



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DJILALI LIABES DE SIDI BEL-ABBES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE**

**THESE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT
OPTION : MATERIAUX ET COMPOSANTS OPTOELECTRONIQUES**

Thème

***Étude des propriétés structurales, électroniques et
optiques de l'alliage Semi-conducteur BAIGaN :
Etude ab-initio***

Présenté Par

M. Djoudi Lakhdar

Soutenu le 21 / mars / 2013 devant le jury :

Président	: M. H. ABID	Professeur à l'université de Djillali Liabes de S.B.A
Examineur	: M. S. BERRAH	Maître de conférences A à l'université de Béjaia
Examineur	: M. B. DJELLOULI	Maître de conférences A à l'université de Saida
Encadreur	: M. A.LACHEBI	Maître de conférences A à l'université de Djillali Liabes de S.B.A

Année Universitaire 2012/2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux appliqués (A.M.L) à l'université de Sidi Bel Abbes, au sein du groupe optoélectronique. Je remercie le professeur HAMZA ABID, directeur du (A.M.L), de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de m'avoir permis de réaliser ce travail et de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse en tant que président.

Je tien à remercier l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mes travaux :

Monsieur Dr Smail. BERRAH, maître de conférences classe A à l'université d'Abderrahmane Mira de Bejaïa faculté de la Technologie département de l'électronique et Monsieur Dr Bouazza. DJELLOULI, maître de conférences classe A à l'université Dr Moulay Tahar de Saïda faculté des sciences et des technologies d'avoir accepté d'être examinateurs de mon travail et de l'avoir enrichi par leurs questions et leurs remarques.

Monsieur Dr A. LACHEBI, maître de conférences classe A à l'université de Sidi Bel Abbes et directeur de centre universitaire d'el bayadh, trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté de juger mon travail en tant que directeur de thèse. Je leur suis sincèrement reconnaissant pour tout leur intérêt qu'il a porté à ce travail.

Sommaire

Introduction général	2
-----------------------------------	---

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

I-1 Introduction	7
I-2 Définitions des semi-conducteurs III-V.....	7
I-3 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des semi-conducteurs III-V.....	8
I-3-1 Estimation de la constante du réseau	11
I-3-2 Estimation du gap énergétique	11
I-3-3 Structures cristallines	12
I-3-4 Liaisons atomiques des matériaux III-V.....	14
I-3-5 Réseaux réciproques	14
I-3-6 Propriétés optiques des semi-conducteurs III-V	16
I-3-7 Interaction onde-matière	16
I-3-8 Phénomènes d'absorption dans les semi-conducteurs.....	18
I-3-9 Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V.....	19
I-4 Généralités sur les matériaux nitrures d'éléments III.....	21
I-4 -1 Nitrure de bore	22
I-4 -2 Nitrure d'Aluminium.....	23
I-4 -3 Nitrure de gallium.....	24
I-5 Conclusion.....	24
Bibliographie.....	25

Chapitre II : DFT ET FP-LAPW

II-1 Introduction	28
II-2 Les approximations de base	28
II-2-1 Approximation de born-oppenheimer (adiabatique).....	30
II-2-2 Approximation de hartree – fock	30
II-3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	32
II-3-1 L'approche de Thomas-Fermi	33
II-3-2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	33
II-3-3 Les équations de Kohn- Sham.....	34
II-4 L'approximation de la densité locale (LDA)	35
II-5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	37

II-6	Résolution des équations de Kohn-Sham	37
II-7	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
II-8	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	40
II-8-1	Introduction	40
II-8-2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	41
II-8-3	Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ...	43
II-8-4	L'énergie de linéarisation E_l	44
II-8-5	les fonctions radiales	44
II-9	Wien2k	46
II-9-1	1Les principaux programmes du code Wien2k.....	46
II-9-2	Diagramme de calcul du code Wien2k.....	47
	Bibliographie	48

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1	Détails de calcul.....	50
III-2	Les binaires BN, GaN et AlN.....	51
III-2-1	Les propriétés structurales de BN, GaN et AlN.....	51
III-2-2	Les propriétés électroniques de BN, GaN et AlN	54
III-2-2-1	Les structures de bandes	54
III-2-2-2	Les densités d'états (DOS)	55
III-2-2-3	Les densités de charge	58
III-3	Les alliages $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$	60
III-3-1	Les propriétés structurales de $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$	60
III-3-2	Les propriété électronique de $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$	65
III-3-2-1	Les structures de bandes	65
III-4	L'alliage $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$	69
III-4 -1	Les propriétés structurales de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$	70
III-4 -2	Les propriétés électroniques de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$	72
III-4 -2-1	Les structures de bandes	72
III-4-2-2	$B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ épitaxié sur substrat AlN	75
III-4-2-3	Condition d'adaptation	76
III-4-2-4	Les densités d'états (DOS)	78
III-4-2-5	Les densités de charge	80
III-4-3	Les propriétés optiques de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$	81

III-4-3-1 Fonction diélectrique	81
III-4-3-2 L'indice de réfraction	86
III-4-3-3 Coefficient de réflexion	88
III-5 Programme de calcul DLSBAC V.02.....	89
III-5-1 DLSBAC version 2.0	90
III-5-2 Comment utiliser le programme.....	92
III-5-3 Test du programme DLSBAC V 2.0.....	95
Bibliographie.....	102
Conclusion général	106

Introduction
générale

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

Le développement des matériaux semi-conducteurs émettant dans les très courtes longueurs d'onde, offrira la possibilité de réaliser des sources optiques compactes et performantes visant des applications telles que la nano-lithographie, le biomédical, la décontamination, le stockage optique à haute densité, le domaine militaire et la protection civile (détection des agents actifs en cas d'attaque avec des armes biologiques) et dans la télécommunication. Les matériaux nitrures AlGaN et InAlGaN sont bien connus pour cette gamme de longueur d'onde mais le manque de substrat en accord de maille avec ces matériaux rend leur croissance très difficile [1].

Parmi les études développées, relatives à la mise au point de substrats adaptés en paramètre de maille à GaN, l'élément bore semble être une voie originale pour réaliser ce challenge. L'incorporation du bore dans les binaires AlN et GaN permet d'éliminer le désaccord de paramètre de réseau en formant respectivement les alliages $B_xGa_{1-x}N$ et $B_xAl_{1-x}N$.

Ces alliages ainsi que le quaternaire BAlGaN peuvent être accordés en paramètre de réseau à la fois sur substrat SiC et sur substrat AlN. L'énergie de bande interdite du quaternaire BAlGaN, adapté en paramètre de maille sur SiC, est comprise entre 3.8eV (340nm pour $B_{0.17}Ga_{0.83}N$) et 6.2eV (200nm pour $B_{0.05}Al_{0.95}N$) [2].

Ces matériaux à base de nitrure de bore possèdent des propriétés physiques très intéressantes, forte conductivité thermique, grande robustesse, excellente stabilité thermique et transparence optique dans une gamme spectrale très importante, qui les rendent très attractifs pour un grand nombre d'applications [3].

La figure 1 illustre l'énergie de bande interdite des principaux éléments binaires et ternaires III-V en fonction de leur paramètre de maille. On observe que l'ajout de bore dans GaN induit une diminution de la longueur d'onde d'émission et du paramètre de maille de l'alliage formé. On remarque que l'ajout de bore dans AlN induit une légère diminution de la longueur d'onde d'émission et du paramètre de maille de l'alliage (BAlN).

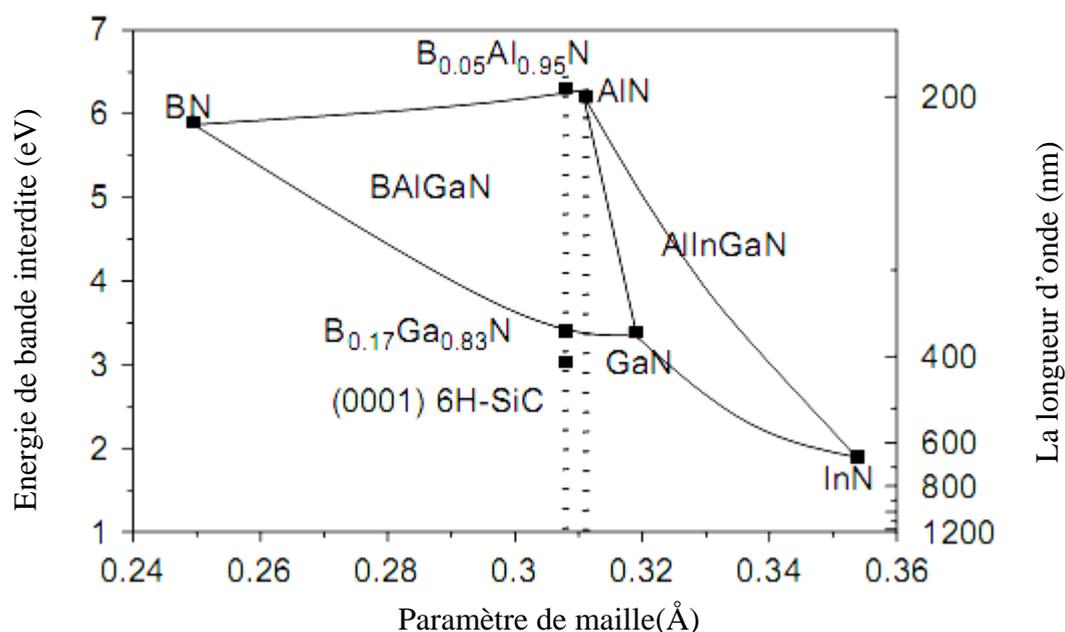


Figure 1 : Énergie de bande interdite des principaux binaires et ternaires en fonction de leur paramètre de maille.

La réalisation d'un grand nombre d'échantillons comprenant les techniques de fabrication et de caractérisation, pour évaluer leurs performances, demande assez de temps. Le coût de fabrication de ces échantillons est, par ailleurs, très élevé. Il est donc préférable d'étudier leurs propriétés avant de commencer un cycle d'élaboration. C'est dans cet objectif que s'inscrit l'étude des propriétés structurales, électronique et optiques de l'alliage semi-conducteur BAIGaN : étude ab-initio.

Cette thèse présente les propriétés structurales, électroniques et optiques des binaires BN, AlN et GaN, des ternaire BGaN, BAlN et AlGaN ainsi que celles du quaternaire BAIGaN dans la phase zinc-blende. Ceci à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW), dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec les deux approximations LDA (approximation de la densité locale) et GGA (approximation du gradient généralisée) de Wu et de Cohen [4], implantées dans le code WIEN2k [5].

Le premier chapitre est consacré à quelques notions de base relatives aux alliages semi-conducteurs III-V. Le paramètre de réseau, la structure cristalline, la liaison atomique, la structure de bande d'énergie et quelques propriétés optiques en l'occurrence. Vu que notre étude est basée sur le quaternaires $B_yAl_xGa_{1-x-y}N$, nous allons, également, voir quelques

généralités sur les matériaux nitrures d'éléments III (III-N) notamment les binaires BN, AlN et GaN.

Le second chapitre est dédié à la présentation des techniques de calcul de la structure électronique, en particulier, les méthodes ab-initio, qui devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques structurales et optiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses ; elles ont donné des bons résultats comparativement aux mesures expérimentales. La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) est l'une des plus utilisées, actuellement, pour calculer les propriétés physiques et optiques des matériaux dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Cette méthode n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux tandis que les méthodes empiriques ou semi-empiriques utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ.

Le dernier chapitre est exclusivement réservé à la présentation et à l'interprétation de nos résultats à l'image des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité B et sa dérivée B') et des propriétés électroniques (structure des bandes) des binaires BN, AlN et GaN, des ternaire AlGaN, B GaN et BAlN et de quaternaire BAlGaN dans la phase zinc-blende. Exceptionnellement, on va présenter la suite des propriétés électroniques (densité d'états électronique et densité de charge) et des propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice d'absorption) de BAlGaN lorsque ce dernier sera épitaxié sur substrat AlN (concentration bien définie du bore pour avoir un accord de maille avec l'AlN). Au terme de ce travail, nous avons mis en place un programme de calcul (DLSBAC V 2.0) qui permet de prédire quelques paramètres structuraux et électroniques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires.

Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale résumant les différents résultats obtenus.

Bibliographie

- [1] A. Ougazzaden, S. Gautier, C. Sartel, J. Martin, S. Hamady. Epitaxial growth of III-Nitride materials for short-wavelength (200 to 400 nm) light emitting optoelectronic devices
- [2] Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, Nature (london) 337,349 (1989).
- [3] T. Takano, M. Kurimoto, J. Yamamoto, H. Kawanishi, J. Cryst. Growth. 237/239 (2002) 972.
- [4] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73,235116 (2006).
- [5] 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.

Chapitre I

Généralités sur les
matériaux semi-
conducteurs III-V

I-1 Introduction :

Le silicium, un élément de la 4^e colonne du tableau de Mendeleïev, est le matériau de base pour la micro-électronique (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 palier à cet inconvénient, une recherche très soutenue a été entreprise sur d'autres matériaux, surtout les semi-conducteurs III-V.

Le domaine d'application de ces matériaux connaît une expansion très large vu les récents progrès et la compréhension de la physique des semi-conducteurs. En effet, ces matériaux sont les plus utilisés dans les diodes électroluminescentes émettant dans la gamme infrarouge et visible, qui ont remplacé les diodes classiques par leur fort rendement de luminescence et leur grande durée de vie, permettant ainsi de réduire le coût de fonctionnement et d'entretien des sources lumineuses.

I-2 Définitions des semi-conducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3^e colonne et d'un élément de la 5^e colonne de la classification périodique (Fig. I-1). Ils servent de base pour les dispositifs électroniques et optoélectroniques.

	IA												VIIIA							
1	H												He							
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	IIIA		IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
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									
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

I-3 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des semi-conducteurs

III-V :

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, en particulier celles de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants. Les composés incluant le bore, l'aluminium ou l'azote, entrent dans cette catégorie ; ils consacrent, généralement, peu d'intérêt pour l'électronique rapide [1], demandant des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, et pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [2].

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérable 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 peut obtenir des alliages ternaires et quaternaires même des quinaires à partir des semi-conducteurs III-V. Donc il est possible d'obtenir des matériaux avec une largeur de bande interdite, des propriétés optiques, variant dans une large gamme. Grâce à la grande variété des composés réalisables, les semi-conducteurs offrent une multiple possibilité, aussi bien pour la microélectronique rapide que pour l'optoélectronique.

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes selon le nombre de constituants :

✓ **Alliages binaires :**

Les alliages binaires sont de la forme $A^{III}B^V$. Le tableau I-1 [2] résume quelques composés binaires avec leurs paramètres principaux.

Avec

E_g : énergie de bande interdite.

λ_g : longueur d'onde du seuil d'absorption.

m^* : masse effective des électrons

a_0 : paramètre de réseau.

Composé III-V	E_g (eV)	λ_g (μm)	m^*/m_0	a_0 (\AA)	Structure de la bande interdit
BN	≈ 7.5	0.17		3.615	indirect
AlP	2.45	0.51		5.463	indirect
AlAs	2.16	0.57		5.661	indirect
AlSb	1.58	0.75	0.12	6.138	indirect
GaP	2.26	0.55	0.82	5.449	indirect
GaAs	1.42	0.87	0.063	5.653	direct
GaSb	0.72	1.85		6.095	direct
InP	1.35	0.92	0.08	5.868	direct
InAs	0.36	3.44	0.023	6.058	direct
InSb	0.17	7.30	0.014	6.479	direct

Tableau I-1 : paramètres caractéristiques pour quelque binaires III-V

✓ **Alliages ternaires** : nous avons deux types :

Alliage ternaire anionique : $A^{III} B^V_x C^V_{1-x}$.

Alliage ternaire cationique : $A^{III}_x B^{III}_{1-x} C^V$.

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x . Ci-dessous, on citera les alliages ternaires les plus importants et les plus étudiés :

- 1- la gamme des Arséniures (Arsenides) : nous avons le AlGaAs qui est son rôle clé dans une variété de dispositifs optoélectroniques et transistors, GaInAs est un élément clé dans les régions actives de périphériques électroniques à haut débit et AlInAs servant d'une couche barrière dans les systèmes hétéro-structures.
- 2- La gamme des phosphures (phosphides) : nous avons le GaInP qui présente une large bande interdite parmi les semi-conducteurs III-V non nitrures, AlInP a un gap direct lorsque $x < 0.44$ pour $E_g = 2.4$ eV et AlGaP a un gap direct pour toute concentration.
- 3- La gamme des antimoniures (antimonides) : nous avons le GaInSb, AlInSb et AlGaSb.
- 4- La gamme antimoniures arséniures (arsenides antimonides) : nous avons le GaAsSb, InAsSb et AlAsSb.

- 5- La gamme des phosphures arséniures (Arsenides phosphides) : nous avons le GaAsP, InAsP et AlAsP.
- 6- La gamme des antimoniures phosphures (Phosphides antimonides) : nous avons le GaPSb, InPSb et AlPSb.
- 7- La gamme des nitrures (Nitrures) : nous avons le GaInN, AlGaN, AlInN . GaAsN, GaPN, InPN, InAsN, B GaN et BAlN.

✓ **Alliages quaternaires** : il existe deux types de solutions :

Les solutions quadratiques : $A^{III}_{1-x} B^{III}_x C^V_y D^V_{1-y}$

Les solutions triangulaires : on distingue :

Des solutions purement anioniques $A^{III} B^V_x C^V_y D^V_{1-x-y}$.

