



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- *HADJOU SIDALI.*
- *CHEIKH BELKACEM*

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-physique

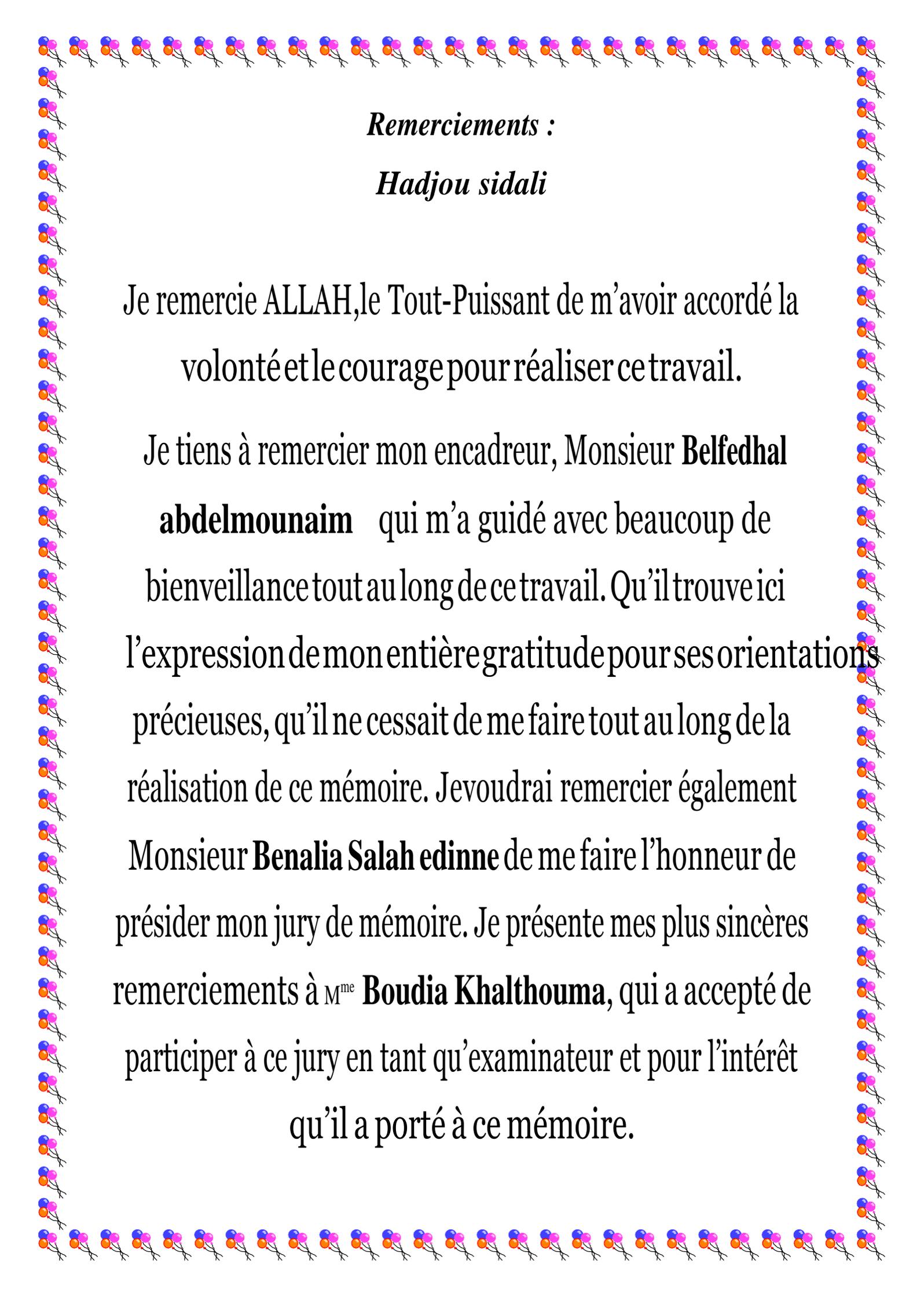
Intitulé :

Contribution a l'etude des propriétés structurales et électronique du ternaire $In_{1-x}Al_xN$ par la methode (FP-LMTO)

Devant le jury composé de :

Président	M. Benalia salaheddine. (Pr)	C. Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M. Belfedhal abdelmounaim. (MCB)	U. ibn khaldoun tiaret
Co-encadreur	M. Zerrouki tayeb. (MAA)	C.Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M^{me} Boudia Khalthouma. (MCA)	C.Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2018/2019

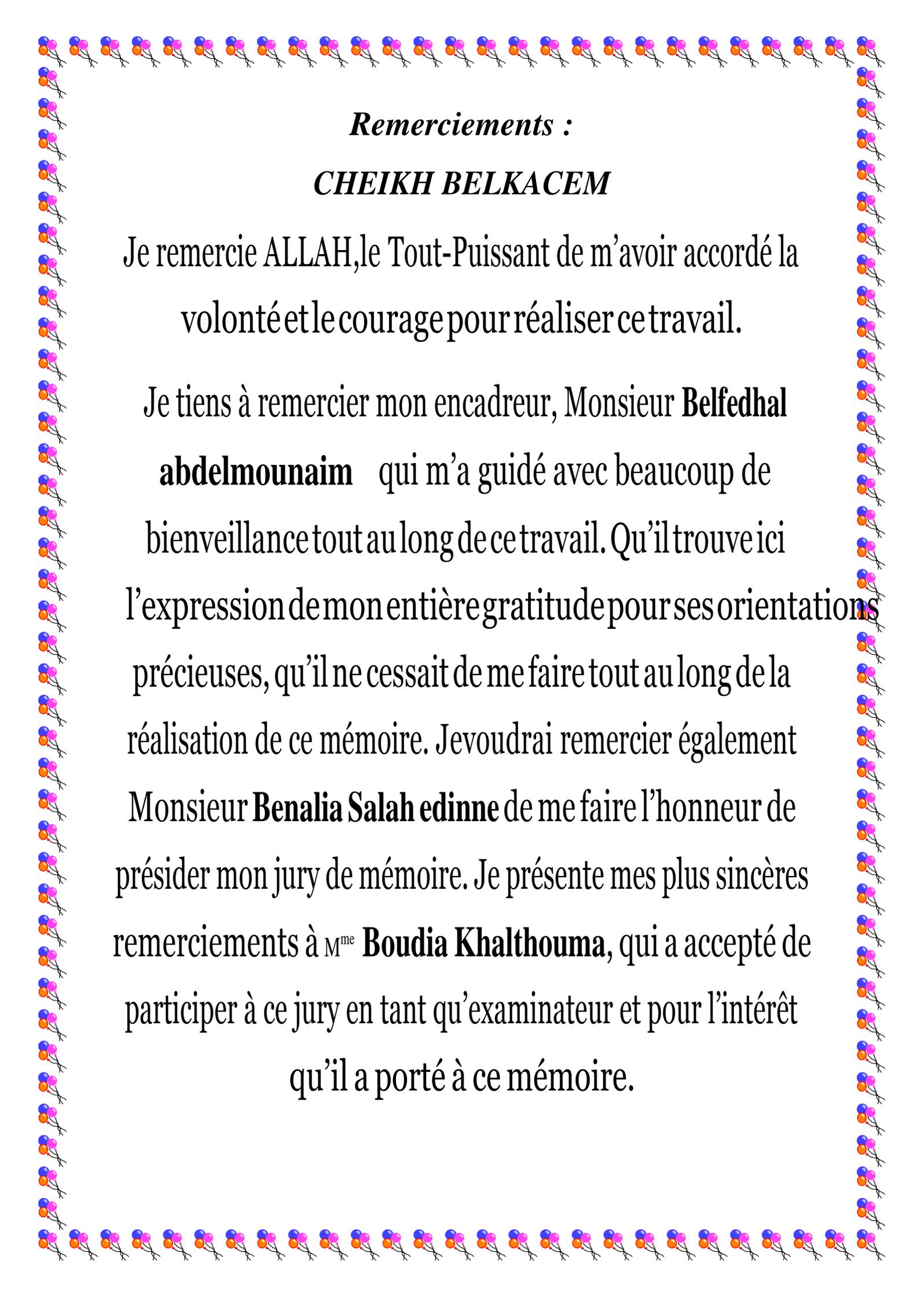


Remerciements :

Hadjou sidali

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

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



Remerciements :

CHEIKH BELKACEM

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

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

Dédicace

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

sommaire

Chapitre I :

DESCRIPTION ET PROPRIETES DES CONSTITUANTS DES COMPOSES InN, AlN	6
<i>Introduction</i>	7
<i>Propriétés des matériaux binaires InN, AlN</i>	9
<i>Propriétés des matériaux binaires AlN</i>	9
<i>Propriétés structurales</i>	9
<i>Les avantages</i>	10
<i>Les différents domaines d'application</i>	11
<i>Propriétés des matériaux binaires InN</i>	11
<i>Propriétés de l'alliage ternaire $In_{1-x}Al_xN$</i>	12
<i>Propriétés structurales</i>	13
<i>I.2. Le gap des semiconducteur</i>	14
<i>Conclusion</i>	14
<i>Référence bibliographique</i>	16

Chapitre II :

Méthode de calcul	17
<i>II. Méthode de calcul</i>	18
<i>Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal : ..</i>	18
<i>II I.2. Approximation de Born-Oppenheimer</i>	19
<i>II I.3. Approximation de Hartree</i>	20
<i>Approximation de Hartree-Fock</i>	21
<i>Energie d'échange</i>	22
<i>II .4.2. Energie de corrélation</i>	22
<i>Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</i>	22
<i>Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	23
<i>Equations de Kohn et Sham</i>	24
<i>Les systèmes à spin polarisé</i>	25
<i>L'approximation de la densité locale (LDA)</i>	27
<i>Approximation de Hedin et Lundqvist</i>	28
<i>Approximation de S.H. Vosko et L. Wilk</i>	30
<i>La self-consistance dans le calculs de la DFT</i>	32
<i>Introduction à la méthode FP-LMTO</i>	33
<i>Introduction</i>	33
<i>II.11.2 Augmentation dans la méthode</i>	35
<i>Calcul de la densité de charge</i>	35
<i>Avantages et inconvénients de la méthode LMTO</i>	36
<i>II.12. La méthode du cristal virtuel (VCA)</i>	38
<i>Référence bibliographique</i>	39

Chapitre III

Les propriétés structurales et électronique de AlN et InN.....41
 Introduction..... 42
 Propriétés structurales..... 43
 Nitride d'aluminium AlN 43
 II.1.2. *Nitride d'indium InN..... 47*
 Propriétés électroniques..... 50
 Structures de bandes : AlN..... 51
 III.2.2. *Structures de bandes : InN..... 52*
 Référence bibliographique 55

Chapitre

IV Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage $In_{1-x}Al_xN$57
 Introduction..... 58
 Constante du réseau de l'alliage ternaire..... 59
 Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $In_{1-x}Al_xN$ 59
 Etudes structurales..... 62
 L' alliages ternaires $In_{1-x}Al_xN$ 64
 Propriétés électroniques 65
 L'énergie de gap..... 65
 Référence bibliographique 69

Conclusion générale 70

Liste des figures

Fig I.1. Tableau périodique en surbrillance les éléments du groupe III et de l'azote.	7
Fig I.2. la valeur de l'énergie de bande interdite des principaux semiconducteurs binaires en fonction de leur paramètre de maille.....	8
Fig II.3. Structure cristalline de l'AlN en phase : (a) Zinc-Blende,(b) NaCl et (c) CsCl.....	10
Fig I.4. : Super-cellule cubique de l'alliage -x Al_xN.....	13
Fig I.3 Structure de bande fondamentale des semiconducteurs (a) gap direct b) gap indirect	14
Fig II.1. : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	33
Fig III.1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA et GGA de la structure NaCl.....	43
Fig III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA et GGA de la structure CsCl	44
Fig III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA et GGA de la structure Zinc-blende	44
Fig III.4 Energie totale en fonc en fonction du volume pour les structures NaCl, zinc-blende, et CsCl avec LDA et GGA	45
Fig III.5. Variation de l'énergie totale de InN (Zinc blende) en fonction du volume. avec la LDA et GGA.	48
Fig III.6. Energie totale en fonction du volume de InN pour les structures NaCl, avec la LDA et GGA.....	49
Fig III.7. Energie totale en fonction du volume de InN pour la structure CsCl avec la LDA et GGA	49
Fig III.8. Energie totale en fonction du volume de InN pour les structures NaCl, zinc-blende et CsCl avec la LDA et GGA	50

