



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



# MEMOIRE DE MASTER

*Présenté par :*

- **BOUBTANA KHEIRA**
- **FEDJER RACHIDA**

*Filière : PHYSIQUES*

*Spécialité : Nanostructures Semi-conductrices*

**Intitulé**

*Etude des propriétés structurale et électronique d'un  
matériau semi-conducteur III-V (AlGaN)*

*Devant le jury composé de :*

<b>Président</b>	<b>M. MOKHTARI MOHAMED</b>	<b>MAA.</b> C. Universitaire de Tissemsilt
<b>Directeur de thèse</b>	<b>M. DJOUDI LAKHDAR</b>	<b>MCA.</b> C. Universitaire de Tissemsilt
<b>Examineur</b>	<b>M. MISSOUM ADDA</b>	<b>MCB.</b> C. Universitaire de Tissemsilt

**Année universitaire : 2015/2016**

# SOMMAIRE

Introduction générale .....	01
<b>Chapitre I : Généralités sur les matériaux semi-conducteurs III-V</b>	
I.1 Introduction.....	05
I.2. Définition des semi-conducteurs III-V .....	05
I.3. Structure cristalline .....	06
I.3.1. la Structure Zinc blende .....	06
I.3.2. La structure wurtzite .....	06
I.4. Réseau réciproque (La zone de Brillouin) .....	07
I.5. Propriétés électroniques .....	08
I.5.1. Structure de bande d'énergie électronique .....	08
I.5.2. Gap énergétique .....	09
I.5.2.1. Gap indirect .....	09
I.5.2.2. Gap direct.....	09
I.5.3. Constante du réseau.....	10
I.6. Les composés binaires, ternaires et quaternaires des semi-conducteurs III-V .....	10
I.6.1. Les composés binaires .....	10
I.6.2. Les composés ternaires et quaternaires .....	11
I.7. Les avantages des semi-conducteurs III-V .....	12
I.8. Motivations et applications .....	13
I.9. Description de l'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ .....	13
I.9.1. Composés binaires AlN et GaN .....	13
I.9.1.1. Composé binaire AlN .....	13
I.9.1.2. Composé binaires GaN .....	15
I.9.1.2.A. la Structure Zinc blende pour le GaN .....	15
I.9.1.2.B. la Structure wurtzite pour le GaN .....	16
I.9.2. structure de bande de (GaN, AlN) .....	16
I.10. gap d'énergie de l'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ .....	17
I.11. Paramètre de réseau de l'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ en fonction de x .....	18
I.12. conclusion .....	20
Références .....	21

# SOMMAIRE

---

## Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1. Introduction .....	24
II.2. Les approximations de base .....	24
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer .....	25
II.2.2. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	26
II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	28
II.4. Fonctionnelles d'échange et de corrélation .....	28
II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	28
II.4.2. Approximation du gradient généralisé(GGA) .....	29
II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	29
II .5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	29
II.5.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW).....	32
II.5.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	33
II.5.4. Le concept de la méthode FP-LAPW .....	33
II.5.5. Le code de calcul Wien2k .....	34
II.5.6. Structure du code Wien2k .....	35
II.6. Conclusion .....	36
Références .....	37

## Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction .....	39
III.2. Les détails de calcul .....	39
III.3. Propriété structurale de <i>GaN</i> et <i>AlN</i> .....	40
III.3.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux <i>AlN</i> et <i>GaN</i> en phase zinc-blende .....	41
III.4. Les Propriétés électroniques de <i>GaN</i> et <i>AlN</i> .....	43
III.4.1 Les structures de bandes .....	43
III.5. L'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ .....	46
III.5.1. Les propriétés structurales.....	46
III.5.1.1. Paramètre de réseau de l'alliage $Al_x Ga_{(1-x)} N$ en fonction de $x$ ...	49
III.5.2. Les propriétés électroniques .....	50

# SOMMAIRE

---

III.5.2.1. Les structures des bandes d'énergie .....	50
III.5.2.2. Le gap énergétique en fonction de la composition $x$ .....	52
Références .....	54
Conclusion générale .....	55

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

<b>Chapitre I</b>		
Tableau I.1	Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K	11
Tableau I.2	Propriétés physiques d'un matériau semi-conducteur AlN à 300 K	14
Tableau I.3	Les propriétés Principales des structures du GaN	16
Tableau I.4	le gap direct et le gap indirect pour les binaires BN, GaN et AlN en phase zinc blende.	17
Tableau I.5	Relevé des valeurs des paramètres de maille du GaN à 300°k	18
Tableau I.6	Paramètre de maille $a$ des structures dans la phase cubique, théorique et expérimental	19
<b>Chapitre III</b>		
Tableau III.1	les rayons muffin-tin $R_{MT}$ et le nombre des points k spéciaux utilisées dans la phase zinc blende	40
Tableau III.2	Paramètre de réseau ( $a$ ) et le module de compression B et sa dérivée B' pour AlN et GaN dans la phase zinc blende	42
Tableau III.3	gap direct $E_g (\Gamma-\Gamma)$ pour AlN et GaN dans la phase zinc blende	46
Tableau III.4	Positions atomiques pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$	46
Tableau III.5	Paramètre de réseau ( $a$ ) et le module de compression B et sa dérivée B' pour $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ , $Al_{0.50}Ga_{0.50}N$ et $Al_{0.75}Ga_{0.25}N$ dans la phase zinc blende	48
Tableau III.6	Paramètre du réseau $a$ en (Å) pour l'alliage AlGaN à différentes concentrations	49
Tableau III.7	gap direct $E_g (\Gamma-\Gamma)$ pour AlGaN dans la phase zinc blende	52
Figure III.8	Le gap énergétique $E_g$ pour AlGaN à différentes concentrations	52

# Liste des figures

## Liste des figures

<b>Chapitre I</b>		
Figure I.1	Tableau périodique	05
Figure I.2	Maille élémentaire de la structure zinc blende	06
Figure I.3	La structure Wurtzite	07
Figure I.4	Les zones de Brillouin des deux structures : (a) wurtzite et (b) zinc Blende	07
Figure I.5	Représentation des bandes de conduction et de valence et la définition du gap du matériau	09
Figure I.6	Structure de bande d'énergie du : gap indirect et gap direct	10
Figure I.7	La structure Zinc Blende pour GaN	15
Figure I.8	La structure wurtzite pour GaN	16
Figure I.9	Semi-conducteurs III-V à gap direct et indirect	18
<b>Chapitre II</b>		
Figure II.1	Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	30
Figure II.2	Structure du code Wien2k	35
<b>Chapitre III</b>		
Figure III.1	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du GaN en phase zinc-blende avec les deux approximations : LDA et GGA.	41
Figure III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AlN en phase zinc-blende avec les deux approximations : LDA et GGA	42
Figure III.3	Structures de bandes de AlN (a) et GaN (b), en phase zinc-blende obtenue par l'approximation LDA	44
Figure III.4	Structures de bandes de AlN (a) et GaN (b), en phase zinc-blende obtenue par l'approximation GGA	45
Figure III.5	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $Al_{0,25}Ga_{0,75}N$ en phase zinc-blende avec les deux approximations : LDA et GGA	47
Figure III.6	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $Al_{0,75}Ga_{0,25}N$ en phase zinc-blende avec les deux approximations : LDA et GGA	48
Figure III.7	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$	50
Figure III.8	Structures de bandes de $Al_xGa_{1-x}N$ obtenue par l'approximation LDA	51
Figure III.9	Structures de bandes de $Al_xGa_{1-x}N$ obtenue par l'approximation GGA	51
Figure III.10	Variation du gap énergétique en fonction de la concentration x pour l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$	53

# Introduction générale

---

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs.

Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques.

La plus grande partie des composants (transistors, diodes, et ce qu'on appelle puce en générale) sont réalisés en silicium qui joue un rôle prépondérant, sa technologie et sa connaissance théorique ont atteint des niveaux inégalés.

Pour la micro-électronique le silicium est actuellement le matériau de base (plus de **80%** des applications dans ce domaine), mais son gap indirect le rend non performant dans certains cas, notamment pour les applications optoélectroniques. Pour pallier cet inconvénient, une recherche très soutenue a été entreprise sur d'autres matériaux, notamment les semi-conducteurs III-V (association d'éléments des colonnes III et V du tableau de Mendeleïev).

Les composants à base de nitrure de gallium, en particulier ceux réalisés par la société Nichia (Japon), sont actuellement les plus performants dans le domaine des diodes émettrice de lumière, évalué à environ **200** millions de dollars en **1999**, croit chaque année de **40 à 50%**.

Le fort engouement scientifique et commercial de ces dernières années envers les nitrures à large bande interdite résulte en grande partie du travail des équipes (notamment celle de Nakamura) débuté il y a une vingtaine d'années. En plein essor à l'heure actuelle, la recherche sur les nitrures à large bande interdite a été encouragée, en France par le **GDR** « semi-conducteurs à large bande interdite » du CNRS, débuté en **1996**.

Les composés nitrures présentent l'avantage d'une bande interdite directe, d'une remarquable stabilité chimique, de bonnes propriétés mécaniques, ce qui les rendent attractifs pour les émetteurs bleu et UV et également pour l'électronique à haute température, haute puissance et haute fréquence. Leur large bande interdite permet leurs utilisation pour les lasers, les LEDs et les photo détecteurs UV, donc le champ d'application des nitrures des éléments III s'avère très large, des diodes électroluminescentes (vertes, bleu), panneaux d'affichage géants et des LEDs blanches commercialisées pour le public et utilisées pour l'éclairage. L'intérêt des lasers bleus est notamment d'augmenter la densité d'informations sur les disques compacts car cette dernière est proportionnelle à l'inverse du carré de la

# Introduction générale

---

longueur d'onde du laser utilisé pour la lecture. Ainsi la réduction du rouge ( $760-780nm$ ) au bleu-violet ( $405nm$ ) augmente d'un facteur quatre la quantité d'information .

Donc pour comprendre les différentes propriétés, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

1. Les méthodes empiriques, qui utilisent les données expérimentales de certains paramètres ou grandeurs pour déterminer les valeurs des autres grandeurs.
2. Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées
3. Les méthodes ab-initio permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger).

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentés linéaire (**FP-LAPW**) est l'une des plus utilisées actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**).

Par conséquent, nous étudions les propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs *AlN* et *GaN* et de leur alliage ternaire *AlGaN* en utilisant la méthode (**FP-LAPW**) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**).

Le travail que nous présentons est organisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre, nous présenterons une notion sur les matériaux semi-conducteurs III-V, ainsi que des généralités sur l'alliage *AlGaN* (Propriétés et caractéristiques).
- ❖ Le deuxième chapitre traite d'une manière plus ou moins détaillée les techniques de calcul de la structure électronique et en particulier la méthode des ondes plane augmenté linéaire (**FP-LAPW**) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) qui est l'une des méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.



# Introduction générale

---

- ❖ Dans le troisième chapitre, seront fournis les résultats obtenus suite aux calculs réalisés par la méthode (*FP-LAPW*) et seront mises en relief, les propriétés structurales ainsi que les propriétés électroniques des binaires *AlN* et *GaN* et leur alliage ternaire *AlGaN*.
- ❖ Finalement, ce travail est achevé par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

**Chapitre I : Généralités sur les matériaux semi-conducteurs III-V**

I.1 Introduction.....	05
I.2. Définition des semi-conducteurs III-V .....	05
I.3. Structure cristalline .....	06
I.3.1. la Structure Zinc blende .....	06
I.3.2. La structure wurtzite .....	06
I.4. Réseau réciproque (La zone de Brillouin) .....	07
I.5. Propriétés électroniques .....	08
I.5.1. Structure de bande d'énergie électronique .....	08
I.5.2. Gap énergétique .....	09
I.5.2.1. Gap indirect .....	09
I.5.2.2. Gap direct.....	09
I.5.3. Constante du réseau.....	10
I.6. Les composés binaires, ternaires et quaternaires des semi-conducteurs III-V .....	10
I.6.1. Les composés binaires .....	10
I.6.2. Les composés ternaires et quaternaires .....	11
I.7. Les avantages des semi-conducteurs III-V .....	12
I.8. Motivations et applications .....	13
I.9. Description de l'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ .....	13
I.9.1. Composés binaires AlN et GaN .....	13
I.9.1.1. Composé binaire AlN .....	13
I.9.1.2. Composé binaires GaN .....	15
I.9.1.2.A. la Structure Zinc blende pour le GaN .....	15
I.9.1.2.B. la Structure wurtzite pour le GaN .....	16
I.9.2. structure de bande de (GaN, AlN) .....	16
I.10. gap d'énergie de l'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ .....	17
I.11. Paramètre de réseau de l'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ en fonction de x .....	18
I.12. conclusion .....	20
Références .....	21

## I-1-Introduction :

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie Silicium dans le domaine de la microélectronique, et depuis que les semi-conducteurs à bande interdite directe sont exploités pour réaliser des composants optoélectroniques, notamment des émetteurs (diodes électroluminescentes, lasers...) ou des photos détectrices, la recherche des composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, et de composants couvrant des gammes de longueurs d'onde de plus en plus diverses conduisent la plupart des grands laboratoires de recherche à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V, c'est alors qu'une nouvelle classe de matériaux fait son apparition, basés sur la création d'un potentiel dans un cristal par la variation de composition d'un alliage.

## I-2- Définition des semi-conducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III<sup>e</sup> colonne et d'un élément de la V<sup>e</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev [1]. La figure (I-1) regroupe un extrait de cette classification. Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

	IA	IIA		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H													B	C	N	O	F	Ne
2	Li	Be												Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	Na	Mg												Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Al	Si	P	S	Cl	Ar
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uuu							
L			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
A			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Fig I-1: tableau périodique.