Des solutions purement cationiques $A^{III}_x B^{III}_y C^{III}_{1-x-y} D^V$.

Ces alliages sont caractérisés par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y.

On peut classer les quaternaires en fonction des substrats qui correspondent [3].

a- Les quaternaires en accord de maille avec GaAs :

1. AlGaInP
2. GaInAsP
3. AlGaInAs
4. GaInAsN

b- Les quaternaires en accord de maille avec InP :

1. GaInAsP
2. AlGaInAs
3. GaInAsSb

c- Les quaternaires en accord de maille avec InAs :

1. GaInAsSb
2. AlGaAsSb
3. InAsSbP

d- Les quaternaires en accord de maille avec GaSb :

1. GaInAsSb
2. AlGaAsSb

✓ **Alliages quinaires** : à titre d'exemple : l'Arséniure-antimoniure-nitrure de gallium-indium (GaInNAsSb) et l'Arséniure-antimoniure-phosphure de gallium-indium (GaInAsSbP).

I-3-1 Estimation de la constante du réseau :

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

Les expériences révèlent que la constante du réseau de l'alliage (ternaire et quaternaire) est donnée par les concentrations moyennes de leurs composés binaires. Cette constante suit la loi de Vegard [4].

- ✓ Alliage ternaire anionique $A^{\text{III}} B^{\text{V}} C^{\text{V}}_{1-x}$.

$$a(x) = xa_{AB} + (1-x)a_{AC} \quad (\text{I-1})$$

- ✓ Alliage ternaire cationique $A^{\text{III}}_x B^{\text{III}}_{1-x} C^{\text{V}}$.

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{AB} \quad (\text{I-2})$$

- ✓ Alliage quaternaire quadratique $A^{\text{III}}_{1-x} B^{\text{III}}_x C^{\text{V}}_y D^{\text{V}}_{1-y}$.

$$a(x, y) = x(1-y)a_{BD} + (1-x)ya_{AC} + xy a_{BC} + (1-x)(1-y)a_{AD} \quad (\text{I-3})$$

- ✓ Alliage quaternaire triangulaire purement anionique $A^{\text{III}} B^{\text{V}}_x C^{\text{V}}_y D^{\text{V}}_{1-x-y}$.

$$a(x, y) = xa_{AB} + ya_{AC} + (1-x-y)a_{AD} \quad (\text{I-4})$$

- ✓ Alliage quaternaire purement cationique $A^{\text{III}}_x B^{\text{III}}_y C^{\text{III}}_{1-x-y} D^{\text{V}}$.

$$a(x, y) = xa_{AD} + ya_{BD} + (1-x-y)a_{CD} \quad (\text{I-5})$$

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

$a(x, y)$: est la constante de réseau de l'alliage quaternaire.

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

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

a_{AD} : est la constante de réseau du composé **AD**.

a_{CD} : est la constante de réseau du composé **CD**.

a_{BC} : est la constante de réseau du composé **BC**.

a_{BD} : est la constante de réseau du composé **BD**.

Notons que cette estimation est presque valable pour la constante de réseau. Pour certaines propriétés physiques, ces formes sont insuffisantes. Cela concerne, essentiellement, le gap, l'affinité, les mobilités et l'indice optique au voisinage du gap.

I-3-2 Estimation du gap énergétique :

Les semi-conducteurs sont caractérisés par un écart en énergie entre la bande de conduction et la bande de valence appelée la bande interdite ou gap. Plus cet écart est

important, plus le matériau est isolant. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction (Fig. I-2).

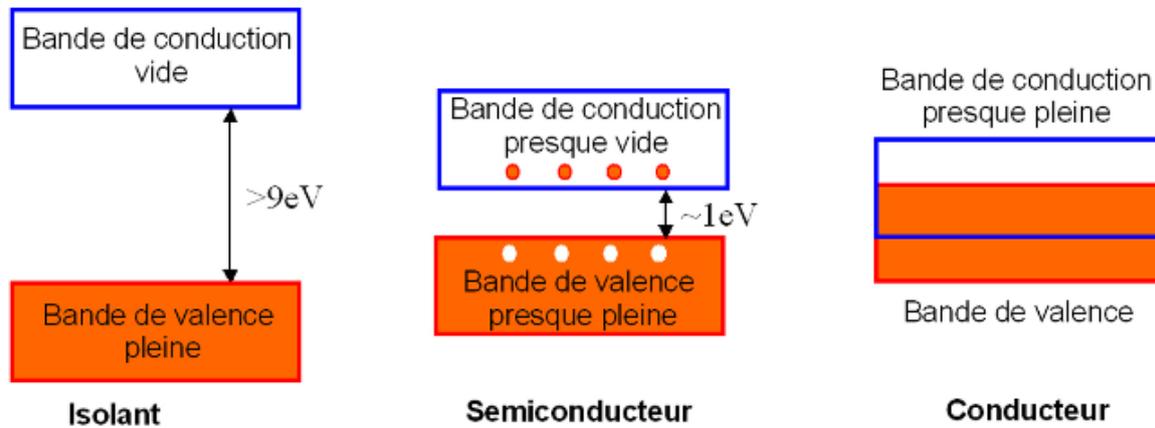


Fig. I-2 : Représentation des bandes d'énergie

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

I-3-3 Structures cristallines :

La matière condensée peut prendre deux états solides différents selon les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés verres et sont considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme.

La plupart des matériaux III-N, le cas de GaN, AlN et BN et leurs alliages, se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zinc-blende (cubique). Ces composés forment des structures tétra-coordonnées avec des liaisons intermédiaires entre la liaison ionique et la liaison covalente.

La structure zinc blende présentée sur la fig. I-3, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément N (nitride). Ces deux sous-réseaux sont décalés

l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube d'une quantité $(a/4, a/4, a/4)$. a étant le paramètre cristallin (paramètre de réseau) c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

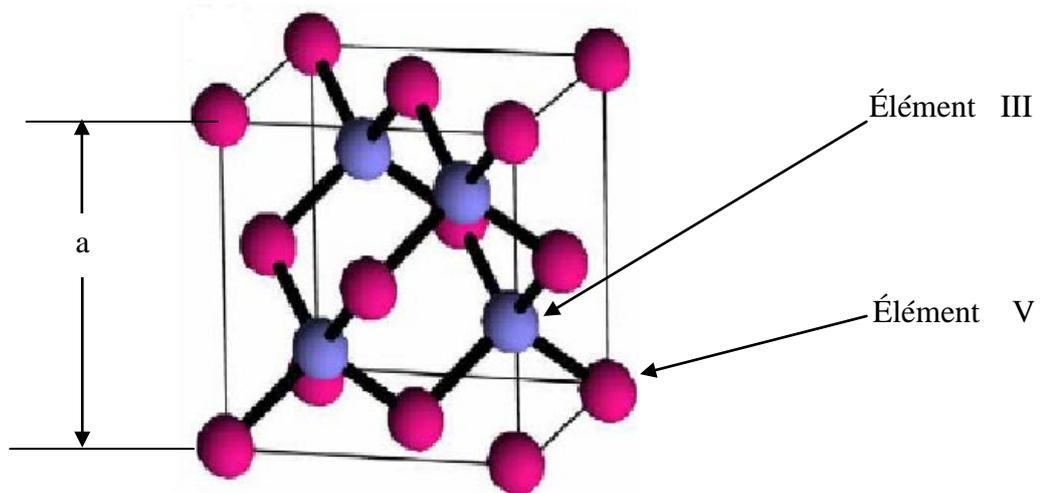


Fig. I-3 : Structure cristalline "Zinc Blende"

La structure wurtzite illustrée sur la fig. I-4, 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. Cette structure ne se caractérise pas que par les paramètres de maille a et c mais aussi par $u = l/c$ où l est la longueur de liaison III-V suivant c . Le réseau cristallin complet peut être représenté par deux réseaux hexagonaux : l'un contenant les atomes d'éléments du groupe III et l'autre contenant ceux d'éléments du groupe V, interpénétrés et décalés suivant l'axe c de $5/8^{\text{ème}}$.

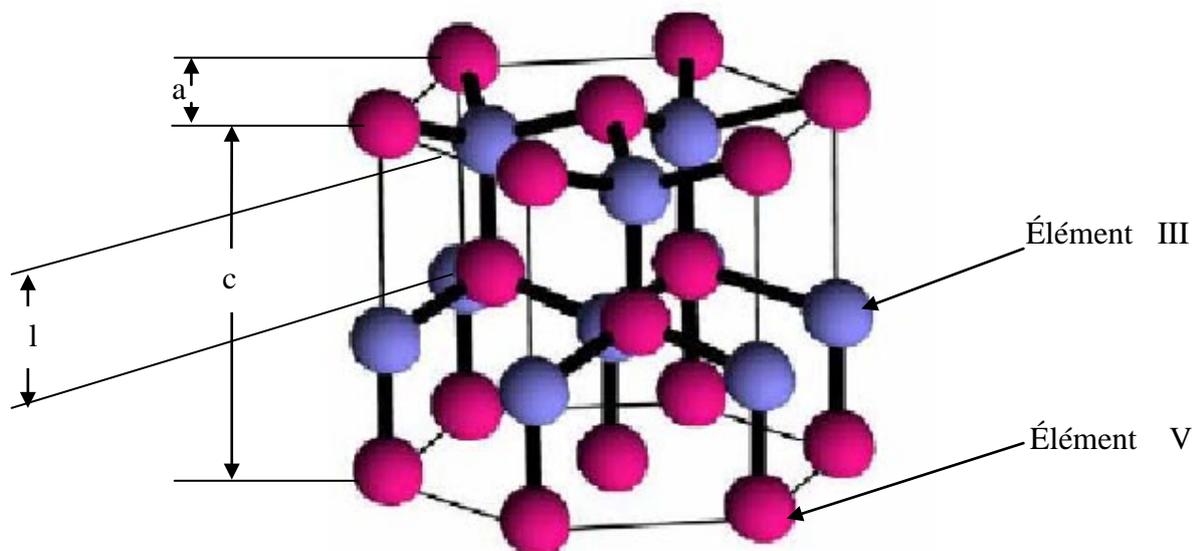


Fig. I-4: Structure cristalline "Wurtzite"

I-3-4 Liaisons atomiques des matériaux III-V :

Dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium et le germanium. Elles reposent sur le transfert des électrons des atomes du groupe V vers ceux du groupe III. A titre d'exemple, dans le cas du l'arsenic d'aluminium, l'arsenic possède cinq électrons (groupe V) périphériques et l'aluminium trois (groupe III). Dans le cristal, chaque atome d'arsenic est entouré de quatre atomes d'aluminium dont chacun est entouré de quatre atomes d'arsenic. Un échange d'électrons se produit alors, et le cristal se construit avec les ions As^+ et Al^- , qui ont tous les deux quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante ; elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde [5].

I-3-5 Réseaux réciproques :

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

Le réseau réciproque, associé à la structure de type zinc blende et wurtzite, est représenté sur les figures (I-5 et I-6). La maille élémentaire de la structure zinc-blende correspondant à la première zone de Brillouin, a une forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube.

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

- ✓ Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4 (Δ).
- ✓ Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6 (Λ).
- ✓ Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2 (Σ).

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

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

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, ne prenant en considération ni la composition chimique ni le nombre

d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [6].

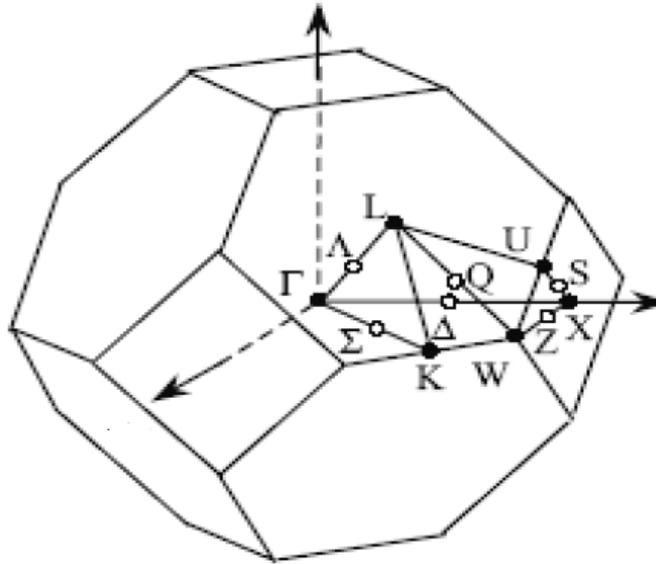


Fig. I-5 : Première zone de Brillouin d'un cristal "Zinc Blende".

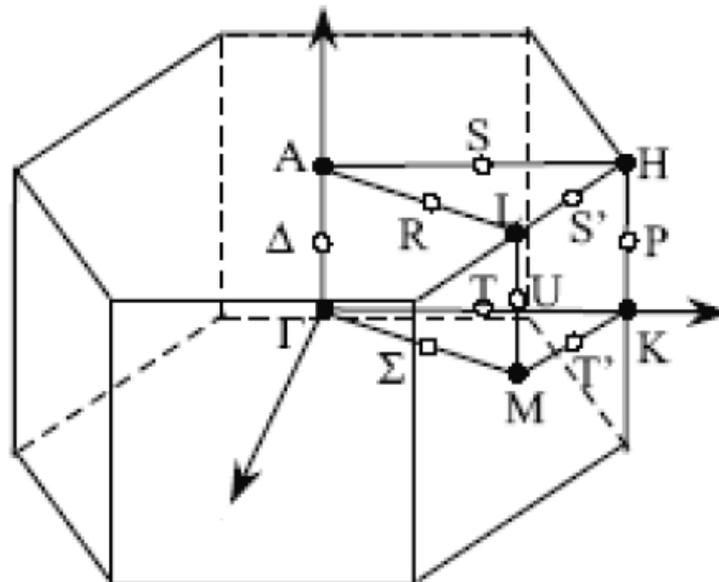


Fig. I-6 : Première zone de Brillouin d'un cristal " Wurtzite ".

I-3-6 Propriétés optiques des semi-conducteurs III-V :

Une attention toute particulière est donnée à la fonction diélectrique complexe qui est le cœur de l'analyse de la réponse optique des semi-conducteurs. La connaissance des propriétés optiques est d'une importance majeure dans la conception des dispositifs optoélectroniques.

I-3-7 Interaction onde-matière :

L'étude de l'interaction onde-matière est faite à partir des équations de Maxwell qui décrivent l'action du champ électromagnétique sur la matière : la fonction diélectrique traduit la réponse du milieu à ce champ. Les équations de Maxwell qui gouvernent les phénomènes électromagnétiques sont :

$$\Delta \vec{D} = \rho \quad (\text{I-6})$$

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} \quad (\text{I-7})$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{I-8})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{I-9})$$

\vec{E} : champ électrique.

\vec{H} : champ magnétique.

\vec{D} : l'induction (déplacement).

\vec{J} : densité du courant.

ρ : densité de charge.

Les équations constitutives du milieu peuvent s'écrire :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I-10})$$

où :

ε_r : constante diélectrique relative.

ε_0 : constante diélectrique du vide.

\vec{P} : polarisation électrique.

et :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_r \mu_0 \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (\text{I-11})$$

μ_r : permittivité magnétique relative.

μ_0 : permittivité magnétique du vide.

\vec{M} : polarisation magnétique.

Pour des valeurs suffisamment faibles du champ, on a :

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 + \eta)\vec{E} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E} \Rightarrow \varepsilon_r = 1 + \eta \quad (\text{I-12})$$

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu_r\mu_0\vec{H} \Rightarrow \mu_r = 1 + \chi \quad (\text{I-13})$$

Où η la susceptibilité diélectrique et χ la susceptibilité magnétique du milieu. La réponse optique d'un matériau pour toute énergie de photon $E=h.\omega$ est parfaitement décrite par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I-14})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$: sont les parties réelle et imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ qui ne sont pas indépendantes. $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont liées entre elles par les fameuses relations de Kramers-Kronig.

Où :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I-15})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I-16})$$

Pour un milieu conducteur ($\sigma = 1/\rho \neq 0$), la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction complexe sont liés par l'équation :

$$N^2 = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I-17})$$

Telle que

$$N = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I-18})$$

Dans cette équation, $n(\omega)$ est l'indice de réfraction lié à la vitesse de propagation de l'onde et le terme $k(\omega)$, le coefficient d'extinction représentant également l'indice d'atténuation, car il décrit l'absorption du milieu.

On obtient ainsi les relations suivantes reliant $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, $n(\omega)$ et $k(\omega)$.

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{I-19})$$

et

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{I-20})$$

On trouve également que:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_2 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-21})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\varepsilon_2 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-22})$$

Ces équations simples indiquent le sens physique (expérimental) de la fonction diélectrique. Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie. Le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchi à l'interface du corps. Il est donné par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{I-23})$$

La mesure du coefficient R permet de déterminer k, n, ε_1 et ε_2 .

L'expression (I-24) donne le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ qui caractérise la part d'énergie absorbée par le solide.