Fig III.9. Structure de bandes de l'AlN en phase zinc blende avec la LDA et GGA.....	51
Fig III.10. Structure de bandes de InN en phase zinc blende avec la LDA et GGA	53
Fig IV.1. : Super-cellule cubique de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.....	61
Fig IV.2. : Variation de l'énergie totale du $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans l'approximation LDA...	63
Figure (IV.3) : Évolution du paramètre de maille en fonction de la composition de l'alliages ternaire $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$.....	65
Fig IV.4. : Structure de bandes du $\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (Zinc blende).....	66
Fig IV.5. : Structure de bandes du $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ (Zinc blende).....	66
Fig IV.6. : Structure de bandes du $\text{In}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ (Zinc blende).....	67
Fig IV.7. : Energie du gap direct et indirect du $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (Zinc blende) en fonction de la concentration x	68

Liste-des-tableaux

Liste-des-tableaux

Tableau I.1: Les différents paramètres de structure AlN Zinc Blende[2]	9
Tableau I.2 Les différents paramètres de structure InN Zinc Blende.....	12
Tableau III.1. Propriétés statiques de AlN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0'	46
Tableau III.2. Propriétés statiques de InN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0'	48
Tableau III.3. Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende de AlN calculées avec la LDA.....	52
Tableau III.4. Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende de InN calculées avec la LDA.....	53
Tableau IV. 1 : Positions atomiques de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ dans la structure (ZB).	60
Tableau IV.2. : Propriétés statiques du $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$:paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé première B_0'	63
Tableau IV.3. : Energie du gap du l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (Zinc blende) en fonction du concentration.($E_{\Gamma}^{\text{direct}}$ (eV) : énergie du gap direct, $E_{\Gamma}^{\text{indirect}}$ (eV) : énergie du gap indirect).	67

Introduction générale

Introduction

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement. Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Cependant, les méthodes de calcul ab-initio [1] sont un outil puissant pour la prédiction et l'étude des matériaux, et cela sous l'effet de différentes conditions ou l'expérience est impossible, dangereuse, destructive, polluante.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Afin de tester l'efficacité et la puissance de cette méthode, nous avons choisis les semi-conducteurs à base de nitrure d'éléments III qui ont fait l'objet

introduction

d'un très fort intérêt dû à leurs nombreuses applications durant ces deux dernières décennies.

Du fait de leur gap direct, les nitrures d'éléments III sont en effet particulièrement intéressants pour l'optoélectronique; les diodes électroluminescentes à base de nitrures permettent de couvrir le spectre électromagnétique de l'infrarouge à l'ultraviolet. Elles présentent une forte brillance et une excellente longévité permettant d'envisager le remplacement des ampoules à incandescence dans les usages domestiques, routiers, etc.

Ceci présenterait l'avantage de réduire l'encombrement des dispositifs d'éclairage, d'augmenter leur durée de vie (10 000 heures pour une DEL contre 2000 heures pour une ampoule à incandescence) et enfin de réaliser des économies d'énergie, les diodes consommant 10 à 20% de la puissance d'une ampoule pour un même éclairage. La possibilité de fabriquer des composants émettant dans les courtes longueurs d'onde est intéressante pour augmenter la capacité de stockage d'informations.

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

Parmi les semi-conducteurs III-V :

- Le nitrure d'aluminium (AlN) possède des propriétés particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications. Au cours des dernières décennies, le nitrure d'aluminium (AlN) a été largement étudié pour ses propriétés piézoélectriques, thermiques, acoustiques, diélectriques, ou encore sa stabilité chimique. En effet, AlN possède le plus grand gap de la famille des nitrures III-V (6,2eV) et une constante diélectrique de 8,5. Ces caractéristiques en font un candidat prometteur pour des applications en électronique (passivation), en photonique (filtre, miroir de Bragg, LED UV), ou encore pour

la dissipation thermique. Néanmoins, les fortes contraintes résiduelles présentes dans les films d'AlN conduisent à des problèmes d'adhérence et de délamination.

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

Ce mémoire a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et électroniques de matériaux à base de nitrure AlN et InN en utilisant la méthode FP-LMTO (Full Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital) en introduisant l'approximation de la densité locale (LDA) [9] et l'approximation du gradient généralisé GGA [10] pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons, en outre, étudié les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $In_{1-x}Al_xN$.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend plusieurs parties.

- Dans le premier chapitre, nous rappelons « DESCRIPTION PROPRIETES DES CONSTITUANTS DES COMPOSES AlN et InN »
- Dans le second nous rappelons le principe de la méthode FP-LMTO.
- Le troisième chapitre, nous effectuons une étude structurale (paramètres du réseau, module de rigidité et sa dérivée première) des composés AlN et InN à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Nous déterminons, à partir de la structure zinc blende initiale, la nouvelle structure cristallographique la plus probable. nous calculons les propriétés électroniques (structure de bandes) de AlN, InN et les effets de la pression hydrostatique sur ces composés.
- Le Quatrième chapitre, est dédié aux calculs des propriétés physiques et à la stabilité (paramètres de désordre) de l'alliage de $In_{1-x}Al_xN$.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Référence bibliographique :

- [1] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, (Springer Verlag, 1986).
- [2] J. S. Pan, A.T.S. Wan, C.H.A. Huan, H.S. Tan, K.L. Tan
J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 2997-3002
- [3] J. Aderhold, V.Yu. Davydov, F. Fedler, H. Klausning, D. Mistele, T. Rotter, O. Semchinova, J. Graul
Journal of Crystal Growth 222 (2001) 701-705
- [4] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As, K. Lischka
Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 396-398
- [5] Qixin Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Toshida,
Appl. Phys. Lett. 66 (6), 6 February 1995, 715-717
- [6] V. Yu. Malakhov
Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 76, issue 4, p637-646
- [7] Qixin Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Yoshida
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp. L490-L491
- [8] A Yamamoto, M. Adachi, T. Arita, T. Siugira, A. Hashimoto
Phys. Stat. Sol. (a) 176, 595 (1999), 595-598
- [9] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* **67**,139 (1996).
- [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K..A. Jackson, M. R. Pederson,

Chapitre I

DESCRIPTION DES MATERIAUX

AlN ; InN et In_{1-x}Al_xN.

Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés des matériaux semi-conducteurs Nitrures III- N, Les composés III-N et leurs alliages sont très utilisée pour la réalisation des dispositifs avec des paramètres très particulières. Ces matériaux sont formés à partir d'un élément de la 3eme colonne avec l'Azote de la 5eme colonne du tableau périodique de Mendeleïev.

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

Fig I.1. Tableau périodique en surbrillance les éléments du groupe III et de l'azote.

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

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

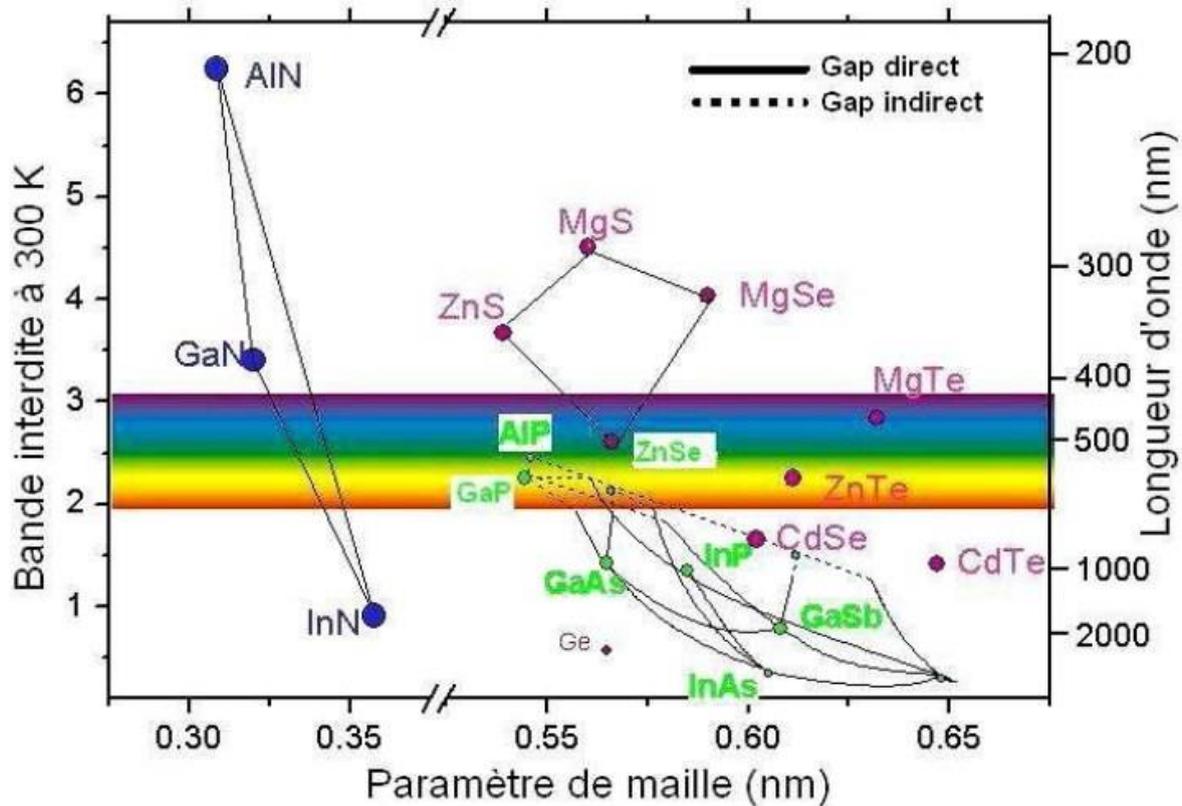


Fig1.2. la valeur de l'énergie de bande interdite des principaux semiconducteurs binaires en fonction de leur paramètre de maille [1].

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

Propriétés des matériaux binaires InN, AlN :

I.1.1. Propriétés des matériaux binaires AlN :

Le nitrure d'aluminium (AlN) possède des propriétés particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications. Au cours des dernières décennies, le nitrure d'aluminium (AlN) a été largement étudié pour ses propriétés piézoélectriques, thermiques, acoustiques, diélectriques, ou encore sa stabilité chimique. En effet, AlN possède le plus grand gap de la famille des nitrures III-V (6,2eV) et une constante diélectrique de 8,5. Ces caractéristiques en font un candidat prometteur pour des applications en électronique (passivation), en photonique (filtre, miroir de Bragg, LED UV), ou encore pour la dissipation thermique. Néanmoins, les fortes contraintes résiduelles présentes dans les films d'AlN conduisent à des problèmes d'adhérence et de délamination.

les différents paramètres de structure Zinc Blende du AlN sont regroupées dans le (tableau I.1).

Propriétés	AlN (Zinc Blende)
Stabilité	Métastable
Groupe de symétrie [2]	$T_d^2 (F43m)$
Paramètre de maille (Å) [3]	a= 4.38
Eg (eV)[3]	4.9
Δ_{so} (eV)[3]	0.019
Affinité électronique $e\chi$ (eV)[2]	/
Masse effective [2]	$m^*_e = 0.25$
Densité (g/cm ³) [2]	6.15

Tableau I.1: Les différents paramètres de structure AlN Zinc Blende[2].

Propriétés structurales

Les propriétés structurales du nitrure d'aluminium ont été étudiées dans les trois structures ou phases sous lesquelles il peut exister: la structure zinc-blende, la structure NaCl et la structure CsCl, (Figures I.3).