On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons.[2]

Par exemple :

- **Ga**: le nombre d'électron de valence est 3 électrons.
- **N**: le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Donc :

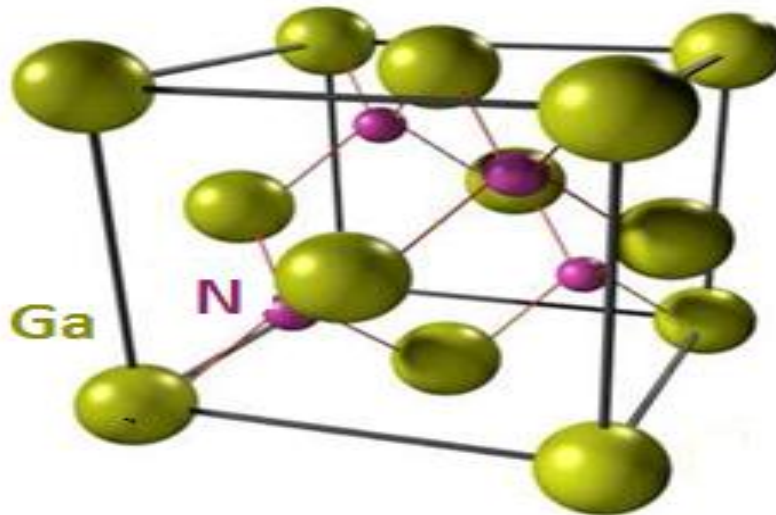
$Ga + N = GaN$  : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces ( $Ga$  et  $N$ ) est égale à 8 électrons

### I-3-Structure cristalline :

La plupart des semi-conducteurs qu'utilise l'industrie sont des solides, pour bien comprendre les propriétés des semi-conducteurs il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les porteurs de charge, ce qui implique la connaissance de façon dont sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. La plupart des matériaux III-V, le cas de  $GaN$ ,  $AlN$  et leurs alliages, se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure Wurtzite (hexagonale) et la structure zinc-blende (cubique).

#### I-3-1- la Structure Zinc blende :

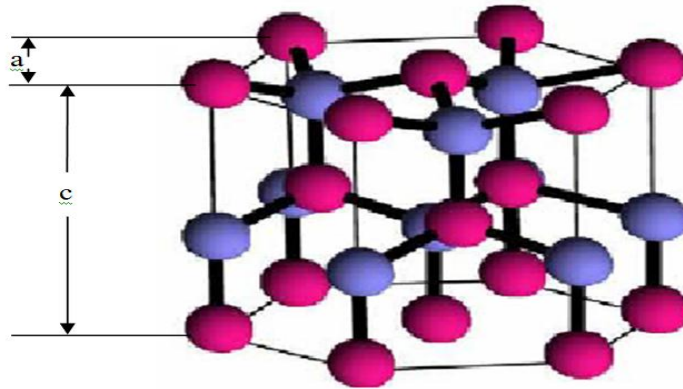
La structure Zinc Blende ou bien sphalérite, le cas générale de la structure diamant, est composée de deux réseaux cubiques à faces centrées ( $c.F.c$ ) décalés d'un quart de la grande diagonal, mais les atomes étant différents. Dans cette structure les cations sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. (*Fig I-2*).



*Fig I-2* : Maille élémentaire de la structure zinc blende.

#### I-3-2- La structure wurtzite :

La structure wurtzite illustrée sur la figure (*I-3*), présente une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille  $c$  correspondant à la hauteur du prisme et un paramètre de maille  $a$  correspondant au côté de l'hexagone de base.



*Fig I-3:* La structure Wurtzite.

#### I-4-Réseau réciproque (La zone de Brillouin):

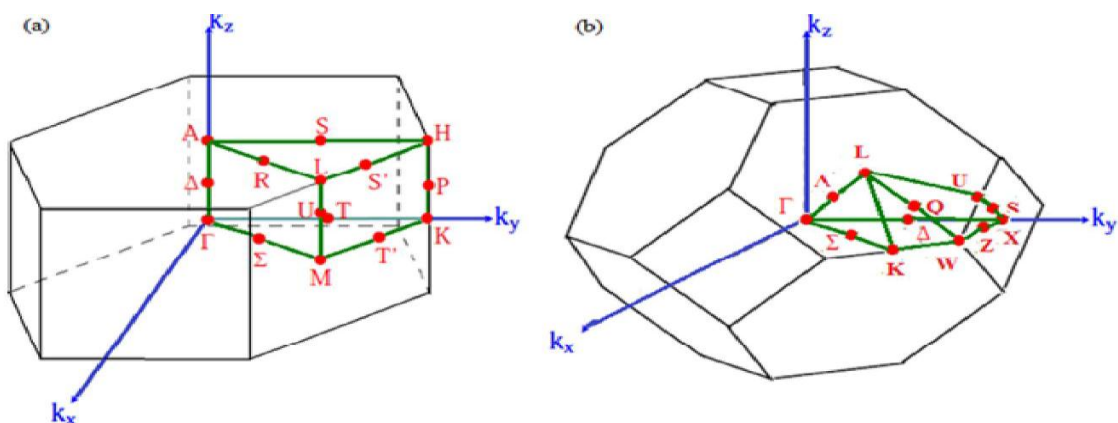
Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde  $K$ . Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. (*Fig I-4*).

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

Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre  $4(A)$ .

Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre  $6(A)$ .

Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre  $2(\Sigma)$ .



*Fig I-4 :* Les zones de Brillouin des deux structures : (a) wurtzite et (b) zinc blende. [3]

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

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

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs.[4][5]

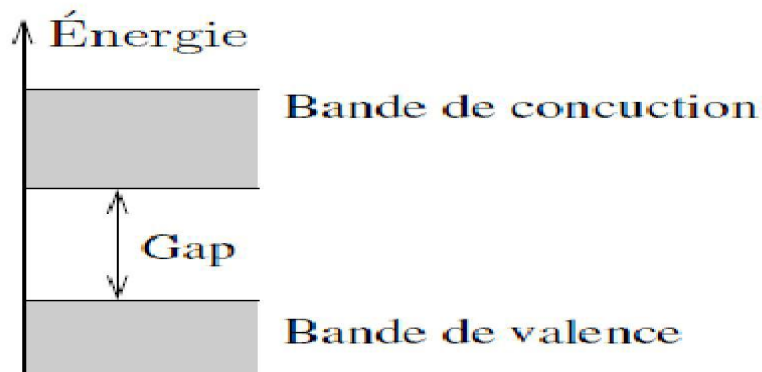
### I-5-Propriétés électroniques:

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétéro-structures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium  $Ga$  s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure  $As$ ), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$ : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à  $T=0K$ , pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [6] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point  $\Gamma$ .

#### I-5-1-Structure de bande d'énergie électronique :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction (**Fig I-5**). C'est la bande de valence la plus basse et la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur. [7]



*Fig I-5:* Représentation des bandes de conduction et de valence et la définition du gap du matériau.

### **I-5-2-Gap énergétique :**

Considérons le gap des différents semi-conducteurs .Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Donc il y a deux cas fondamentaux de semi-conducteur : semi-conducteur à gap direct et semi-conducteur à gap indirect.

#### **I-5-2-1-Gap indirect :**

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des  $k$ . (leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité).

#### **I-5-2-2- Gap direct:**

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondent au même vecteur d'onde  $\mathbf{K}$ .(le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles).



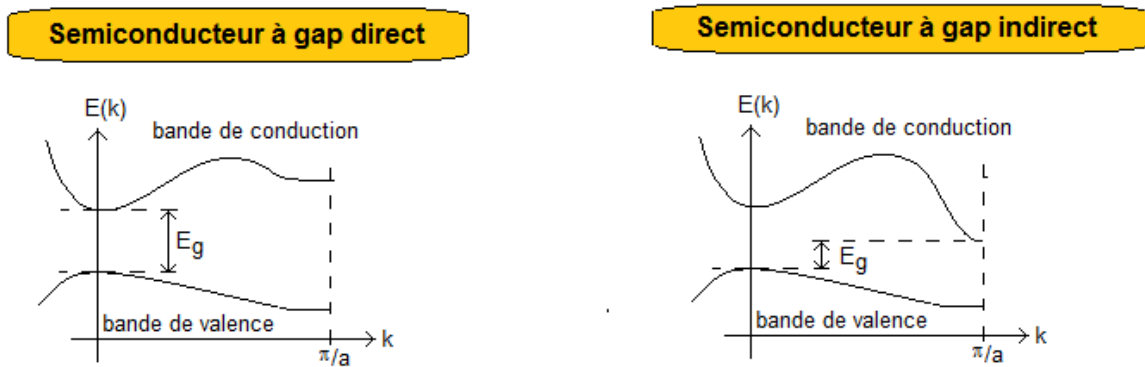


Fig I-6 : Structure de bande d'énergie du : gap indirect et gap direct.

**I-5-3-Constante du réseau :**

En cristallographie, la constante de réseau (souvent notée a) définit la distance entre atomes dans les réseaux cristallins. C'est un indicateur de compatibilité structurale entre différents matériaux cet indicateur est peut-être déterminées par diffraction de rayons X.

Les expériences révèlent que la constante du réseau de l'alliage ternaire, est donnée par les concentrations moyennes de leurs composés binaires. Cette constante suit la loi de Vegard.

1) Alliage ternaire anionique  $A^3 B^5 X C^5$  :

$$a(x) = x \cdot a_{AB} + (1 - x) \cdot a_{AC} \dots \dots \dots (I-1)$$

2) Alliage ternaire cationique  $A^3 X B^3 I-X C^5$  :

$$a(x) = x \cdot a_{AC} + (1 - x) \cdot a_{BC} \dots \dots \dots (I-2)$$

Avec :

$a(x)$  : est la constante de réseau de l'alliage ternaire.

$a_{AC}$  : est la constante de réseau du composé AC.

$a_{AB}$  : est la constante de réseau du composé AB.

**I-6-Les composés binaires, ternaires et quaternaires des semi-conducteurs III-V :**

**I-6-1-Les composés binaires :**

L'étude des propriétés des composés binaires, et en particulier celles de la structure des bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.



Composé III-V	$E_g$ (ev)	$m^* / m^0$	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V.S)	$a$ (A°)
<i>BN</i>	7.5	-	-	3.6150
<i>AlP</i>	2.45	-	-	5.4510
<i>AlAs</i>	2.16	-	-	5.6605
<i>AlSb</i>	1.58	0.12	200	6.1355
<i>BP</i>	2.0	-	-	4.5380
<i>GaN</i>	3.36	0.19	380	a=3.189 b=5.185
<i>GaP</i>	2.26	0.82	110	5.4512
<i>GaAs</i>	1.42	0.067	8500	5.6533
<i>GaSp</i>	0.72	0.042	5000	6.0959
<i>InP</i>	1.35	0.077	4600	5.8686
<i>InAs</i>	0.36	0.023	33000	6.0584
<i>InSp</i>	0.17	0.0145	80000	6.4797

**Tableau I-1:** Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K.[8][9]

Les composés contenant du Bore, de l'Aluminium ou de l'Azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide[8], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité des porteurs ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces[10]. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le Thallium ou le Bismuth donnent des composés à base de Galium (*GaAs*, *GaSb*) ou d'Indium (*InP*, *InAs*, *InSb*) dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau (I-1) résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

### I-6-2-Les composés ternaires et quaternaires :

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

**I-6-2-1-Ternaires :** S'il y a substitution de deux atomes sur l'un des sous réseaux, soit

$A_x A'_{(1-x)} B$ . Nous avons deux types :

- 1- Alliage ternaire anionique :  $A^3 B^5_x C^5_{1-x}$ .
- 2- Alliage ternaire cationique :  $A^3_x B^3_{1-x} C^5$ .

**Exemple:**  $Al_x Ga_{(1-x)} N$ , lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court  $AlGaN$ .

### I-6-2-2-Quaternaires :

-**Quaternaires 1+3** : S'il y a substitution de trois atomes sur des sous réseaux soit :

$A_x A'_y A'_{(1-x-y)} B$

**Exemple :**  $Ga_x In_y Al_{(1-x-y)} As$

-**Quaternaires 2+2** : S'il y a substitution de deux atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit :  $A_x A'_{(1-x)} B_y B'_{(1-y)}$ .

**Exemple :**  $Ga_x In_{(1-x)} P_y As_{(1-y)}$

La plupart des solutions solides ainsi réalisées sont complètes, la loi de Vegard (relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition) est approximativement suivie, et on observe une évolution progressive et régulière des propriétés (dont la bande interdite et les paramètres cristallins) en fonction du taux de substitution.

### I-7-Les avantages des semi-conducteurs III-V:

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Leur résistance aux radiations.
- Leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de **1 GHZ** à plus de **100 GHZ**.

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium .[11]

## I-8-Motivations et applications :

Ces propriétés singulières font en sorte que ces matériaux sont destinés à des applications technologiques variées telles que des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques.[12,13] Plus précisément, les dispositifs où ces alliages s'avèrent prometteurs sont les transistors bipolaires à hétérojonctions (*HBT*),[14] les photodiodes à avalanche (*APD*),[15] les lasers à émission de surface à cavité verticale (*VCSEL*), les photo détecteurs à cavités résonantes (*RCE*) et les diodes électroluminescentes (*LED*).

## I-9-Description de l'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ :

Le nitrure d'aluminium et de gallium *AlGaN* est un alliage ternaire linéaire solution purement cationique. Il a un coefficient stœchiométrique  $x$ , et fait intervenir deux composés binaires *AlN* et *GaN*.

L'alliage  $Al_xGa_{(1-x)}N$  sert souvent de barrière de confinement dans les structures optoélectroniques à base de nitrures. La connaissance de ses propriétés et la maîtrise de sa croissance sont des objectifs impératifs, pour développer de nouveaux composants en particulier dans le domaine de l'UV lointain. Dans les alliages  $Al_xGa_{(1-x)}N$  non dopés, l'effet de localisation des porteurs augmente avec la concentration en aluminium et au-delà d'une concentration de 50%, l'alliage n'est plus semi-conducteur mais semi-isolant (s'il n'est pas intentionnellement dopé). Lorsqu'on dope avec du silicium ces alliages à forte teneur en aluminium, on a une forte augmentation de la conductivité à partir de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . On sait à l'heure actuelle doper N les alliages  $Al_xGa_{(1-x)}N$  pour toutes les compositions en aluminium y compris 100% (*AlN*) [16]. Il est toutefois important de noter qu'il existe une limite supérieure dans le dopage de type N de l'*AlN* par le silicium. Si la concentration atomique de ce dernier dépasse  $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , un phénomène d'auto-compensation se produit et l'*AlN* devient à nouveau résistif. [17]

### I-9-1- Composées binaires *AlN* et *GaN* :

#### I-9-1-1-Composé binaire *AlN* :

Le nitrure d'aluminium (*AlN*) est un semi-conducteur III -V à large bande interdite (jusqu'à 6,2 eV). Qui peut cristalliser sous plusieurs forme distinctes, dont :

- une forme cubique (zinc blende), cette forme est métastable.
- une forme hexagonale, cette forme est stable.

