline wurtzite [1].

Le nitrure de gallium présente de nombreuses applications vouées à un grand développement, dont certaines sont déjà commercialisées Ce sont : les diodes électroluminescentes (LEDs) bleues ou vertes pour l'affichage couleur, la signalisation ou encore UV ou blanches pour l'éclairage, les diodes laser (LDs) bleues ou violettes pour l'impression ou le stockage optique, les détecteurs UV "solar blind" pour la détection des incendies, l'identification ou le guidage des missiles et enfin les transistors "haute fréquence – haute puissance" pour la communication ou les radars fonctionnant à haute température (applications spatiales). De toutes ces applications, seules certaines sont commercialisées comme les LEDs depuis 1995, ainsi que les premières LDs [1].

III.2 Généralité sur les semi-conducteurs

III.2.1 Définition des semi-conducteurs

comme un isolant mais il conduit l'électricité dès que la température augmente, sa conductivité augmente avec la température contrairement aux métaux.

La structure de bande est analogue à celle des isolants (**figure III-1**) avec une zone interdite séparant la bande de valence de celle de conduction, mais la largeur de celle-ci est plus faible [3]. Elle est par exemple de 1,17eV pour le silicium et de 1,52eV pour l'GaAs. À $T = 0K$, la bande permise occupée la plus haute est complètement remplie: c'est la bande

de valence. La bande permise vide la plus basse est la bande de conduction ; elle est vide à $T = 0K$ [2].

Lorsque la température augmente, l'énergie d'agitation thermique excite un certain nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, comme celle-ci est incomplètement remplie, il y a conduction si on applique un champ électrique. À cette conduction d'origine électronique, s'ajoute celle des trous qui sont les places vacantes laissées par les électrons dans la bande de valence, pour un semi-conducteur, la conductivité est d'autant plus grande que le nombre d'électrons dans la bande de conduction est élevé, c'est-à-dire que la température est plus grande [2].

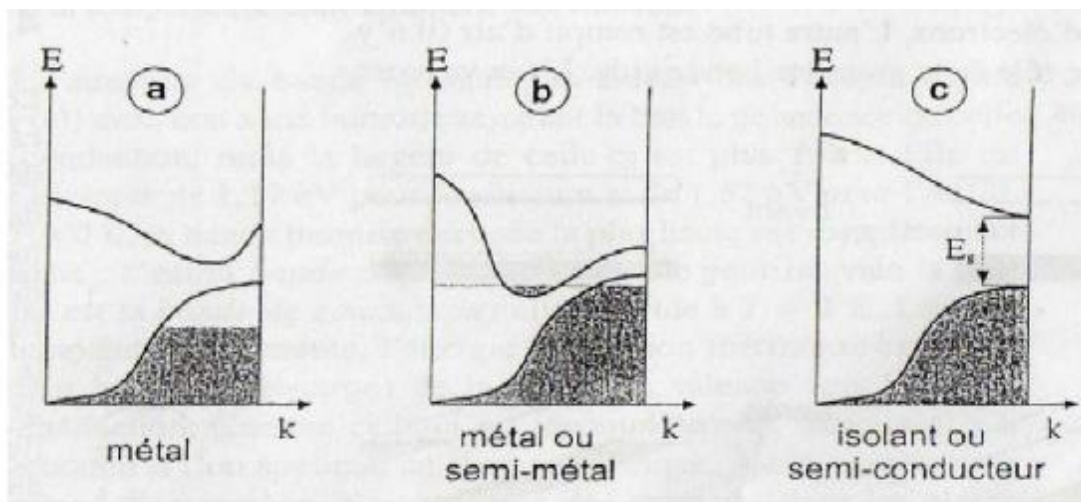


Figure III-1 : Schéma illustrant les trois situations décrites dans le texte [2].

III.2.2 Semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs **III-V** sont des corps composés formés à partir d'un élément de la **III** colonne et d'un élément de la **V** colonne de la classification périodique de **Mendeleïev** dans le **tableau III.1**.

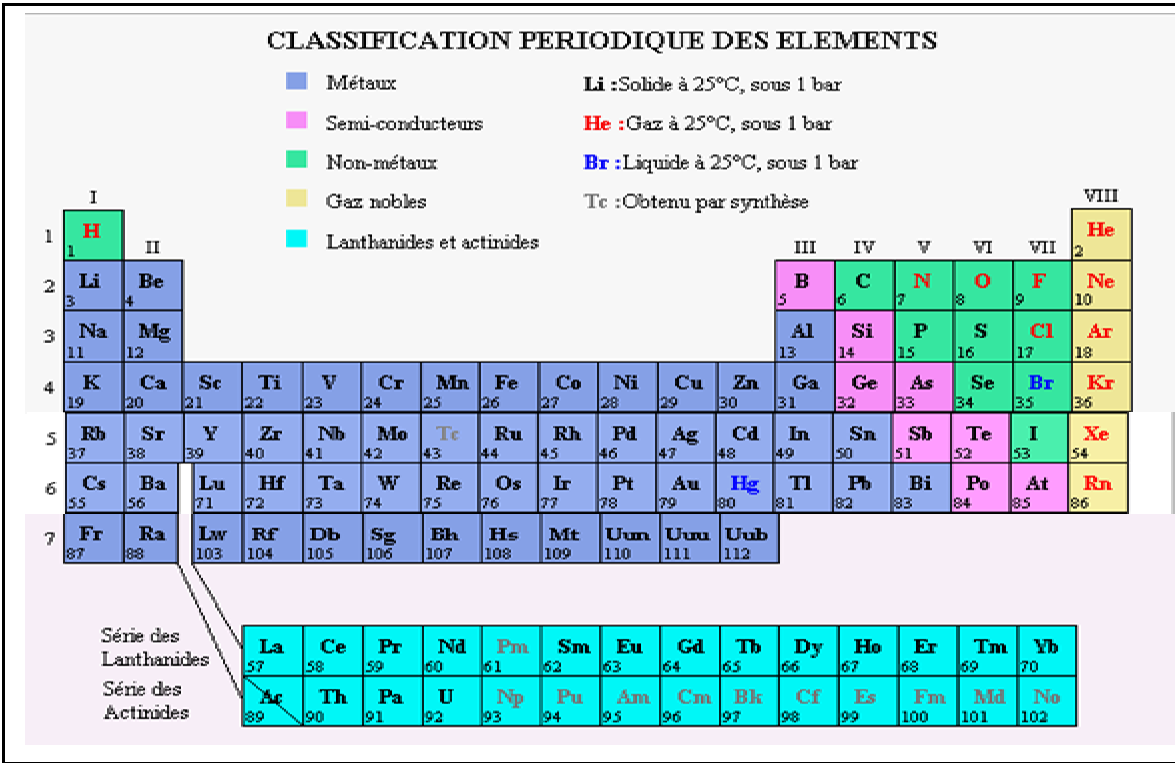


Tableau III.1 : classification périodique de Mendeleïev.

Le tableau (III.2) regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique), ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés [3].

III	IV	V
$^{10.81}_{5}B$	$^{12.01}_{6}C$	$^{14.01}_{7}N$
$^{26.98}_{13}AL$	$^{28.09}_{14}SI$	$^{30.97}_{15}P$
$^{69.74}_{31}GA$	$^{72.59}_{32}GE$	$^{74.92}_{33}AS$
$^{114.82}_{49}IN$	$^{118.69}_{50}SN$	$^{121.75}_{51}SG$

Tableau III.2 : Extrait de la classification périodique des éléments.

III.2.3 Propriétés physiques essentielles des semi-conducteurs

- a- les semi-conducteurs sont sensibles à la lumière visible, mais transparente dans l'infrarouge.
- b - leur résistance est comprise entre 10^{-5} et $10^{+6} \Omega$.
- c- leur résistivité diminue quand la température augmente au contraire des métaux [4].

III.2.3.1 Semi-conducteurs GaN

Dans ce chapitre nous avons utilisé la méthode du premier principe : pseudo-potentiel et onde planes, pour explorer les propriétés de ces semi-conducteurs. La disponibilité de données expérimentales pour ces derniers permettant alors de juger de la précision de nos calculs.