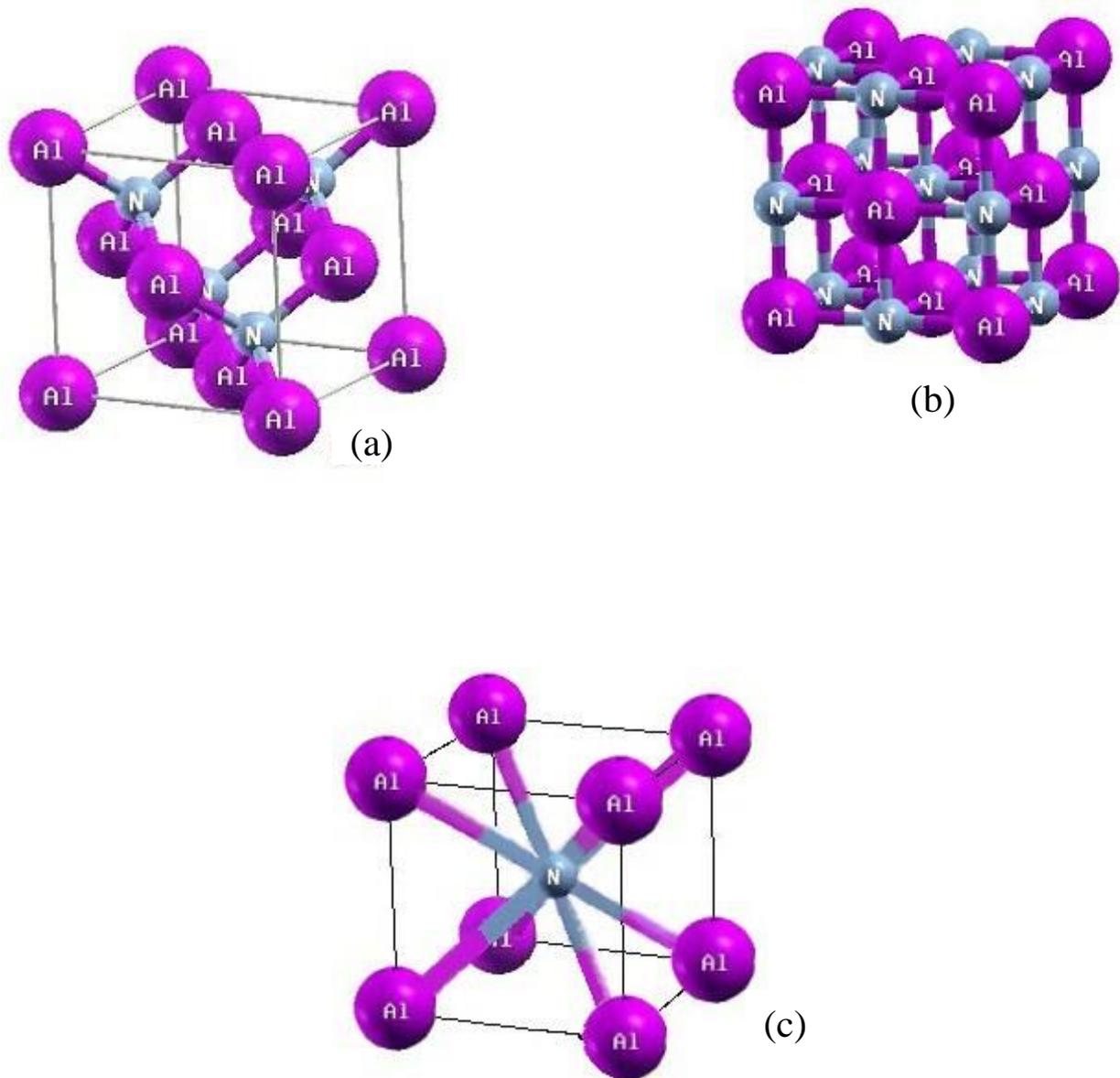


Fig I.3. Structure cristalline de l'AlN en phase : (a) Zinc-Blende, (b) NaCl et (c) CsCl

Les avantages :

- Une grande stabilité sous pression atmosphérique des gazes inertes au-dessus de 2500°C

- une très bonne conductivité thermique
- Une bonne résistance électrique
- Très léger ce qui permet de réduire le poids des dispositifs

Les différents domaines d'application :

- Electronique de puissance.
- La micro-électronique (circuits LSI, les transporteurs de capteurs, des modules à haute fréquence)
- Les systèmes de radio maritime et les systèmes de défense.
- les systèmes aéronautiques (télécommunications et des satellites).
- les systèmes environnementaux (contrôle des émissions) [2].

Propriétés du matériau binaire InN :

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

Les différents paramètres de structure Würtzite du InN sont regroupés dans le (tableau I.2)[2].

Propriétés	AlN (Zinc Blende)
Stabilité	Métastable
Groupe de symétrie [2]	$T_d^2 (F43m)$
Paramètre de maille (A) [3]	a= 4.98
Eg (eV)[3]	1.94
Δ_{so} (eV)[3]	0.019
Affinité électronique $e\chi$ (eV)[2]	/
Masse effective [2]	$m^*_e = 0.102$
Densité (g/cm ³) [2]	/

Tableau I.2 Les différents paramètres de structure InN Zinc Blende .

Propriétés de l'alliage ternaire In_{1-x}Al_xN :

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

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

L'alliage ternaire In_{1-x}Al_xN est composé de deux binaires InN et AlN, les propriétés de bande et structurales de ce ternaire dépendent de la composition de x en Aluminium (Figures II.4).

Propriétés structurales :

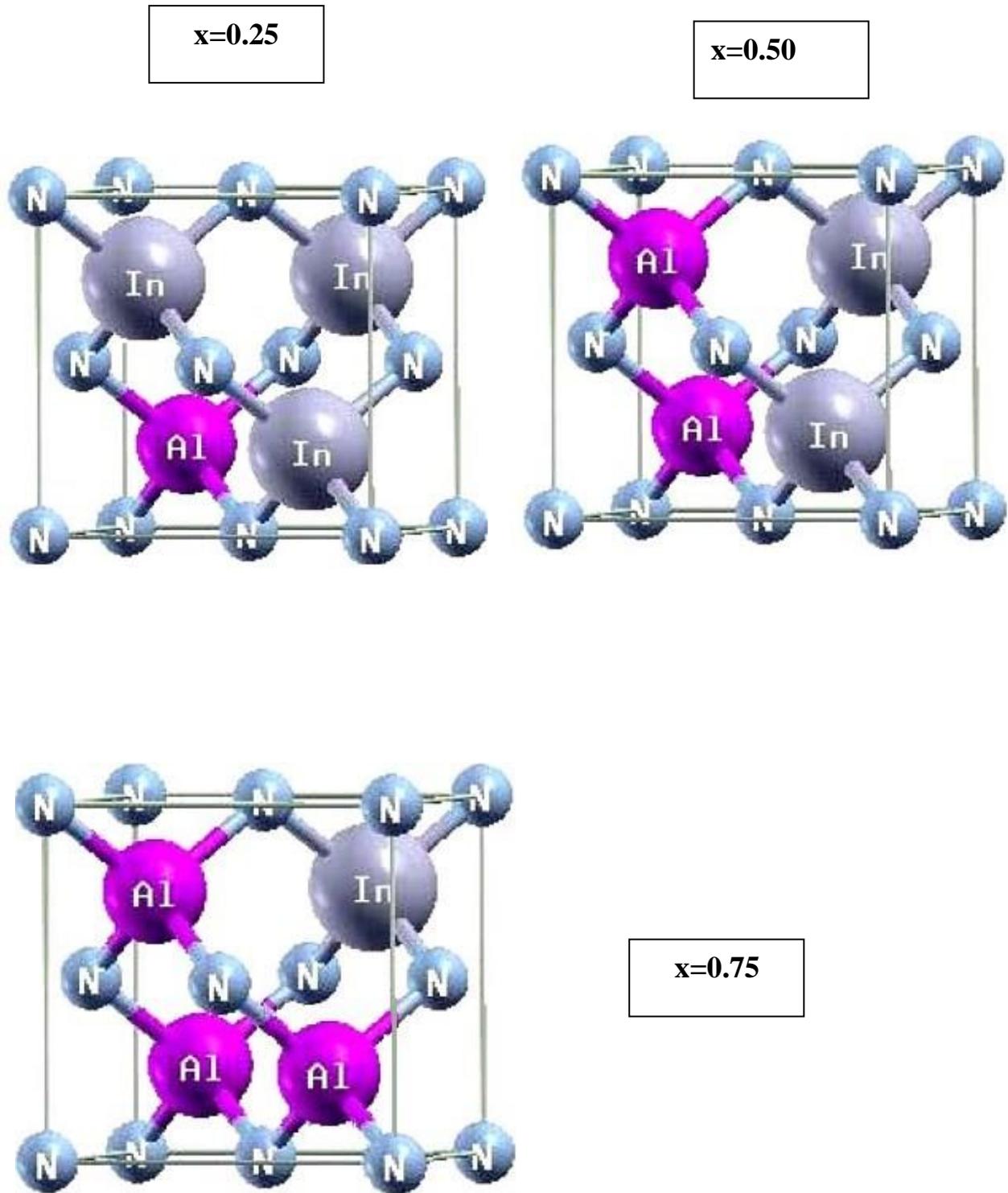


Fig I.4. : Super-cellule cubique de l'alliage In_{1-x}Al_xN.

1.2. Le gap des semiconducteur .

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

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité [5].

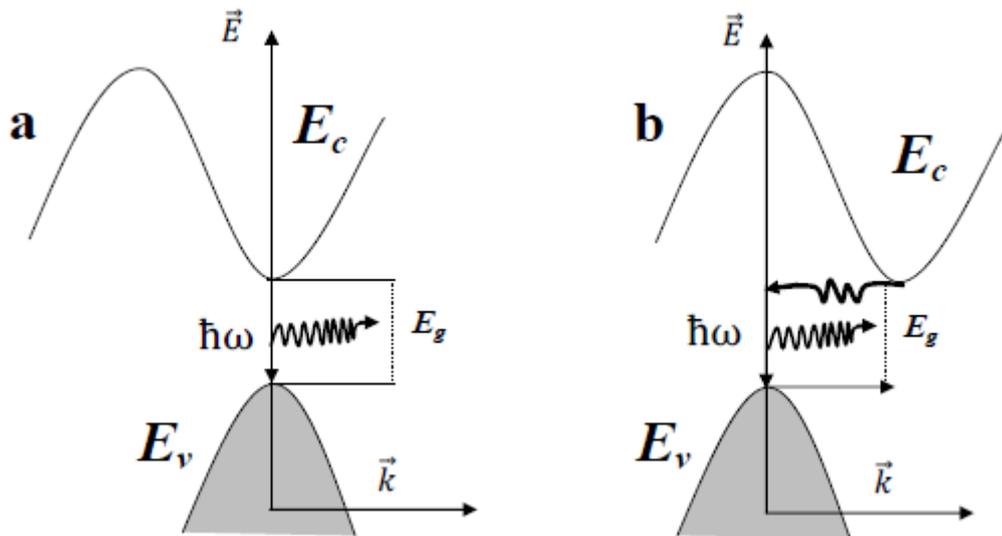


Figure (I.4) Structure de bande fondamentale des semiconducteurs : a) gap direct b) gap indirect

Conclusion :

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

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

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

Référence bibliographique :

- [1] Mme. BERKOK. H. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements., these de doctorat, université de ,UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE USTO-MB . 28/04/2014
- [2] G. Rakotonanahary, Spectroscopie des transitions excitoniques dans des puits quantiques GaN/AlGaN, these de doctorat, université de Clermont II, 24 janvier (2012).
- [3] J. S. Pan, A.T.S. Wan, C.H.A. Huan, H.S. Tan, K.L. Tan
J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 2997-3002
- [4] J. Aderhold, V.Yu. Davydov, F. Fedler, H. Klausning, D. Mistele, T. Rotter, O. Semchinova, J. Graul . Journal of Crystal Growth 222 (2001) 701-705
- [5] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker,
T. Frey, D.J. As, K. Lischka Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 396-398
- [6] Qixin Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Toshida, Appl. Phys. Lett. 66 (6), 6 February 1995, 715-717
- [7] V. Yu. Malakhov
Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 76, issue 4, p637-646
- [8] Qixin Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Yoshid Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp. L490-L491
- [9] A Yamamoto, M. Adachi, T. Arita, T. Siugira, A. Hashimot Phys. Stat. Sol. (a) 176, 595 (1999), 595-598
- [10]] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants lectroniques, 6ème Edition, (2009)ISBN : 978-2-10-054134-8, Dunod, Paris.