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{I-24})$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

I-3-8 Phénomènes d'absorption dans les semi-conducteurs :

Le phénomène d'absorption peut se produire soit selon un processus intra-bande, soit selon un processus inter-bande. L'absorption inter-bande se produit lors d'une transition électronique d'un état initial (E_V, k_V) de la bande de valence vers un état (E_C, k_C) de la bande de conduction (fig. I-7). On dit que cette transition est directe si les conditions de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde imposent que : $k_V = k_C$. Une transition indirecte ne peut, cependant, exister que si l'absorption s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un phonon et dans ce cas la relation devient :

$$\vec{\rho} = \vec{k}_c - \vec{k}_v \quad (\text{III-29})$$

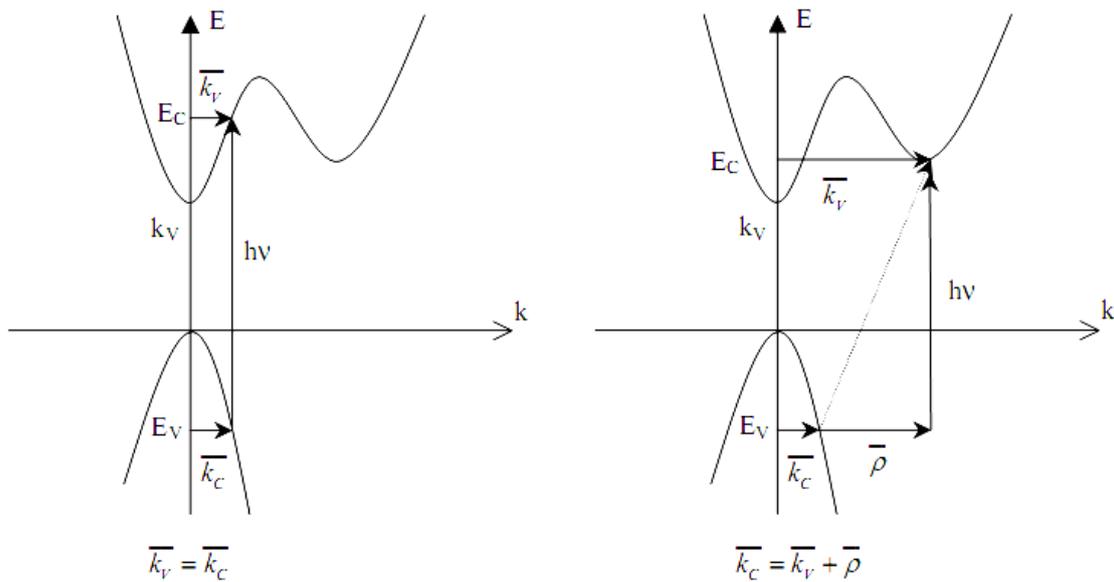


Fig. I-7 : Phénomène d'absorption

I-3-9 Structures de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles des électrons en fonction de leurs vecteurs d'ondes. On les représente donc dans l'espace réciproque, c'est-à-dire, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles décomposent en bande de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse. La bande interdite qui les sépare, détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

Les composés III-V possèdent un gap direct, car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, sont pour un même point k de la zone de Brillouin, point Γ . Ils ont la même allure (Fig. I-8). Ce n'est, cependant, pas le cas pour le gap indirect (Fig. I-9). Un gap direct favorise les phénomènes de recombinaison des porteurs par émission de photons qui est, donc, à la base de l'intérêt de ces matériaux pour l'optoélectronique.

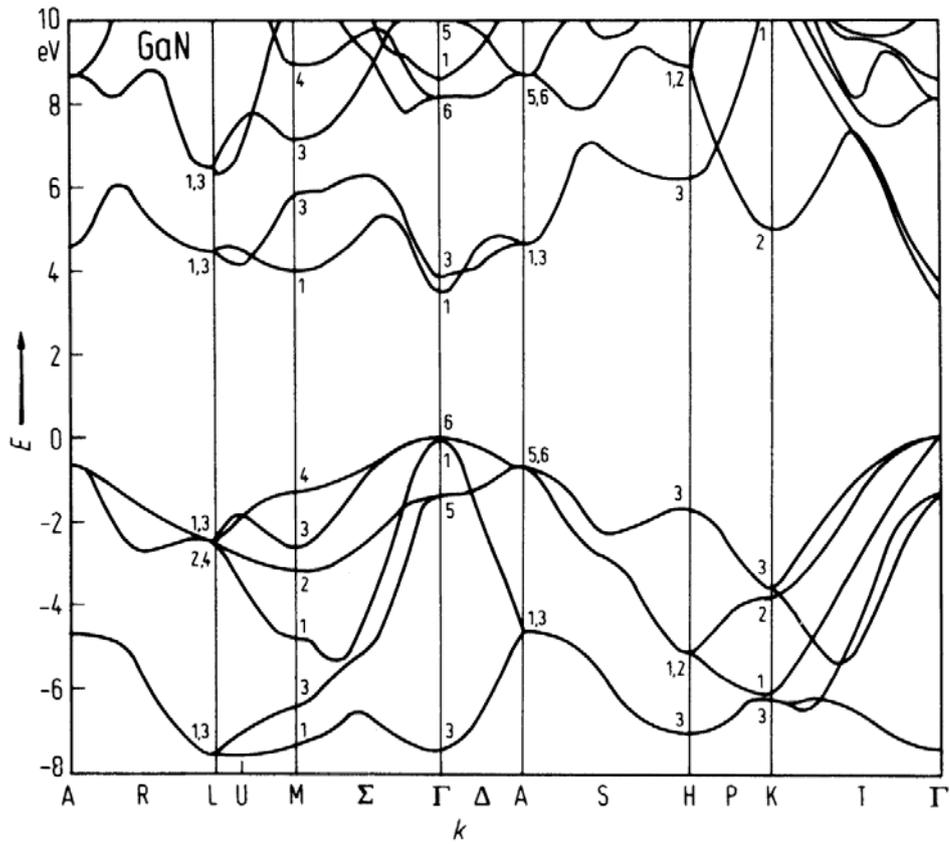


Fig. I-8 : Diagramme de bande d'un semi-conducteur à bande interdite directe

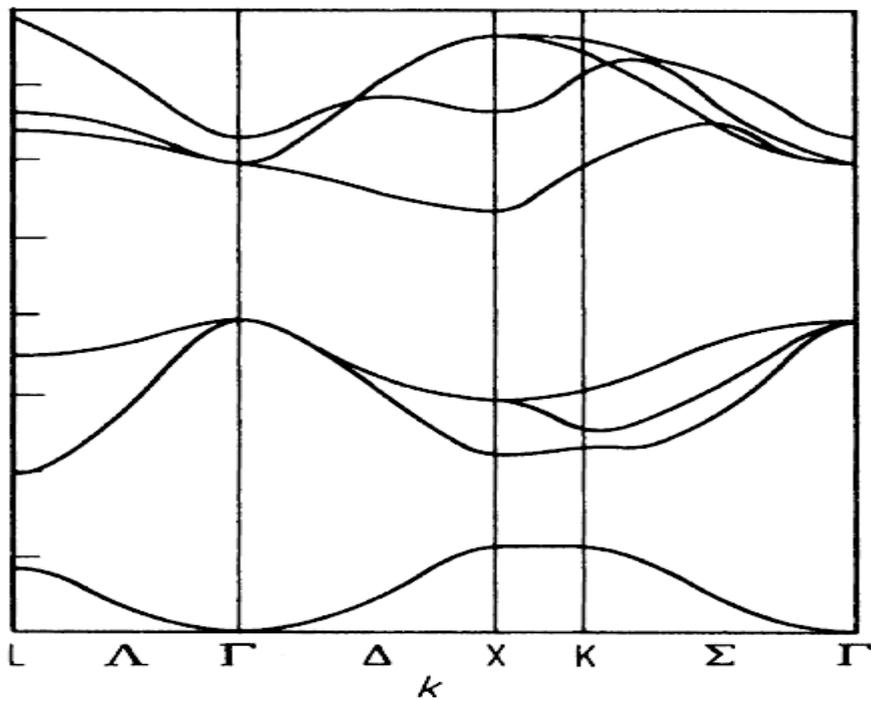


Fig. I-9 : Diagramme de bande d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte

I-4 Généralités sur les matériaux nitrures d'éléments III :

Les matériaux III-Nitrures entrent dans l'ensemble des matériaux semi-conducteurs III-V. Le potentiel des matériaux nitrure d'éléments III, pour des applications dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique, est reconnu depuis les années 1970. Les nitrures d'éléments III ont été synthétisés pour la première fois entre la fin des années 1920 et le début des années 1930 par Tiede et al. [7] et Johnson et al. [8]. Cependant, ce n'est qu'en 1971 que Pankove et al. [9, 10, 11] ont pu obtenir des monocristaux de GaN de grande surface sur substrat saphir, ce qui a permis, entre autres, de mesurer la valeur de la bande interdite du GaN [12, 13]. Une année plus tard, le premier dispositif électroluminescent à base de GaN est né [14, 15]. Il était constitué d'une structure métal-isolant-semi-conducteur. En raison de nombreuses difficultés technologiques (absence de substrat adapté en maille, difficulté d'obtention du dopage de type *p* et du dopage résiduel *n* trop élevé), le développement des dispositifs à base de nitrures n'a pas progressé pendant plusieurs années [16].

Toutefois, le développement des diodes électroluminescentes et diodes lasers, émettant dans le visible (bleu et vert) à la fin des années 90, a provoqué un fort intérêt du monde de la recherche pour les semi-conducteurs nitrures.

Dans cette thèse, on ne prendra en considération que les composés à base de bore, de gallium et d'aluminium qui seront utilisés lors de notre étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage semi-conducteur BAlGaN.

L'intérêt de ces composés est encore renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par la combinaison des éléments précédents appartenant à la colonne III et l'élément d'azote appartenant à la colonne V. On obtient ainsi des alliages ternaires de type $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, et $Al_xGa_{1-x}N$ et même quaternaires de type $B_yAl_xGa_{1-x-y}N$. Il est possible de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite, c'est-à-dire les propriétés optiques, varie dans une très large gamme de longueur d'onde. D'autres propriétés, à l'image de la stabilité thermique et mécanique, les coefficients piézo-électriques importants ou encore l'existence d'un champ électrique interne intense (du à la polarisation spontanée et piézo-électrique), rendent les matériaux nitrures des éléments III très attractifs pour le développement d'une variété de dispositifs.

Puisque notre étude est basée sur le quaternaire $B_yAl_xGa_{1-x-y}N$, celui-ci peut se former à partir des trois binaires BN, AlN et GaN, d'où le besoin de connaître les propriétés de ces trois composés.

I-4 -1 Nitrure de bore :

Le nitrure de bore (BN), qui est un composé chimique du bore et de l'azote, entre dans la gamme des matériaux III-V, de formule chimique brute BN. Il est iso-électronique avec le carbone. C'est un composé qui n'existe pas naturellement. La première synthèse de ce composé a été réalisée en 1842 par Balmain [17] qui a utilisé la réaction de l'acide borique fondu sur du cyanure de potassium. Malheureusement, le nouveau composé était instable et ce n'est qu'une centaine d'années plus tard que les chercheurs seront capables de synthétiser des composés stables sous forme de poudre.

Le nitrure de bore existe sous deux formes : hexagonale (h-BN) et cubique (c-BN) ainsi que sous d'autres formes qui en dérivent. Il existe, également, des formes amorphes qui ne révèlent pas un ordre cristallin bien défini. Le tableau I-2 présente les paramètres cristallins des polymorphes du BN [18].

	h-BN hexagonal	c-BN cubique	w-BN wurtzite	r-BN rhomboédrique
Paramètre de réseau (Å)	a = 2.5038 c = 6.61	a = 3.615	a = 2.536 c = 4.199	a = 2.504 c = 10.02
Distance B-N (Å)	1.446	1.565	1.555	1.45

Tableau I-2 : paramètres cristallins des polymorphes du BN.

Le premier diagramme de phase qui a été réalisé par Bundy et Wentorf [19] considère le c-BN étant la phase stable à température et pression normales. En 1988, Solozhenko et Leonidov [20] considèrent le c-BN comme étant la phase la plus stable jusqu'à 1300°C. D'autres résultats récents estiment que le c-BN est une phase métastable dans des conditions standards [21]. Expérimentalement, la phase hexagonale est, généralement, la phase obtenue dans toutes les synthèses classiques. La phase cubique est rarement obtenue directement. Elle est, le plus souvent, préparée à partir de la variété hexagonale par chauffage sous haute pression en présence de métaux et de nitrures métalliques jouant le rôle de catalyseurs [22]. Son élaboration nécessite des conditions de température et de pression particulièrement élevées [23].

En 1969, GENERAL ELECTRIC, a mis sur le marché le nitrure de bore cubique qui s'est révélé un développement révolutionnaire dans le domaine des matériaux abrasifs super durs. Fabriqué en cornue, il atteint une dureté propre de 4700 N/mm² environ, ce qui signifie qu'il

est plus dur que la moitié de la valeur de dureté du Diamant (7000 N/mm^2) et atteint presque le double de la dureté du carbure de silicium (SiC) située entre $2500 - 2700 \text{ N/mm}^2$ [24].

Le c-BN présente une stabilité thermique plus élevée. L'oxydation n'est constatée qu'au-dessus de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. Les températures habituelles de rectification, relativement élevées, n'ont pas d'influence chimique sur le c-BN, que ce soit en usinage du fer, du nickel ou du cobalt. L'excellente performance d'enlèvement de copeaux du c-BN, permet une rectification sans trop d'échauffement. La bonne conductibilité thermique du c-BN est presque cinq fois supérieure à celle du cuivre, donc on peut considérer le c-BN comme étant un excellent refroidisseur [24]. En électronique et optoélectronique l'élément bore semble être une voie originale pour réaliser l'adaptation de maille entre deux matériaux. Comme un titre d'exemple l'incorporation du bore dans les alliages GaN et AlGaN permet d'éliminer le désaccord de paramètre de réseau sur substrat AlN en formant les alliages $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ respectivement.

I-4 -2 Nitrure d'Aluminium :

Le Nitrure d'Aluminium (AlN) est un matériau ayant des propriétés particulièrement intéressantes. Comme le diamant, l'AlN est l'une des seules céramiques qui combine à la fois conductivités électrique et thermique élevées. Le nitrure d'aluminium est un semi-conducteur à large bande interdite ($6,2 \text{ eV}$). C'est un matériau réfractaire et isolant électrique possédant une très grande conductivité thermique et présentant une grande résistance à l'oxydation et l'abrasion. Il a des applications potentielles en optoélectronique dans le domaine des ultraviolets, notamment comme substrat pour des croissances épitaxiales et en électronique de puissance pour la fabrication de transistors hyperfréquence de puissance. De par ses propriétés intrinsèques, AlN est le substrat idéal pour l'élaboration de diodes UV [25]. Actuellement, il y a de nombreuses recherches pour produire des diodes à émission UV utilisant du nitrure d'aluminium et de gallium. Des expériences ont permis d'atteindre des longueurs d'ondes de l'ordre de 200 nm [26].

Le Nitrure d'Aluminium poly-cristallin est classiquement obtenu par frittage et de façon plus marginale par des méthodes (dont la HTCVD) (High Temperature Chemical Vapor Deposition) permettant d'obtenir directement des dépôts pour des applications de protection contre la corrosion ou l'abrasion. L'AlN poly-cristallin est également utilisé comme barrière de diffusion.

I-4 -3 Nitrure de gallium :

Le nitrure de gallium (GaN) est un semi-conducteur à large bande interdite (3,4 eV) utilisé en optoélectronique et dans les dispositifs de grande puissance ou de haute fréquence. C'est un composé binaire (groupe III/groupe V) qui possède une semi-conductivité intrinsèque. Il est peu sensible aux rayonnements ionisants (comme tous les autres nitrures du groupe III), ce qui fait de lui un matériau approprié pour les panneaux solaires des satellites. Le nitrure de gallium fut étudié dans les années 1970 avant d'être abandonné en raison de difficultés de synthèse. Dans les années 90, sous l'impulsion de groupes japonais, notamment S. Nakamura de la société Nichia, des progrès énormes furent réalisés sur la synthèse des nitrures de gallium, d'aluminium et d'indium. Des progrès rapides ont stimulé un effort extraordinaire dans le monde entier sur ce thème et ont porté ce matériau à un degré de maturité suffisant pour une industrialisation de masse, surtout dans le domaine des diodes électroluminescentes bleues ou vertes. Les applications sont nombreuses et s'étendent aujourd'hui aux lasers bleus-UV pour l'enregistrement à très haute densité et demain aux communications hyperfréquences. Le nitrure de gallium est très dur, mécaniquement stable et possède une capacité thermique élevée. Sous forme pure, il résiste à la fissuration.