III.1.3.2 structures cristallines

Le GaN se cristallise sous deux formes différentes, la structure hexagonale ou wurzite (h-GaN), la structure cubique (zinc blende : c-GaN), et appartiennent au groupe d'espace est P36mc [1].

a- La 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 et la valeur de sa maille élémentaire est de $4.511 \text{ \AA}$ à 300K [1]. **(Figure III-2)**

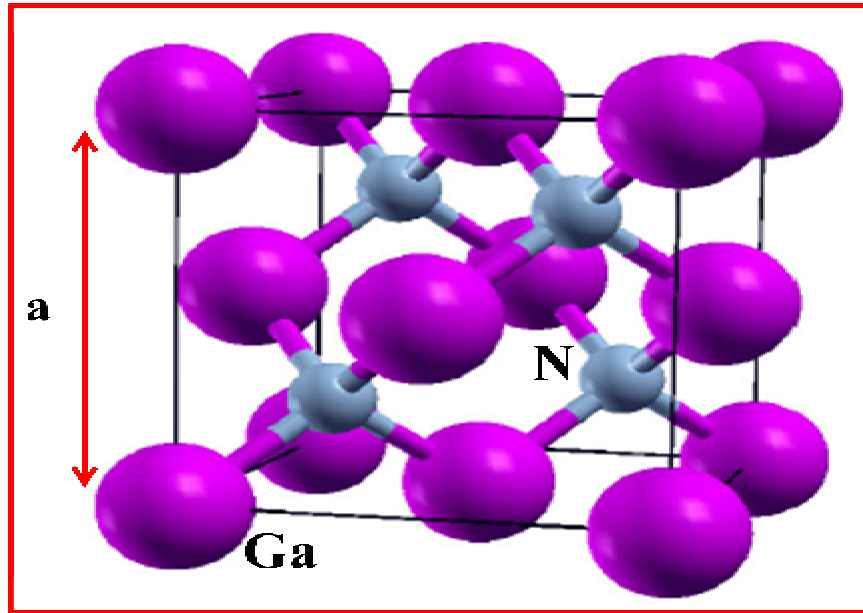


Figure III-2 : Structure cristalline zinc blende de GaN.

La base de la maille primitive de la structure zinc-blende contient deux atomes; l'un dans la position (0.0.0) et l'autre dans la position (1/4,1/4,1/4). Les vecteurs fondamentales sont données par leur composantes: $\vec{a} = 0, -, -$, $\vec{b} = -, 0, -$, $\vec{c} = -, -, 0$.

b- La 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 III-3**)

La structure **wurtzite** possède deux paramètres principaux, ($\mathbf{a_0}$) le paramètre de maille latérale et ($\mathbf{c_0}$) le paramètre de maille verticale. Leurs valeurs ainsi que celles d'autres semi-conducteurs sont portées sur le **tableau (III.3)** [1].

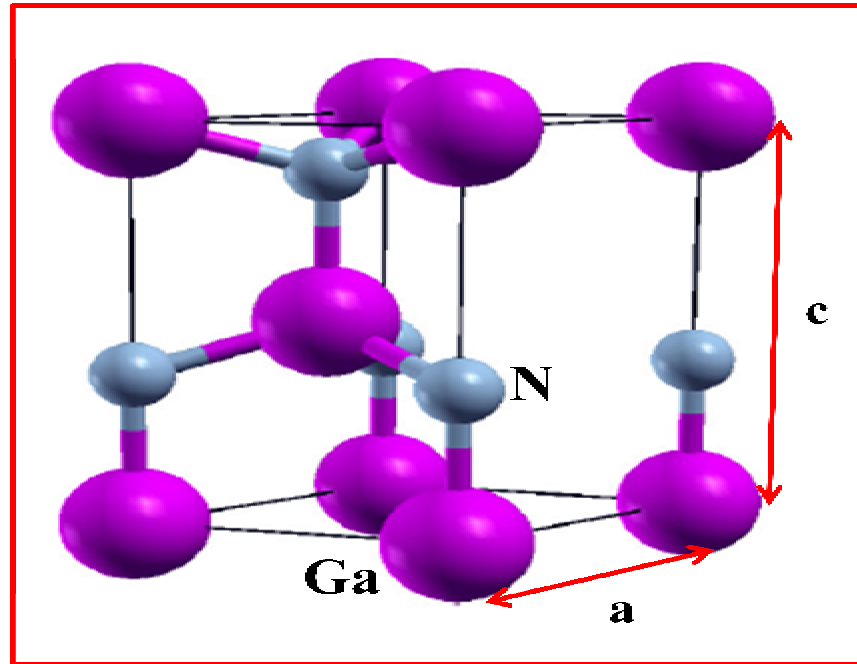


Figure III-3 : Structure cristalline hexagonale du GaN.

Tableau III.3 : Relevé des valeurs des paramètres de maille du h-GaN à 300°k [1].

<i>Matériaux</i>	<i>AlN</i>	<i>GaN</i>	<i>InN</i>
$a \text{ (Å)}$	3.112	3.189	3.540
$c \text{ (Å)}$	4.982	5.185	5.705

La croissance de la structure hexagonale du GaN se fait sur l'axe de croissance $[0001]$ ou $[000\bar{1}]$, les atomes sont rangés en deux couches interpénétrées, décalées et formant deux espaces hexagonaux, l'un avec des cations c'est à dire des atomes de gallium (Ga) et l'autre par des anions c'est-à-dire les atomes d'azote (N) [1].

Si l'axe de polarité de la surface est $[0001]$ le sommet de la structure sera formé uniquement par des atomes de gallium, on l'appelle alors à face Ga, par contre l'axe de polarité $[000\bar{1}]$, contient uniquement des atomes d'azote à la surface, on l'appelle alors à face N (**figure III-4**).

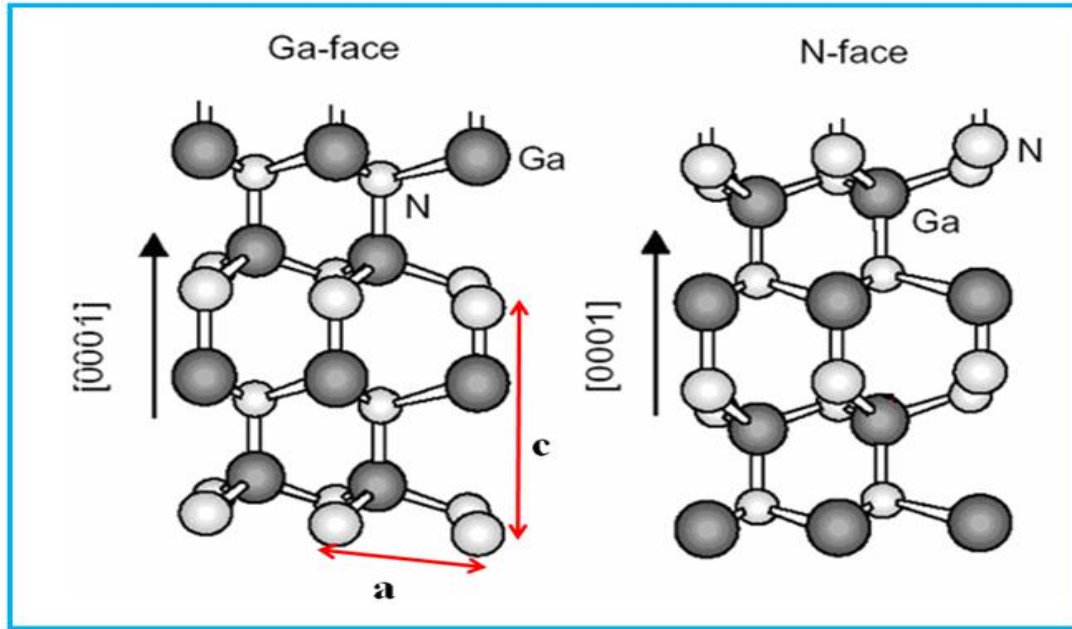


Figure III-4 : Schéma de la structure wurzite à face Ga et à face N [1].