Dans la maille hexagonale d'*AlN*, l'atome d'*Al* est entouré par 4 atomes *N*, représentant les premiers voisins, et par 12 atomes d'*Al*, représentant les seconds voisins.

Les principales caractéristiques cristallographiques d'*AlN* sont présentées dans le tableau (I-2) ainsi que certaines de leurs propriétés.

<i>Les Propriétés</i>	<i>AlN</i>
<b>Bande interdite (eV)</b>	<b>6.2</b>
<b>Champ de claquage (MV.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>8.4</b>
<b>Constante diélectrique</b>	<b>10.3</b>
<b>Conductivité thermique (W.cm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)</b>	<b>2</b>
<b>Mobilité électronique (cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>135</b>
<b>Vitesse de saturation (10<sup>7</sup>cm/s)</b>	<b>2.1</b>

**Tableau I-2:** Propriétés physiques d'un matériau semi-conducteur *AlN* à 300 K.

- *AlN* est réfractaire qui présente une bonne résistance à l'oxydation. En plus, *AlN* est un bon isolant électrique possédant une grande conductivité thermique. Il est utilisé avec *GaN* dans l'industrie des semi-conducteurs. L'utilisation d'*AlN* dans ce domaine explique le grand nombre des travaux effectués sur ses caractéristiques structurales.
- *AlN* présente une résistance à la gravure chimique comme *GaN*. Il y a eu un grand nombre d'expériences de gravures d'*AlN*, mais elles ne sont pas nombreuses celle qui ont donnée l'*AlN* de bonne qualité. La chimie de surface de l'*AlN* a été étudiée par de nombreuses techniques, (spectroscopie d'électrons d'Auger, spectroscopie de photoémission des rayons X (x-ray Photoemission Spectroscopy) (XPS), spectroscopie de photoélectrons de rayons ultraviolets, et spectroscopie d'électrons). Slack et McNelly ont indiqué que l'*AlN* développe en surface de l'oxyde d'épaisseur 50 - 100 Å lorsqu'il reste exposé pendant une journée à température ambiante. Toutefois, cette couche d'oxyde sert comme protection, et aucune décomposition des échantillons de l'*AlN* n'a été observée.

La caractérisation électrique a généralement été limitée à cause des mesures de résistivité due à la faible concentration des porteurs intrinsèque et la concentration des défauts et les niveaux d'énergie des impuretés dans l'*AlN*. Les chercheurs ont observé que là le cristal de l'*AlN* pur transparent, a une résistivité  $\rho = 10^{11}-10^{13} \Omega.cm$  [18,19]. Toutefois, ils ont constaté que les Cristaux impurs, qui présentent une couleur bleue, peut-être en raison de la présence de *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, a une résistivité beaucoup plus faible  $\rho = 10^3-10^5 \Omega.cm$ .

### I-9-1-2-Composé binaires *GaN* :

Le Nitrure de Gallium est un matériau résultant de l'association de l'Azote et du Gallium. Le Gallium (composant solide) découvert en **1875** par Lecoq de Boisbaudran, doit son nom au mot latin Gallia signifiant Gaule. L'Azote (composant gazeux) découvert en **1772** par Cavendish et Rutherford, doit son nom du mot grec Azoé signifiant : privé de vie. Le symbole *N* vient du français Nitrogène signifiant « engendre le Nitre ». Le *GaN* possède deux formes différentes.

Les matériaux nitrures se différencient des autres matériaux par plusieurs caractéristiques :

- Le *GaN* est un matériau à grand gap lui permettant de fonctionner à forte tension et haute température.
- Il est possible de réaliser des hétérostructures à forte discontinuité de bande de conduction (*AlGaN*, *InGaN*, *AlGaInN*, *BN*, ...).
- La forme hexagonale du *GaN* permet d'obtenir des champs de polarisation très élevés induisant des densités surfaciques de charges très importantes sans dopage intentionnel.

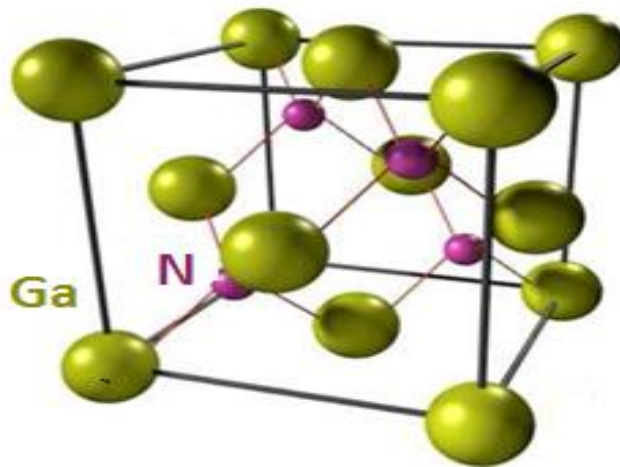
#### I-9-1-2-A-la Structure Zinc blende pour le *GaN* :

Dans la structure zinc blende pour nitrure de gallium (*GaN*) (**Fig I-7**), les atomes de gallium occupent les positions:

$(0, 0, 0)$  ;  $(0, 1/2, 1/2)$  ;  $(1/2, 0, 1/2)$  ,  $(1/2, 1/2, 0)$ .

Et les atomes de nitrure occupent les positions suivantes:

$(1/4, 1/4, 1/4)$  ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$  ;  $(3/4, 1/4, 3/4)$  ;  $(3/4, 3/4, 1/4)$ .



**Fig I-7:** La structure Zinc Blende pour *GaN*.

### I-9-1-2-B- la Structure wurtzite pour le $GaN$ :

La structure Wurtzite c'est une structure qui peut être représentée par deux réseaux Hexagonaux. Chaque réseau est composé soit par l'atome du Gallium soit par l'atome de Nitrure. Le nitrure de gallium de type Wurtzite présente un gap direct au centre de la première zone de Brillouin [20].

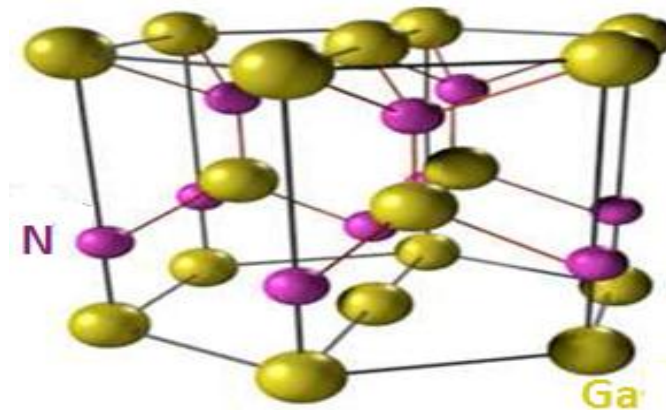


Fig I-8: La structure Wurtzite pour  $GaN$ .

Le tableau suivant représenté les propriétés principales des deux types de structures du  $GaN$  à une température de  $300K$ .

Propriétés électroniques	Zinc Blende	Wurtzite
Bande interdite [eV]	3.2	3.39
Affinité électrique [eV]	4.1	4.1
Constante diélectrique	9.7	8.9
Champ critique [ $V.cm^{-1}$ ]	$\sim 5 \times 10^6$	$\sim 3.3 \times 10^6$
Vitesse Max de saturation ( $10^7 cm.s^{-1}$ )	$\sim 2.5$	$\sim 2.5$

Tableau I-3 : les propriétés Principales des structures du  $GaN$  [21]

### I-9-2- structure de bande de ( $GaN, AlN$ ) :

Les binaires  $GaN$ ,  $AlN$ , possèdent en général un gap direct (minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve aligné dans l'espace des k au centre de la zone de Brillouin).

Plusieurs méthodes, qui sont à la base de nombreux calculs, ont été réalisés pour la détermination de la structure de bande de ces binaires, et particulièrement pour le *GaN* et l'*AlN*.

Le Tableau suivant présente le gap direct et indirect de *GaN* et *AlN* en phase zinc blende trouvé dans littératures, il y a des valeurs théoriques qui sont calculé par des méthodes de calcul (*FPLAPW-LMTO*) et des valeurs expérimentales ont été déterminées par la technique de la double diffraction des rayons *X* (*DDX*).

<i>Les matériaux</i>	<i>AlN</i>	<i>GaN</i>
$E_{\Gamma\Gamma}(eV)$	(4.25), (4.50), (5.94) [22]	(3.52), (3.30), (3.35) [22]
$E_{\Gamma X}(eV)$	(3.21), (3.1), (4.26) [23]	(3,50) [22]

**Tableau I-4:** le gap direct et le gap indirect pour les binaires *GaN* et *AlN* en phase zinc blende.

$E_{\Gamma\Gamma}$  : le gap d'énergie direct de l'alliage.

$E_{\Gamma X}$  : le gap d'énergie indirect de l'alliage.

Le gap d'énergie directe et indirecte de l'alliage est donné par les formules suivantes :

$$E_{\Gamma\Gamma}(AlGaN) = x \cdot E_{\Gamma\Gamma}(AlN) + (1-x) \cdot E_{\Gamma\Gamma}(GaN) \dots\dots\dots \text{(I-3)}$$

$$E_{\Gamma X}(AlGaN) = x \cdot E_{\Gamma X}(AlN) + (1-x) \cdot E_{\Gamma X}(GaN) \dots\dots\dots \text{(I-4)}$$

### **I-10-Gap d'énergie de l'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ :**

La variation du gap en fonction du paramètre de composition *x* d'un alliage *AlGaN* peut être représentée simplement par la loi classique de Vegard:

$$E_g(AlGaN) = x \cdot E_g(AlN) + (1-x) \cdot E_g(GaN) \dots\dots\dots \text{(I-5)}$$

Les énergies de la bande interdite des binaires *GaN*, *AlN* et leur paramètre de maille sont représenté sur la figure ( I-9), montrant que l' alliage *AlGaN* permettent de concevoir des composants optoélectronique fonctionnant dans la gamme spectrale de 300nm à 325 nm.



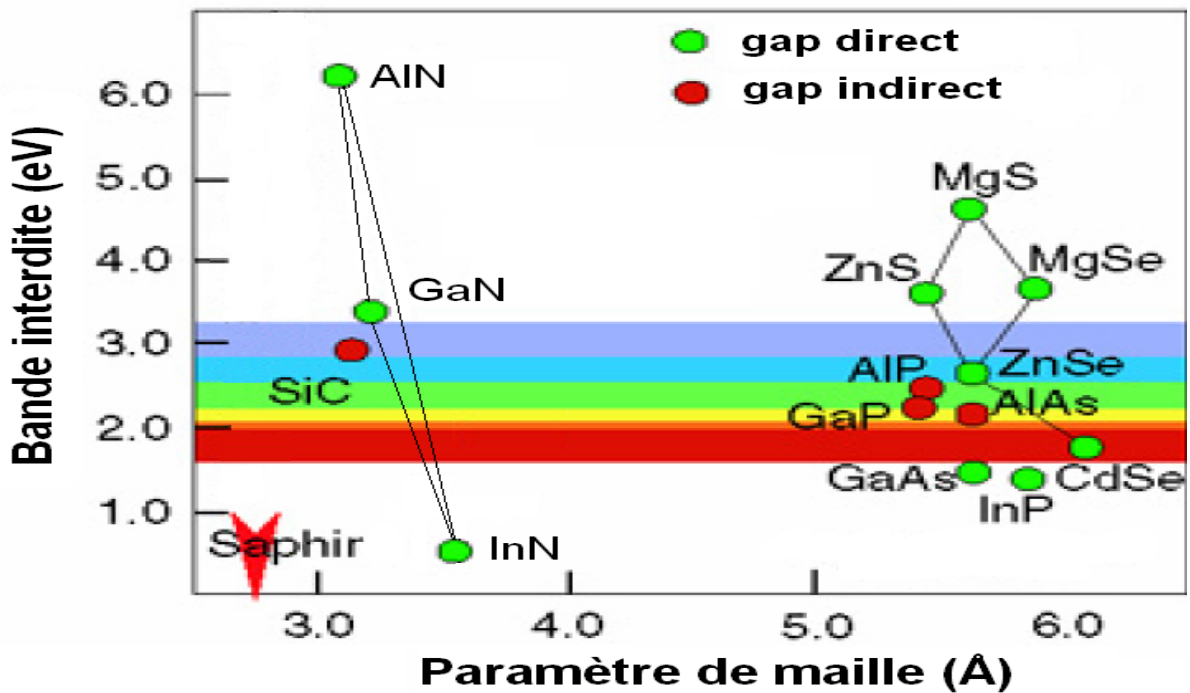


Fig I-9 : Semi-conducteurs III-V à gap direct et indirect.

**I-11-Paramètre de réseau de l’alliage  $Al_xGa_{(1-x)}N$  en fonction de  $x$ :**

Le paramètre du réseau de l’alliage ternaire varie selon la loi de VEGARD qui est une fonction linéaire de composition  $x$  des composés binaires parents de l’alliage ternaire.

De la formule 2 du ce chapitre on a :

$$a(Al_xGa_{(1-x)}N) = x \cdot a_{AlN} + (1-x) \cdot a_{GaN} \dots \dots \dots (I-6)$$

Où  $a_{AlN}$  et  $a_{GaN}$  représentent les paramètres du réseau des corps binaires constituant le matériau.

Le tableau (I-5) résume quelques paramètres des nitrures dans leur structure hexagonale.

Matériaux	AlN	GaN
$a_0(A^\theta)$	3.112	3.18
$c_0(A^\theta)$	4.982	5.185

Tableau I-5: Relevé des valeurs des paramètres de maille du AlN et GaN à 300°k [24].