I-5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions de base relatives aux alliages semi-conducteurs III-V, telles que le paramètre de réseau, la structure cristalline, la liaison atomique, la structure de bande d'énergie et les propriétés optiques. Nous avons, également, vu quelques généralités sur les matériaux nitrures d'éléments III (III-N). Nous avons, enfin, donné les propriétés des binaires BN, AlN et GaN qui sont à l'origine du quaternaire $B_yAl_xGa_{1-x-y}N$,

Bibliographie :

- [1] R.Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [2] S.Laval.Physique des semi-conducteurs III-V, école d'été d'optoélectronique (2002).
- [3] I. Vurgaftman and J. R. Meyer J.APP PHY. 94, N 6 (2003).
- [4] Thèse de doctorat de H.Abid « contribution à l'étude des propriétés électroniques et optiques des alliages semi-conducteurs de type III-V.
- [5] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semiconducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes (1995).
- [6] J.S.Blakemore.Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J.Appl.phys.53 (10) .October (1982).
- [7] E. Tiede, M. Thimann, and K. Sensse. Chemische Berichte, 61,1568, (1928).
- [8] Warren C. Johnson, James B. Parsons, and M. C. Crew.J. Phys. Chem., 36, 2651 (1932).
- [9] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyhe. RCA Review, 32, 383, (1971).
- [10] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser. Journal of Luminescence, 4, 63 (1971).
- [11] J. I. Pankove.Journal of Luminescence, 7, 114 (1973).
- [12] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, M. Ilegems, Phys. Rev. B, 4, 1211 (1971).
- [13] M. Ilegems, R. Dingle, R. A. Logan, J. Appl. Phys. 43, 3797 (1972).
- [14] J. I. Pankove, E. A. Miller and J. E. Berkeyheiser, Journal of Luminescence, 5, 84, (1972).
- [15] J. I. Pankove, Journal of Luminescence, 5, 482 (1972).
- [16] Thèse de doctorat (émission et modulation intersousbande dans les nanostructures de nitrures), Laurent Nevou.2008.
- [17] W. H. Balmain. Journal of Praktical Chemistry, 27 :422, 1842.
- [18] J. Huang ; Y. T. Zhu. Advances in the synthesis and characterization of boron nitride. Defect and diffusion Forum,186-187 :1, 2000.
- [19] Bundy F. P. ; Wentorf R. H., J. Chem. Phys. 1963, 38, 1144-1149
- [20] Solozhenko V. L. ; Leonidov V. Y., Russ. J. Phys. Chem. 1988, 62, 1646-1647
- [21] Fukunaga O., Diamond Related Mater. 2000, 9, 7-12
- [22] Gardinier C.F., Ceram. Bull. 1988, 67, 1006

[23] thèse : Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique. Etude des paramètres d'élaboration. Caractérisations physico-chimiques, Hussein TERMOSS, Soutenu le : 28/09/2009.

[24] <http://www.meister-abrasives.ch/fr/technologie/abrasifs/cbn>

[25] M. Haruyama, T. Shirai, H. Kawanishi, Y. Suematsu, Proceedings of the International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, 1996, pp. 106.

[26] M. Tsubamoto, T. Honda, J. Yamamoto, M. Kurimoto, M. Shibata, M. Haruyama, H. Kawanishi, Proceedings of the Second International Conference on Nitride Semiconductors, 1997, pp. 250.

Chapitre II

*Théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT) et La
méthode des ondes planes
augmentées linéarisées
(FP-LAPW)*

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 :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'hamiltonien de ce système, Ψ sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal.

Un système stationnaire d'intérêt chimique (atome, molécule, solide...) constitué de N noyaux et n électrons. Selon le premier postulat de la physique quantique, il peut être, totalement, caractérisé par la connaissance de sa fonction d'onde $\psi(r_i, R_\alpha)$. Cette fonction d'onde peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent (électrons et noyaux) s'écrit :

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \psi(r_1, r_2, r_3 \dots \dots R_1, R_2, R_3 \dots \dots) \quad (\text{II.2})$$

r_i : représente les coordonnées généralisées des électrons.

R_α : représente les coordonnées généralisées des noyaux.

L'hamiltonien H exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction en unités atomiques est donné par l'équation suivante:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} + T_N + V_{NN} \quad (\text{II.3})$$

Où T_N est l'énergie cinétique des noyaux,

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 \quad (\text{II.4})$$

V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux,

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.5})$$

V_{Ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$$V_{Ne} = \sum_i^n \sum_k^n \frac{Z_k e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{II.6})$$

V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{II.7})$$

T_e l'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II.8})$$

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

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.9})$$

Où : m : est La masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_k : est la masse du noyau

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l

Z_k et Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l.

L'équation de Schrödinger n'a de solution analytique exacte que pour les atomes des hydrogènes, ne possédant qu'un électron. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Cela ne tient, non seulement, à des difficultés de calcul d'ordre technique mais aussi à une impossibilité de le faire, puisque dans 1cm^3 d'un

solide cristallin on trouve près de $5 \cdot 10^{22}$ atomes, ce qui mène à un nombre important de variables de l'ordre de 10^{24} .

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

II-2-1 Approximation de born-oppenheimer (adiabatique) [1] :

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 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 :

$$H^e \cong T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II.10})$$

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 Approximation de hartree – fock :

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, les électrons sont traités comme statistiquement indépendants dans un champ moyen créé par les autres électrons et les autres noyaux.

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

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

avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.12})$$

Tel que

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (\text{II.13})$$

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

$$u_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.14})$$

C'est le champ effectif de Hartree

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

V_H : le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron- toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger, on trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons (le produit de Hartree est la manière la plus simple pour construire la fonction d'onde à partir des spin-orbitales). L'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.17})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{II.18})$$

Dans la méthode Hartree-Fock [2,3], la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_N)$ est construite comme un seul déterminant de Slater de spin-orbitales mono-électroniques (équation (II.16)). Cette approximation, qui respecte le principe d'antisymétrie de Pauli, permet d'empêcher deux électrons de même spin de se trouver au même point. Cependant, elle ne tient pas compte de la répulsion instantanée de deux électrons. Par conséquent, l'énergie Hartree-Fock, même dans la limite d'une base d'orbitales atomiques de taille infinie, est toujours supérieure à l'énergie exacte (non relativiste) du système. La différence entre les deux termes est appelée énergie de corrélation électronique

[4]. La corrélation électronique peut être décomposée en deux termes : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique. La première, qui constitue souvent la plus grande part de la corrélation, est due à la répulsion instantanée entre deux électrons très proches spatialement, ce qui engendre un mouvement corrélé de ces deux électrons. La seconde est rencontrée dans le cas des systèmes possédant des niveaux d'énergie quasi-dégénérés d'où la nécessité de la décrire par plusieurs déterminants de Slater.

C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots \dots \dots \vec{r}_N) \quad (\text{II.19})$$

ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.20})$$

Le terme en $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assure la normalisation de la fonction d'onde. Il est important de souligner qu'en construisant la fonction d'onde comme un seul déterminant de Slater, une partie de l'interaction électronique est négligée. Le modèle Hartree-Fock n'est, donc, qu'une simple approximation.

L'équation de Hartree-Fock, les fonctions d'ondes et les énergies sont calculées d'une manière itérative jusqu'à convergence des calculs. C'est pour cette raison que cette approximation est aussi connue sous le nom de « l'approximation du champs self consistant ».

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 [5,6]. 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 [7]. 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-3-1 L'approche de Thomas-Fermi :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. Thomas-Fermi considère que l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel, dépend de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette théorie considère également un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb $V_e(\vec{r})$, créé par l'ensemble des noyaux, quasiment immobile. Dans l'approche de Thomas-Fermi, l'énergie totale du système est la somme de l'énergie cinétique des électrons, de leur interaction coulombienne et de leur interaction avec les noyaux et l'énergie d'échange-corrélation.

II-3-2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn consiste à reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit seulement de connaître la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. Celui-ci ne repose que sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental.

Le théorème précédant ne permet pas de connaître la densité associée au système étudié ; il n'expose que la possibilité d'étudier le système via cette variable. Le principe variationnel de Hohenberg-Kohn répond en partie à ce problème :

Théorème 02 :

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E(\rho)$, tandis que la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité du fondamental ρ_0 .

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

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II.21})$$

II-3-3 Les équations de Kohn- Sham :

Les équations de Kohn- Sham visent à déterminer les fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente [8].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

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

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

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

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.23})$$

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

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.24})$$

Donc les équations de *Kohn -Sham* peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II.26})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent effectivement utilisables, une formule devrait être proposée pour $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Ce qui nous oblige impérativement à passer par des approximations.

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

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} . L'idée de l'approximation de la densité locale est de la substitution de la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. Autrement dit, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de celles d'un gaz homogène. La LDA est une approximation qui repose sur l'hypothèse disant que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.27})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (\text{II.28})$$

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

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.29})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$, supposée purement locale par LDA, est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II.30})$$

$\varepsilon_x[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation.

Nous avons plusieurs méthodes et approximations qui donnent des formules pour calculer l'énergie d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$. On trouve que la méthode $X\alpha$ qui a été formulée par Slater [9] en 1951 donne l'énergie d'échange par l'équation (II.31), où celle-ci $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et

contenant un paramètre ajustable α . Ce paramètre a été optimisé empiriquement pour l'intégralité des atomes [10] dont la valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part d'entre eux. Pour un gaz homogène, la valeur est exactement 1.5 [11]. Le potentiel d'échange dans cette méthode est donné par l'équation (II.32). L'approximation de Ceperley et Alder est considérée que l'énergie d'échange est l'énergie de Dirac (équation (II.33)); le potentiel de cette approximation est donné par l'équation (II.34) [12]. Dans cette approximation l'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [13] par un calcul de Monté Carlo. Le potentiel de corrélation est, également, donné par l'équation (II.35) en fonction du paramètre r_s (paramètre de séparation inter-électronique). L'énergie d'échange et de corrélation et le potentiel d'échange et de corrélation utilisés par l'approximation de Hedin et Lundqvist sont donnés par les équations (II.36) et (II.37), respectivement.

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d\vec{r} \quad (\text{II.31})$$

$$V_{x\alpha}(\vec{r}) = -\frac{3}{2}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}\right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.32})$$

$$\begin{cases} \varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x\rho(r)^{\frac{1}{3}} \\ C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

$$V_x = -\frac{C_x}{3}\rho^{-\frac{2}{3}} \quad (\text{II.34})$$

$$\begin{cases} V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012r_s \ln(r_s) - 0.084r_s & r_s < 1 \\ V_c = -0.1423 \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.4445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.334)^2} & r_s \geq 1 \\ r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

$$\begin{cases} \varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} & : \frac{3\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \\ \varepsilon_c[\rho(r)] = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+X^3) \log\left(1+\frac{1}{X}\right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] : A = 21, C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A} \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

$$\begin{cases} V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3}\varepsilon_x(r_s) \\ V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1+\frac{1}{X}\right) \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

II-5 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approche LDA et LSDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons et suppose donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène. De manière générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant non seulement les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation ne dépend non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Elle est généralement donnée comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.38})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: exprimé le gradient de la densité électronique.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) a donné des résultats prometteurs par rapport à ceux de l'approximation de la densité locale (LDA), cette remarque a été confirmée par plusieurs articles notamment les travaux de Perdew et ces collaborateurs [14], appliqués sur plusieurs systèmes. A titre d'exemple, la LDA a montré que le Fer, dans le système cubique à face centrée non magnétique, avait une énergie totale plus basse que celle dans le système cubique à base centrée, par contre l'expérience a montré que le bcc-Fe ferromagnétique possède l'état fondamental le plus bas qui a été, d'ailleurs, confirmé par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II-6 Résolution des équations de Kohn-Sham:

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales **appelées** orbitales de *Kohn-Sham* (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{II.39})$$

Où les $\phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de

Brouillon. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn et Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion C_{ij} pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si les calculs ne concordent pas (critère de convergence), on retourne à la première étape, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.40})$$

i : représente le i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

II-7 Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

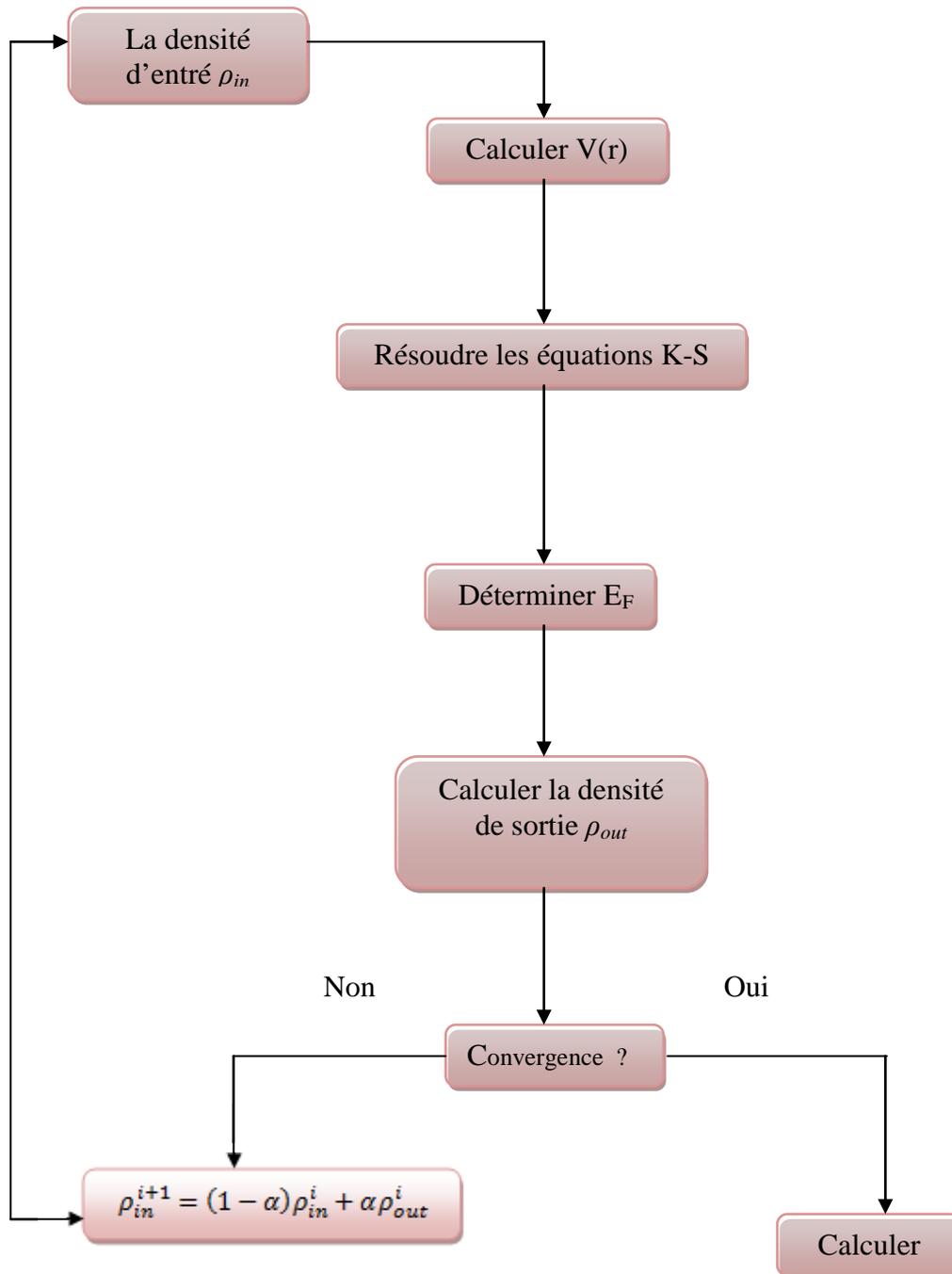


Fig. II-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-8 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II-8-1 Introduction :

Parmi les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux, nous trouvons celle des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). La méthode des ondes planes augmentées (APW), développée en 1937 par Slater [15], et après plusieurs modifications établies par Anderson [16], devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW)). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin Fig. II-2. A l'intérieur des sphères, des potentiels de formes sphériques sont utilisés contre un potentiel plat (constant) en dehors, dans la région extérieure (interstitielle) Fig. II-3. Donc le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Avec $r = |\vec{r}|$

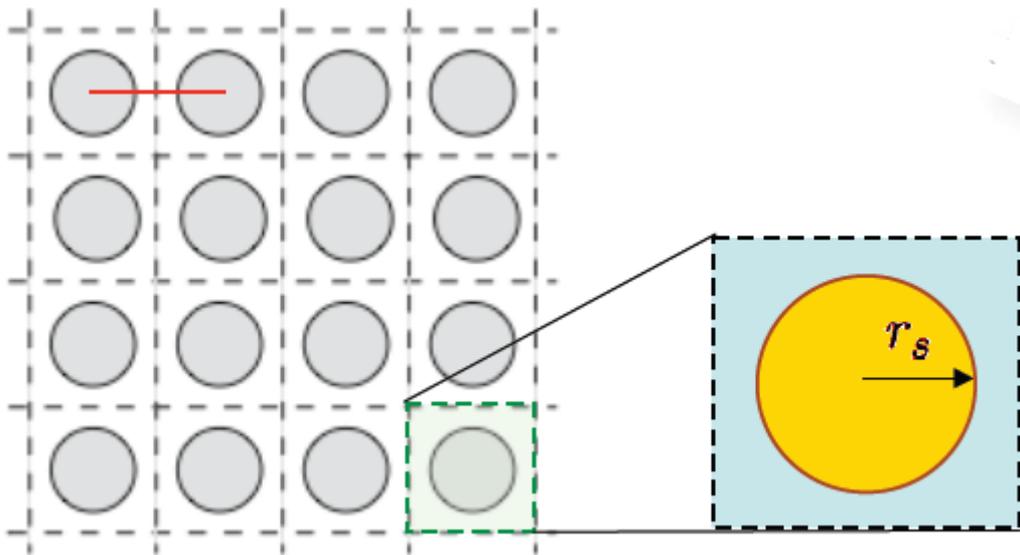


Fig. II-2 : l'approximation du potentiel Muffin-tin.