L'effet des deux surfaces (face N) et (face Ga) du GaN n'est pas équivalent et elles sont très différentes chimiquement et physiquement. La méthode de croissance est un facteur déterminant pour le type de face à obtenir, une croissance par **MOCVD** (Métal Organic Chemical Vapor Deposition) sur saphir est toujours à face Ga alors que par MBE (Molecular Beam Epitaxy) est soit à face Ga ou à face N, selon l'existence ou pas de la couche AlN de nucléation. De plus et grâce à leur polarité elles jouent un rôle important dans la formation et la position du gaz bidimensionnel existant dans les hétéro structures à base de nitrures [1].

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul **Abinit** [2]. Nous avons utilisé la méthode du pseudo potentiel et ondes planes qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) dans le cadre de la densité local (LDA). Nous avons utilisé les pseudopotentiels à norme conservée de **Hartwigzen Geodecker Hutter**.

Les électrons de valence des atomes Ga et N sont respectivement 4 3 4 (13 électrons de valence), 2 2 (5 électrons de valence).

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul et de l'énergie de coupure .

Pour atteindre une précision de l'énergie de l'ordre de 10^{-5} , Il nous fallait utilisé une grille de $4 \times 4 \times 4$ de point spéciaux et une énergie de coupure de 160 Ry pour GaN.

III.3 Test de convergence

Avant d'exposer nos résultats sur la structure zinc blende de GaN, ses propriétés structurales, électronique nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab initio dans un formalisme **DFT + potentiel** total. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- La taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff E_c (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres ;
- La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de points k).

A titre d'exemple nous montrons sur **la figure (III-5)** la variation de l'énergie totale de GaN en fonction de l'énergie de coupure E_c . Il apparaît clairement que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à environ 160 Ry. Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient quasi constante.

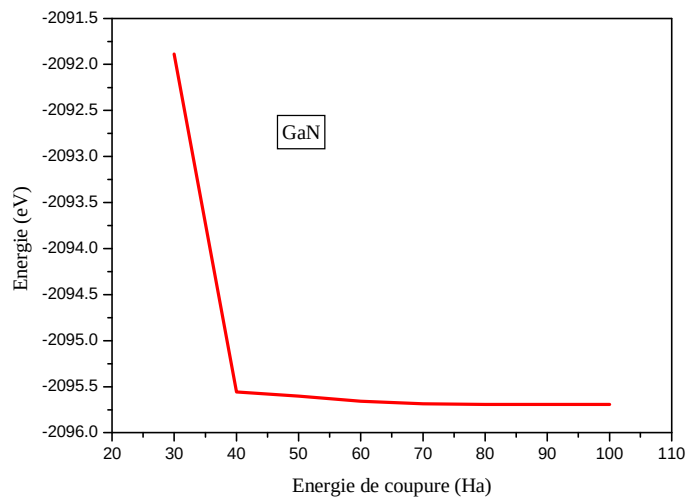


Figure III-5 : Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy).

Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points K. La **figure (III-6)** représente l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux (kpoints).

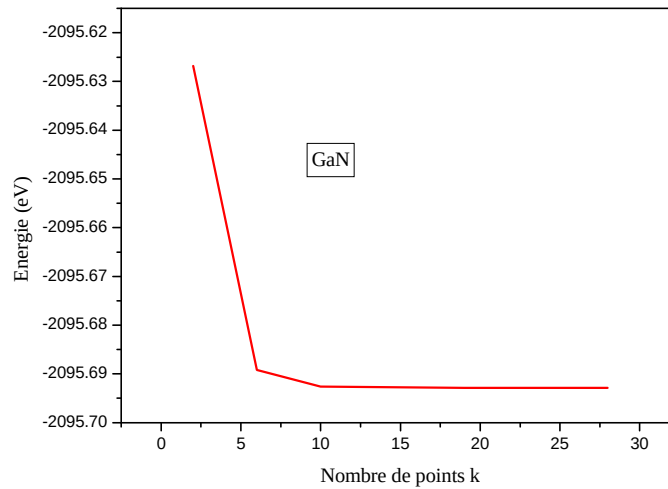


Figure III-6 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux $E = f(kpoints)$.

Pour un calcul précis, nous avons choisi que pour GaN, nous avons utilisé une grille de $4 \times 4 \times 4$ points sera suffisante pour le reste de nos calculs.

III.4 Les Propriétés Structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques,...).

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA) [3].

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du volume de maille primitive, puis on ajuste les points (V) calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de **Murnaghan**[5].

Nous avons effectué à l'aide du code ab initio une calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale, les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de **Murnaghan** [5] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{1}{2} B_0 (V - V_0)^2 + \frac{1}{6} B_0' (V - V_0)^3$$

Où E_0 et B_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E(V)$ a et le module de compression B est déterminé par :

$$B = -V \frac{d^2 E}{dV^2}$$

Dans les **figures (III-7)** ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour GaN dans la structure **zinc blende**.

Le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivée ont été présentés dans le **Tableau (III.4)** pour la structure zinc blende de GaN. Pour la comparaison cette table contient également les données théoriques précédemment éditées.

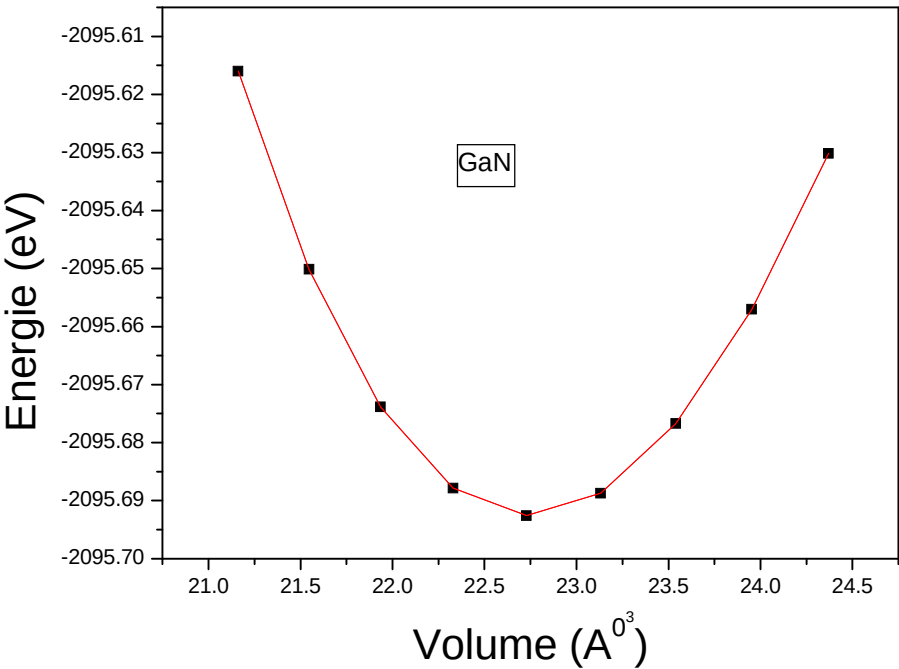


Figure III-7 : variation de l’énergie totale en fonction de la volume pour le GaN

Les valeurs	Nos résultats	Autre calcul
()	4.497	4.44-4.53 ^a 4.55-4.59 ^b
()	194.933	191-202 ^a 156 ^b
	4.44	3.9-4.14 ^a 4.25 ^b
()	-2095.6926	

^a Refs. [6-7], ^bRefs. [8-9-10].

Tableau III.4 : le paramètre du réseau , le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression pour GaN.

Dans le **tableau (III.4)** nos résultats d’optimisation de la structure zinc blende pour GaN dans LDA calculé sont résumés et comparés avec les certaines données théoriquement

disponible avec le calcul LDA pour GaN, la constante de réseau se trouve de 0.04% de la valeur expérimentale.

Pour GaN, notre paramètre de constante de réseau d'équilibre obtenu par LDA a une concordance très bonne avec le résultat théorique rapporté dans les références [6-7-8-9- 10]. D'ailleurs, nos valeurs de LDA montrent un accord rudement meilleur avec le théorique par rapport aux calculs précédents.