Chapitre II

Méthode de calcul

II. Méthode de calcul:***Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal :***

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

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

où : E est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} son hamiltonien.

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

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

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

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

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

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

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

L'équation (I.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \hat{H}_T s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient de façon exponentielle.

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

II 1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

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

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

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

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

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

où : Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e est la fonction d'onde électronique.

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

II 1.3. Approximation de Hartree

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

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

L'équation de Schrödinger devient :

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

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

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

obtenu à partir de l'équation de Poisson :

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

et le potentiel ionique externe :

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

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

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

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

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

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

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

Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [3] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au

principe de Pauli ; qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit.

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

Energie d'échange :

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

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

II .4.2. Energie de corrélation :

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

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

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un

système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

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

Premièrement, chaque état possédant une énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représenté comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamentale $n(\mathbf{r})$, $E=E[n(\mathbf{r})]$.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel \hat{V}_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $n(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E = E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \dots \dots \dots \text{II.11}$$

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

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] \dots \dots \dots \text{II.12}$$

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

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

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

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

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

$$J[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \dots \text{II.14}$$

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

$$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \Psi_i|^2 \dots \text{II.15}$$

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

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

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}^{\text{LDA}} n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \dots \text{II.16}$$

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

Equations de Kohn et Sham :

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

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \dots \text{II.17}$$

avec :

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

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \dots\dots\dots \text{II.18}$$

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

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \dots\dots\dots \text{II.19}$$

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

$$H\Psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \dots\dots\dots \text{II.20}$$

Les systèmes à spin polarisé :

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

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

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

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

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

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

Avec

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

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

$$E[n\uparrow, n\downarrow] = (T_S + E_{xc})(n\uparrow, n\downarrow) + (E_{ei} + E_H + E_{ii})[n(\mathbf{r})] \dots\dots\dots\text{II.24}$$

Ainsi l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$[T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc,\sigma}(\mathbf{r})] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots\text{II.25}$$

σ est l'indice de spin et,

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots\text{II.26}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{xc,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow)}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \dots\dots\dots\text{II.27}$$

avec l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow) = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n\uparrow, n\downarrow) d^3 \mathbf{r} \dots\dots\dots \text{II.28}$$

Alors l'énergie totale devient :

$$E = E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \sum_{occ} \varepsilon_i \int n(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r} \dots\dots\dots \text{II.29}$$

D'une façon générale, les équations de Kohn et Sham sont établies sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \dots\dots\dots \text{II.30}$$

La décomposition de la densité électronique en deux densités ramène toujours à la même résolution de ces équations comme dans le cas de spins non polarisés.

L'approximation de la densité locale (LDA) :

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

Avec

$$V_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \dots\dots\dots \text{II.31}$$

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

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \dots\dots\dots \text{II.32}$$

On En déduit que :

$$V_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \dots\dots\dots \text{II.33}$$

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

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, dans certains cas on peut remarquer des insuffisances. On cite par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation du module de compressibilité. Ces dernières années, une nouvelle correction a été introduite afin d'améliorer les résultats de l'approximation de la densité locale (l'ajout du gradient de la densité $\nabla n(\mathbf{r})$) ; c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [11, 12].

Approximation de Hedin et Lunqvist :

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

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

$$\mathcal{E}_x = -\frac{3e^2}{4\pi} \left(\frac{\pi^2}{n} \right)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \dots\dots\dots \text{II.34}$$

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

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

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

$$V(r) = \mathcal{E}_x(r) - \frac{d \mathcal{E}_x(r)}{dr} = \frac{4}{3} \mathcal{E}_x(r) \dots \text{II.36}$$

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

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

Le potentiel de corrélation est donné par :

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

Approximation de Ceperley et Alder :

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

$$\epsilon_x[n(\mathbf{r})] = -C_x(n(\mathbf{r}))^{1/3} \dots \text{II.39}$$

Avec

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

Ce qui donne :

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

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

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

1- pour $r_s < 1$:

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

2- pour $r_s \geq 1$:

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

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

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

$$E_C [n \uparrow, n \downarrow] = \int dr n(r) \varepsilon_C(r_s, \zeta) \dots \text{II.44}$$

où

$$n(r) = n \uparrow(r) + n \downarrow(r); \quad \zeta(r) = [n \uparrow(r) - n \downarrow(r)] / n(r) \text{ et } \zeta \text{ est relié à } n(r) \text{ par } n(r) = n_s(r) / (1 - \zeta(r))$$

En écrivant

$$\varepsilon_c(r, \zeta) = \varepsilon_c^p(r_s) + \Delta \varepsilon_c(r_s + \zeta) \dots \text{II.45}$$

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

$$\Delta \varepsilon_c(r_s + \zeta) = \left[\varepsilon_c^F(r) - \varepsilon_c^P \right] f(\zeta) \dots \text{II.46}$$

où

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

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

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

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

En se basant sur le calcul précis du $\Delta\epsilon_c(r_s, \zeta)$ dans le RPA (random-phase approximation), VWN [13], montre que la forme de l'équation I.46 est une représentation trop simplifiée du spin de la dépendance de $\Delta\epsilon_c(r_s, \zeta)$, en introduisant une large erreur (jusqu'à 20%) pour une rangée de densité importante $r_s \leq 6$.

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

$$\Delta\epsilon_c(r_s, \zeta) = \alpha_c(r_s) [f(\zeta)/f''(0)] [1 + \beta(r_s) \zeta^4] \dots\dots\dots \text{II.48}$$

Où

$$\beta(r_s) = (f''(0) \Delta\epsilon_c(r_s/1) / \alpha_c(r_s)) - 1 \dots\dots\dots \text{II.49}$$

et $\alpha_c(r_s)$ est la contribution de la corrélation de la constante du raideur du spin,

$$\left[\partial^2 \mathcal{E}_c(r_s, \zeta) / \partial \zeta^2 \right]_{\zeta=0}$$

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

La formule d'interpolation résultante est :

$$\mathcal{E}_c^i(r_s) = A \left[\text{Ln} \frac{x^2 - 2b}{X(x)} + \frac{Q}{2x+b} \tan^{-1} \frac{Q}{X(x)} \right]_{x_0} \left[\text{Ln} \frac{(x-x_0)^2 - 2(b+2x_0)}{X(x)} + \frac{Q}{2x+b} \tan^{-1} \frac{Q}{X(x)} \right] \dots\dots\dots \text{II.50}$$

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

Les paramètres x_0 , b et c , sont obtenus par un ajustage en utilisant la méthode des moindres carrés aux valeurs de Ceperley et Alder de $\mathcal{E}_c^i(r_s)$ pour $r_s = 10, 20, 50$ et 100 , les valeurs trouvées par VWN sont $-0.10498, 3.72744, 12.9352$ et $-0.32500, 7.06042, 18.0578$ pour les états paramagnétique et ferromagnétique, respectivement, avec une erreur d'ajustage maximale de ~ 0.5 mRy. VWN recommandent l'utilisation de l'équation 1.49 avec $\alpha_c(r_s)$ donné par une expression identique dans la forme de 1.50.

Avec $A = -1/3\pi^2$, $x_0 = -0.00475840$, $b = 1.13107$ et $c = 13.0045$ et $\beta(r_s)$ donné par l'équation 1.50 avec $\Delta \mathcal{E}_c(r_s) = \mathcal{E}_c^F(r_s) - \mathcal{E}_c^P(r_s)$.

La self-consistance dans le calculs de la DFT :

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

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

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

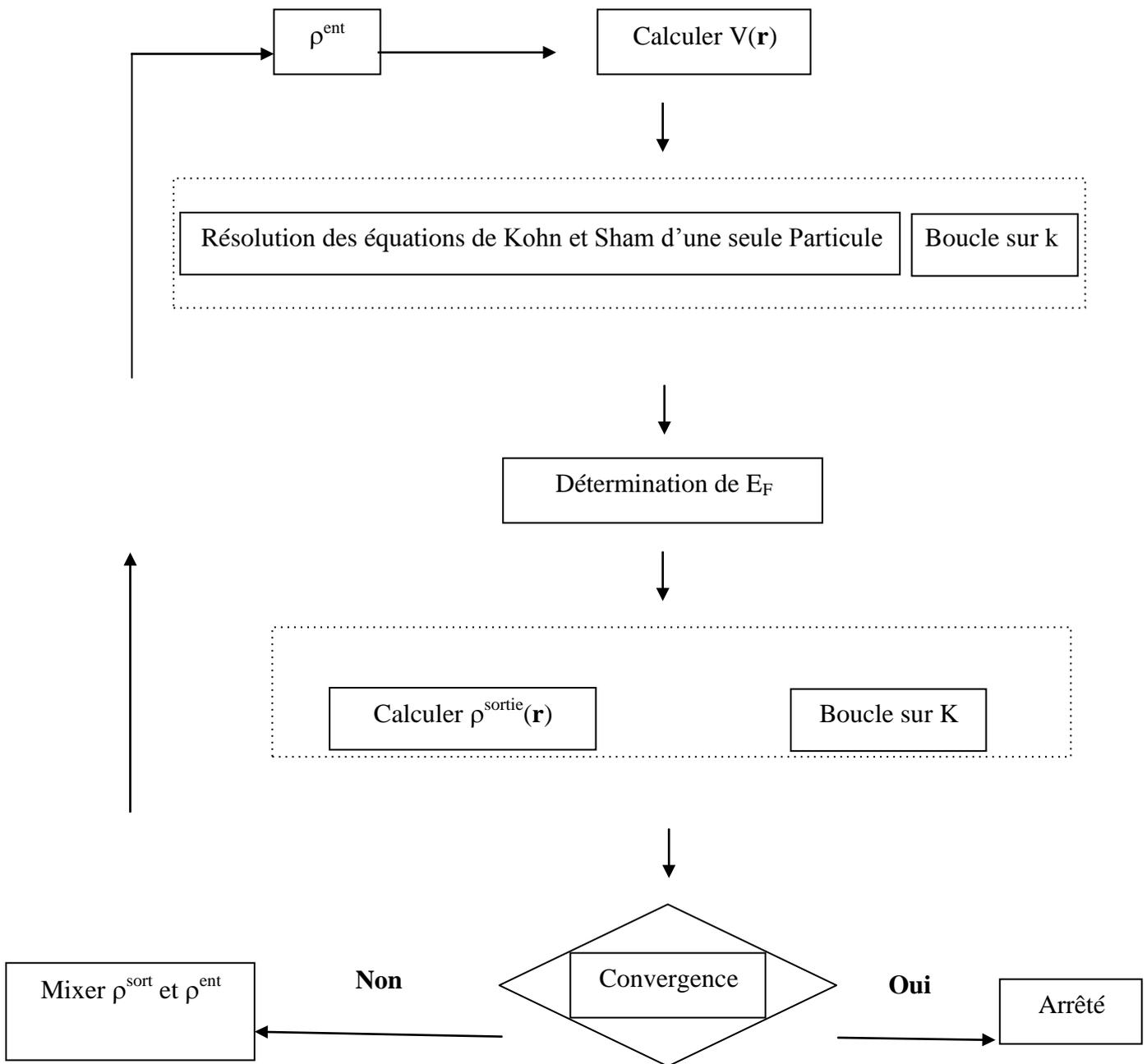


Fig II.1. : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

Introduction à la méthode FP-LMTO :

Introduction :

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital). Le potentiel self-consistent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation de la densité local (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés électriques des matériaux. L'objectif le plus important de la physique c'est la description des systèmes à plusieurs particules. Les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles à quelques systèmes très simples, et numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, la plupart des cas, tels que la réaction des surfaces, les interactions électron-électron dans les solides exigent l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calcul informatique simplifiés.