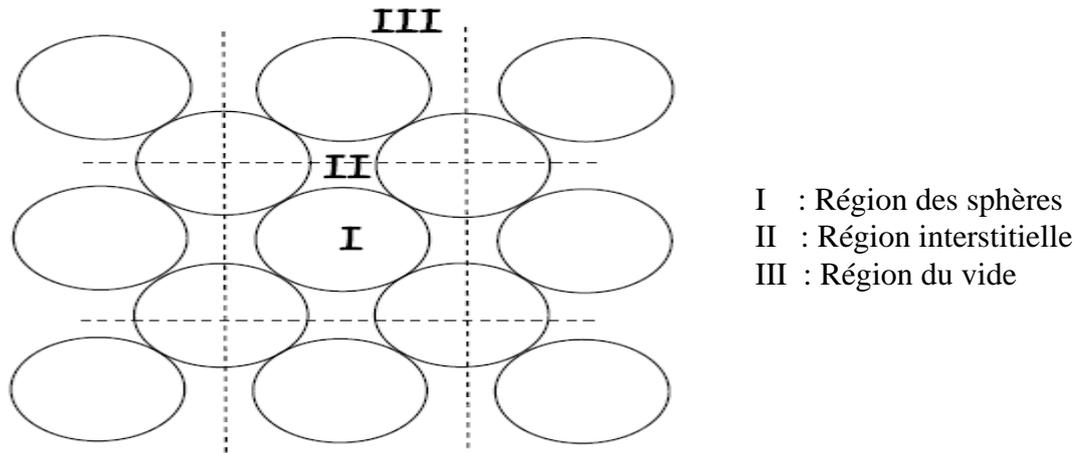


Fig. II-3 : Régions de calcul de l'approximation du potentiel Muffin-tin

II-8-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

D'après l'hypothèse de Slater, l'espace dans un cristal est divisé par deux régions :

- 1- la région de cœur : se situe près du noyau. C'est la région de sphère (MT) concentrée autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayon r_0 . Le potentiel et la fonction d'onde y sont considérés comme étant un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé où le potentiel possède la symétrie sphérique.
- 2- la région interstitielle : se situe entre les atomes, où les fonctions d'ondes sont considérées planes et le potentiel l'est constant. On peut traduire le paragraphe précédent par la formule mathématique suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Où Ω présente le volume de la cellule, Y_{lm} les harmoniques sphériques et C_G présente les coefficients du développement de cette dernière.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.43})$$

Où E_1 présente l'énergie de linéarisation et $V(r)$ le composant sphérique du potentiel Muffin dans la sphère.

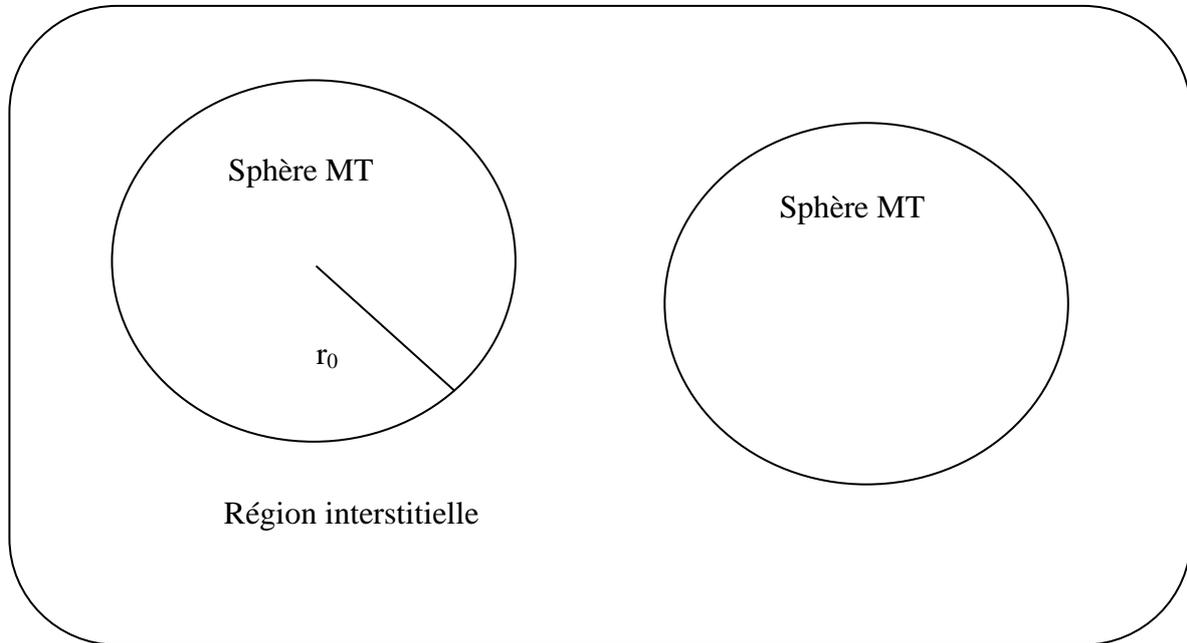


Fig. II-4 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Sur la limite de la sphère les fonctions radiales ne sont pas orthogonales, mais cette orthogonalité est satisfaite à tout état propre du cœur. L'équation suivante exprime l'orthogonalité et non l'orthogonalité de la fonction radiale :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.44})$$

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

Slater a démontré que lorsque le potentiel est constant on peut considérer les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger. Alors que, pour le potentiel sphérique, les fonctions radiales sont des solutions de l'équation précédente.

Ils ont découvert que cette approximation est satisfaisante lorsque la structure du matériau est cubique à faces centrées, ce qui n'est pas le cas avec la diminution de la symétrie des matériaux.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.45})$$

Où J_l c'est la fonction de Bessel.

La fonction $U_l(r)$ dans l'équation (II.45) est dépendante de l'énergie de linéarisation E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT. Donc cette constatation conduit à la séparation entre les fonctions d'ondes radiales et les fonctions d'ondes planes. Cette remarque est considérée comme un problème. Pour surpasser cet obstacle, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen et par Koelling [17]. La rectification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire de fonction radiale $U_l(r)$ et de leur dérivée $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie. Ce qu'a été énoncé précédemment a donné naissance à la méthode FP-LAPW.

II-8-3 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Dans un cristal, nous avons deux régions, la sphère de Muffin-tin qui est la première et l'espace restant, représente la deuxième appelée l'interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères. Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

L'expression donné par l'équation (II.46) présente la fonction d'onde pour les deux régions, où A_{lm} et B_{lm} sont des coefficients correspondant à la fonction U_l et \dot{U}_l , respectivement.

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Dans les méthodes APW et LAPW, les fonctions d'ondes sont considérées comme étant des ondes planes dans la région interstitielle. Par contre à l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont plus adaptées que les fonctions APW. Certainement, dans la méthode LAPW, si l'énergie de linéarisation E_l est différente un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale. En revanche, la méthode APW conserve une seule fonction. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l . Au voisinage de l'énergie de linéarisation la fonction radiale peut être développée comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.47})$$

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. En dépit de cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. La fenêtre énergétique se divise également en deux parties lorsque l'obtention des bandes énergétiques est impossible. Cette astuce dans la méthode LAPW donne des simplifications par rapport à la méthode APW.

II-8-4 L'énergie de linéarisation E_l :

Le bon choix de l'énergie de linéarisation E_l nous permet de minimiser l'erreur commise dans la fonction d'onde (de l'ordre de $O(E - E_l)^2$) et celle commise dans les bandes d'énergie (de l'ordre de $O(E - E_l)^4$). Pour réaliser ce bon choix il faudrait que l'énergie de linéarisation soit près du central de la bande où nous voulons obtenir un bon résultat. On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement cette procédure n'est pas fiable pour d'autre cas. Cet obstacle est dû à la présence de couches hautes dans les atomes lourds et l'extension des états du cœur, appelés états de semi-cœur, dans plusieurs éléments.

Pour les états du cœur possédant le même l , les fonctions augmentées $U_r(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_r(r)Y_{lm}(r)$ ne sont pas orthogonales. Cette orthogonalité inexacte aux états du cœur, dans la méthode (FP-LAPW), est en étroite relation au choix de l'énergie de linéarisation E_l . Le chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie ce qu'on appelle les bandes fantômes. Comme solution, l'énergie de linéarisation E_l a été mise en égalité avec l'énergie de l'état du cœur pour éliminer les bandes fantômes dans le spectre.

II-8-5 les fonctions radiales :

Dans la méthode (LAPW), les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, à condition que les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ soient continuées à la limite de la sphère. Par contre dans la région interstitielle ces fonctions radiales sont des ondes planes. La construction des fonctions de base consiste, également, à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$, leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ et les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui répondent aux conditions aux limites.

Nous avons deux types de la fonction radiale. La fonction radiale non relativiste dont les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l (équation (II.48)) où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée \dot{U}_l de la fonction radiale U_l est donnée par l'équation (II.49) [18]. Si la condition $\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$ est satisfaite, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson. Le cas échéant, nous avons d'autres techniques à considérer :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Ce qui conduit à réduire les normes de la dérivée [19].

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.48})$$

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.49})$$

Le deuxième type de la fonction radiale est la fonction radiale relativiste. Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. L'effet relativiste nécessite que les équations (II-48) et (II-49) doivent être remplacées par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans l'objectif de trouver des solutions acceptables pour ces équations, plusieurs recherches ont été faites [11, 20, 21, 22 et 23] afin d'introduire des techniques pouvant éliminer l'effet spin-orbit. L'équation (II.50) présente les solutions de l'équation de Dirac lorsque les techniques précédentes sont prises en considération.

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{II.50})$$

Avec k présente le nombre quantique relativiste et χ_{kv} présente le spin-orbit à deux composants.

II-9 Wien2k :**II-9-1 Les principaux programmes du code Wien2k :**

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [28]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont : **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.

KGEM: Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

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

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange la densité d'entrée et de sortie.

II-9-2 Diagramme de calcul du code Wien2k :

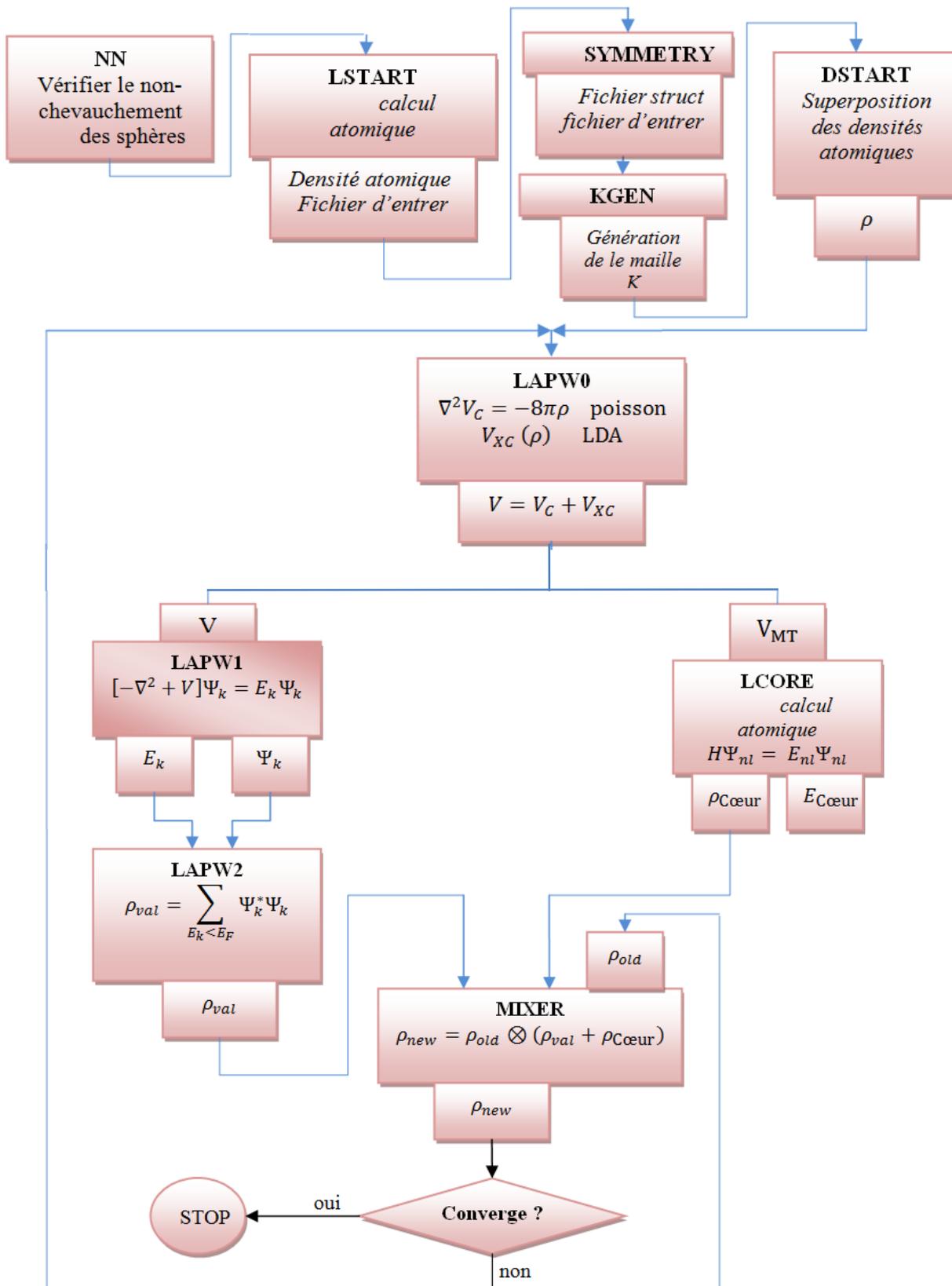


Fig. II-5: la structure du programme Wien2k

Bibliographie

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4] P.-O. Lowdin, *Adv. Chem. Phys.*, 1959, 2, 207.
- [5] L.H.Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc.* 23,542 (1927).
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [7] P. Hohenberg , W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136,864 (1964).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140 (1965).
- [9] J. C. Slater , *Phys. Rev.*,81,385(1951).
- [10] K. Schwartz. *Phys. Rev. B* 5,2466 (1972).
- [11] R. Gaspar ,*Acta Phys. Hung.* 3, 85 (1954).
- [12] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [13] J. P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [14] J.P. perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [16] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [17] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [18] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [19] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [20] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* 9, 2971 (1976).
- [21] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B*18, 2701 (1978).
- [22] T. Takeda, *J. Phys. F* 9, 815 (1979).
- [23] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675 (1980).
- [24] *T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [25] *J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [26] *L. Smrcka, Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [27] *G.R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F* 14, 1671(1987).
- [28] 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.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Détails de calcul :

Les calculs ont été effectués 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.

Le code permet ainsi de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations la LDA étant l'approximation de la densité locale [2] et la GGA étant l'approximation du gradient généralisé [3]. Un calcul self-consistant des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères muffin-tin, avec un cutoff $l_{\max} = 10$ et en ondes planes dans la région interstitielle.

Les composés GaN, AlN et BN 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 trois binaires. Nous avons traité les états Ga ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), N ($1s^2$), B ($1s^2$) 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 ($2s^2 2p^3$), B ($2s^2 2p^1$) 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) $R_{\text{MT}} K_{\text{MAX}} = 7$ (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 -6.0 Ry est, alors, choisie pour les trois binaires.

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).

Binaires	Nombre des points K	R_{MT} (bohr)	
		B	N
BN	1500	B = 1.35	N = 1.40
AlN	1500	Al = 1.66	N = 1.58
GaN	1500	Ga = 1.71	N = 1.65

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

III-2 Les binaires BN, GaN et AlN :

III-2-1 Propriété structurale de BN, GaN et AlN :

Afin de déterminer les propriétés de l'équilibre tel que le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale. Celui-ci est possible dans un intervalle bien défini soit au voisinage du paramètre expérimental a_0 soit à celui du paramètre calculé par d'autres méthodes.

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [4] donnée par :

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

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

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

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

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

Le paramètre du réseau d'équilibre a pour BN, AlN et GaN est donné par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale de BN, AlN et GaN en fonction du volume avec les deux approximations (LDA et GGA), Fig. III-1, III-2 et III-3 respectivement.

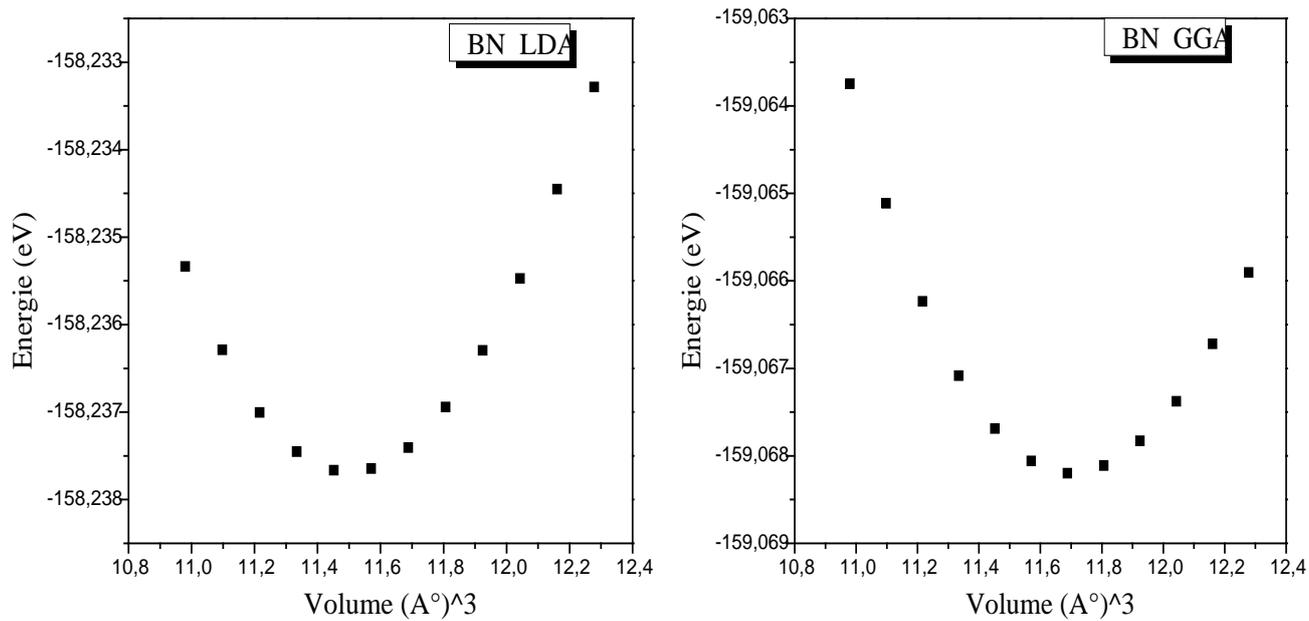


Fig. III-1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du BN en phase zinc-blende avec les deux approximations : LDA et GGA.