La valeur de a_0 calculé par LDA est en bon accord avec la valeur expérimentale et théorique rapporté dans la référence [6,7].

Le c_0 comme illustré par nos résultats de LDA semble être plus petit que la valeur expérimentale de la référence [8-9-10]. Cependant il est tout près de la valeur théorique de la référence [8-9-10].

Références :

- [1] Christian Ngô, Héléne Ngô les semi-conducteurs, Dunod, paris, ISBN : 2-10-006842-3 2003.
- [2] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 244, 30 (1944).
- [3] Mémoire Magister physique. Zerarga Fares.(université de m'sila).(2008).
- [4] Semi-conducteur, Diode électroluminescente, Semi-conducteurs III-V Diode L.A.S.E.R.
- [5] E.Schreiber, O.L.Anderson and N.Soga, « Elastic Constants and their Measurement ».
- [6] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Phys. Rev. B10086 , 46 (1992).
- [7] S. Goumri-Said, M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad and H. Aourag, Chemical Physics 302, 135 (2004).
M.B. Kanoun, A.E. Merad and G. Merad. « Equilibrium and thermodynamic properties of GaN using a three body potential » Second International Congress on Materials Sciences and Engineering - CISGM'2001 - Annaba, Algeria; November 13 and 14, 2001.
- [8] M. Van Schilfgaarde, A. Sher and A.-B. Chen, J. Cryst. Growth. 178, 8 (1997).
- [9] C. Stampfl and C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B5521, 59 (1999).
- [10] V.I. Gavrilenko and R.Q. Wu, Phys. Rev. B2632, 61(2000).

Chapitre IV

Propriétés électronique de
GaN

IV.1 Introduction

Le GaN est un matériau promoteur à cause de ses applications dans les domaines optoélectronique, pour cette raison nous avons essayé d'étudier ses propriétés électroniques.

Les calculs effectués pour les propriétés électroniques sont basés sur un modèle théorique appelé la théorie des bandes. Celui-ci est un modèle quantique en physique du solide, il détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre les propriétés électroniques et optiques [1].

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en des matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

IV.2 Structure des bandes d'énergie

Les électrons d'un atome isolé ont des niveaux d'énergie permis bien définis, mais son comportement dans un réseau cristallin périodique est totalement différent. Si la distance entre les atomes voisins génère une sorte entre les niveaux permis d'atome, cela entraîne une multitude quasi continu d'états autour de chaque niveau permis de l'atome individuel, cet ensemble d'états, très proche entre eux, est plutôt considéré alors comme une bande d'énergie permise, avec une densité d'états associée. Les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes. La bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveau permis, nommé bande interdite (**figure(IV-1)**), la particularité de ces bandes permises de conduction tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi génère des courants de conduction électrique [2].

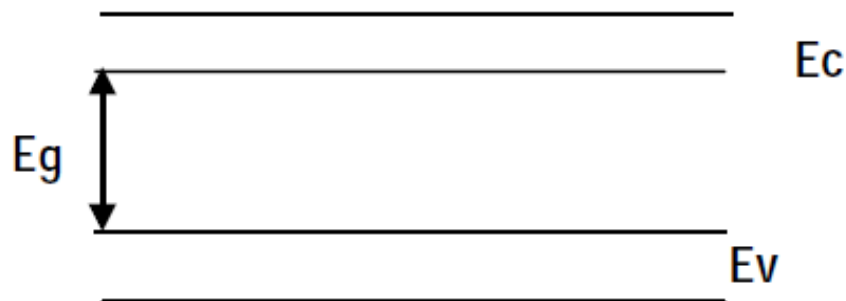


Figure IV-1 : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs.

Les structures de bandes présentées ci-après ont été obtenues à l'aide de la méthode PP-PW. Cette méthode de calcul quantique ab-initio est basée sur la méthode de la fonctionnelle de densité, dans l'approximation de la densité locale. Dans cette dernière, la résolution de l'équation de **Schrödinger** = se fait à l'aide d'une fonction d'onde exacte d'un **Hamiltonien** H approché et d'un système collectif d'électrons.

Nous avons calculé les bandes d'énergies de GaN le long des lignes de haute symétries de la première zone de Brillouin de la structure **zinc blende**. cet espace réduit du réseaux réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie par exemple : $L(1/2,0,0)$, $\Gamma(0,0,0)$, $X(0,1/2,1/2)$, $W(1/4,1/2,3/4)$, $K(3/8,3/8,3/4)$, $V(1/2,1/2,1/2)$ $L(1/4,1/2,3/4)$, $W(1/2,1/2,1)$, $X(3/8,3/8,3/4)$, et $L(0,0,0)$, ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

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 $\vec{k}$ caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) [2].

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 représentée sur la **figure (IV-2)**.

Elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($\vec{k} = 0$) et des axes de symétrie

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

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

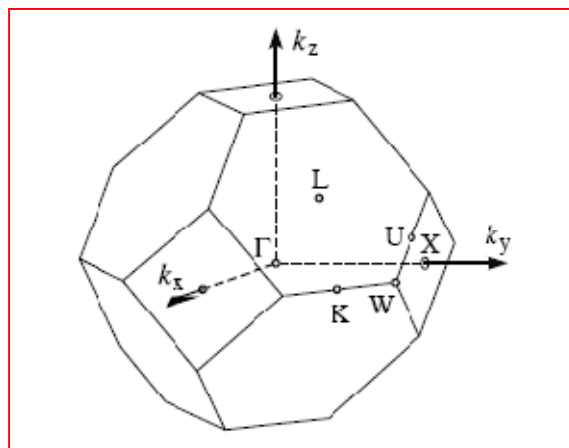


Figure IV-2 : Première zone de Brillouin de la structure CFC avec la représentation des points à haute symétrie.

IV.3 Gap direct – Gap indirect [3]

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 (IV-3)** 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.

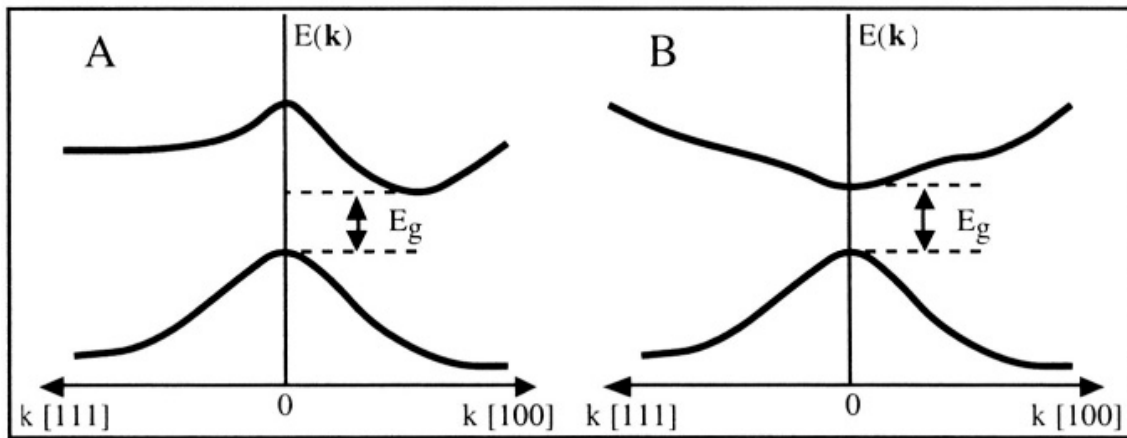


Figure IV-3 : Structure de bande d'énergie du : **A**-gap indirect et **B**-gap direct.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

Les deux polytypes du GaN présentent comme la plupart des matériaux III-V, une bande interdite directe au point (Γ) centre de la première zone de Brillouin. La largeur de cette bande a été estimée à 3.4 eV à température ambiante.

La **figure (IV-4)** représente les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Les figures sont complétées avec les densités d'états correspondantes (voir **figure (IV-5)**) obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec GGA) au moyen de la méthode PP-WP pour GaN.