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

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

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

les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employée pour les fonctions modifiées.

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

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

II.11.2 Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudopotentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudopotentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissées « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [18], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés pour

rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [19] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudopotentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudopotentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{L''} Y_{L''} \left(\hat{r}_{\tau} \right) \dots \dots \dots \text{II.51}$$

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

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} \sim_{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2 f A^{K\lambda*} B^{K\lambda} \dots \dots \dots \text{II.52}$$

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

$$T_{lm'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U^{l*}(\gamma) \sim_{\tilde{g}^{-1}(i)} T_{l'm_1 k' l m_2} U^l(\gamma) \dots \dots \dots \text{II.53}$$

Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique - $\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

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

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

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

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

II.12. La méthode du cristal virtuel (VCA) :

L'approximation du cristal virtuel (VCA) [20,21], à cause de sa simplicité est restée la méthode la plus préférée pour le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteur. Dans cette approximation on considère que les distorsions sont suffisamment

faibles (théorie de perturbation du premier ordre), ces distorsions sont dues à la différence entre les potentiels intrinsèques des constituants et les paramètres du matériau. Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants qui constituent le cristal.

$$V_{\text{alloy}}(\mathbf{r}) = V_{\text{VCA}}(\mathbf{r}) + V_{\text{dis}}(\mathbf{r}) \dots \dots \dots \text{II.54}$$

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

Référence bibliographique :

- [1]. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(7101) (1925).
- [2]. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3]. V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [5]. W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
- [6]. L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [7]. E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [8]. L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971)
- [9]. D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [10]. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [11]. J. P. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by P. Zeiche and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11.
- [12]. J. P. Perdew, J. P. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perderson, D. J. Singh, and F. C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [13]. S. H. Vosko and L. Wilk, Phys. Rev. B 22, 3812 (1980).
- [14]. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (Pergamon, New York, 1978).
- [15]. U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [16]. C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).
- [17]. M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [18]. O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).
- [19]. G. B. Bachelet, D. R. Hamman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [20]. C. Nordheim, Phys k 9, (607,641) (1931).
- [21]. R. Parmenter, Phys. Rev. 97, 587 (1955).

Chapitre III

Les propriétés structurales et électronique

de

AlN et InN.

Introduction

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

Ceci est dû à leurs propriétés très intéressantes et d’abord, leurs énergies du gap qui varie entre l’infra-rouge (IR) proche dans InN (EG=0.65eV qui correspond à λ= 1.91μm) et l’Ultra-violet (UV) lointain dans AlN (EG=6.12eV qui correspond à λ= 0.2μm)).

Ces matériaux fournissent une gamme unique de couverture du spectre électromagnétique allant de l’IR jusqu’à l’UV lointain en passant par la gamme très importante du visible qui correspond à la gamme de longueurs d’ondes 0.38μm ≤ λ ≤ 0.78μm.

Ces gammes de longueurs d’ondes sont très importantes en optoélectronique pour les émetteurs de lumière qui sont les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes Lasers pour différentes applications allant de l’affichage et l’éclairage et jusqu’aux communications spatiales, le traitement de signal optique, la spectroscopie et la métrologie Laser en passant par les applications médicales et industrielle.

Dans notre travail, nous avons effectué, sur les binaires AlN et InN des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-2]. En utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO). Nous avons utilisé l’approximation de la densité locale (LDA) [3-4] et l’approximation du gradient généralisé GGA pour déterminer le potentiel d’échange et corrélation. On a effectué un calcul self consistent de l’énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau correspondant à plusieurs volumes, afin de calculer les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée première) à l’équilibre des composés Aln et InN.

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

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

Où le module de compressibilité B_0 est donné par :

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

Propriétés structurales :

Nitruire d'aluminium AlN :

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

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

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

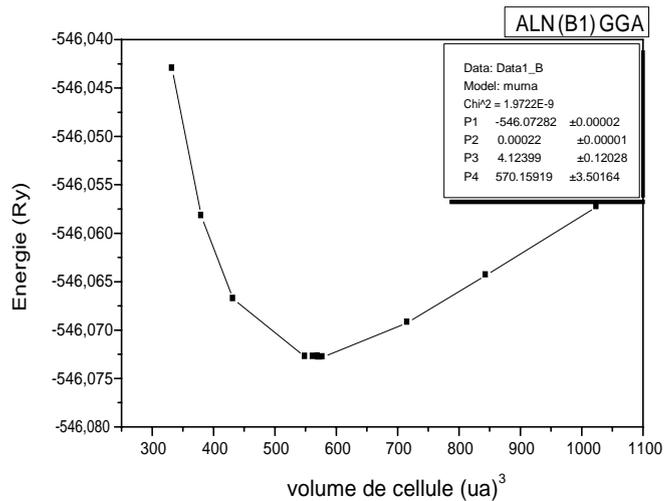


Fig III.1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA et GGA de la structure NaCl.

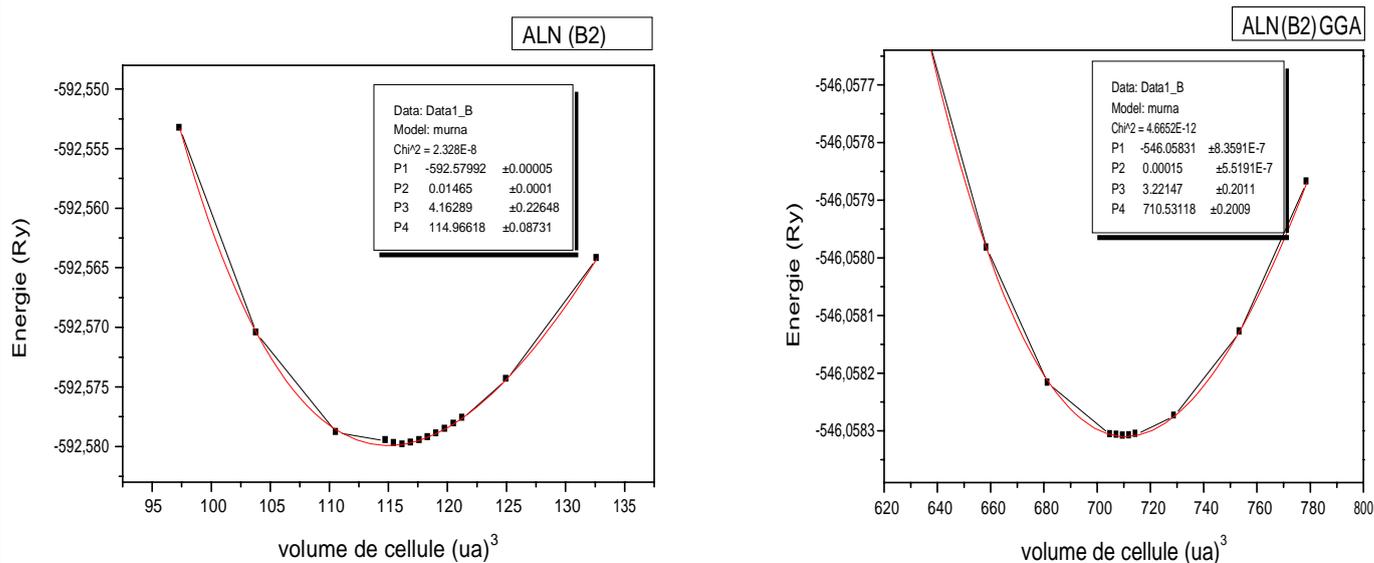


Fig III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA et GGA de la structure CsCl

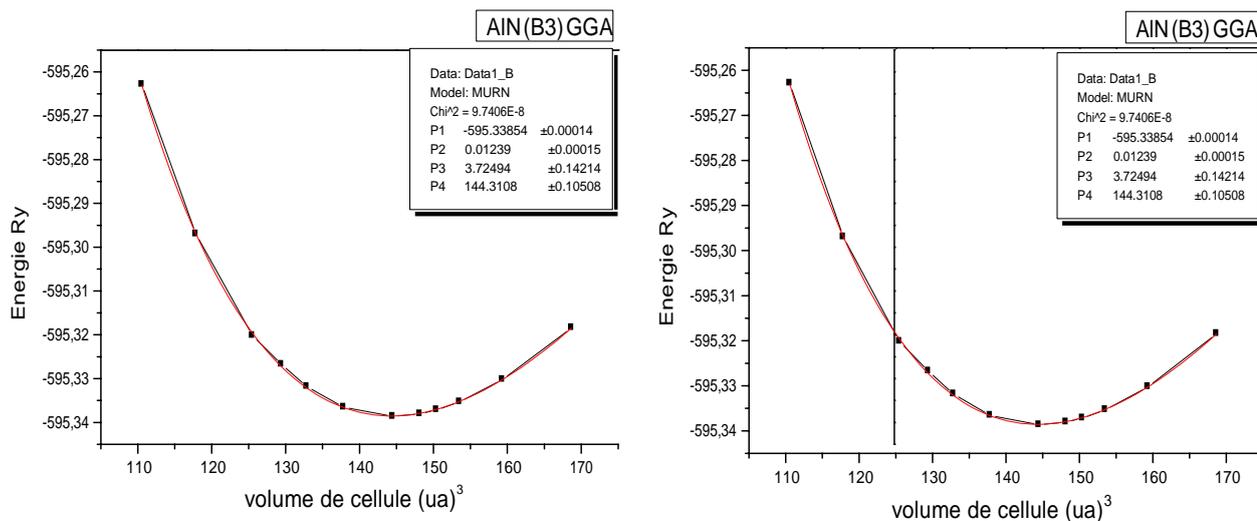


Fig III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'utilisation de la LDA et GGA de la structure Zinc-blende.

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

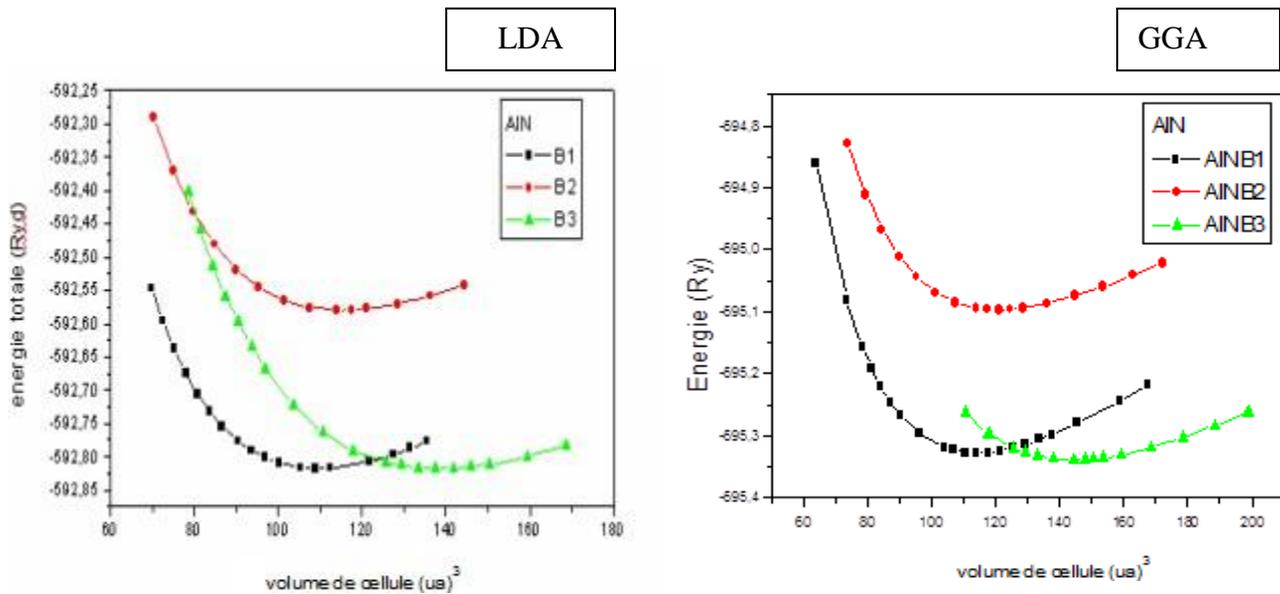


Fig III.4 Energie totale en fonction du volume pour les structures NaCl, zinc-blende, et CsCl avec LDA et GGA.