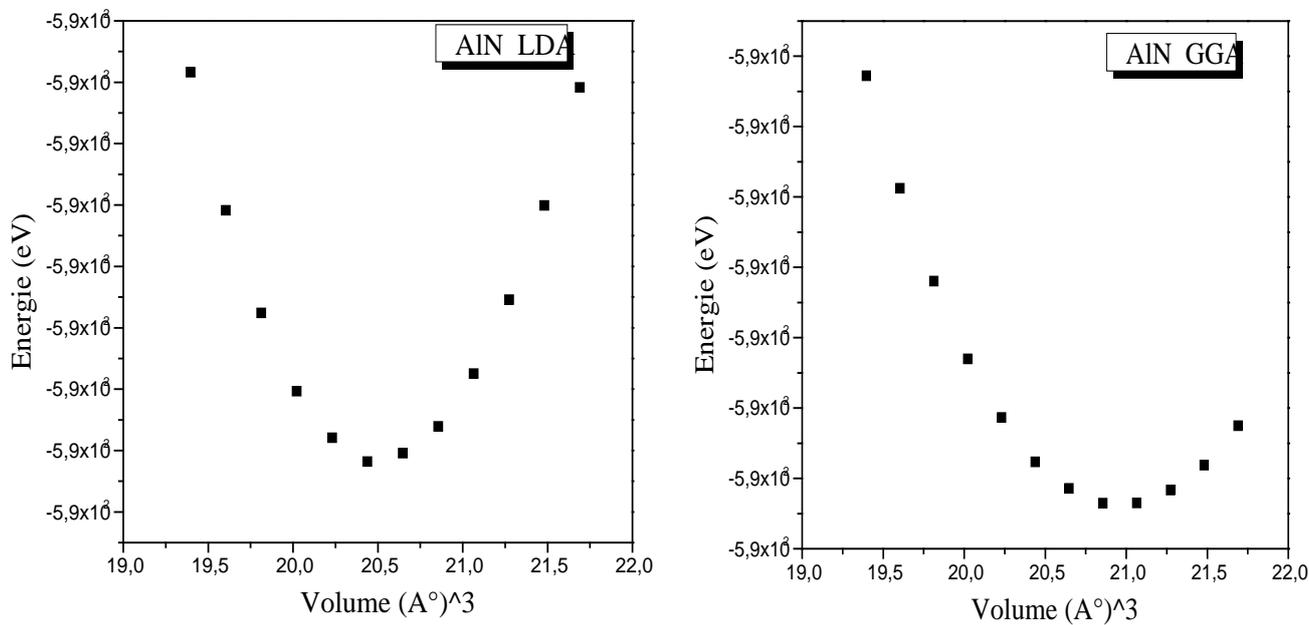


Fig. III-2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du AlN en phase zinc-blende avec les deux approximations : LDA et GGA.

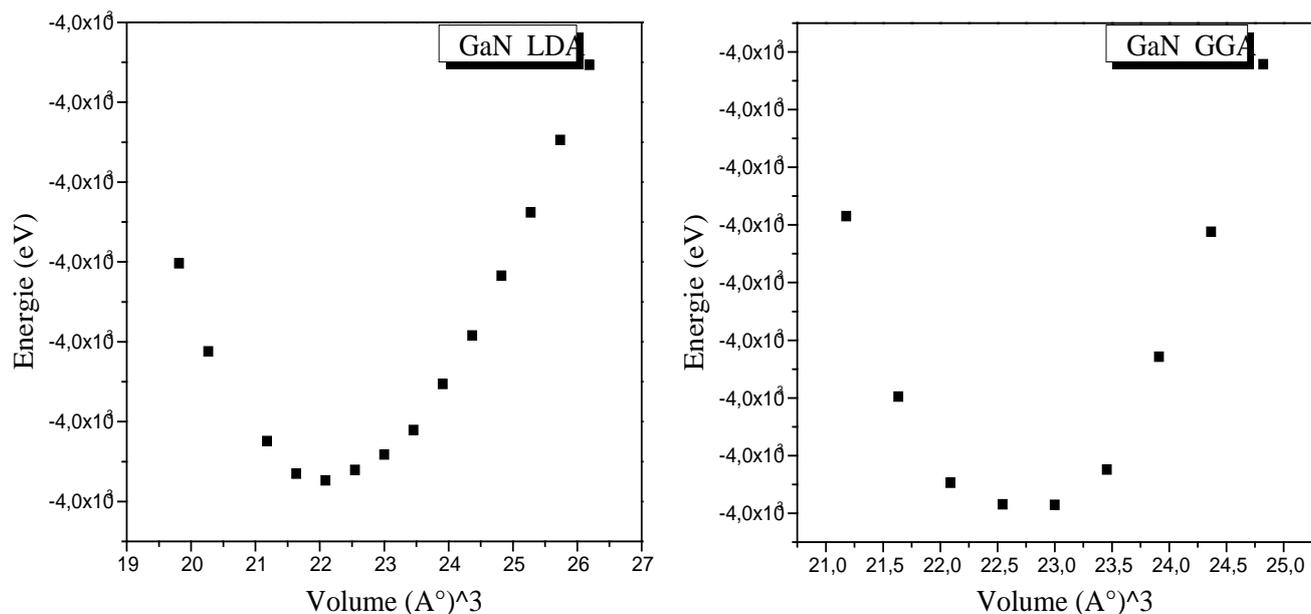


Fig. III-3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du GaN en phase zinc-blende avec les deux approximations : LDA et GGA.

Le paramètre du réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée des composés GaN, AlN et BN 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. La détermination de ces paramètres permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques et optiques.

		<i>Notre calcul</i>		<i>Travaux expérimentaux</i>	<i>Autres calculs</i>
		LDA	GGA(WC)		
BN	a (Å)	3.583	3.605	3.615 [5] ,3.59 [6]	3.63 [13] ,3.58 [14]
	B (GPa)	404	386	400 [6]	371[13] ,401.7 [14]
	B'(GPa)	4.07	4.08	4.1 [6]	3.7 [13] ,3.66 [14]
AlN	a (Å)	4.345	4.377	4.37 [7]	4.346 [12]
	B (GPa)	210	201	-	213 [11] ,206 [10] ,212 [12]
	B'(GPa)	3.62	3.66	-	3.589 [11] ,3.97 [10] ,3.77 [12]
GaN	a (Å)	4.456	4.494	4.49 [5] ,4.50 [6] ,4.53 [9]	4.46 [13] ,4.51 [15] ,4.46 [9]
	B (GPa)	200	200	190 [8]	202 [13] ,191[15] ,201[9]
	B'(GPa)	4.20	4.75	-	4.43 [13] ,4.14 [15] ,3.9 [9]

Paramètre de réseau (a) et le module de compression B et sa dérivée B' pour BN, AlN et GaN dans la phase zinc blende.

Par comparaison, nous notons que la LDA sous estime légèrement la constante de réseau d'environ 0.89 %, 0.58 % et 0.76 % par rapport à celles trouvées expérimentalement pour les composés BN, AlN et GaN respectivement. Par contre la GGA donne de bons résultats par rapport à l'expérimentale. Pour le BN, le module de compressibilité obtenu par la LDA est surestimé d'environ 1% alors que celui calculé par la GGA est sous estimé d'environ 3.5% quant à la valeur expérimentale.

III-2-2 Les Propriétés électroniques de BN, GaN et AlN :

III-2-2-1 Les structures de bandes :

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

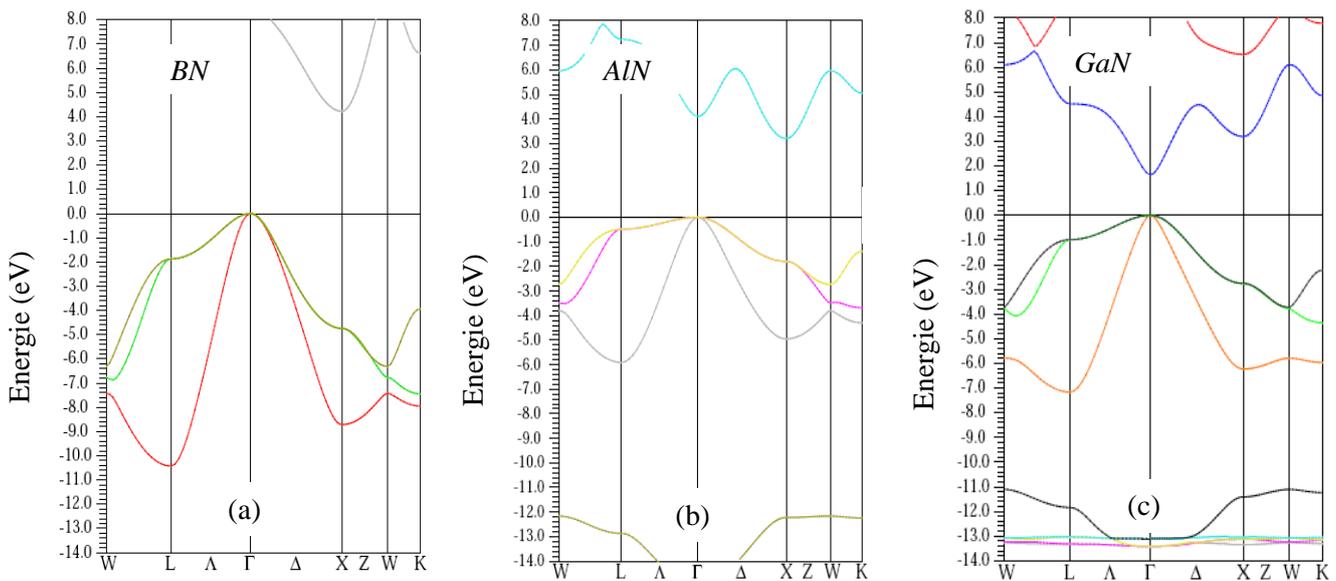


Fig. III-4 : Structures de bandes de BN, AlN et GaN, en phase zinc-blende obtenue par l'approximation GGA.

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 Γ pour GaN. Donc, ce composé possède une transition directe (gap direct). Pour BN

et AlN le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie X. Donc le BN et AlN possèdent une transition indirecte (gap indirect).

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 [16].

		Notre calcul		Autres calculs	Travaux expérimentaux
		LDA	GGA(WC)		
BN	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	8.50	8.59	8.74 [13], 7.78 [13], 8.79 [18], 8.89 [17]	-
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.30	4.22	4.42 [13], 4.35 [13], 4.47 [18]	-
AlN	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	4.21	4.10	5.4 [19]	-
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	3.23	3.20	4.9 [19]	-
GaN	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	1.75	1.64	1.52 [13], 1.91 [13], 2.1 [20]	3.2 [21]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	3.25	3.19	3.30 [13], 3.22 [13]	-

Tableau III-3 : gaps direct $E_g (\Gamma-\Gamma)$ et indirect $E_g (\Gamma-X)$ pour BN, AlN et GaN dans la phase zinc blende.

III-2-2-2 Les densités d'états (DOS) :

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) de BN, GaN et AlN dans la phase zinc-blende entre -20 et 10 eV. Les figures (III-5, III-6 et III-7) illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues par la GGA de ces composés.

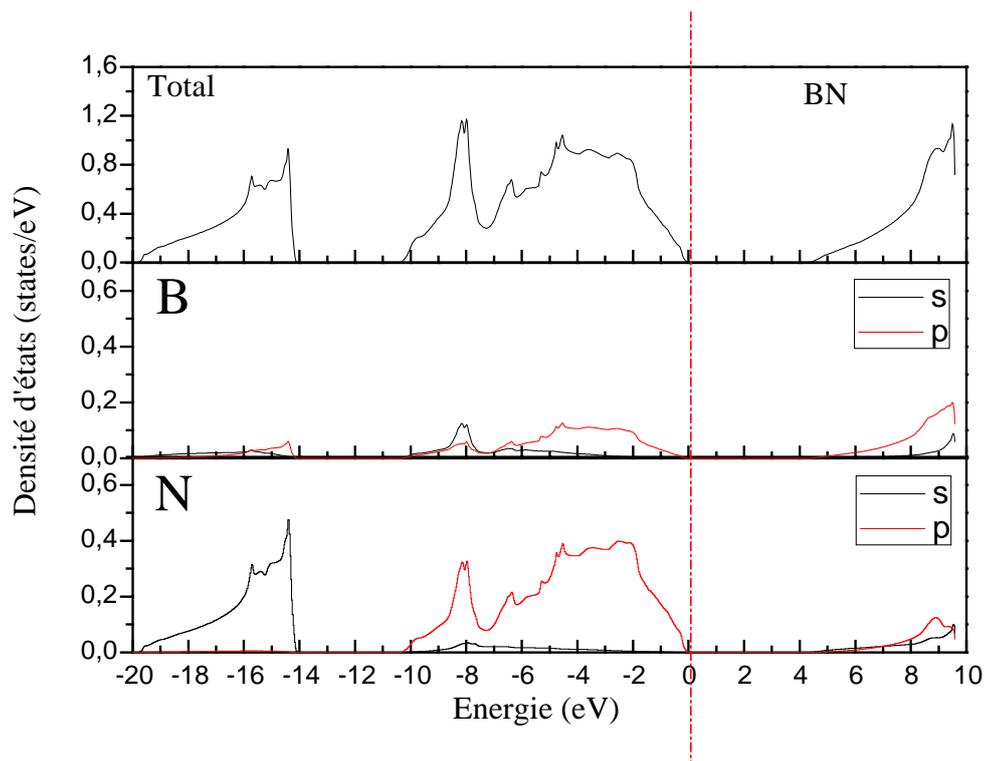


Fig. III-5 : Densités d'états du BN (totale et partielles) en phase zinc blende.

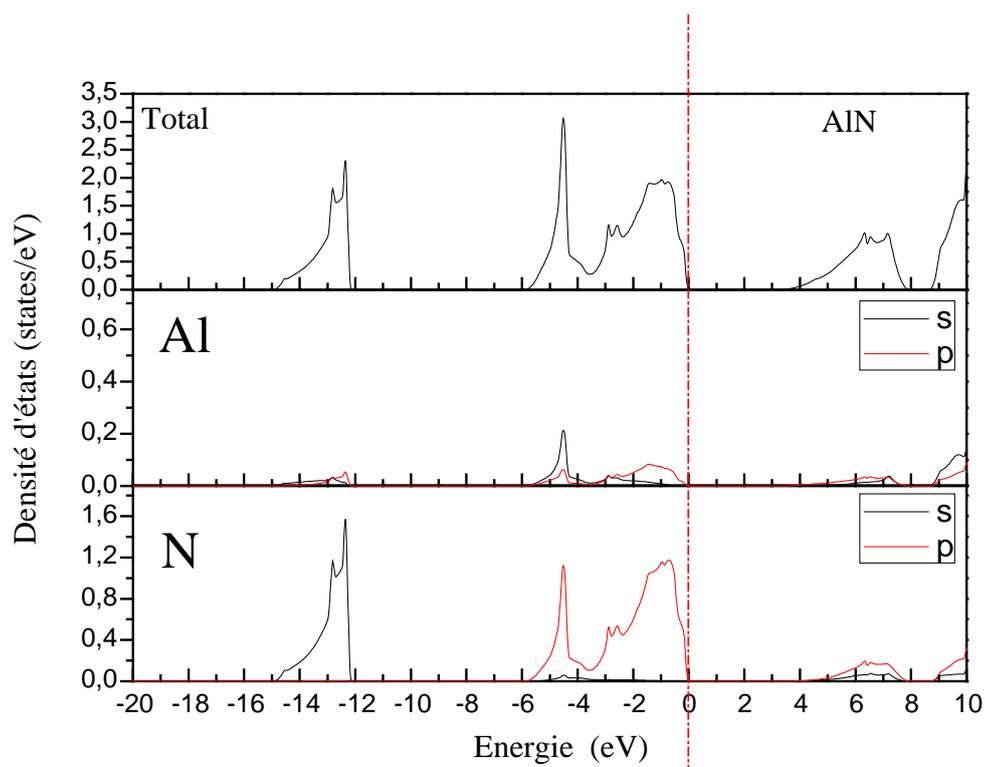


Fig. III-6 : Densités d'états du AlN (totale et partielles) en phase zinc blende.