Tous les résultats des importants gaps d'énergies direct et indirect et de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW : uper valence band width) obtenus à $P=0$ GPa, en utilisant les valeurs optimisées des paramètres de réseau obtenues par le approximation LDA, pour GaN sont rassemblés dans le **Tableau (IV.1)**.

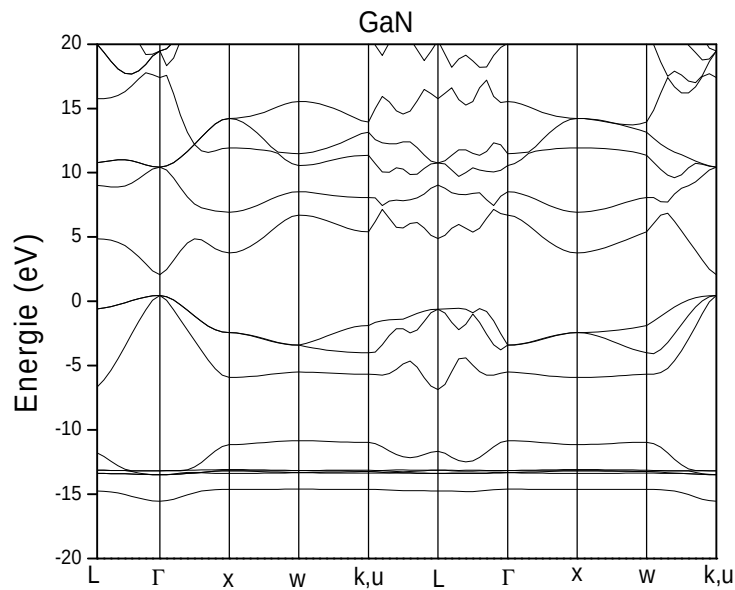


Figure IV-4 : Structure de bandes de GaN

Tableau IV.1: gaps énergétiques, largeur de la bande de valence pour la structure zinc blende de GaN, calculés et comparés avec d'autres calculés, toutes les énergies sont en eV.

	<i>Nos résultats</i>	<i>Autre calculé</i>
$\Gamma - \Gamma$ gap direct	1.62	$3.1^a, 1.6^{b,c}, 1.28^c, 3.8^b, 1.9^b$ $1.9^d, 1.89^i$
$\Gamma - X$ gap indirect	3.312	
$\Gamma - L$ gap indirect	4.42	
TVBE largeur de la bande de valence	16	$16.3^a, 16.3^b$

^a Ref. [4], ^b Ref. [5], ^c Ref. [6], ^d Ref. [7], ⁱ Ref. [8].

On a calculé la structure de bandes dans la structure zinc blende par la méthode pseudo-potentiel ab initio en se basant sur l'approximation de la densité locale (LDA). La structure de bandes est représentée sur la **figure (IV-4)**. La figure (IV-4) présente la structure de bandes électronique pour GaN dans des directions de haute symétrie. Les gaps fondamentaux de la structure de bande sont calculés et comparés avec d'autres résultats théoriques, et sont regroupés dans le **tableau (IV.1)**. Il est bien connu que les gaps de la structure de bande obtenue à partir de l'application de la théorie de la densité fonctionnelle, physiquement, n'est pas une quantité très significative. L'approximation de la méthode de quasi-particule à grande échelle doit être effectuée pour obtenir la bonne structure de bande. Toutefois, une demande d'un opérateur simple : la méthode des ciseaux fournit une simple correction, mais raisonnablement acceptable à l'écart de la bande de la fonctionnelle de densité.

GaN est trouvée à avoir une largeur de bande interdite direct avec le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction située au point Γ pour le GaN. Cette observation est en accord avec calculs théoriques antérieurs.

Nos résultats sont comparés avec les résultats d'autres travaux théoriques disponibles en littérature. Les caractéristiques principales qu'on peut remarquer à partir de ces résultats :

1. Nos résultats obtenus en utilisant la LDA en accord avec les résultats des autres calculs utilisant la même approximation [9]. ces valeurs de gap sont sous-estimées par

rapport aux données expérimentales. Ceci est normal puisque la LDA sous-estime le gap d'énergie.

2. La valeur du gap fondamental de GaN obtenu par nos calculs est $=1.62$.

Notons que les bandes de conduction sont plus dispersées que ceux des valences, car elles sont plus délocalisées.

IV.4 La densité d'états électronique

Les courbes de densités d'états électroniques (DOS Density Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. La densité d'état totale permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p ou d. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la DOS totale. Elles permettent ainsi d'effectuer des comparaisons entre les matériaux massifs et ceux présentant des défauts.

Les DOS sont calculées à partir des valeurs propres de l'équation Kohn-Sham et s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs "k" de la première zone de Brillouin par la formule suivante [10]:

$$D(e) = \sum_i \int \frac{dk}{4\pi^3} d(e - e_i(k)) \approx \sum_i \sum_k w(k) d(e - e_i(k))$$

Où, d est la fonction de Dirac, e_i représente les valeurs propres de l'équation Kohn-Sham. (Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteurs "k"). La solution des équations Kohn-Sham est effectuée pour un maillage dense de points-k. Les densités d'états totale et partielle représentées sur **les figures (IV-5) ; (IV-6)**.