D'après la figure (III.4), on constate que la structure la plus stable est la structure zinc blende vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

Par comparaison, nous notons que LDA sous-estime légèrement les constantes de réseau d'environ 0.91% pour $a_{\text{équil}}$ par rapport à celles trouvés expérimentalement, en utilisant la GGA, les valeurs des constantes de réseau sont surestimés d'environ 0.45% pour $a_{\text{équil}}$ par rapport à celles obtenus expérimentalement.

Les valeurs du module de compressibilité B_0 obtenues par LDA et GGA sont données dans le tableau (III.1) et comparées à d'autre valeurs expérimentales et théorique. La valeur trouvée par la GGA est sous-estimée d'environ 9.7% alors que celles calculée par la LDA est surestimé d'environ 1.89% par rapport la valeur expérimentalement.

Nos résultats sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques trouvés dans la littérature et sont présentés donnés dans le tableau (III.1).

L'approximation LDA, sous-estime les paramètres de maille mais surestime le module de compression.

L'approximation GGA, surestime les paramètres de maille mais sous-estime le module de compression.

	Paramètre du réseau		Module de compressibilité		B_0'	
	a_0 (Å)		B_0 (GPa)			
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
Nos calculs	4.34	4.40	205.83	182.3	3.63	3.72
Résultats expérimentaux	4.38 [6]		202[7]		-	
Autres calculs	4.35 [8]		209[8]		3,89[8]	
	4.32 [9]		203[9]		3.2 [9]	
	4.38 [10]		203.2 [11]			
			209[12]			
			207[13]			
			206[14]	3.97 [14]		

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

II.1.2. Nitrure d'indium InN :

La figure (III.5) montre la variation de l'énergie totale de l'état fondamental de InN en fonction du volume du réseau dans la structure zinc blende. L'énergie totale a été calculée pour différentes valeurs du volume, comprises entre 120 et 260 ((u.a)³) et a été ajustée à l'aide de l'équation (III.1). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau (Tableau III.2). Ils sont comparés avec des résultats expérimentaux et avec des calculs ab-initio.

Par comparaison, nous notons que LDA sous-estime légèrement les constantes de réseau d'environ 0.2% pour $a_{\text{équilibré}}$ par rapport à celles trouvées expérimentalement, en utilisant la GGA, les valeurs des constantes de réseau sont surestimées d'environ 1.8% pour $a_{\text{équilibré}}$ par rapport à celles obtenues expérimentalement.

Les valeurs du module de compressibilité B_0 obtenues par LDA et GGA sont données dans le tableau (III.2) et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques. La valeur trouvée par la GGA est sous-estimée d'environ 14.8% alors que celle calculée par la LDA est surestimée d'environ 1.3% par rapport à la valeur expérimentale.

Nos résultats sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques trouvés dans la littérature et sont présentés dans le tableau (III.2).

L'approximation LDA, sous-estime les paramètres de maille mais surestime le module de compression. L'approximation GGA, surestime les paramètres de maille mais sous-estime le module de compression.

	Paramètre du réseau		Module de compressibilité		B_0'	
	a_0 (Å)		B_0 (GPa)			
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
Nos calculs	4.973	5.07	138.8	116.6	3.88	4.004
Résultats expérimentaux	4.98 [15]		137[16]			
Autres calculs	5.004[17]				4.38 [17]	
	4.968[18]				4.4 [18]	
	4.92 [19]		139[19]		4.06 [20]	

Tableau III.2. Propriétés statiques de InN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0' .

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à

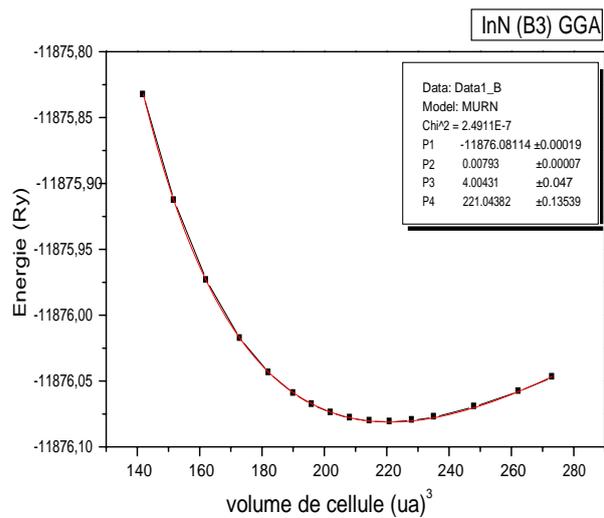


Fig III.5. Variation de l'énergie totale de InN (Zinc blende) en fonction du volume. avec la LDA et GGA.

Les figures : (III.6), (III.7) représentent l'énergie totale de InN en fonction du volume du réseau primitif

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés

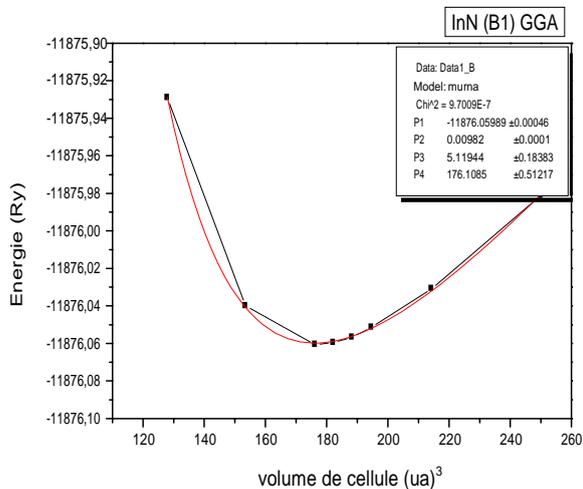


Fig III.6. Energie totale en fonction du volume de InN pour les structures NaCl,

avec la LDA et GGA

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à forme.

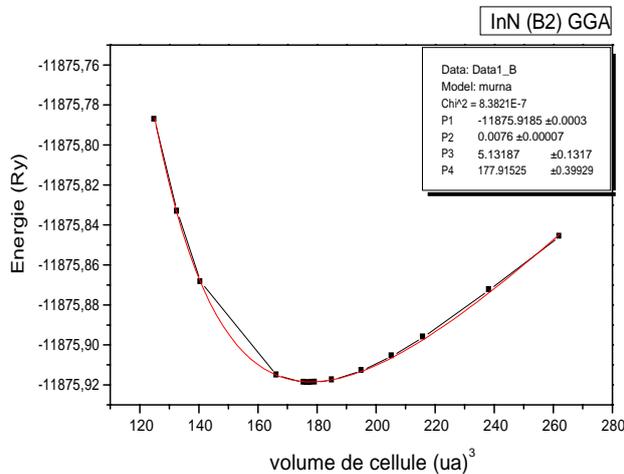


Fig III.7. Energie totale en fonction du volume de InN pour la structure CsCl avec la LDA et GGA.

La figure (III.8) représente l'énergie totale de InN en fonction du volume du réseau primitif pour les structures zinc blende, NaCl et CsCl.

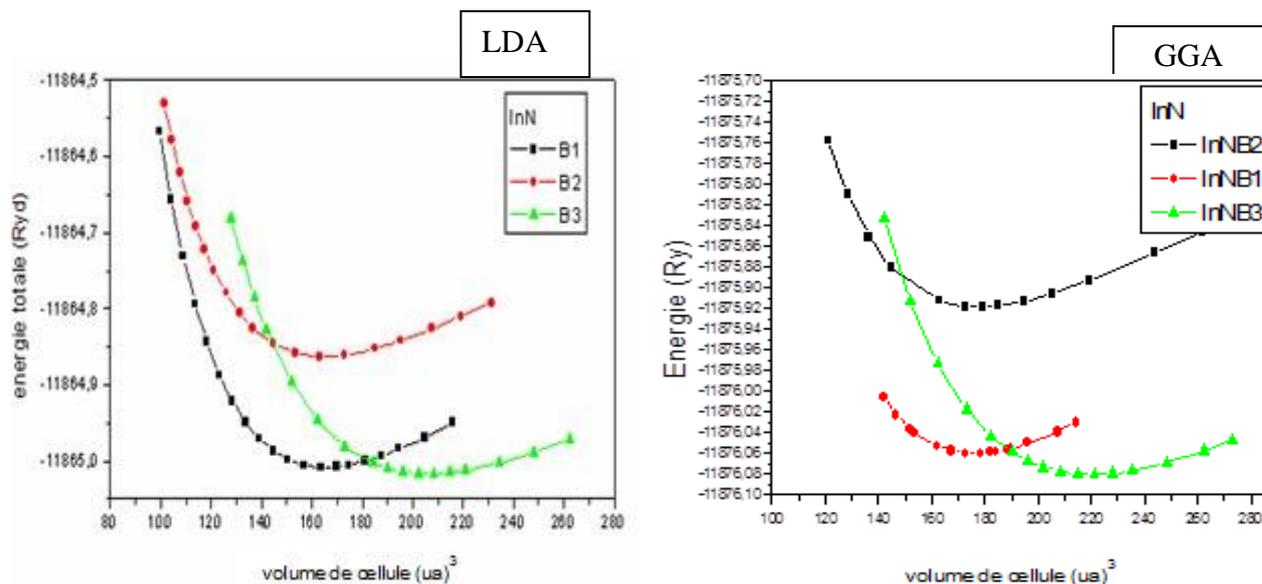


Fig III.8. Energie totale en fonction du volume de InN pour les structures NaCl, zinc-blende et CsCl avec la LDA et GGA.

D'après la figure (III.8), on constate que la structure la plus stable est la structure zinc blende vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

Propriétés électroniques :

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

Structures de bandes : AlN

Notre participation aux calculs théoriques sur la structure électronique de AlN indique un gap indirect près de X ($\Gamma_v \rightarrow X_c$) avec une valeur de 3.33 eV pour la LDA et une valeur de 3.37 eV pour la GGA et un gap suivant l'axe

$\Gamma (\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c)$ de 4.56eV pour la LDA et 4.09eV pour la GGA .

La { figures (II.9) expose la topologie de la structure de bande de AlN.