La valeur du paramètre du réseau de la structure cubique est donnée en fonction de



celle de la structure hexagonale par la formule suivante [23] :

$$a_{zb} = \sqrt{2} a_{wz}$$

Les paramètres de maille des deux nitrures dans leur phase cubique sont illustrés par le tableau (I.4) qui présente la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques due aux différences dans la qualité structurale et les contraintes existantes dans les couches.

<i>matériaux</i>	<i>Valeur théorique <math>a_0</math> (Å<sup>0</sup>) calculée par des méthodes Empiriques</i>			<i>Valeur expérimentale <math>a_0</math> (Å<sup>0</sup>)</i>
<i>AlN</i>	<i>4.301</i>	<i>4.392</i>	<i>4.34</i>	<i>4.38 ,4.3996</i>
<i>GaN</i>	<i>4.423</i>	<i>4.462</i>	<i>4.452</i>	<i>4.50 ,4.53</i>

**Tableau I-6:** Paramètre de maille  $a$  des structures dans la phase cubique, théorique et expérimental [25].

**I-12-Conclusion :**

Dans ce premier chapitre, nous présentons une généralité sur les matériaux semi-conducteurs III-V et leurs motivations et applications, ainsi que des généralités sur les gaps énergétiques et les réseaux réciproques, et une description sur l'alliage  $Al_xGa_{(1-x)}N$ .

**Référence :**

- [01] N.BAGHDADLI, Thèse de Magister « ETUDE DES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS III-V A BASE DE GALIUM ». Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen, (2010).
- [2] K.BENATMANE, Thèse de Magister « Etude de lasers à base de semi-conducteur III-V » Université El-Hadj Lakhder – Batna.(2011)
- [3] Melle ABDELMOUMENE MESTARIA « Etude et modélisation d'un transistor HEMT AlGaN/GaN » Thèse de doctorat de l'Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen , Juin (2012).
- [4] J.S.Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. J. Appl. phys.53(10) .October (1982).
- [5] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des Semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995)
- [6] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [7] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, paris, (2001)
- [8] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [9] Henry Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques , Masson, 1987.
- [10] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).
- [11] J.Zimmermann, thèse de doctorat d'état « Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques », université de l'île 1, (1980)
- [12]. J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, Semicond. Sci. and Technol. 17, 769 (2002).
- [13]. Y. Zhang, A. Mascarenhas, S. K. Deb, H. P. Xin, et C. W. Tu, Heavily nitrogen-doped III-V semiconductors for high-efficiency solar cells, Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2001, p. 1189. IEE.
- [14]. C.W. Tu, III-N-V low-band gap nitrides and their device applications, J. Phys. Condens. Matter.

13, 7169 (2001).

[15] G.S. Kinsey, D.W. Gotthold, A.L.Holmes Jr., et J.C. Campbell, GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 micron, Appl. Phys. Lett. 77, 1543 (2000).

[16] H.X. Jiang, J.Y. Lin. AlGaIn and InAlGaIn alloys – Epitaxial growth, optical and electrical properties, and applications, Opto-electron. Rev. 10, 271, 2002.

[17] Y. Taniyasu, M. Kasu, N. Kobayashi. Intentional control of n-type conduction for Si-doped AlN and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0.42<x<1) Appl. Phys. Lett. 81, 1255, (2002).

[18] K.Kawabe, R.H. Tredgold, and Y. Inuishi, Elect. Eng. Jpn. 87, 62 (1967)

[19] J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens, and R. H. Trdgold, Solid State Commu.3, 99 (1965).

[20] B. Benbakhti, « *Analyses physique et thermique de transistors a effet de champ de la filière GaN optimisation de structures pour l'amplification de puissance hyperfréquence.* »Thèse de doctorat soutenue le 14 Décembre 2006, Université de Lille.

[21] Geoffroy, Soubercaze-Pun. 2007. « De l'Étude en Bruit Basse Fréquence à la Conception d'un Oscillateur en Bande-X à partir de transistors AlGaIn/GaN HEMT ». Thèse de doctorat en génie électrique, Université Paul Sabatier de Toulouse, 158 p.

[22] A. Trampert, O. Brandt and K. H. Ploog, in *Crystal structure of group III Nitrides*, edited by J. I. Pankove

[23] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/> .

[24] Stéphanie Anceau, Etude des propriétés physiques des puits quantiques d'alliages quaternaires (Al,Ga,In)N pour la conception d'émetteurs ultraviolets, thèse de doctorat de l'universite Montpellier , (2004)

[25] Martinez\_Guerrero, Esteban Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d'éléments III en phase cubique, Institut nationale des sciences appliquées Lyon, (2002)

**Chapitre II**

**Méthodes de calcul**

II.1. Introduction ..... 24

II.2. Les approximations de base ..... 24

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer ..... 25

II.2.2. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock..... 26

II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....28

II.4. Fonctionnelles d'échange et de corrélation ..... 28

    II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA) ..... 28

    II.4.2. Approximation du gradient généralisé(GGA) ..... 29

II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ..... 29

    II .5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....29

    II.5.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW).....32

    II.5.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )..... 33

    II.5.4. Le concept de la méthode FP-LAPW ..... 33

    II.5.5. Le code de calcul Wien2k ..... 34

    II.5.6. Structure du code Wien2k ..... 35

II.6. Conclusion ..... 36

Références ..... 37

**II-1-Introduction :**

La physique des matériaux condensés est la branche de la physique qui étudie les propriétés microscopiques de la matière et qui s'intéresse à la compréhension et à l'exploitation des systèmes des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Cela est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile car chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De plus, l'interaction Colombienne est de longue portée et écrantée en raison de fortes corrélations entre les électrons. Ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'avait si bien déclaré Dirac (en 1929) : « le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises.» Plusieurs approximations ont été faites pour palier à cette situation délicate. La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est l'une des méthodes plus efficaces qui est, développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn, qui énoncent que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine les valeurs moyennes des observables.

**II-2-Les approximations de base :**

Un corps cristallin est un ensemble des atomes contenant des noyaux et des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Pour étudier toutes ces interactions, Schrödinger a proposé une équation :

$$H_{tot} \Psi = E \Psi \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II.1)}$$

Tel que :

**E** : est l'énergie du système.

**Ψ**: la fonction d'onde électrons/ions est écrite sous forme  $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$  Où  $x = (\vec{r}, \sigma)x$  désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons.

**H<sub>tot</sub>** est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

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

Dans laquelle les termes **T<sub>e</sub>** , **T<sub>N</sub>** , **V<sub>e-e</sub>** , **V<sub>N-N</sub>** et **V<sub>e-N</sub>** correspondent respectivement :

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m_i} \text{ (Est l'énergie cinétique des électrons)} \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II.3)}$$

$$T_N = \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} \text{ (Est l'énergie cinétique des noyaux)} \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II.4)}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (Interaction répulsive (électron-électron))} \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II.5)}$$

$$V_{N-N} = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \text{ (Interaction répulsive (noyaux-noyaux))} \dots\dots\dots \text{(II.6)}$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \text{ (Interaction attractive (noyaux-électron))} \dots\dots\dots \text{(II.7)}$$

$\vec{\nabla}$  : le vecteur gradient dont les trois composantes sont:  $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ .

$m$  : la masse de l'électron.

$M$  : la masse de noyau.

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons ( $I$ ) et ( $J$ ), respectivement.

$R_I, R_J$  : définissent les positions des noyaux ( $I$ ) et ( $J$ ), respectivement.

$Z_I, Z_J$  : sont les nombres atomiques des noyaux ( $I$ ) et ( $J$ ), respectivement.

Donc l'Hamiltonien (II.2) s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \dots\dots \text{(II.8)}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} - \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{R}) \dots\dots \text{(II.9)}$$

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre des particules, cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais aussi à une impossibilité de fait, car dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin on trouve près de  $5.10^{22}$  atomes, ce qui mène à un nombre important de variables de l'ordre de  $10^{24}$ . En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations par le recours à des approximations. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929, "tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation aussi précises que possible".

### II-2-1- Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation consiste à négliger le mouvement des noyaux (particules lourdes) par rapport à celui des électrons (particules légères). On ne prend donc en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux. Les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre, cela simplifie notablement l'équation de Schrödinger. On peut alors diviser

## Chapitre II la méthode des ondes planes augmentées linière (FP-LAPW)

l'hamiltonien en deux termes :  $H_e$  et  $V_{NN}$ . ( $H_e$  est appelé hamiltonien électronique et le terme  $V_{NN}$  est appelé l'interaction électrostatique des noyaux).  $V_{NN}$  étant une constante, on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de cette hypothèse, l'hamiltonien total s'écrit :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II. 10)}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_N$  et  $V_{NN}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) tout en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

L'approximation de Born-Oppenheimer réduit la complexité du problème. Toutefois la solution de l'équation de Schrödinger reste toujours difficile, il faut donc faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

### II -2-2- Approximations de Hartree et de Hartree-Fock :

L'une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques, c.-à-d. chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II. 11)}$$

Avec :

$$H_i = \sum_i H_i = \sum_i \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}_i, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}_i) \right] \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II. 12)}$$

Où :  $T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$  est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants.

$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$  est l'énergie potentielle associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons du gaz (également appelé "potentiel de Hartree") et  $v_{e-N}$  celui avec les ions.



## Chapitre II la méthode des ondes planes augmentées linière (FP-LAPW)

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II. 13)}$$

Et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = \sum_i E_i \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II. 14)}$$

avec :

$$H_i \phi_i = E_i \phi_i \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II. 15)}$$

Donc Le système d'équation (II-15) se résout de manière auto-cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette théorie néglige les effets d'échange-corrélation.

En 1930, Fock [1] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde mono électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, il est donné par :

$$\psi_{1,n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \dots & \phi_2(x_n) \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II. 16)}$$

Cette approximation conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer [2].

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II. 17)}$$

### II-3-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

L'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est sur cette idée qu'a été fondée la théorie de la fonctionnelle de la densité. La DFT a été popularisée par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en **1965** grâce au formalisme de Kohn-Sham. C'est en fait une idée ancienne datant de la fin des années **1920**, principalement des travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi. L'utilisation de la densité électronique, comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système, existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de résultat palpable que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn. La **DFT** est la méthode de calcul de propriétés physiques la plus utilisée, car elle permet de traiter la corrélation du système comprenant un nombre important d'électrons.

### II-4-Fonctionnelles d'échange et de corrélation :

De nombreuses fonctionnelles ont été développées pour décrire le terme  $E_{xc}(\rho)$ . On va présenter ici uniquement les fonctionnelles utilisées habituellement en physique de la matière condensée. Il s'agit essentiellement de deux familles, celle issue de l'approximation locale de la densité (locale densité approximation) et celle qui résulte de l'approximation du gradient généralisé (Generalised Gradient approximation).

#### II-4-1- L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), ou **LDA** est l'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation. La fonctionnelle d'échange-corrélation est considérée comme totalement locale et la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point  $r$  est prise comme étant celle d'un gaz homogène d'électrons possédant la même densité électronique.

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (**LDA**) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad \dots \dots \dots \quad (II - 18)$$

Où :

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. En d'autres termes, on postule qu'autour de

chaque point  $r$ , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité  $n(r)$ .

L'idée de base de **LDA** est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La **LDA** donne, par exemple une très mauvaise estimation du gap des isolants et semi-conducteur c'est ce qu'on va l'expliqué dans le prochain chapitre.

Il existe de nombreux travaux de para métrisation de  $[n(r)]$ , par exemple ceux proposée par Vosko et Wilk [3], ou encor de Perdew, Zunger [4] et de Teter et Pade [5].

### II-4-2-Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer la précision des calculs impliquant des systèmes dont la densités électronique varie rapidement dans l'espace ,on rajoute au terme locale contenu dans la description **LDA** de la fonctionnelle d'échange et corrélation des termes qui font intervenir les dérivés de la densité .sous le terme générique **GGA** se rangent un certain nombre d'approximations qui font intervenir le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle échange et corrélation en plus de la valeur de la densités elle –même .

La GGA permet d'obtenir, en générale, des résultats plus proches de l'expérience, et élimine quelque défauts de la LDA comme par exemple la prédiction erronée de la phase cfc (cubique à face centré) paramagnétique des fer comme étant la plus stable à 0 kelvin .

### II-5-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [6, 7]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

#### II.5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode **APW** (Augmented Plane Wave) dans son article [6]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (**APW**) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

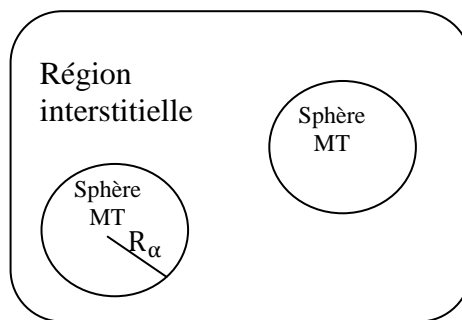
Dans le schéma de l'**APW**, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

## Chapitre II la méthode des ondes planes augmentées linière (FP-LAPW)

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

- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (**MT**) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère **MT** de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère **MT** et ondes planes dans la région interstitielle (**Fig II.1**).



**Fig II.1** : Potentiel « Muffin-Tin » (**MT**).

Alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots \text{(II.19)}$$

Où :

- $R_\alpha$  : est le rayon de la sphère **MT**.
- $\Omega$  :le volume de la cellule.
- $C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  : les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(\mathbf{r})$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ - \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \dots \dots \dots \text{(II.20)}$$

## Chapitre II la méthode des ondes planes augmentées linière (FP-LAPW)

$V(\mathbf{r})$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_1$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \dots \dots \dots \quad (II.21)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.21) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_1$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère  $MT$ , les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + \mathbf{g}|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + \mathbf{G}) \quad \dots \dots \dots \quad (II.22)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients vibrationnels de la méthode  $APW$ .

Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées ( $APW$ ). Les fonctions  $APW$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_1$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode  $APW$ , ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.22). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_1$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode  $APW$  ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [8] et par Andersen [9]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\varphi(\mathbf{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II-5-2-Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode **LAPW**, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.21) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II.23)}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (**LAPW**) de la méthode **FP-LAPW** :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II.24)}$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions **LAPW** sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions **LAPW** sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II.25)}$$

Où :  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode **LAPW** assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère **MT**. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode **FP-LAPW** entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E-E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E-E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions

**LAPW** forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_b$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_1$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_1(r)$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [10] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{ij}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode **LAPW** standard pour  $N=2$  et  $E_{11}$  proche de  $E_{12}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode **FP-LAPW** standard. Singh [11] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### II-5-3- Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Les fonctions  $U_1$  et  $\dot{U}_1$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode **FP-LAPW** exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### II -5-4- Le concept de la méthode **FP-LAPW** :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (**FP-LAPW**) [12] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des



harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère  $MT$  et le développe sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots \quad (\text{II. 26})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots \quad (\text{II. 27})$$

### II-5-8- Le code de calcul Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *FP-LAPW*, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (*Fig II.2*) qui sont liés par C. Shell Script :

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

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

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

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

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes.

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

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

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

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



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

**II-5-9- Structure du code Wien2k :**

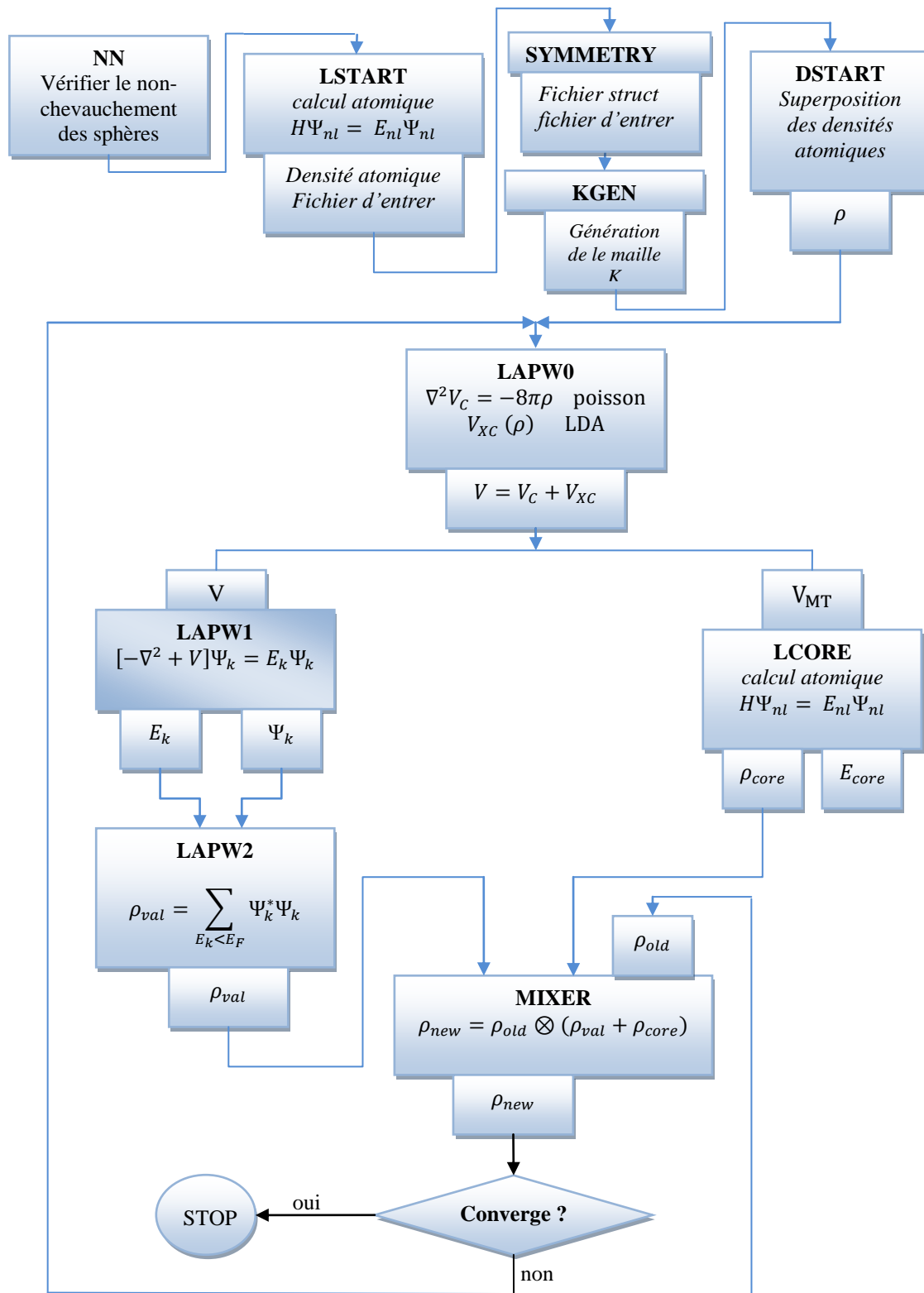


Fig II.2 : Structure du code Wien2k.

### II-6- Conclusion :

Dans ce chapitre, nous présentons une différent d'approximation de base et nombreuse fonctionnelle d'échange ainsi que la méthode des ondes plane augmenté linéaire et la structure des code de Wien2K .

### Références :

[01] : V. Fock, Z. Phys .61 ,126 (1930) .

[02] :N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France 55,451 (2002) .

[03]: S. J. Vosko, L. Wilk,M. Nussair, ”Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation: A critical analysis “, Can. J. Phys. 58, 1200-1211 (1980).

[04] :J. P. Perdew, A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems”, Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).

[05] : Teter Pade fitting of PW92 data: see the appendix of S. Goedecker, M. Teter, and J Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).

[06]: J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).

[07]: T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).

[08]: D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).

[09]: O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).

[10]: T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).

[11]: D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).

[12]: D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction ..... 39

III.2. Les détails de calcul ..... 39

III.3. Propriété structurale de *GaN* et *AlN* ..... 40

    III.3.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux *AlN* et *GaN* en phase zinc-blende ..... 41

III.4. Les Propriétés électroniques de *GaN* et *AlN* ..... 43

    III.4.1 Les structures de bandes ..... 43

III.5. L'alliage  $Al_xGa_{(1-x)}N$  ..... 46

    III.5.1. Les propriétés structurales ..... 46

        III.5.1.1. Paramètre de réseau de l'alliage  $Al_x Ga_{(1-x)} N$  en fonction de  $x$  ... 49

    III.5.2. Les propriétés électroniques ..... 50

        III.5.2.1. Les structures des bandes d'énergie ..... 50

        III.5.2.2. Le gap énergétique en fonction de la composition  $x$  ..... 52

Références ..... 54

### III-1-Introduction :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques (structure des bandes) des composés III-V à base de Nitrure ( $AlN$  et  $GaN$ ) et leur alliage ternaire  $AlGaN$  pour différentes concentration ( $x=0.25$ ,  $x=0.50$ ,  $x=0.75$ ).

Et pour faire notre calculs on utilise la méthode  $FP-LAPW$  (Ondes Planes Augmentés Linière) basée sur la  $DFT$  et les calculs ont été effectués dans ce travail avec le logiciel **Wien2K**. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par les deux approximations ( $LDA$ ) et ( $GGA$ ).

### III-2- Détails de calcul :

Les calculs ont été effectués dans ce travail avec le logiciel Wien2K [1]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Du point de vue physique, cela signifie que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul dont le potentiel autour des noyaux n'a subi aucune approximation. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électron » et à « potentiel complet ». C'est pour cette raison, d'ailleurs, que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ( $DFT$ ) avec les deux approximations suivantes :

- l'approximation de la densité locale ( $LDA$  : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [2].
- l'approximation du gradient généralisé ( $GGA$  : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop [3].

Les composés  $GaN$  et  $AlN$  cristallisés dans deux phases différentes : la phase zinc-blende et la phase wurtzite. Dans notre étude on a pris zinc-blende comme phase de départ pour les deux binaires. Nous avons traité les états  $Ga$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ),  $N$  ( $1s^2$ ) et  $Al$  ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) comme étant des états de cœur et les états  $Ga$  ( $3d^{10} 4s^2 4p^1$ ),  $N$  ( $2s^2 2p^3$ ) et  $Al$  ( $3s^2 3p^1$ ) comme étant des états de valence. L'approximation semi-relativiste sans effets spin-orbite a été utilisée dans le calcul pour les états de valence tandis que les états de cœur sont traités totalement relativistes. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres pour les différents binaires considérés, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cutoff)  $R_{MT} K_{MAX} = 9$  ( $R_{MT}$  est le rayon moyen des

sphères muffin-tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Une énergie de séparation de  $-8.0 Ry$  est alors, choisie pour les deux binaires.

En premier lieu nous avons abordé le calcul de leurs propriétés structurales : paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée, en suite on a étudié leurs propriétés électroniques, a savoir structures de bandes.

Les valeurs des rayons muffin-tin  $R_{MT}$  et le nombre des points  $k$  spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différents binaires pour la structure zinc-blende, sont représentées dans le tableau (III.1).

<i>Binaires</i>	<i>Nombre des points K</i>	<i>R<sub>MT</sub> (bohr)</i>	
<b>AlN</b>	<b>1000</b>	<b>Al = 1.59</b>	<b>N = 1.85</b>
<b>GaN</b>	<b>1000</b>	<b>Ga = 2.04</b>	<b>N = 1.51</b>

**Tableau III-1** : les rayons muffin-tin  $R_{MT}$  et le nombre des points  $k$  spéciaux utilisés dans la phase zinc blende.

### III-3-Propriété structurale de GaN et AlN :

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , 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 expérimental. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan.

L'équation d'état de Murnaghan est une relation qui lie le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis. Elle doit son nom à Francis D. Murnaghan qui l'a proposée en 1944 afin de rendre compte sur une gamme de pressions aussi large que possible d'un fait expérimentalement établi : plus on comprime un solide, plus il devient difficile de le comprimer.

Ou :

L'équation de Murnaghan [4] donnée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ \left( \frac{v_0}{v} \right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B} (v - v_0) \dots \dots \dots \text{(III-1)}$$

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

-Le module de compression est déterminé au point minimal de la courbe  $E(V)$  par la relation :

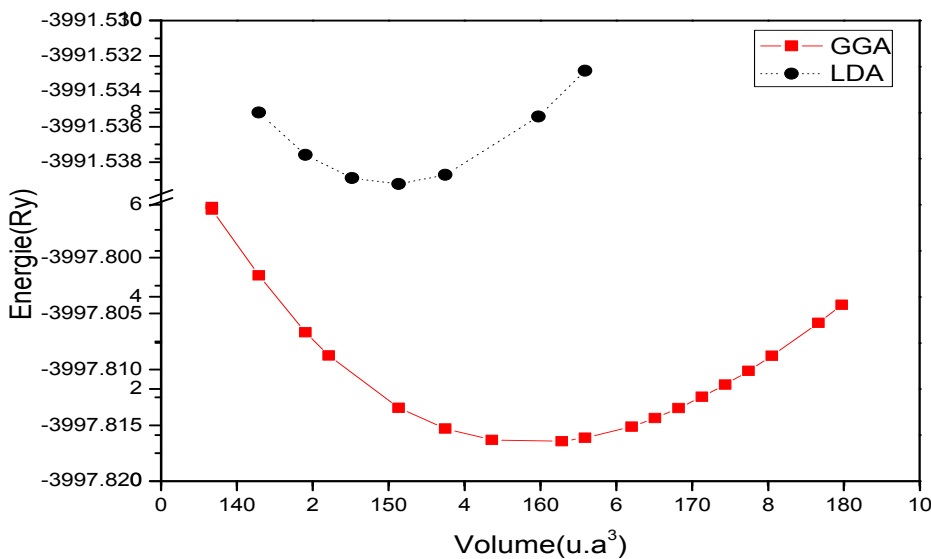
$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots \text{(III.2)}$$

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

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \dots \dots \dots \text{(III-3)}$$

**III-3-1-La variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux *AlN* et *GaN* en phase zinc-blende:**

Les propriétés structurales des matériaux parents *AlN* et *GaN* ont été étudiées dans la structure Zinc-Blend. La variation de l'énergie totale par rapport au volume par la méthode (*FP-LAPW*) avec les deux approches (*LDA* et *GGA*), est représentée dans les figures (*III.1*, *III.2*).



**Fig. III-1** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du *GaN* en phase zinc-blende avec les deux approximations : *LDA* et *GGA*.

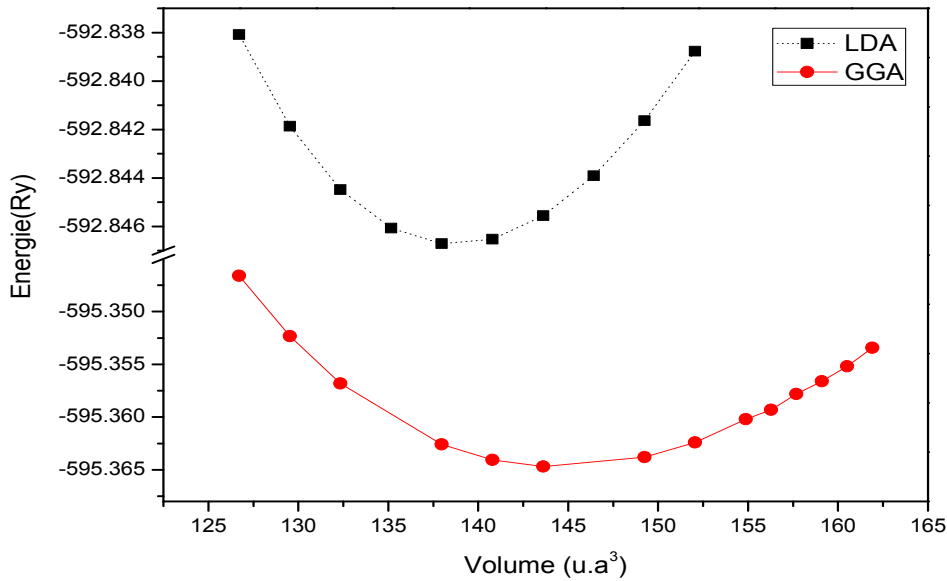


Fig. III-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AlN en phase zinc-blende avec les deux approximations : LDA et GGA.