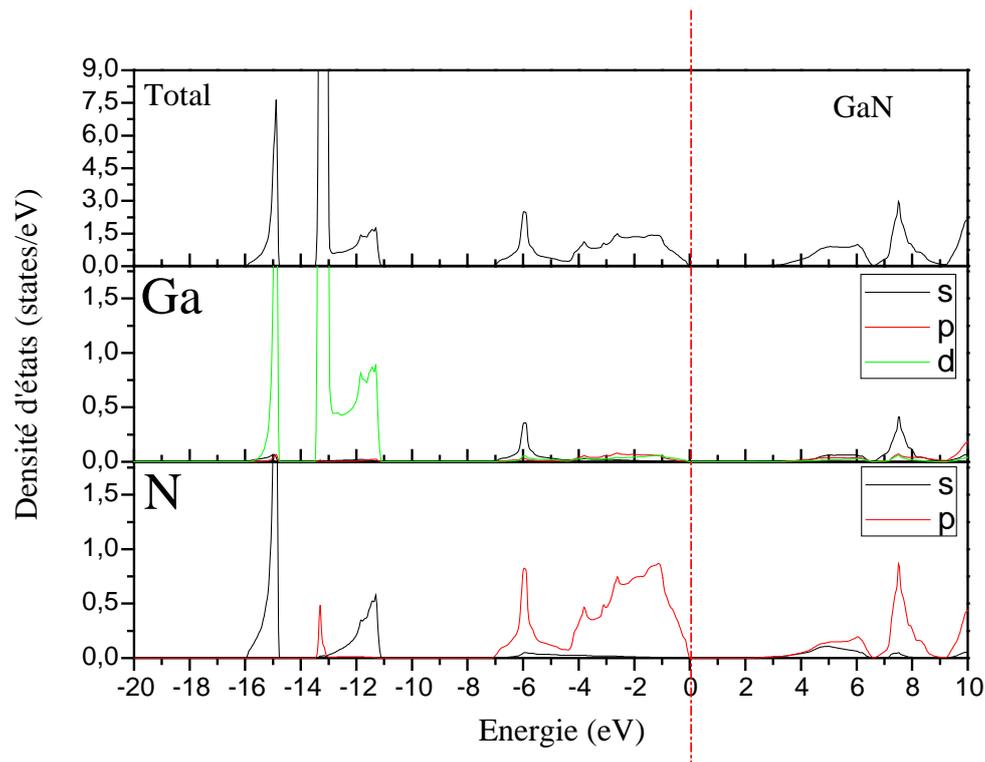


Fig. III-7 : Densités d'états du GaN (totale et partielles) en phase zinc blende.

Pour les deux composés BN et AlN, nous soulignons l'existence de deux structures au dessous et une au dessus du niveau de Fermi. La première structure, dominée par N 2s, est située entre (-19.91 eV et -14.04 eV) et (-15.04 eV et -12.07 eV), respectivement pour le BN et l'AlN. La seconde structure, au dessous du niveau de Fermi, est due à N 2p et à une petite contribution de B 2s pour BN et Al 2s pour AlN. La Fig. III-7 montre que le GaN a deux structures au dessous du niveau de Fermi. La première (de -16,08 à -11,08 eV), située dans le côté inférieur de l'énergie DOS, est composée de deux pics centrés à environ -14,88 et -13,06 eV dont le premier est dû à Ga 3d et N 2s et le second, plus fort, dû à Ga 3d. La troisième structure, au dessus du niveau de Fermi, s'étend jusqu'à 9.58 eV (de 4.17 à 9.58 eV), 13.15 eV (de 3.13 à 13.15 eV) et 12.27 eV (de 1.54 à 12.27 eV) pour les trois composés BN, AlN et GaN, respectivement. Une caractéristique importante à ne pas négliger, est la discontinuité de la densité d'états de chaque matériau, donc la présence du gap énergétique. Ce qui nous informe sur le caractère semi-conducteur des trois matériaux.

III-2-2-3 Les densités de charge :

La densité de charge électronique joue un rôle très important. Elle fournit une bonne description sur les différentes propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la distribution de la densité de charge, nous pouvons déterminer le type de liaisons qui s'établit entre les constituants d'un matériau.

Le calcul de la densité de charge électronique, présentée généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature des liaisons entre atomes. Pour visualiser la nature du caractère des liaisons du BN, AlN et GaN, nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme d'un contour situé dans le plan (100) Fig. III-8, III-9 et III-10. On constate que la formation de liaisons Al-N est favorisée sur Ga-N et même sur B-N, ce qui est cohérent avec l'enthalpie d'AlN nettement supérieure à celles de Ga-N et de B-N. Pour les GaN, AlN et BN, il convient de noter que la densité de charge se déforme fortement vers l'atome d'azote, ce qui est peut être du à la différence importante d'électronégativité (Pauling) entre les atomes Al et N ($\chi_N - \chi_{Al} = 1,5$), Ga et N ($\chi_N - \chi_{Ga} = 1,4$) et B et N ($\chi_N - \chi_B = 1$). Le transfert de charge correspondant au caractère ionique d'AlN et GaN est similaire à celle trouvée dans les autres groupes III nitrures. Ainsi, la liaison du BN est partiellement ionique puisque la densité de charge est polarisée vers l'azote.

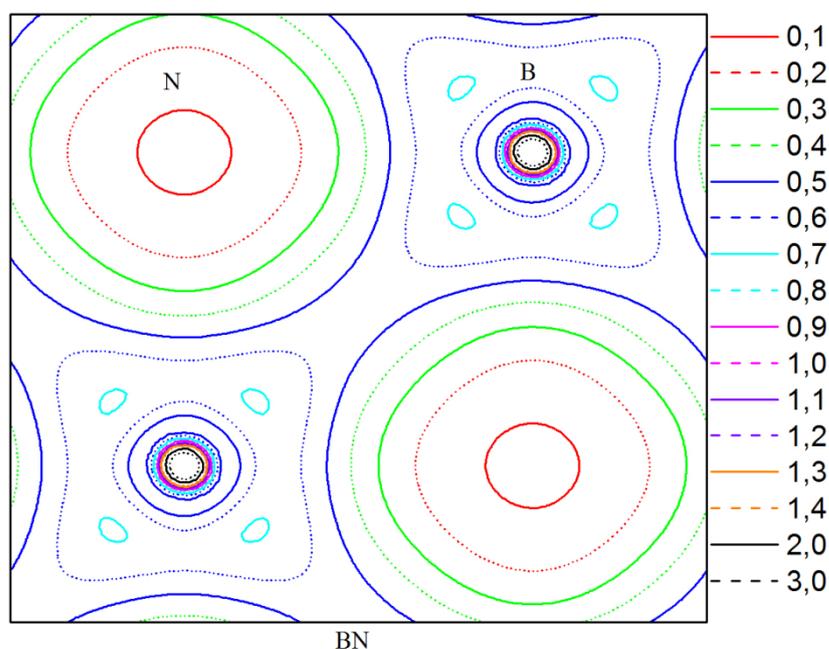


Fig. III-8 : Contours des densités de charge de BN en phase zinc blende dans le plan (100)

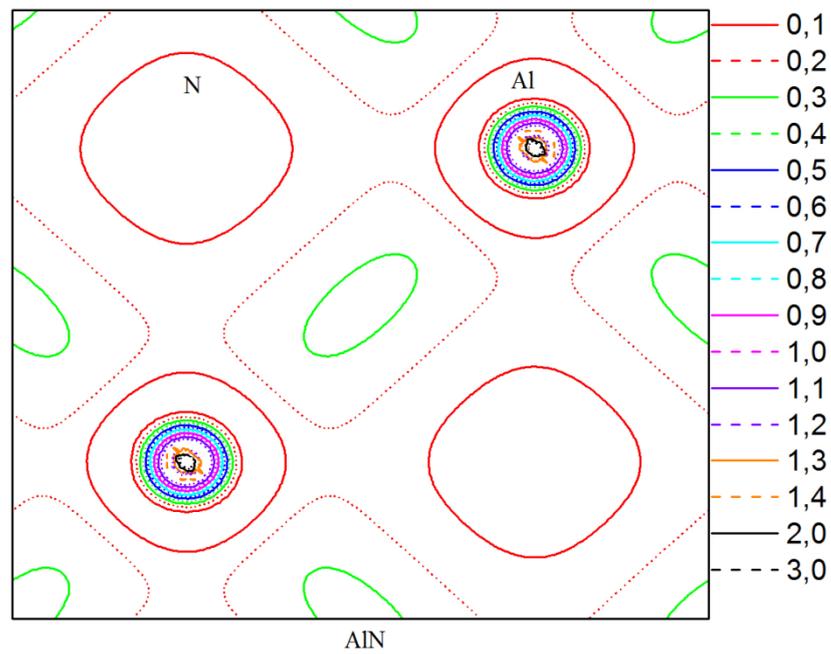


Fig. III-9 : Contours des densités de charge d'AlN en phase zinc blende dans le plan (100)

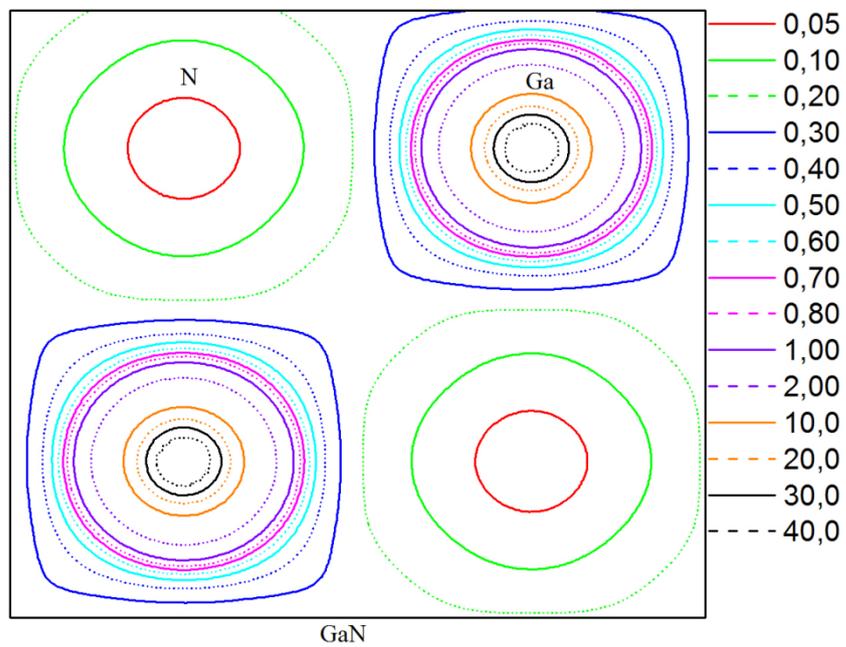


Fig. III-10 : Contours des densités de charge de GaN en phase zinc blende dans le plan (100)

III-3 Les alliages $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$:

III-3-1 Les propriétés structurales de $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$;

La deuxième étape de notre calcul est consacrée à l'étude des alliages $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$. Lorsque les éléments binaires BN et GaN, BN et AlN, GaN et AlN sont associés l'un à l'autre, les alliages formés sont respectivement : $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$.

Afin de simuler les alliages $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$, il est indispensable de faire usage de la technique de la super cellule qui est deux fois la taille d'une cellule élémentaire primitive en direction du plan de base. Il s'agit de construire une cellule de simulation avec un grand nombre d'atomes de gallium pour les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ et $B_xGa_{1-x}N$ et un grand nombre d'atomes d'aluminium pour l'alliage $B_xAl_{1-x}N$ qui peuvent être remplacés progressivement par des atomes d'aluminium et de bore, respectivement, afin de simuler la concentration x . Nous avons utilisé une super cellule constituée de 16 atomes qui correspond à $2 \times 2 \times 2$ super cellule. Ceci permet d'examiner les différentes concentrations de bore dans les deux alliages $B_xGa_{1-x}N$ et $B_xAl_{1-x}N$ et les différentes concentrations d'aluminium dans l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ correspondant à différentes valeurs de x , pour $x = 0.25$, 0.5 et 0.75 . Les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cutoff) $R_{MT} K_{MAX} = 7$ et une énergie de séparation de $-8,0$ Ry ainsi que les points k spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin au nombre de 37 pour les trois ternaires. Les rayons de muffin-tin, considérés pour chaque atome constituant les ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$, sont (1,60, 1,69 et 1,62 Bohr), (1,58, 1,64 et 1,60 Bohr) et (1,62, 1,82 et 1,76 Bohr) respectivement.

Nous suivons la même technique de calcul précédemment vue dans l'étude des composés binaires, le paramètre du réseau d'équilibre a pour $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$, est donné par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale des alliages précédents en fonction du volume en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Les paramètres trouvés (paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivée) des ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$ dans la structure zinc-blende sont présentés et comparés avec d'autres résultats théoriques dans le Tableau III-4. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA de Wu et Cohen.

		<i>Notre calcul</i>		<i>Autres calculs</i>
		LDA	GGA(WC)	
$B_{0.25}Ga_{0.75}N$	a (Å)	4.308	4.341	4.38 [13], 4.31 [13] 4.31 [17], 4.39 [17]
	B (GPa)	232	220	198 [13], 228 [13], 226 [17], 195 [17]
	B' (GPa)	4.40	4.23	4.19 [13], 3.57 [13], 4.1 [17], 4.06 [17]
$B_{0.50}Ga_{0.50}N$	a (Å)	4.126	4.158	4.19 [13], 4.12 [13], 4.13 [17], 4.19 [17]
	B (GPa)	243	229	235 [13], 270 [13], 261[17], 234 [17]
	B' (GPa)	4.74	4.58	3.91 [13], 4.77 [13], 3.88 [17], 3.86 [17]
$B_{0.75}Ga_{0.25}N$	a (Å)	3.893	3.918	3.95 [13], 3.9 [13], 3.86 [17], 3.95 [17]
	B (GPa)	311	299	302 [13], 326 [13], 319 [17], 287 [17]
	B' (GPa)	4.41	4.06	3.15 [13], 1.7 [13], 3.59 [17], 3.8 [17]
$B_{0.25}Al_{0.75}N$	a (Å)	4.206	4.236	4.18 [22]
	B (GPa)	242	219	214 [23] 225[24]
	B' (GPa)	3.33	4.52	-
$B_{0.50}Al_{0.50}N$	a (Å)	4.041	4.069	3.97 [22]
	B ₀ (GPa)	248	238	245 [23] 257[24]
	B ₀ ' (GPa)	4.85	4.34	-
$B_{0.75}Al_{0.25}N$	a (Å)	3.836	3.861	3.75 [22]
	B (GPa)	318	298	296 [23] 312[24]
	B' (GPa)	3.69	4.12	-
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	a (Å)	4.433	4.468	4.39 [25]
	B (GPa)	209	194	203 [25]
	B' (GPa)	4.75	4.88	4.39 [25]
$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	a (Å)	4.404	4.440	4.41 [25]
	B (GPa)	210	196	205 [25]
	B' (GPa)	4.90	4.81	4.46 [25]
$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	a (Å)	4.376	4.409	4.37 [25]
	B (GPa)	210	196	207 [25]
	B' (GPa)	4.61	4.50	4.53 [25]

Tableau III-4 : Paramètre de réseau (a) et le module de compression B et sa dérivée B' pour $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$.

La constante de réseau de l'alliage $A_xB_{1-x}C$ est généralement exprimée sous une relation linéaire (loi de Vegard) [26] de (x) concentration comme indiqué dans l'équation suivante:

$$a(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (\text{III-4})$$

La constante de réseau de l'alliage $A_xB_{1-x}C$ en fonction de la composition (x) peut être estimée à l'aide de l'équation qui suit:

$$a(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} - x(1 - x)b \quad (\text{III-5})$$

Où a(x) est la composition de la constante de réseau dépendant de l'alliage $A_xB_{1-x}C$; a_{AC} et a_{BC} sont les constantes de réseau des composés binaires AC et BC, respectivement, et le

terme quadratique b est le paramètre de courbure de la constante de réseau. Les résultats présentés dans les figures III-11, III-12 et la III-13 en utilisant Eq. (III-5), montrent que le paramètre de courbure de la constante de réseau est $b = -0,42 \pm 0,041 \text{ \AA}$, $b = -0,306 \pm 0,021 \text{ \AA}$ et $b = 0,017 \pm 0,001 \text{ \AA}$ pour $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, respectivement. Nous trouvons une sous-estimation des paramètres de maille pour $B_xGa_{1-x}N$ et $B_xAl_{1-x}N$ et une petite déviation par rapport à la loi de Vegard linéaire pour $Al_xGa_{1-x}N$. Pour le module de compressibilité, nous avons observé une augmentation non linéaire avec la composition du Bore pour les alliages $B_xGa_{1-x}N$ et $B_xAl_{1-x}N$ fig. III-14 et fig. III-15, respectivement et une stabilité de ce module en fonction d'aluminium pour $Al_xGa_{1-x}N$ fig. III-16. Nous ne pouvons pas privilégier dans ce calcul une approximation par rapport à une autre parce que nous n'avons pas les données de l'expérience pour $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$, mais on peut continuer le calcul par l'approximation GGA du moment qu'elle a donné des résultats satisfaisants pour les binaires.