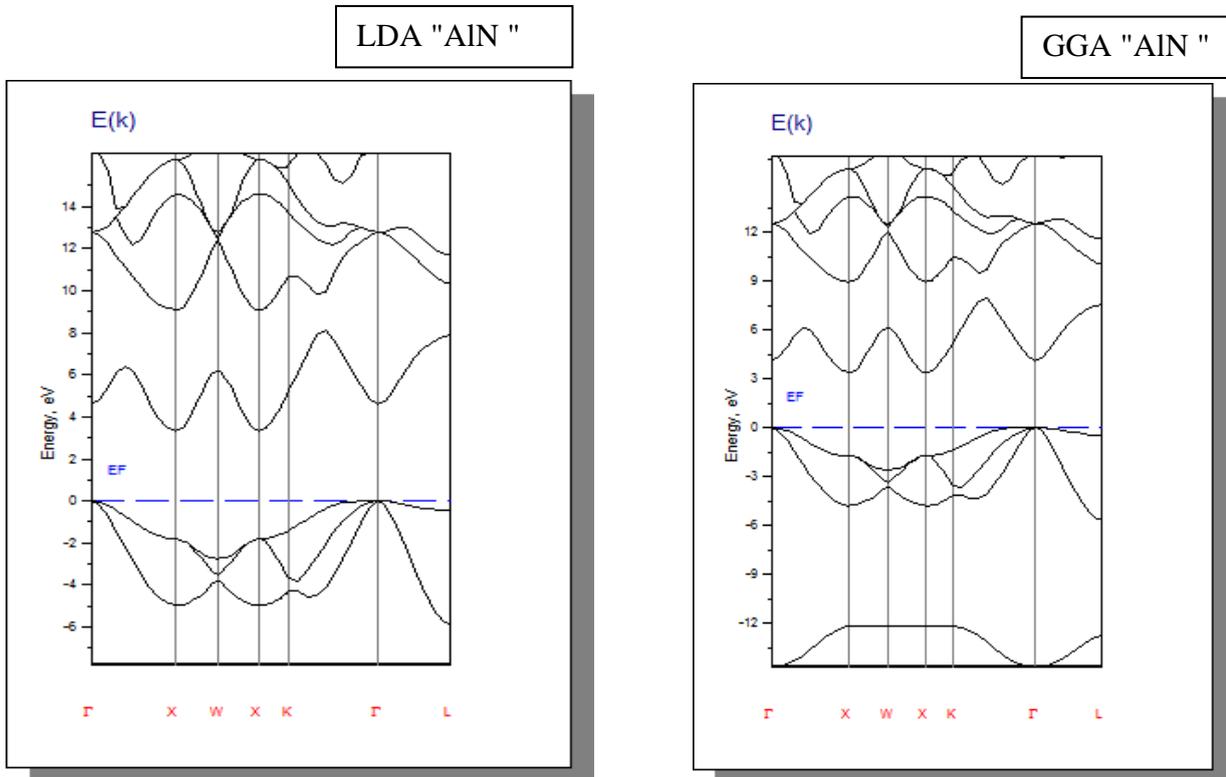


Fig III.9. Structure de bandes de l'AlN en phase zinc blende avec la LDA et GGA

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gaps) de l'AlN en phase zinc blende avec l'approximation LDA et GGA sont regroupées et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques dans le Tableau III.3.

Gap	Nos calculs (eV)		Expt.	Autres Calculs.	
	LDA	GGA		LDA	GGA
Eg ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$)	4.56	4.09	5.94 [21]	4.503[22] 4.50 [23] 4.75 [24]	
Eg ($\Gamma_v \rightarrow X_c$)	3.33	3.37	-	3.2 [25]	

Tableau III.3. Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende de AlN calculées avec la LDA.

III.2.2. Structures de bandes : InN

Avec la même méthode FP-LMTO et dans les mêmes conditions structurales zinc blende, nous avons obtenues une topologie de la structure de bande de InN (La figure III.10). Les valeurs des énergies de transition suivant les directions Γ - Γ et Γ - X sont rassemblés et comparés a d'autres calculs trouver avec autres méthodes dans le tableau) III.4(, ainsi on peut remarquer une similarité des valeurs d'énergies.

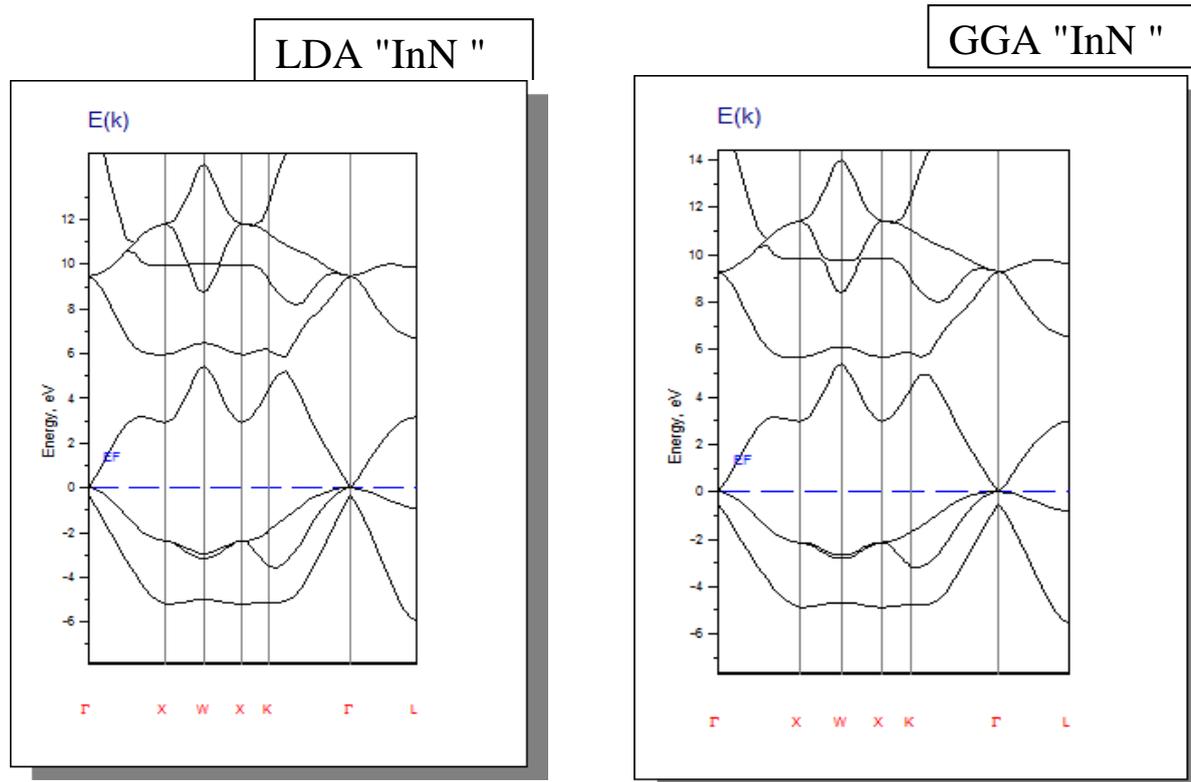


Fig III.10. Structure de bandes de InN en phase zinc blende avec la LDA et GGA

Gap	Nos calculs (eV)		Expt.	Autres Calculs.	
	LDA	GGA		LDA	GGA
Eg ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$)	0.09	0.0405	0.9 [21]	0.753[22], 0.81 [26], -0.09 [27]	
Eg ($\Gamma_v \rightarrow X_c$)	2.93	0.25	-	2.85 [27]	

Tableau III.4. Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende de InN calculées avec la LDA .

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

Référence bibliographique :

- [1]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2]. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3]. Savrasov S, Savrasov D. Phys Rev B 1992;46:12181.
- [4]. Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992;46:12947.
- [5]. F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390(1944).
- [6]. A. Trampert, O. Brandt, and K. H. Ploog, in Crystal structure of group III Nitrides, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas, Semiconductors and Semimetals Vol., 50, (Academic, San Diego, 1998).
- [7]. M. E. Sherwin and T. J. Drummond, J. Appl. Phys., 69, (1991), 8423.
- [8]. Z. Bousahla, B. Abbar, B. Bouhafs, A. Tadjer Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 2117–2127.
- [9]. K. Kim, W.R. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B 53 (1996) 16310.
- [10]. I. Petrov, E. Mojab, R.C. Powell, J.E. Greene, Appl. Phys. Lett.60 (1992) 2491.
- [11]. S. Q. Wang and H. Q. Ye., J. Phys. Condens. Matter, 14, (2002), 9579.
- [12]. F. Bechstedt, Ulrike Grossner, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 62 (2000) 803.
- [13]. A.F. Wright, J.S. Nelson, Phys. Rev. B 51 (1995) 7866.
- [14]. L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, L.M.R. Scolfaro, J.R Leite, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2577.
- [15]. J. H. Edgard (Ed.), Properties of Group-III Nitrides, EMIS Data reviews Series, IEE, London (1994).
- [16]. M. E. Sherwin and T. J. Drummond, J. Appl. Phys., 69, (1991), 8423.
- [17]. C. Stampfl, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 59 (1999)5521.

- [18]. J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Muñoz, A. Mujica, *Phys. Rev. B* 62 (2000)16 612..
- [19]. K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, *Phys. Rev. B*, 53, (1996), 16 310.
- [20]. S. Q. Wang and H. Q. Ye., *J. Phys. Condens. Matter*, 14, (2002), 9579.
- [21]. M. Marques, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, and J.R. Leite // *Appl. Phys. Lett.* 83(5) (2003).
- [22]. I. Vurgaftman, J.R. Meyer and L.R. Ram-Mohan // *Appl. Phys. Rev.* 89(11) (2001).
- [23]. A. Satta, V. Fiorentini, A. Bosin, F. Meloni, in *Gallium Nitride and Related Materials*, edited by R. D. Dupuis, J. A. Edmond, F. A. Ponce, and S. Nakamura, *MRS Symposia Proceedings No. 395*, Materials Research Society, Pittsburgh, pp. 515 (1996).
- [24]. C. Stampfl, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59 (1999)5521.
- [25]. M. van Schilfgaarde, A. Sher, A.-B. Chen, *J. Crystal Growth* 178 (1997) 8–11.
- [26]. A. Qteish, A.I. Al-Sharif, M. Fuchs, M. Scheffler, S. Boeck, J. Neugebauer. *Computer Physics Communications* 169 28, (2005).
- [27]. N.E. Christensen, I. Gorczyca, *Phys. Rev. B*50 (1994) 4397.

Chapitre IV

*Etude des propriétés structurales et
électroniques de l'alliage*



Introduction

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

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

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

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

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

Constante du réseau de l'alliage ternaire :

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

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

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

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

Dans ce cas le paramètre de courbure est nul.

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

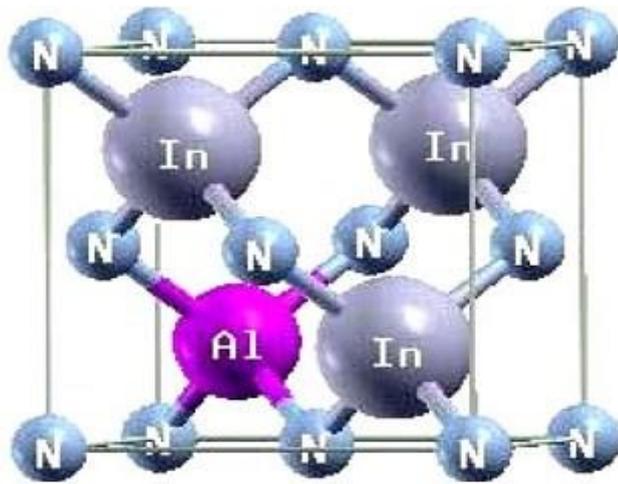
Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $In_{1-x}Al_xN$:

Cette partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent. Elle consiste à optimiser le paramètre du réseau à l'équilibre a , le module de compressibilité B de l'alliages ternaires $In_{1-x}Al_xN$ pour différentes concentrations allant de 0.25 à 0.75 par un pas de 0.25. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0.25$, 0.50 et 0.75 , nous avons remplacé dans l'alliage ternaire $NIn_{1-x}Al_x$ un, deux et trois atomes de In, respectivement, par Al pour obtenir la concentration voulue. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre calculé par l'équation la loi de Vegard. Le tableau (IV .1) résume les positions atomiques de l'alliage $In_{1-x}Al_xN$, choisi comme un exemple de la structure cristalline de Zinc – Blende (ZB).

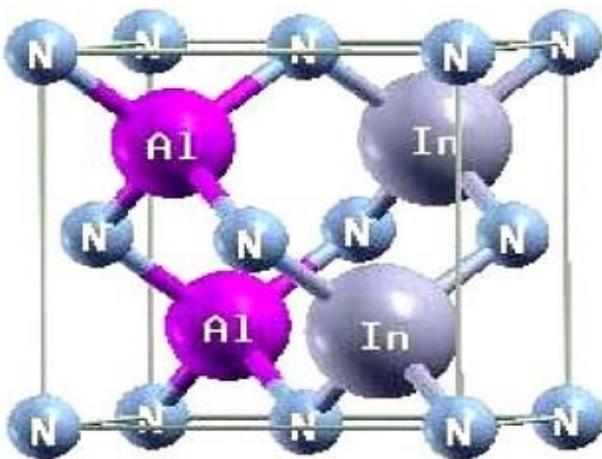
x	Atomes	Positions Atomiques
0.25	N	$(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$
	In	$(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$
	Al	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$
0.50	N	$(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$
	In	$(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$
	Al	$(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$
0.75	N	$(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$
	In	$(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$
	Al	$(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$

Tableau (IV .1) : Positions atomiques de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ dans la structure (ZB).