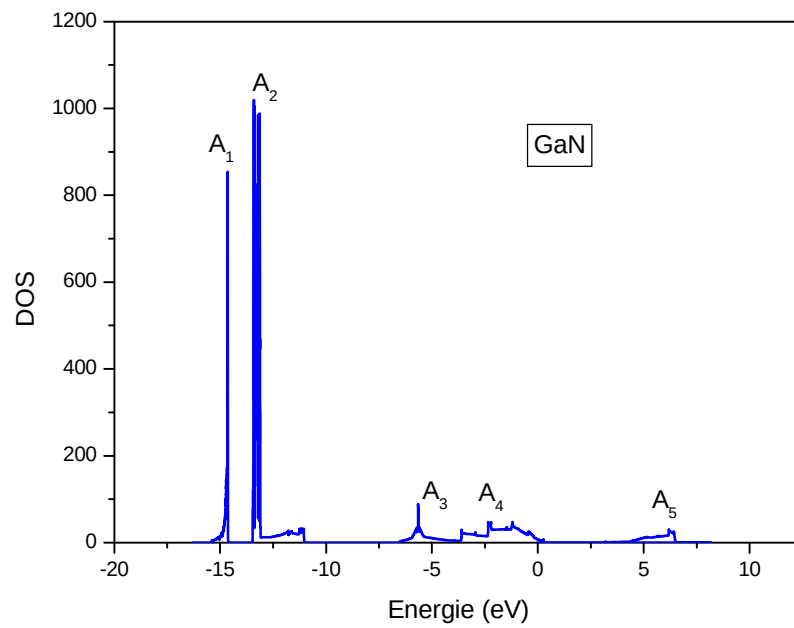
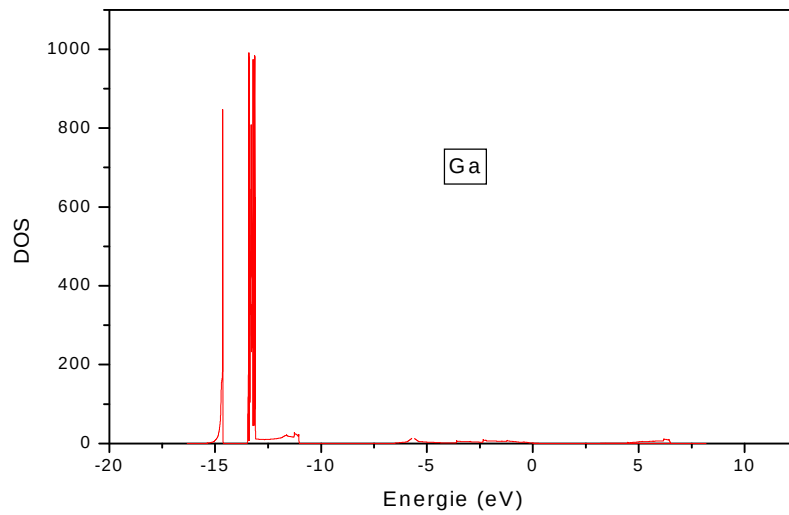
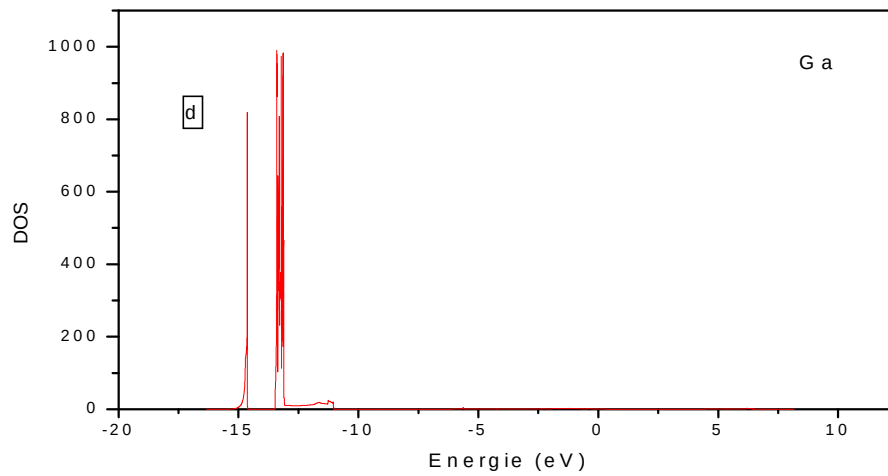
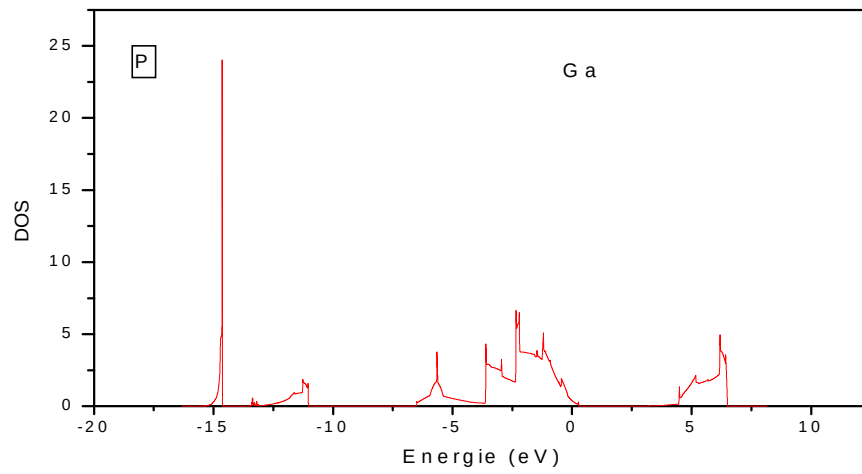
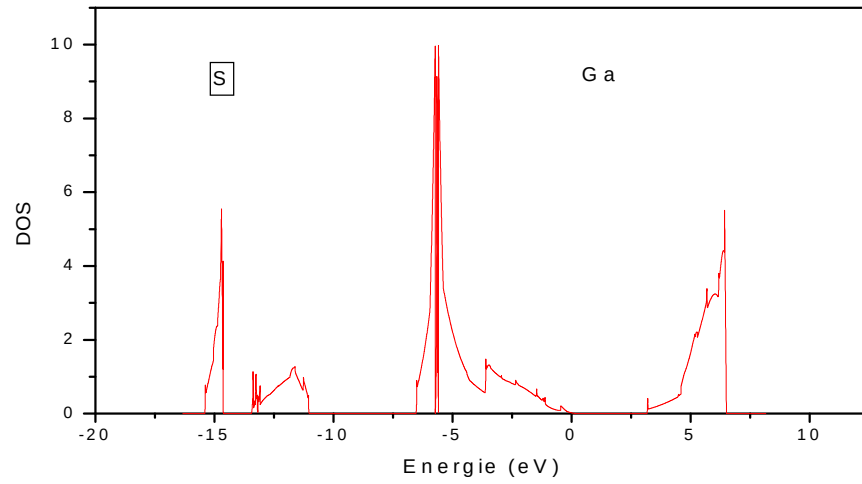


Figure IV-5 : DOS des électrons.





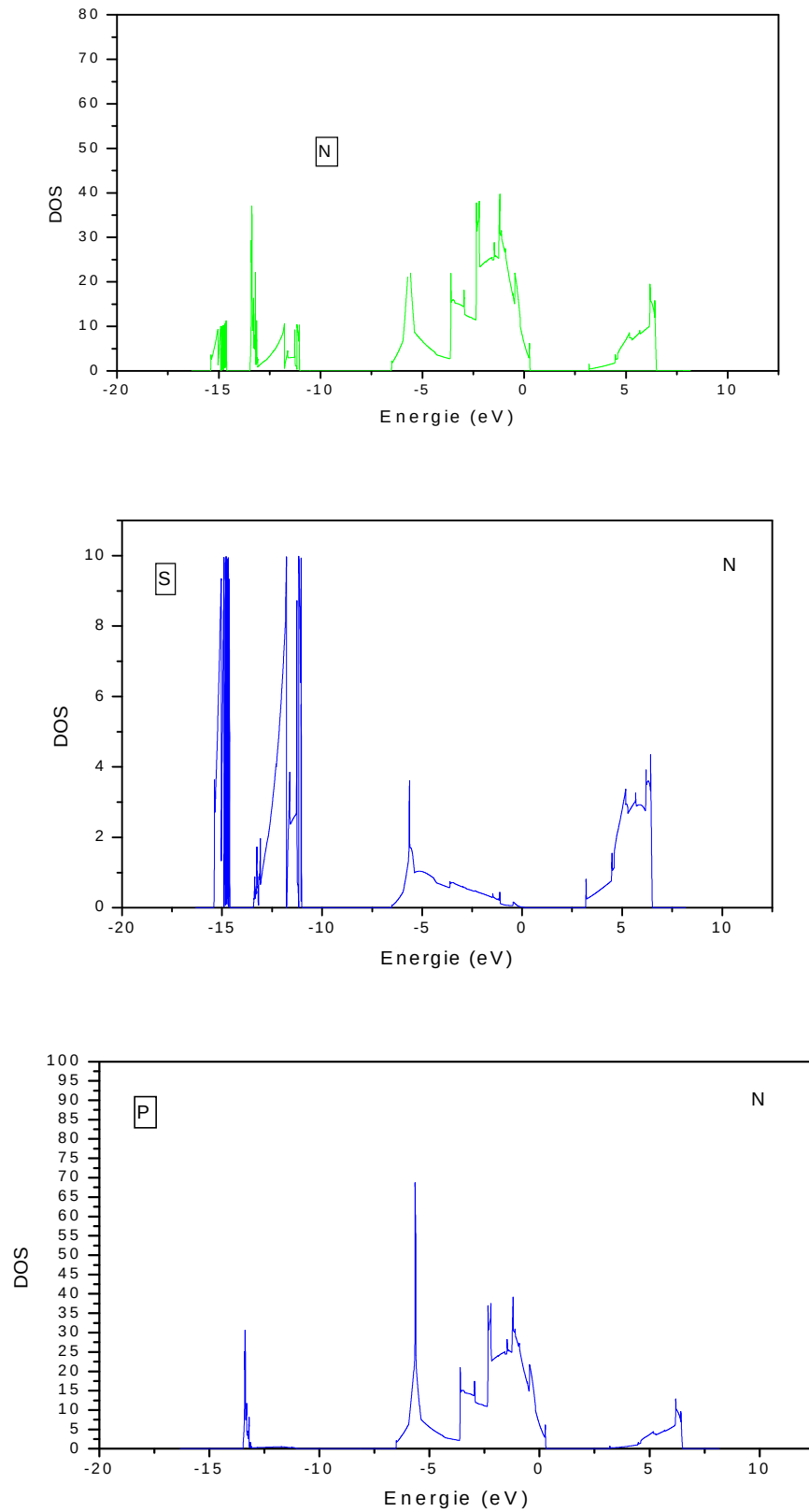


Figure IV-6 : densité d'états partielle de GaN dans la phase zinc-blende obtenue par LDA.