Le paramètre du réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée des composés GaN, AlN dans la structure zinc-blende présentés et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques dans le tableau (III-2). Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA de Wu et Cohen.

		Notre calcul		Travaux	Autre calcul
		LDA	GGA	expérimentaux	
AlN	$a$ (Å)	4.346	4.4082	4.37 [ 5]	4.346 [10]
	$B$ (GPa)	211.732	192.0895	-	213 [11] ,206 [12], 212 [10]
	$B'$ (GPa)	4.1389	4.2491	-	3.589 [11] ,3.97 [12] ,3.77 [10]
GaN	$a$ (Å)	4.464	4.5556	4.49 [6] ,4.50 [7] ,4.53 [8]	4.46 [13] ,4.51 [14] ,4.46 [8]
	$B$ (GPa)	204.3041	171.9012	190 [9]	202 [13] ,191[14] ,201[8]
	$B'$ (GPa)	4.61197	4.2390	-	4.43 [13], 4.14 [14] ,3.9 [8]

Tableau III-2 : Paramètre de réseau ( $a$ ) et le module de compression  $B$  et sa dérivée  $B'$  pour AlN et GaN dans la phase zinc blende.



Le tableau (III-2) regroupe toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  et sa dérivé  $B'$  qui sont calculées par la méthode FP-LAPW en utilisant les deux approximations  $LDA$ , et  $GGA$  pour la structure Zinc-Blinde.

Par comparaison, nous notons que :

- ✓ l'approximation  $LDA$  sous estime légèrement la constante de réseau d'environ **0.55%** et **0.8 %** par rapport à celles trouvées expérimentalement pour les composés  $AlN$  et  $GaN$  respectivement. Par contre la  $GGA$  donne de bons résultats par rapport à l'expérimentale.
- ✓ La dérivée du module de compressibilité ( $B'_0$ ) des deux matériaux, calculé à l'équilibre par les deux approximations  $LDA$  et  $GGA$  est d'environ **4**.

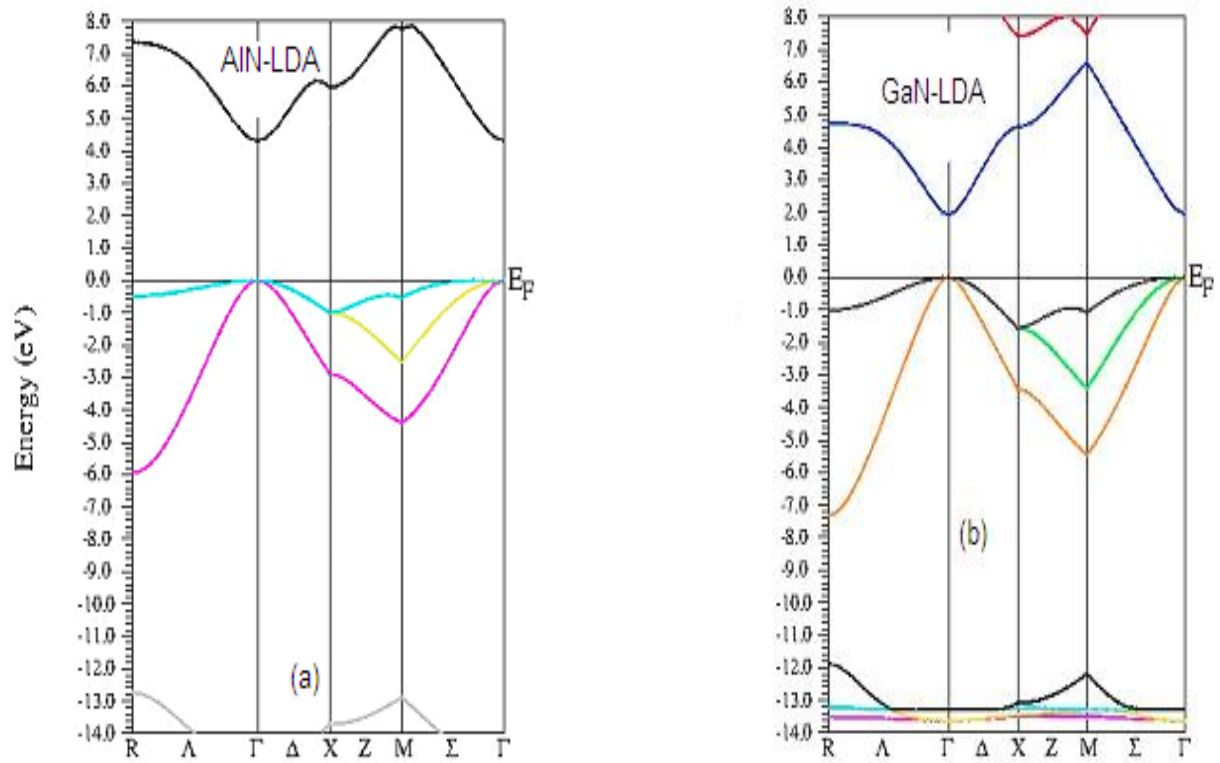
### III-4- Les Propriétés électroniques de $GaN$ et $AlN$ :

#### III-4-1- Les structures de bandes :

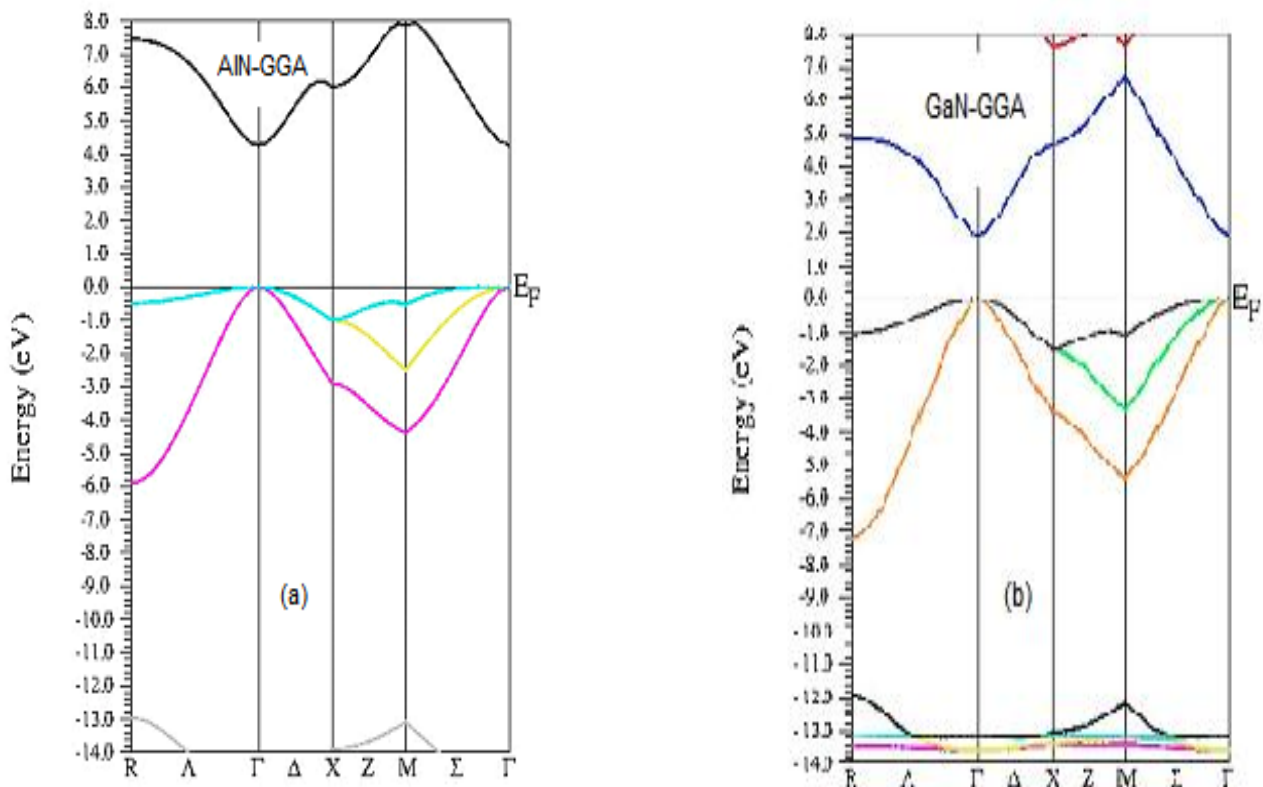
Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction.

Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente.

Nous avons étudié la structure de bande des composés  $GaN$  et  $AlN$  dans la phase zinc-blende en utilisant les deux approximations  $LDA$  et  $GGA$ . Les courbes (Fig. III-3 et Fig. III-4) représentent l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin de  $AlN$  et  $GaN$ , respectivement.



**Fig. III-3** : Structures de bandes de *AlN* (a) et *GaN* (b), en phase zinc-blende obtenue par l'approximation *LDA*.



**Fig. III-4 :** Structures de bandes de *AlN* (a) et *GaN* (b), en phase zinc-blende obtenue par l'approximation *GGA*.

Le gap d'énergie est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie  $\Gamma$  pour *GaN* et *AlN*. Donc, ces composés possèdent une transition directe (gap direct).

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

		<i>Notre calcul</i>		<i>Travaux expérimentaux</i>	<i>Autre calcul</i>
		<i>LDA</i>	<i>GGA</i>		
<i>AlN</i>	<i>Eg (Γ-Γ) (eV)</i>	4.31	4.27	5.4 [15]	-
<i>GaN</i>	<i>Eg (Γ-Γ) (eV)</i>	1.92	1.191	1.52 [13], 1.91 [13], 2.1 [16]	3.2 [17]

Tableau III-3 : gap direct  $E_{g(\Gamma-\Gamma)}$  pour *AlN* et *GaN* dans la phase zinc blende.

### III-5 -L'alliage $Al_xGa_{(1-x)}N$ :

Pour étudier les alliages ternaires, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires ( $R_{MTK_{max}}$ , énergie de séparation). La contribution d'échange et de corrélation est décrite par la *GGA*, *LDA* pour le calcul des propriétés structurales et électroniques.

Ces alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes. Ces alliages ont été étudiés dans la structure Zinc blende. Dans ce cas, les positions atomiques de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}N$  pour les concentrations  $x$  égales à 0.25, 0.5 et 0.75 sont données dans le Tableau (III.4) :

<i>X</i>	<i>Atome</i>	<i>Position atomique</i>
0.25	<i>Al</i>	(0 0 0)
	<i>Ga</i>	(1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	<i>N</i>	(1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4)
0.5	<i>Al</i>	(0 0 0), (1/2 1/2 0)
	<i>Ga</i>	(1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	<i>N</i>	(1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4)
0.75	<i>Al</i>	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2)
	<i>Ga</i>	(0 1/2 1/2)
	<i>N</i>	(1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4)

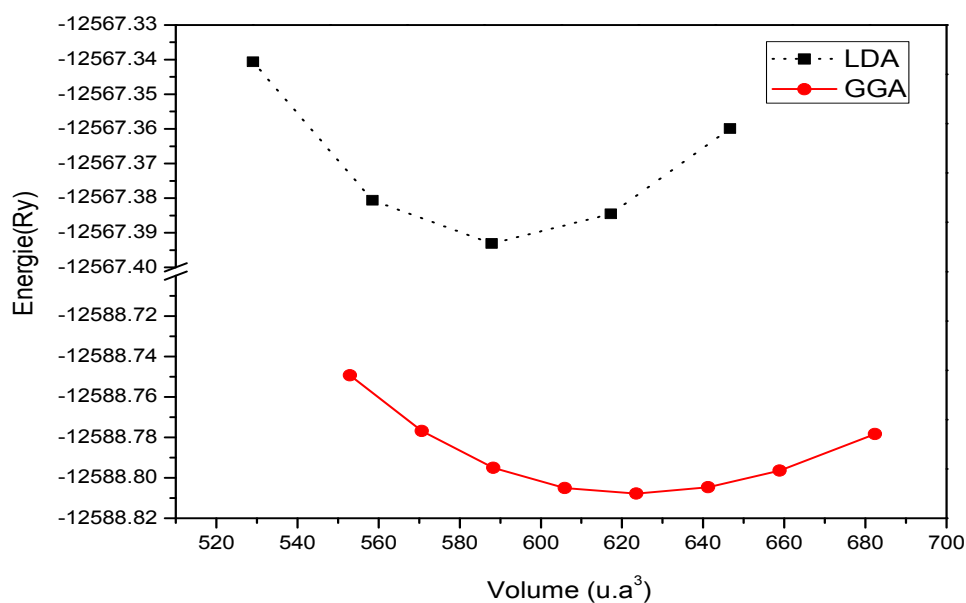
Tableau III.4: Positions atomiques pour l'alliage  $Al_xGa_{1-x}N$ .

#### III.5-1- Propriétés structurales :

L'étude de l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$  nécessite en premier lieu de l'étude des deux composés binaires: (étude réalisée précédemment). Comme deuxième étape dans ce travail, nous abordons les propriétés d'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$ . Ainsi, comme point de départ,

nous avons calculé les propriétés structurales des composés binaires dans la structure Zinc blende en utilisant les approximations *LDA* et *GGA*. Ensuite nous avons calculé les paramètres structuraux pour les alliages ternaires considérés à des concentrations  $x$  allant de 0 à 1.

Les propriétés structurales de l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$  ont été étudiées dans la structure Zinc-Blend. La variation de l'énergie totale par rapport au volume par la méthode (*FP-LAPW*) avec les deux approches (*LDA* et *GGA*), est représentée dans les figures (III-5, III-6).



**Fig. III-5:** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire  $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$  en phase zinc-blende avec les deux approximations *LDA* et *GGA*.