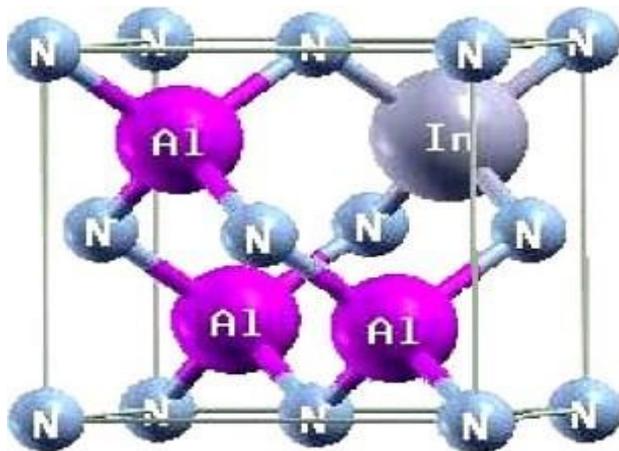
La figure (IV .1) illustre la super-cellule cubique à huit atomes utilisée pour les concentrations $x=0.25$, 0.5 et 0.75 de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.



$x=0.25$



$x=0.50$



$x=0.75$

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

Etudes structurales :

Les figures (IV.2) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le $In_{1-x}Al_xN$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 . Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' .

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

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

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

		a_0 (Å)		B_0 (GPa)		B_0'	
$In_{1-x}Al_xN$	x	nos calculs	autres calculs	nos calculs	autres calculs	nos calculs	autres calculs
	0,75	4.54		183.78	191.4 [10]	3.6	3.845[10]
	0,5	4.71	4.68 [9]	162.31	175 [9]	4.11	4.64 [9]
	0,25	4.85		148.49	154.73 [10]	4.31	4.38 [10]

Tableau IV.2. : Propriétés statiques du $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$: paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé première B'_0

L' alliages ternaires $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$:

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

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

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

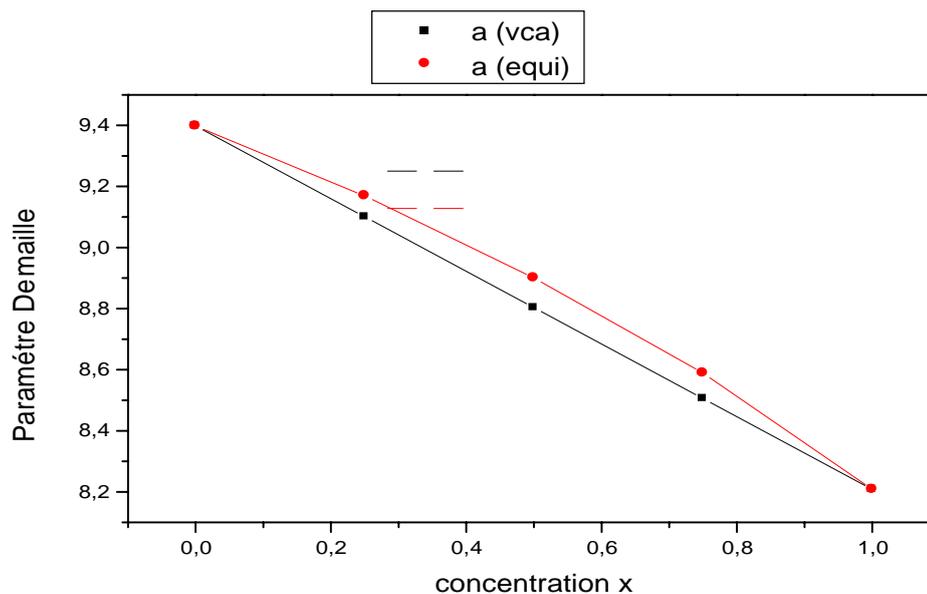


Figure (IV.3) : Évolution du paramètre de maille en fonction de la composition de l'alliages ternaire $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

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

Propriétés électroniques :

III.2.2.1.L'énergie de gap

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

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

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

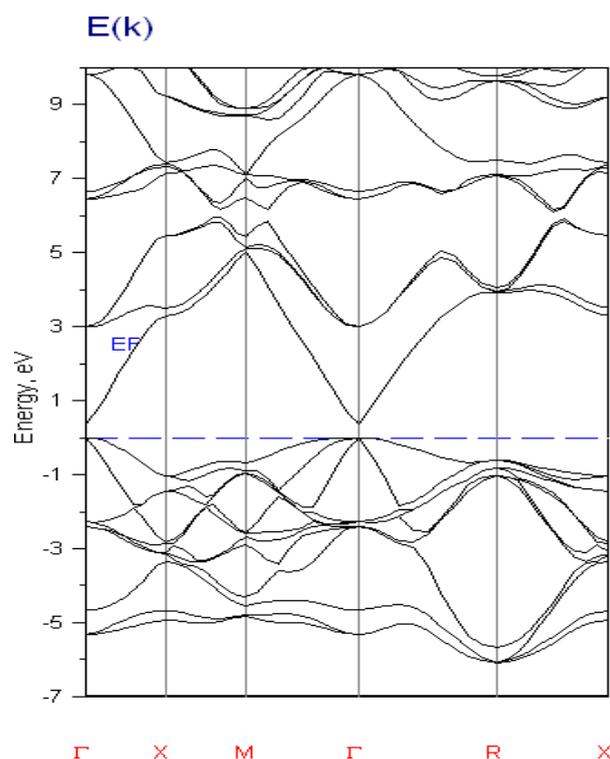
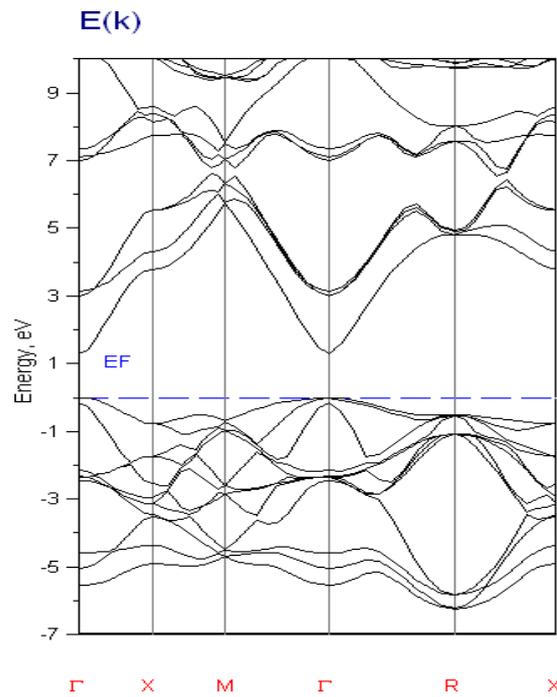
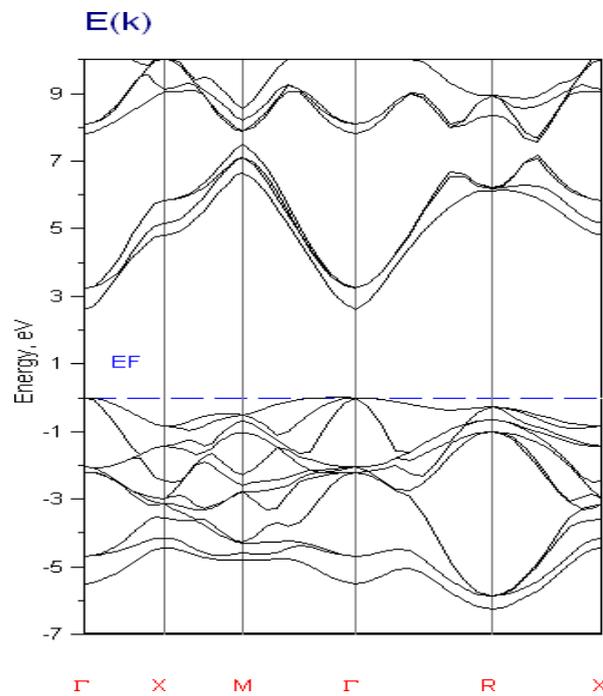


Fig IV.4. : Structure de bandes du $\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (Zinc blende).**Fig IV.5.** : Structure de bandes du $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ (Zinc blende)**Fig IV.6.** : Structure de bandes du $\text{In}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ (Zinc blende)

		$E_{\Gamma}^{\Gamma}(\text{eV})$		$E_{\Gamma}^{\text{X}}(\text{eV})$		
		x	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
$\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$		0,75	2.616		4.815	
		0,5	1.276	0.93[9] 1.18[9]	3.788	3.77[9]
		0,25	0.388		3.305	

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

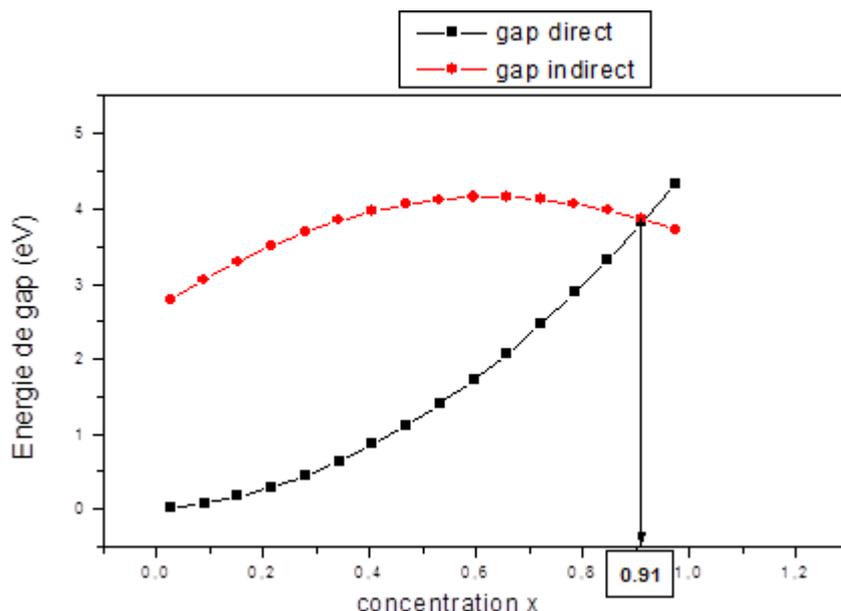


Fig IV.7. : Energie du gap direct et indirect du $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (Zinc blende) en fonction de la concentration x .

La figure (IV -7) représente l'énergie du gap en fonction de la concentration x (Al), elle nous montre clairement que l'alliage ternaire $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ est à gap direct pour la concentration de Al allant de 0 à 0.91. Au delà de cette concentration (0.91) le gap devient indirect.

Référence bibliographique :

- [1] Serge Berthier, "Optique des milieux composites", Editions Polytechnica (1993),
ISBN 2-84054-015
- [2] J. A. VanVecht et T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B*, vol. 1, No 8, p. 3351 (1970)
- [3] L. Vegard, *Z. Physik*, 15, p. 17 (1921)
- [4] A. Zunger et J. E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, No 8, p. 662 (1983)
- [5] H. Mathieu, H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*,
6ème Edition, (2009) ISBN : 978-2-10-054134-8, Dunod, Paris.
- [6] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Rev.* **140**, A1133 (1965).

Conclusion générale

Conclusion générale

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

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

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

Le composé InN présentait un faible gap direct alors que le composé AlN présentait un grand gap indirect pour la phase zinc-blende avec des valeurs en très bon accord avec les autres calculs théoriques.

Le gap d'énergie de l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ varie non –linéairement en allant de $x = 0$ à $x = 1$. $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ possède gap direct pour la concentration de Al allant de 0 à 0.91. Au-delà de cette concentration (0.91) le gap devient indirect.

Conclusion générale

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

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

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