Les densités d'état partielles permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Nous avons analysé la contribution de l'anion (N) et du cation (Ga) à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s, p et d.

donc les deux premiers pics A_1 et A_2 (-15 , -12eV) sont originaires des états d de l'atome de Ga, le 3ème pic A_3 (-5eV) et le large pic A_4 autour au valeur (-2.5 eV) sont dus aux états p de l'atome d'azote, le caractère de l'anion (N) et du cation (Ga) prédomine dans les bandes anti-liantes au-dessus du zéro en énergie (bandes de conduction) et une faible participation de l'état s de l'anion ainsi que du cation.

La bande de valence est formée essentiellement d'orbitales 2p de l'azote avec une faible participation de caractère p du Ga au sommet de la bande et une faible contribution des états s du Ga au bas de la bande. La faible hybridation entre les états de l'anion et du cation observée pour la bande de valence est en faveur du caractère ionique du composé.

IV.5 La densité de charge

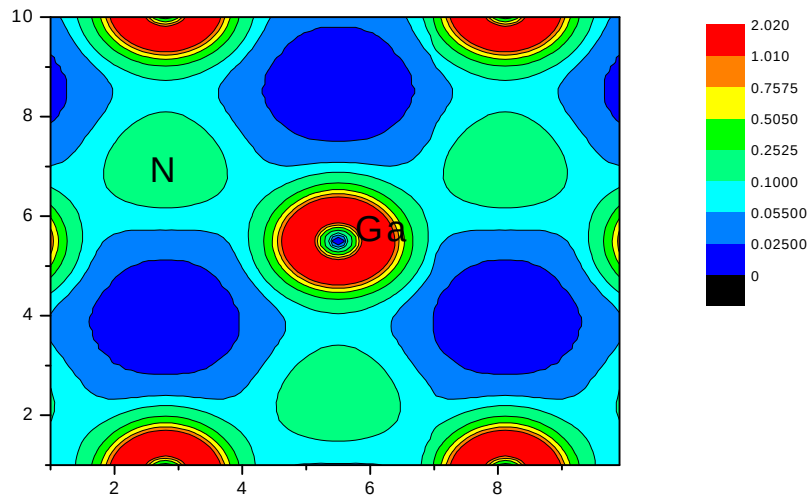
L'ionicté qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides. Il est bien connu que le caractère ionique dépend fortement de la densité de charge totale de valence. Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas de GaN, nous avons calculé les densités de charge de valence totales dans le plan le plus dense (110).

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une certaine région de l'espace :

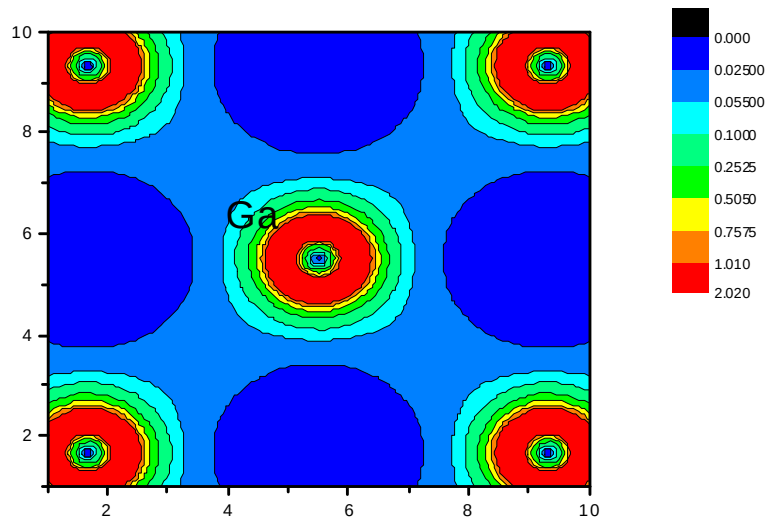
$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électronique k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_n \sum_k |\psi_{nk}(\mathbf{r})|^2$$



Figures IV-7 : la densité de charge de GaN dans le plan (111).



Figures IV-8 : la densité de charge de GaN dans le plan (110).

Les **Figures (IV-7) et (IV-8)** représentent les contours des densités de charge de valence totale suivant les plans (111) et (110). Les contours de la densité de charge montrent que la charge est concentrée autour des sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles.

Les distributions de charge indiquent le caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimique sauf pour les composés à base de Ga et N. Cette particularité peut être attribuée à l'hybridation des états sp^3 .

La distribution électronique au voisinage de l'atome d'azote est encore très petite par rapport à l'atome Ga indiquant le caractère polaire de GaN.

IV.6 Facteur d'ionicté

L'ionicté d'une liaison est un concept important dans la théorie de l'état solide. Cependant il est difficile de définir l'ionicté d'une liaison et transformer ce concept qualitatif à une formule quantitative.

Pour déterminer ce caractère, nous utilisons le modèle de Zaoui [11], qui se base sur la densité de charge de valence totale. Le facteur d'ionicté est donné par la relation suivante :

$$= \frac{S_a}{S_s + S_a}$$

Où S_a : est l'aire de la densité de charge du côté de l'anion.

S_s : est l'aire de la densité de charge du côté du cation.

α : est un paramètre qui sépare les éléments fortement ioniques de ceux qui le sont moins.

Ainsi $\alpha = -1$ pour les composés IV-IV et III-V, et $\alpha = +1$ pour les composés II-VI et I-VII.

Le modèle de Garcia et Cohen [12] définit le facteur d'ionicté par la relation suivante :

$$= \frac{S_s - S_a}{S_s + S_a}$$

Où S_s et S_a sont respectivement symétrique et antisymétrique de l'intensité mesure des composants de la densité de charge.

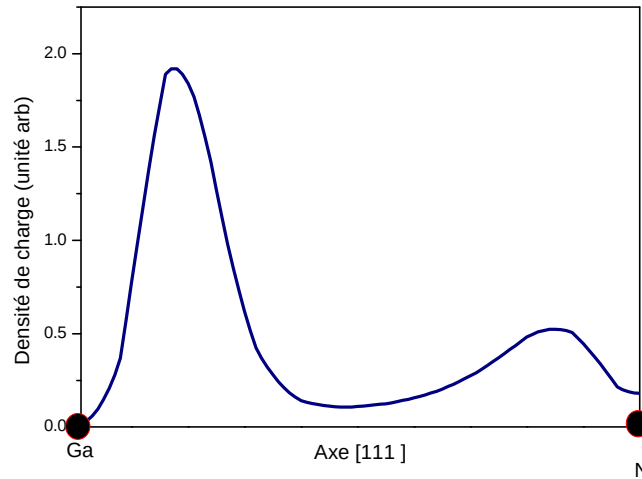


Figure IV-9 : Densité de charge de valence de GaN calculée par LDA selon la direction[111] dans la phase zinc-blende.

	$F_i(\text{Zaoui})$	$F_i(\text{Garcia et Cohen})$	Calc. [13]	Calc. [12]	Calc. [14]	Calc. [15]
GaN	0.69	0.65	0.5	0.78	0.159	0.575

Tableau IV.2 Calcule le facture d'ionicté de GaN dans la structure zinc blende.

Dans le **tableau (IV.2)** nos résultats d'optimisation de le facture d'ionicté de la structure zinc blende pour GaN dans le calcule de deux formule Zaoui et Garcia et Cohen sont accorde par rapport les deux valeurs de **Zaoui** et **Garcia** et **Cohen** et comparés avec les certaines données théoriquement disponible et se trouve le facteur d'ionicté de GaN est convergence.

IV.7 Masses effectives

La masse effective est une notion utilisée en physique du solide pour l'étude du transport des électrons. Plutôt que de décrire des électrons de masse fixée évoluant dans un potentiel donné, on les décrit comme des électrons libres dont la masse effective varie. Cette masse effective peut-être positive ou négative, supérieure ou inférieure à la masse réelle de l'électron.

La notion de masse effective est notamment utile dans l'étude des semiconducteurs ou des liquides de Fermi.