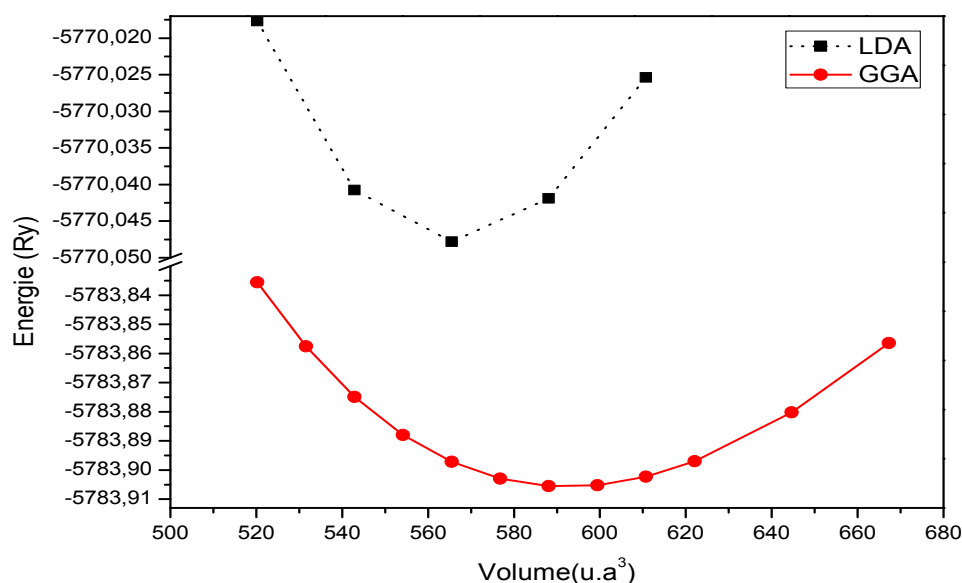


Fig. III-6: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire  $Al_{0.75}Ga_{0.25}N$  pour les approximations  $LDA$  et  $GGA$ .

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau à l'équilibre  $a(\text{Å})$  et le module de Compressibilité  $B(\text{GPa})$  ainsi que sa dérivée de composé  $Al_xGa_{1-x}N$  présentés et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques sont illustrés dans le tableau (III.5) :

		Notre calcul		Autre calcul
		LDA	GGA	
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	$a (\text{Å})$	4.4366	4.51	4.39 [18]
	$B (\text{GPa})$	197.8410	178.0008	203 [18]
	$B'(\text{GPa})$	4.3416	4.2409	4.39 [18]
$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	$a (\text{Å})$	4.404	4.440	4.41 [18]
	$B(\text{GPa})$	210	196	205 [18]
	$B'(\text{GPa})$	4.90	4.4445	4.46 [18]
$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	$a (\text{Å})$	4.3766	4.4445	4.36 [18]
	$B (\text{GPa})$	209.6040	187.1104	207 [18]
	$B'(\text{GPa})$	4.1172	4.0735	4.53 [18]

Tableau III-5: Paramètre de réseau ( $a$ ) et le module de compression  $B$  et sa dérivée  $B'$  pour  $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ ,  $Al_{0.50}Ga_{0.50}N$  et  $Al_{0.75}Ga_{0.25}N$  dans la phase zinc blende.

Le tableau (III.5) regroupe toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  et sa dérivé  $B'$  qui sont calculées par la méthode *FP-LAPW* en utilisant les deux approximations *LDA*, et *GGA* pour la structure Zinc-Blende.

Par comparaison, nous notons que :

- ✓ Pour tous les ternaires  $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ ,  $Al_{0.50}Ga_{0.50}N$  et  $Al_{0.75}Ga_{0.25}N$ , les paramètres des réseaux  $a_0$  à l'équilibre obtenus par *LDA* sont sous-estimés par rapport à la valeur calculée par l'approximation *GGA*.
- ✓ pour le module de compressibilité  $B_0$  obtenu à l'équilibre par *LDA* est surestimé par rapport aux valeurs calculées par *GGA*.

**III-5-1-1-Paramètre de réseau ( $a$ ) de l'alliage  $Al_x Ga_{(1-x)} N$  en fonction de  $x$ :**

Le paramètre du réseau de l'alliage ternaire varie selon la loi de VEGARD qui est une fonction linéaire de composition  $x$  des composés binaires parents de l'alliage ternaire.

$$a_{Al_xGa_{(1-x)}N} = x.a_{AlN} + (1-x).a_{GaN}$$

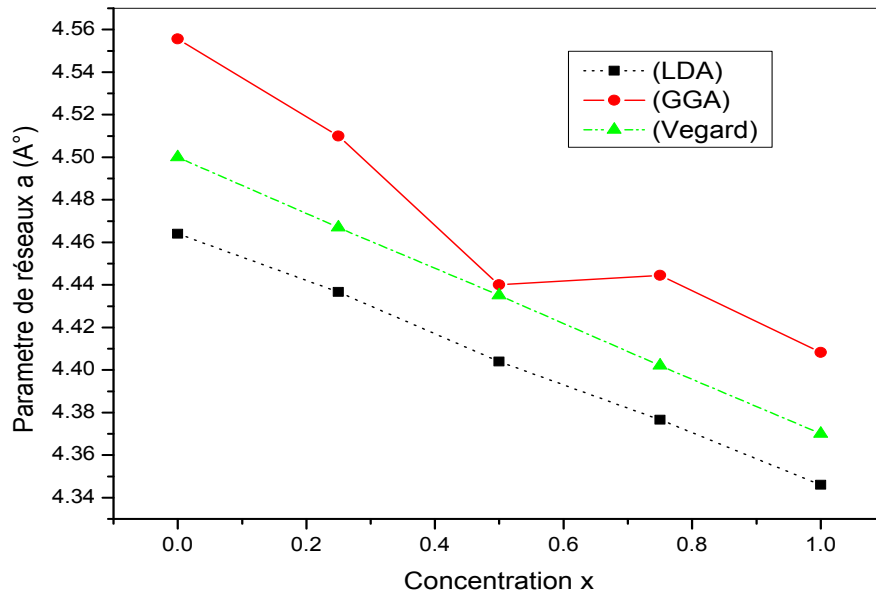
Où  $a_{AlN}$  et  $a_{GaN}$  représentent les paramètres du réseau des corps binaires constituant le matériau.

Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau à l'équilibre  $a$  (Å) sont illustrées dans le tableau (III.6) :

Concentration $x$	L'alliage	Paramètre de réseau $a$	
		LDA	GGA
0	$GaN$	4.46	4.55
0.25	$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	4.43	4.51
0.5	$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	4.40	4.44
0.75	$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	4.37	4.44
1	$AlN$	4.35	4.40

Tableau III-6: Paramètre du réseau  $a$  en (Å) pour l'alliage  $AlGaN$  à différentes concentrations.

On remarque a partir le tableau (III-6) que les valeurs de paramètre de réseau en fonction de la concentration pour l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$  en *LDA* est légèrement inférieur aux les valeurs de paramètre de réseaux pour *GGA*.



**Fig III-7:** Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour l'alliage  $Al_xGa_{1-x}N$ .

Une parfaite concordance pour l'allure des courbes a été observée dans la figure (III.7) montre la variation des paramètres cristallins calculés a différentes composition  $x$  des alliages ternaires  $Al_xGa_{1-x}N$  ; les courbes varient presque linéairement avec les concentrations.

Donc on a constate que le paramètre de réseau  $a$  est démunie en fonction de concentration  $x$  pour les deux approximations  $LDA$  et  $GGA$ , et pour la loi de vegard.

Et par conséquent la loi de vegard et valable pour différent concentration.

### III-5-2 - Les propriétés électroniques:

#### III-5-2-1- Les structures des bandes d'énergie:

Les structures des bandes sont les longs des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin. Ces structures sont calculées par rapport aux paramètres de mailles  $a$  à l'équilibre par les deux approximations  $LDA$  et  $GGA$ , et les résultats représentées dans les figures (III-8) et figures (III-9) :



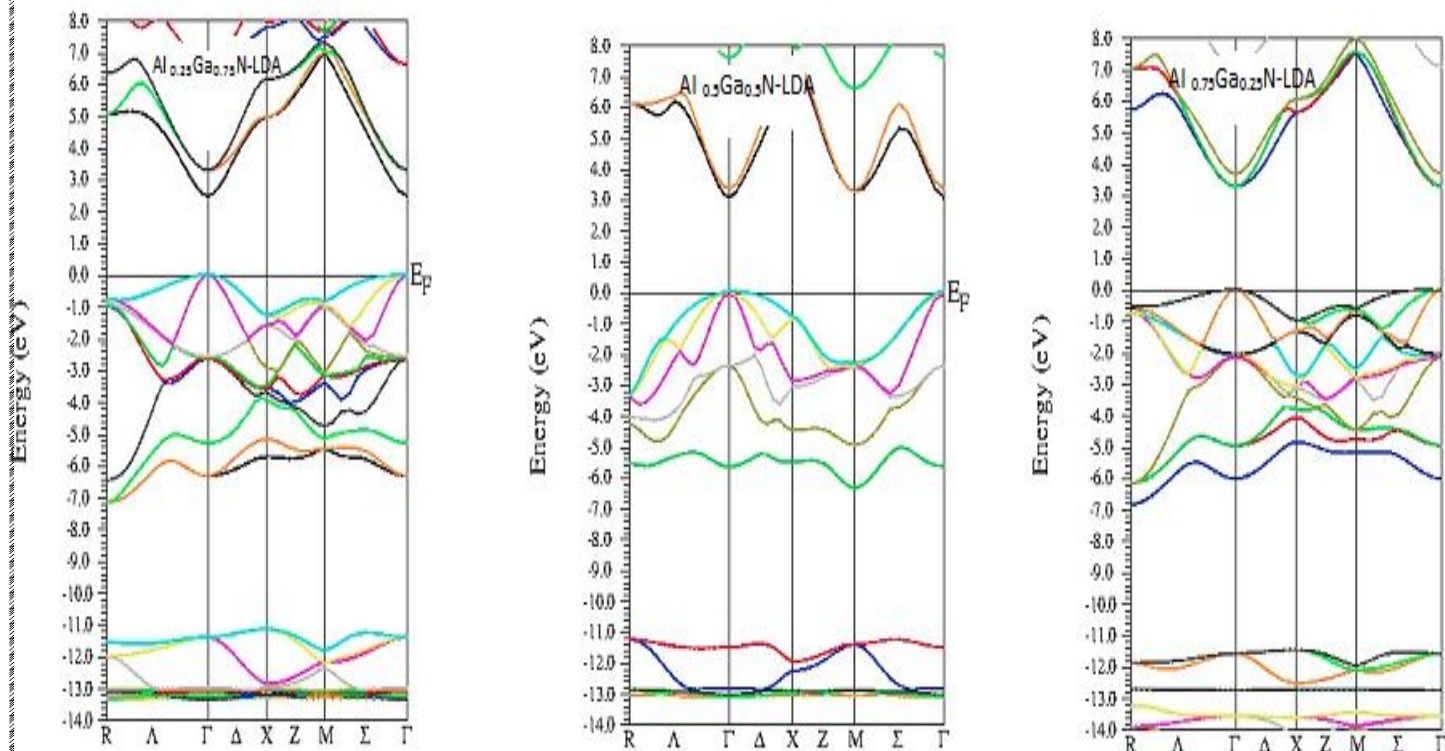


Fig. III-8 : Structures de bandes de  $Al_xGa_{1-x}N$  obtenue par l'approximation LDA.

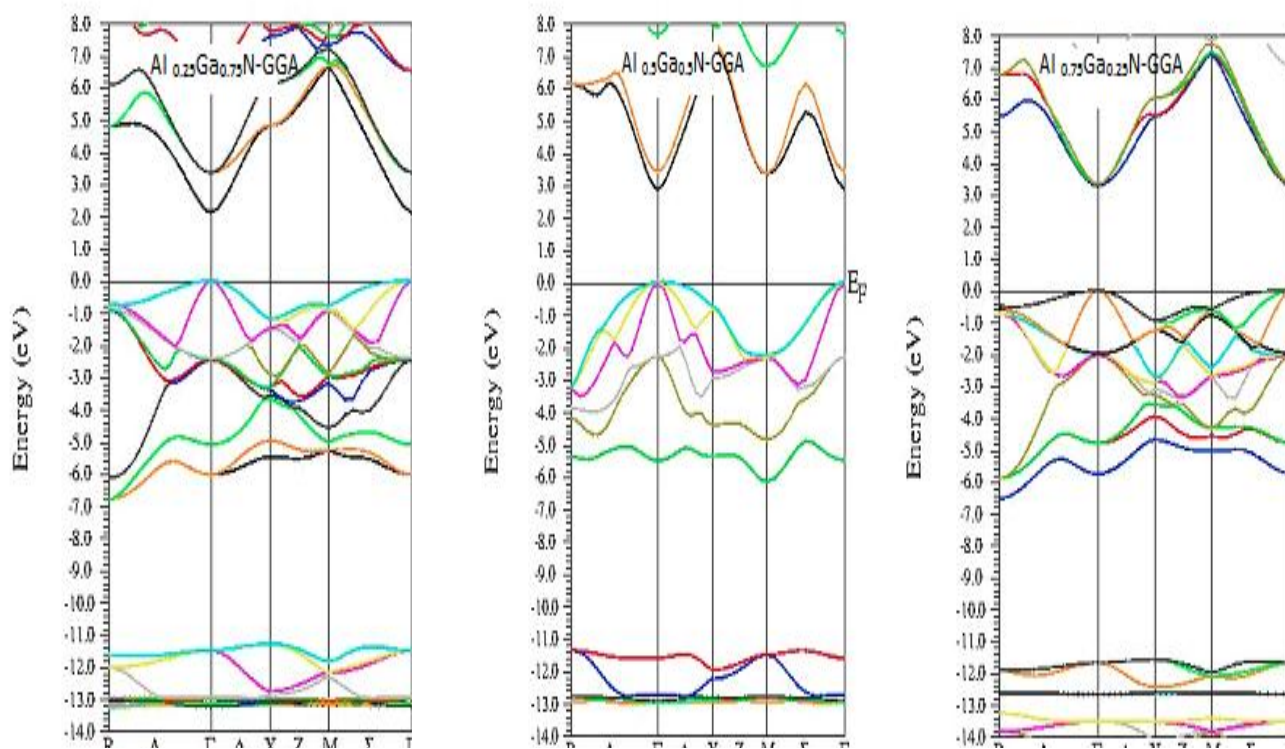


Fig. III-9 : Structures de bandes de  $Al_xGa_{1-x}N$  obtenue par l'approximation GGA.