La masse effective est définie par le tenseur d'ordre 2 des dérivées secondes de l'énergie E par rapport au vecteur d'onde k :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

Où $\hbar$ est la constante de Planck réduite. Pour un électron libre, la masse effective est bien entendu constante et égale à la masse réelle de l'électron. E l'énergie du porteur et k sont les composants du vecteur d'onde, dans le champ périodique du potentiel du semiconducteur. Pour la structure ZB la masse effective devient un scalaire, elle peut être déduite de l'expression :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

Dans le cas des électrons de la première bande de conduction on a utilisé la formule approximative :

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2E_g} \quad \text{pour la bande de valence de GaN au voisinage du point gamma.}$$

Les valeurs de masses effectives de la première bande de conduction et par LDA est 0.126 en unité de masse d'électron. Cette valeur s'accorde bien avec celles rapportées des références [16] et [17] qui est 0.130 m_e et 0.134 m_e respectivement.

Références :

- [1] Fatima Saad Saoud, Computational and Theoretical Chemistry. 65-71, 964 (2011).
- [2] S.M.SZE, physics of semiconductor Derices, John Wiley and sons; 1981.[35] H. J. Monkhorst , J. D. Pack, Phys. Rev. B5189, 13 (1976).
- [3] Henry Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Dunod ISBN, paris. 2 10 005654 9, 2001.
- [4] A. Rubio, J. L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, and S.G. Louie, Phys. Rev. B11 810. 48 (1993).
- [5] D. Vogel, P. Krueger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B12 836, 55(1997).
- [6] C. Stampfl and C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B5521, 59 (1999).
- [7] S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand and R.A. Abram, Semicond. Sci. Technol.14, 23 (1999).
- [8] A.F. Wright and J. S. Nelson, Phys. Rev. B7899 , 51 (1995).
- [9] J.P.Perdew, A. Zunger, Phy. Rev. B5048, 23 (1981).
- [10] Furdyna, J Appl. Phys. R 29,64 (1988).
- [11] A. Zaoui, B.Bouhafs, M.Ferhet, H.Aourag, Phys. Stat. Solid. (b) 189.(1995).
- [12] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 4215 ,47 (1993).
- [13] M. Abu-Jafara, A.I. Al-Sharifb, A. Qteish, Solid Stat. Comm. 389 ,116 (2000).
- [14] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier and B. Khelifa, Phys. Stat. Sol (b) 415,195 (1996).
- [15] A. Tadjer, B. Abbar, M. Rezki, J.-P. Dufour, H. Aourag, M. Certier, Mat. Chem. Phys. 62. 75 (2000).

Conclusion Général

Conclusion Général

Dans ce mémoire nous avons utilisé un calcul **Ab-initio** basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT** combinée avec la méthode des pseudo potentiels. où nous avons appliqué le code de calcul abinit pour effectuer une étude théorique sur les propriétés structurales et électronique du nitrure de galium (GaN).

Pour assurer que nos résultats sont ceux dans leurs états fondamentales, nous avons effectués un test de convergence par rapport a l'énergie de coupure d'une part et aux points k d'un autre part. Ce travail nous permet d'aboutir les résultats suivants :

- Le matériau (GaN) est un semi conducteur de type (III-V) dont la structure cristallographique est celle zinc-blende avec un paramètre de maille et un facteur de rigidité Comparable avec les résultats obtenus théoriquement et en excellent accord avec l'expérience.

Par ailleurs les propriétés électroniques obtenues sont comme suit :

- structures de bandes, gap énergétiques tel que le gap fondamental de GaN ($E_g = 1.62032$ eV) sont sou estimés par rapport à la valeur expérimentale, La densité d'états électronique, densité de charge et Facteur d'ionicté pour $F_i(\text{Zaoui}) = 0.69$ et $F_i(\text{Garcia et Cohen}) = 0.65$ ces calcules sont en excellent accord avec les valeurs théoriques.

Les petites différences entre nos valeurs calculées et les autres valeurs des différents auteurs cités ultérieurement, peut être expliquées par l'utilisation de différentes formes d'énergie d'échange et de corrélation, et différentes formes de pseudo potentiel.

La fiabilité de nos résultats montre que la méthode des pseudopotentiels et ondes planes et peut servir donc comme un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Tables des illustrations

(figures et tableaux)

Tables des illustrations

Table des figures

Figure I-1: Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham.....	18
Figure II-1 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel réf. [3].....	27
Figure II-2 : Différence entre potentiel atomique et pseudo potentiel.....	28
Figure III-1 : Schéma illustrant les trois situations décrites dans le texte [2].....	35
Figure III-2 : Structure cristalline zinc blende de GaN.....	38
Figure III-3 : Structure cristalline hexagonale du GaN.....	39
Figure III-4 : Schéma de la structure wurzite à face Ga et à face N [1].....	40
Figure III-5 : Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy).....	41
Figure III-6 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux E = f (kpoints).....	42
Figure III-7 : variation de l'énergie totale en fonction de la volume pour le GaN.....	44
Figure IV-1 : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs.....	47
Figure IV-2 : Première zone de Brillouin de la structure CFC avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.....	48
Figure IV-3 : Structure de bande d'énergie du : A -gap indirect et B -gap direct.....	49
Figure IV-4 : Structure de bandes de GaN.....	50
Figure IV-5 : DOS des électrons.....	53
Figure IV-6 : densité d'états partielle de GaN dans la phase zinc-blende obtenue par LDA.....	55
Figure IV-7 : la densité de charge de GaN dans le plan (111).....	57
Figure IV-8 : la densité de charge de GaN dans le plan (110).....	57

Figure IV-9 : Densité de charge de valence de GaN calculée par LDA selon la direction	
[111] dans la phase zinc- blende.....	59

Table des tableaux

Tableau III.1 : classification périodique de Mendeleïev.....	36
Tableau III.2 : Extrait de la classification périodique des éléments.....	36
Tableau III.3 : Relevé des valeurs des paramètres de maille du h-GaN à 300°k [1].....	39
Tableau III.4 : le paramètre du réseau , le module de compressibilité et sa dérivée	
par rapport à la pression ' pour GaN.....	44
Tableau IV.1 : gaps énergétiques, largeur de la bande de valence pour la structure zinc	
blende de GaN, calculés et comparés avec d'autres calculés, toutes les	
énergies sont en eV.....	51
Tableau IV.2 : Calcule le facture d'ionicté de GaN dans la structure zinc blende.....	59

الحمد لله

الحمد لله

Résumé:

Dans ce mémoire nous avons utilisé un calcul Ab initio basé sur la théorie de DFT combinée avec la méthode de pseudo potentiel en utilisant le code appelé Abinit, ainsi que l'approximation de la densité locale LDA, dans le but de calculer les propriétés structurales et électronique de nitrure de galium GaN qui se cristallise dans la phase zinc blende. ou nos résultats obtenus sont en très bon accord avec les données expérimentales ainsi que les valeurs calculées par les autres chercheurs.

Mots Clés : calcul Ab initio, la méthode de pseudo potentiel, GaN.

Abstract:

In this work, we have used ab initio calculations based on the density functional theory (DFT) combined with the pseudo potential , also the local density approximation (LDA), in the role to calculate the proprieties structural and electronic of the nitrure of gallium GaN witch crystallize in the zinc blend phase. Where the obtained results are in very good agreement with the experimental and the calculated values by other searches.

Key words : Ab initio Calculation, the pseudo potential, GaN.

المخلص :

في عملنا هذا قدمنا دراسة عامة حول الخواص البنيوية والإلكترونية للمركب نتريد الغاليوم الذي يتبلور على الشكل البلوري. و في كل دراسة قمنا باستعمال حساب من المبدأ الأول الذي استخدمنا فيه نظرية دالية الكثافة مركبة مع طريقة شبه الكمون، بالإضافة لتقريب كثافة الموضع. فتحصلنا على نتائج متفقة مع النتائج النظرية وإلى حد كبير.

الكلمات المفتاحية : حساب ab initio، طريقة الكمون الكاذب ، مركب من نوع III-V.