Le gap d'énergie est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie  $\Gamma$  pour l'alliage ternaire  $AlGaN$ . Donc, ce matériau possède une transition directe (gap direct).

Nos résultats sont comparés avec des données théoriques disponibles dans le tableau (III-7) :

		Notre calcul		Autre calcul
		LDA	GGA	
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	$Eg_{(\Gamma-\Gamma)} (ev)$	2.47	2.12	2.221[19],3.75 [18]
$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	$Eg_{(\Gamma-\Gamma)} (ev)$	3.04	2.84	2.781[19],4.25 [18]
$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	$Eg_{(\Gamma-\Gamma)} (ev)$	3.88	3.27	2.503[19],4.82 [18]

Tableau III-7 : gap direct  $Eg_{(\Gamma-\Gamma)}$  pour  $AlGaN$  dans la phase zinc blende.

### III-5-2-2-Le gap énergétique de l'alliage $AlGaN$ en fonction de la composition x:

Le gap d'énergie de l'alliage est donné par la formule suivante :

$$Eg_{AlxGa(1-x)N} = x.Eg_{AlN} + (1-x).Eg_{GaN}$$

Où  $Eg_{AlN}$  et  $Eg_{GaN}$  représentent les gaps énergétiques des corps binaires constituant le matériau.  $AlGaN$ .

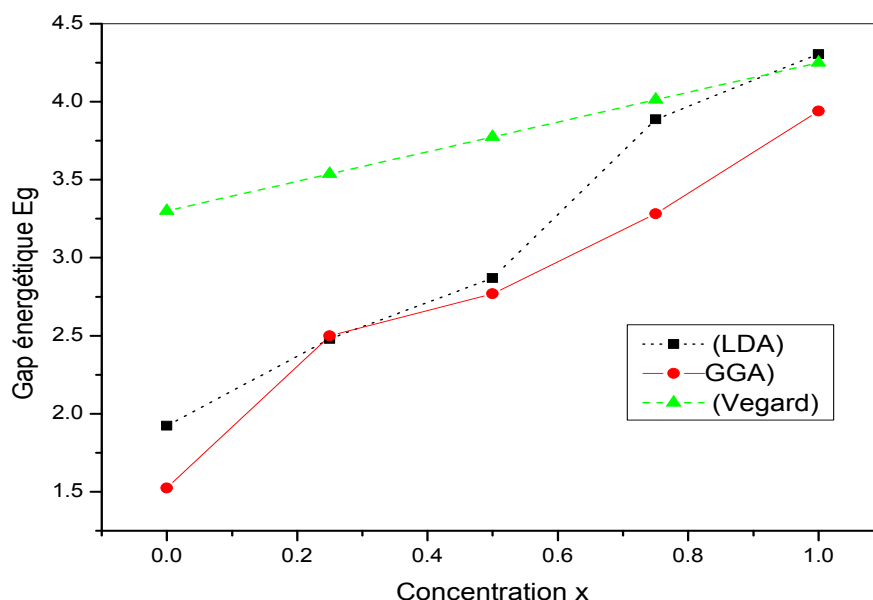
Les valeurs obtenues pour le gap d'énergie à l'équilibre sont illustrées dans le tableau (III.8) :

Concentration x	L'alliage	Gap énergétique $Eg$	
		LDA	GGA
0	$GaN$	1.92	1.91
0.25	$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	2.47	2.12
0.5	$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	3.04	2.84
0.75	$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	3.88	3.27
1	$AlN$	4.31	4.27

Tableau III-8: Le gap énergétique  $Eg$  pour  $AlGaN$  à différentes concentrations x.

Nous constatons que les valeurs des gaps calculés par notre méthode concordent bien avec les autres travaux publiés. A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant

ces alliages n'est disponible dans la littérature. La variation du gap énergétique en fonction des compositions  $x$  des alliages étudiés est montrée sur la figure (III-10) :



**Fig. III-10:** Variation du gap énergétique en fonction de la concentration  $x$  pour l'alliage  $Al_x Ga_{1-x} N$ .

On remarque à partir de la figure précédente qui montre la variation des gaps énergétiques directs calculés à différentes compositions  $x$  des alliages ternaires  $Al_x Ga_{1-x} N$  ; que les valeurs de  $E_g$  en l'approximation **GGA** sont légèrement inférieures aux valeurs de  $E_g$  pour l'approximation **LDA**. Et on constate que le gap d'énergie de l'alliage  $AlGaN$  augmente par rapport aux concentrations  $x$ .

Donc il y a une parfaite concordance qui a été observée dans cette figure (les courbes varient presque linéairement avec les concentrations). Donc on peut dire qu'il y a une convenance remarquable pour l'allure des courbes aux LDA, GGA et la loi de Vegard.

**Reference:**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, (An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties), Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, 3-9501031-1-2, 2001.
- [2] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [3] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 244.
- [6] V.L. Solozhenho, in: J.H. Edgar (Ed.), Properties of Group III Nitrides, Electronics Materials Information Service (EMIS) Data Reviews Series, Institution of Electrical Engineers, London, 1994.
- [7] A. Trampert, O. Brandt, K.H. Ploog, in: J.I. Pankove, T.D. Moustakas (Eds.), Crystal Structure of Group III Nitrides Semiconductors and Semimetals, Vol. 50, Academic Press, San Diego, 1998.
- [5] J. H. Edgard (Ed.), Properties of Group-III Nitrides, EMIS Data reviews Series, IEE, London (1994).
- [9] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, J. Appl. Phys. 69 (1987) 8423.
- [8] D. Vogel, P. Krger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B 55(1997) 12836.
- [12] L.E. Ramos, J. Furthmu ¨ ller, F. Bechstedt, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, J. Phys, Condens, Matter 14 (2002) 2577.
- [11] Bo-Ting Liou, Chieh-Wen Liu, Optics Communications 274 (2007) 361–365.
- [10] B. Daoudi, M. Sehil A. Boukraa H. Abid Int. J. Nanoelectronics and Materials 1 (2008) 65-79.
- [13] R. Riane, Z. Boussahl, A. Zaoui, L. Hammerelaine, S.F. Matar, Solid State Sciences 11 (2009) 200 -206
- [14] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 59 (1999)5521.
- [15] I. Vurgaftman and J. R. Meyer J.APP PHY. 94, N 6 (2003)
- [16] L.E. Ramos, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.L.P. Castineira, A.L. Rosa, J.R. Leite, Phys. Rev. B 63 (2001) 165210.
- [17] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, J. Appl. Phys. 71 (4933) (1992).

[18] Bo-Ting Liou, Appl. Phys. A 86, 539-573 (2007).

[19] D.Li, X. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang. Solid State Sciences.13, 1731 (2011).

# Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est consacré au développement des propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire  $AlGaN$  et leur matériaux binaire le nitrure d'aluminium ( $AlN$ ) et le nitrure de gallium ( $GaN$ ) qui ont un intérêt technologique important dans différents domaines tel que les Laser et les diodes électroluminescence (LED).

Les calculs ont été réalisés au moyen de la méthode **FP-LAPW** (Ondes Planes Augmentés Linère) basée sur **la DFT**. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par les deux approximations (**LDA**) et (**GGA**). Les calculs ont été effectués dans ce travail avec le logiciel Wien2K.

Nous avons résumé les résultats de l'étude en quelques points :

- ❖ Pour les deux binaires Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille ( $a_0$ ) et les modules des compressibilités et ses dérivés ( $B_0$  et  $B'$ ), sont calculées en utilisant la méthode (**FP-LAPW**) avec les deux approches (**LDA** et **GGA**) pour la phase zinc blende, les résultats trouvés sont en accord avec ceux avancés dans l'expérimental et d'autres calculs. Pour les deux approches nous constatons que le paramètre de maille pour la **LDA** est sous-estimé par contre la **GGA** le surestimé.
- ❖ Dans l'étude des propriétés électroniques, les valeurs des gaps d'énergie calculées par les deux approches (**LDA** et **GGA**) et pour les deux binaires  $AlN$  et  $GaN$  possèdent des gaps d'énergie directe au point de haute symétrie  $\Gamma$  qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction et sont classés comme des semi-conducteurs. Donc l'alliage ternaire  $AlGaN$  a un gap direct.
- ❖ Les alliages ternaires  $Al_xGa_{(1-x)}N$  ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes. Ces alliages ont été étudiés dans la structure Zinc blende. Donc Pour tous les ternaires  $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ ,  $Al_{0.50}Ga_{0.50}N$  et  $Al_{0.75}Ga_{0.25}N$ , les paramètres des réseaux  $a_0$  à l'équilibre obtenus par **LDA** sont sous-estimés par rapport à la valeur calculée par l'approximation **GGA**.
- ❖ Pour les alliages ternaires  $Al_xGa_{(1-x)}N$  le module de compressibilité  $B_0$  obtenu à l'équilibre par **LDA** est surestimé par rapport aux valeurs calculées par **GGA**.
- ❖ Concernant les alliages ternaires, nous avons montré que le paramètre cristallin varie presque linéairement ce qui est en accord avec la loi linéaire de Vegard, et

# Conclusion générale

---

même le gap varie d'une manière linéaire, pour ce dernier nos résultats concordent avec ceux des autres travaux publiés

Cette étude du premier principe fait partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques de l'alliage ternaire *AlGaN* et leurs composés binaires *AlN* et *GaN*, sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales.



# Résumé

---

## Résumé :

Dans ce travail, nous présentons les résultats d'une étude de premier principe des propriétés structurales et électroniques pour les matériaux semi-conducteur III-V à base de Nitrure ( $AlN$  et  $GaN$ ) et leur alliage ternaire  $AlGaN$  dans la phase zinc-blende.

La méthode de calcul est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linière ( $FP-LAPW$ ) implémentée par le code **Wien2k** dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité ( $DFT$ ). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale ( $LDA$ ) et l'approximation du gradient généralisé ( $GGA$ ).

Les propriétés structurales de composés  $GaN$  et  $AlN$  et leur alliage ternaire  $Al_xGa_{(1-x)}N$  calculées pour différents concentration  $x$  sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

Nous avons également effectué des calculs de structure de bande pour les composés binaire  $AlN$  et  $GaN$  et de leur alliage  $AlGaN$ .

D'après les résultats des propriétés électroniques, nous constatons que les matériaux  $AlN$  et  $GaN$  et leur alliage  $AlGaN$  ont aux gaps direct.

La valeur de paramètre de réseau  $a$  est diminué avec l'augmentation de concentration  $x$ , et par contre la valeur du gap direct  $E_g$  est augmenté en fonction de la concentration  $x$ .

## Motes clefs:

Électronique , structure,  $FP-LAPW$ ,  $DFT$ ,  $AlGaN$ ,  $GaN$ ,  $AlN$ .



# الملخص

## الملخص :

في هذا العمل، وبالاعتماد على المبدأ الأول، عرضنا نتائج دراسة الخواص البنيوية والإلكترونية للمركبات الثنائية الشبه ناقلية المركزة على عنصر النيتريد  $AlN$  و  $GaN$  والمركب الثلاثي  $AlGaN$  في حالة (zinc-blende). وتستند طريقة الحساب على أساس طريقة الأمواج المستوية ( $FP-LAPW$ ) المرفقة ببرنامج  $Wien2k$  في إطار النظرية الدالية للكثافة ( $DFT$ ). طاقة التحويل و الترابط معروضة بتقريب كثافة الموضع ( $LDA$ ) و هناك تقريب آخر مستعمل هو تقريب التدرج المعمم ( $GGA$ ). الخواص البنيوية للمركبات الثنائية  $AlN$  و  $GaN$  والمركب الثلاثي  $AlGaN$  المقاسة بالنسبة لتراكيز متغيرة  $x$  موافقة للمعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة. و قد قمنا أيضا بحساب البنية الطاقوية ( $structure\ de\ bande$ ) للثنائيات  $AlN$  و  $GaN$  ومركبها الثلاثي  $AlGaN$  و وفقا لنتائج الخواص الالكترونية نجد أن المركبات  $AlN$  و  $GaN$  ومركبها الثلاثي  $AlGaN$  لهم عصابة طاقوية ممانعة مباشرة ( $gap\ direct$ ). و أيضا نستنتج أن قيمة متغير الشبكة  $a$  تتناقص بتناقص قيمة التركيز  $x$ ، و على العكس تماما فإن قيمة العصابة الطاقوية الممانعة المباشرة ( $gap\ direct$ ) تتناقص بزيادة قيمة التركيز  $x$ .

## الكلمات المفتاحية:

إلكترونيك، بنيوي ،  $FP-LAPW$  ،  $DFT$  ،  $GaN$  ،  $AlN$  ،  $AlGaN$

# Abstract

---

## Abstract:

In this work, we present the results of a first-principles study of the structural and electronic properties of semiconductors material that found at the nitriure (binary *AlN* and *GaN* compounds) and their ternary compound (*AlGaN*) in zinc-blende phase.

The computational method is based on the full-potential linearized augmented plane wave methode (*FP-LAPW*) implement by **Wien2k** code in the cadre of density functional theory (*DFT*). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (*LDA*) and the generalized gradient approximation (*GGA*).

The calculated structural properties of *AlN* and *GaN* compounds and th ternary compound *AlGaN* are in good agreement with available experimental and theoretical data.

We have also carried out band-structure calculations for the binary *AlN* and *GaN* compounds and their ternary alloy *AlGaN*.

From the results of the electronic properties, we find that the parent material *AlN* and *GaN* and their ternary mixture *AlGaN* have a direct band gaps.

The value of web parameter *a* is diminished with the raising of concentration *x*, on opposite the fundamental band gap is increased during the augmentation of the compression *x*.

## Keywords:

Electronic, structure, FP-LAPW, *AlGaN*, *AlN*, *GaN* .