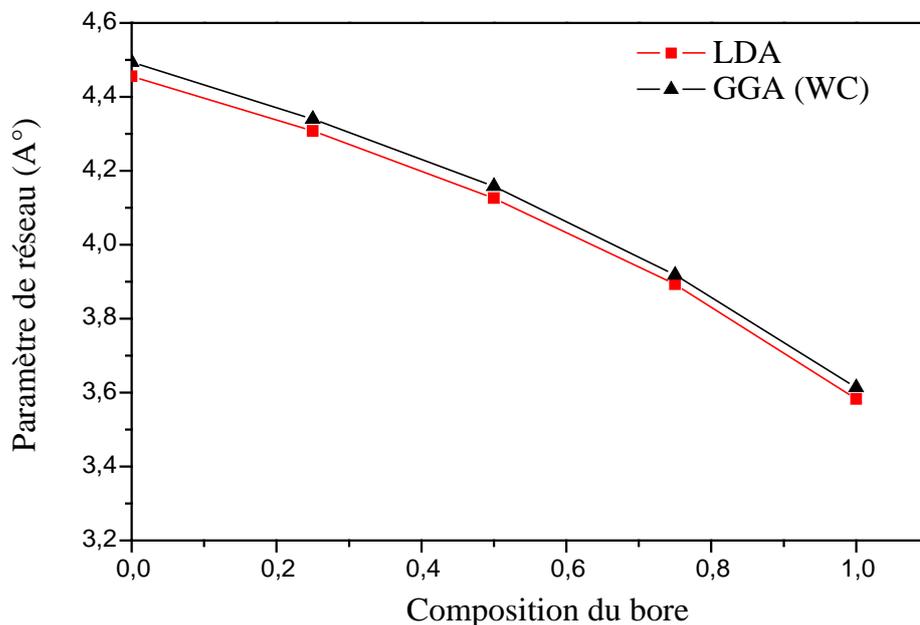
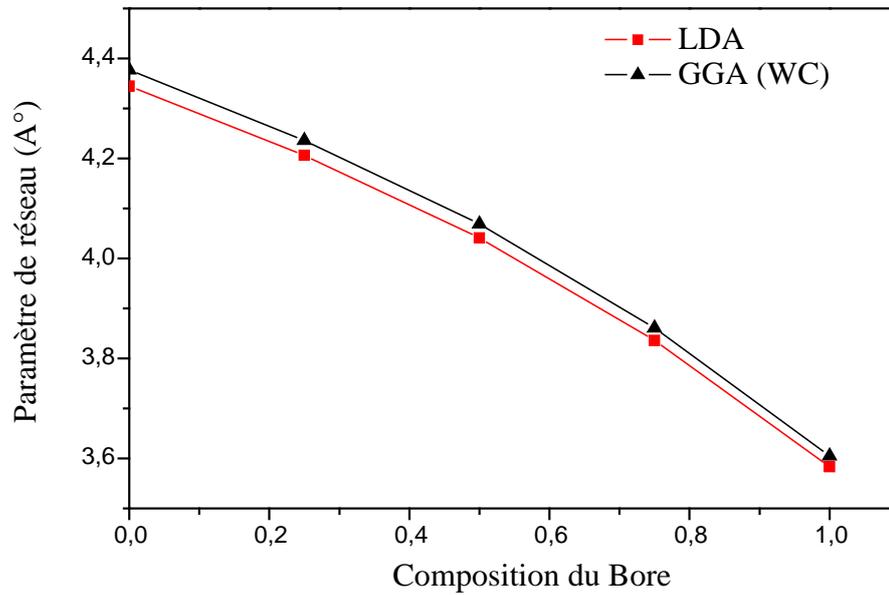
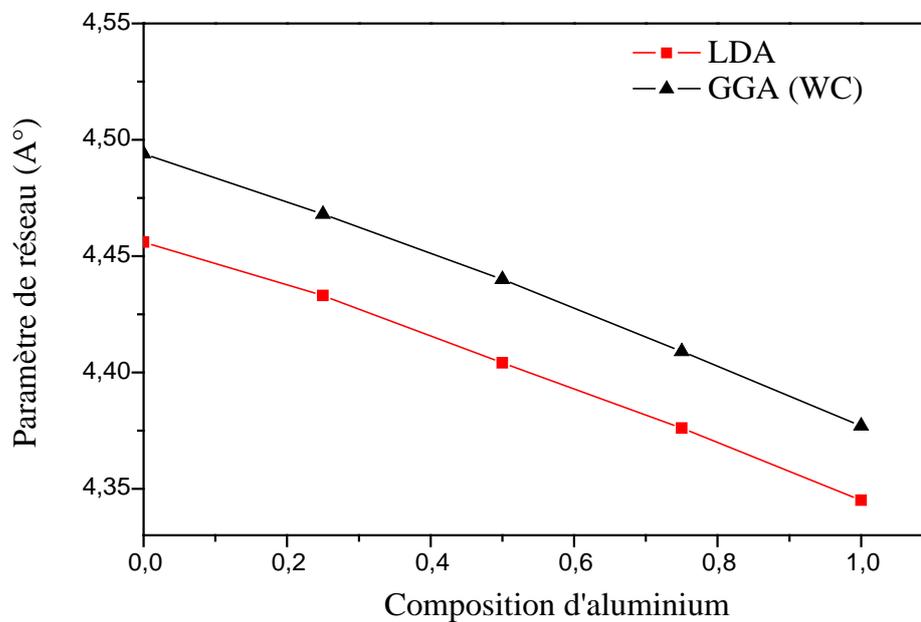
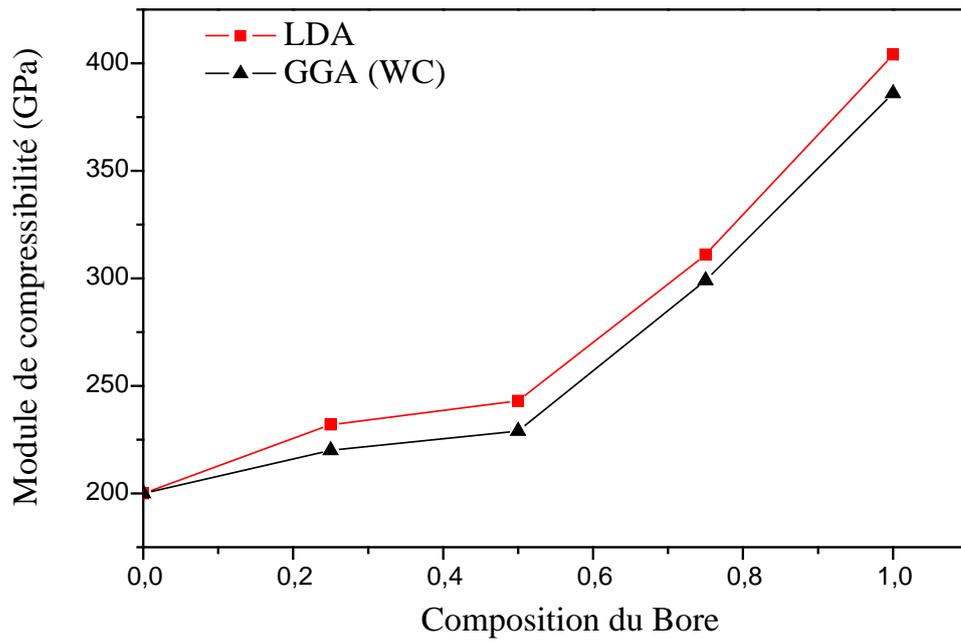
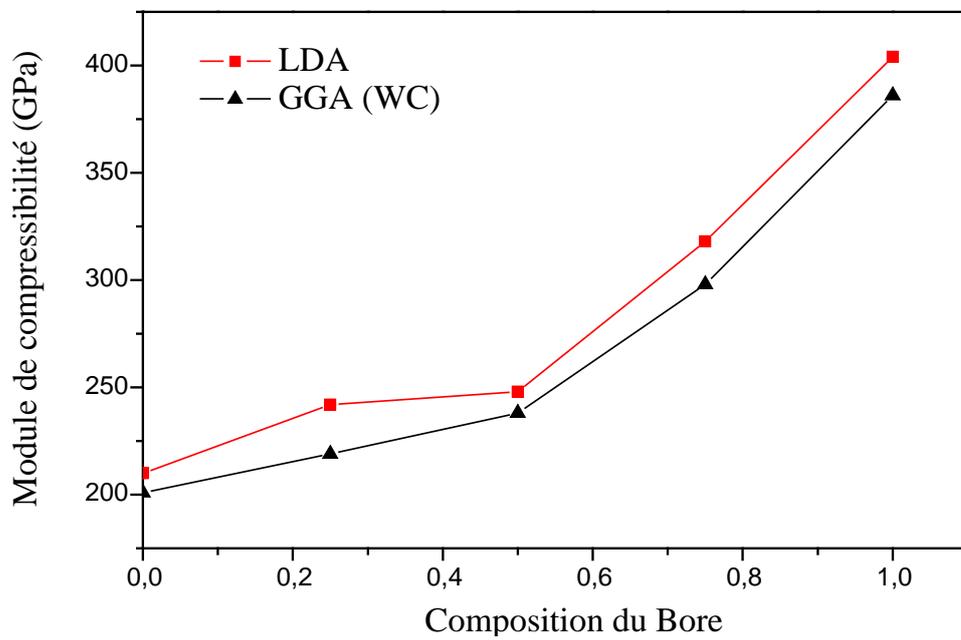


Fig. III-11 : Variation du paramètre de réseau de $B_xGa_{1-x}N$

Fig. III-12 : Variation du paramètre de réseau de $B_xAl_{1-x}N$ Fig. III-13 : Variation du paramètre de réseau d' $Al_xGa_{1-x}N$

Fig. III-14 : Variation du Module de compressibilité pour le $B_xGa_{1-x}N$ Fig. III-15 : Variation du Module de compressibilité pour le $B_xAl_{1-x}N$

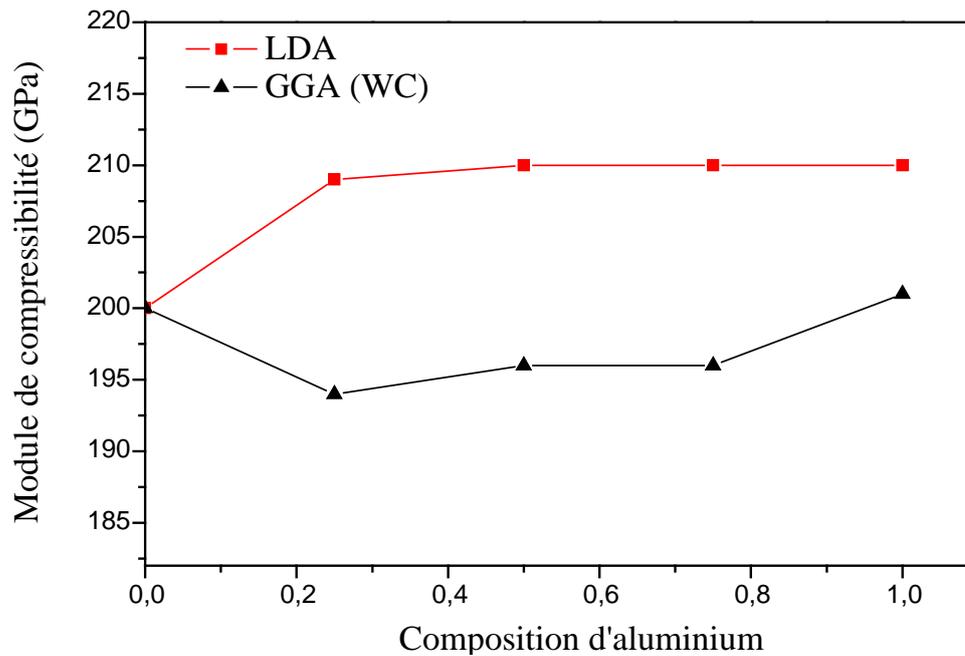


Fig. III-16 : Variation du Module de compressibilité pour le $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

III-3-2 Les propriétés électroniques de $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$:

III-3-2-1 Les structures de bandes :

La connaissance des structures de bandes d'énergie dans les semi-conducteurs, fournit une information précieuse quant à leur utilité potentielle dans la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les groupes nitride III et leurs composés étant des matériaux prometteurs pour leur application dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques, la connaissance précise des structures de bande des alliages $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ devient essentielle.

Les structures de bandes le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour les ternaires $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, correspondant à différentes valeurs de x, $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , sont calculées aux paramètres de mailles d'équilibre et sont représentées dans les figures III.17, III.18 et III.19. A partir de ces figures, nous pouvons voir clairement le comportement semi-conducteur des ternaires. Les résultats obtenus sont comparés à des données expérimentales et théoriques disponibles dans le tableau III-5.

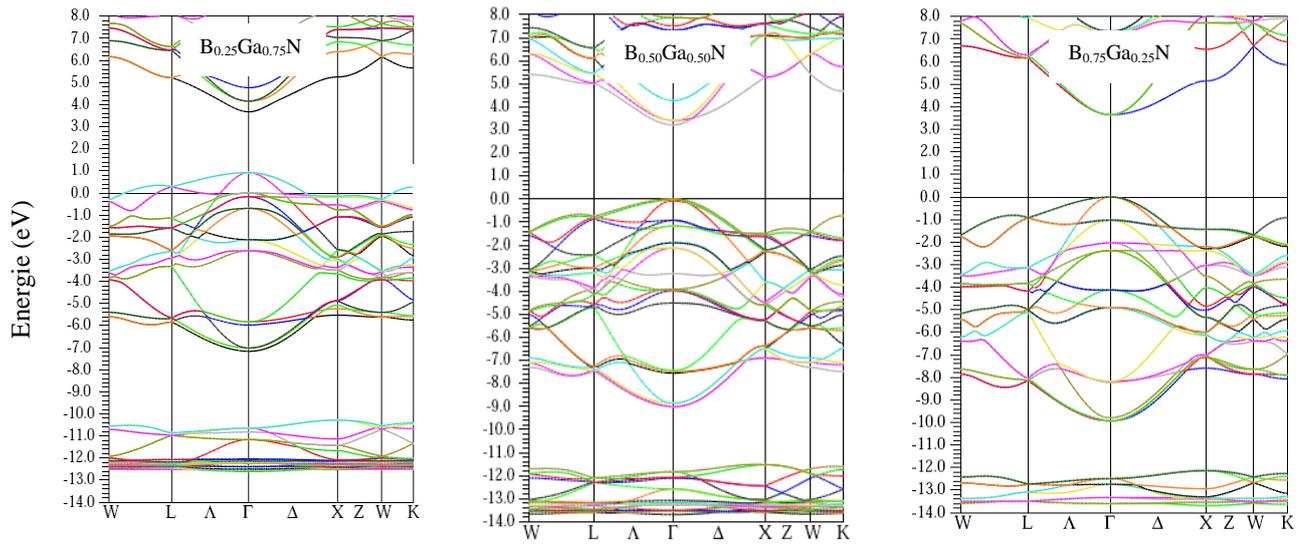


Fig. III-17 : Structures de bandes de $B_xGa_{1-x}N$ obtenue par l'approximation GGA.

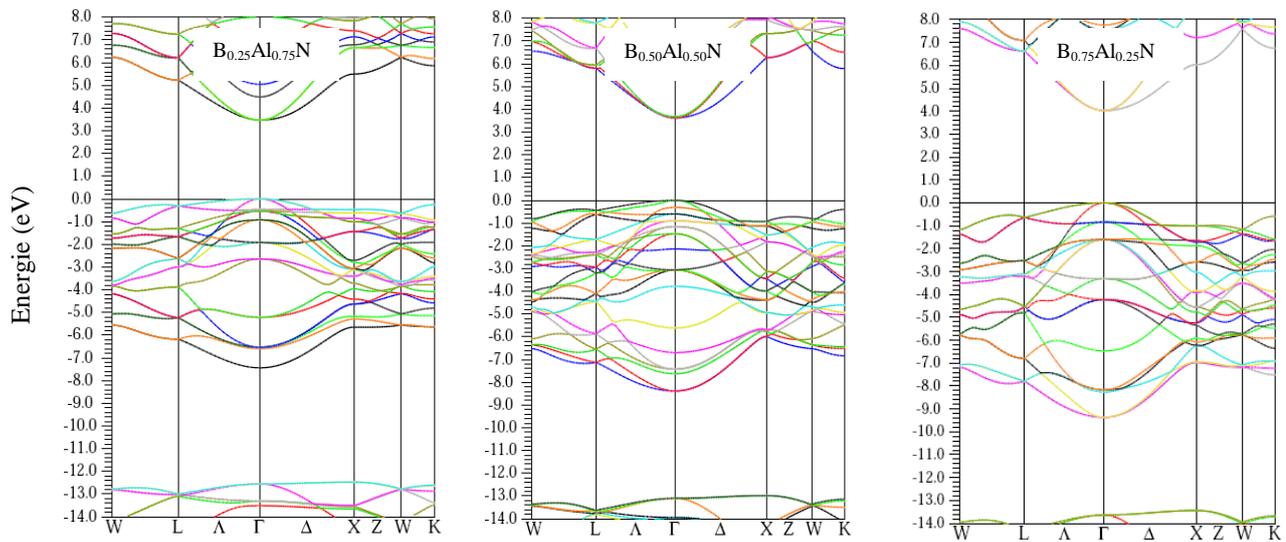


Fig. III-18 : Structures de bandes de $B_xAl_{1-x}N$ obtenue par l'approximation GGA.

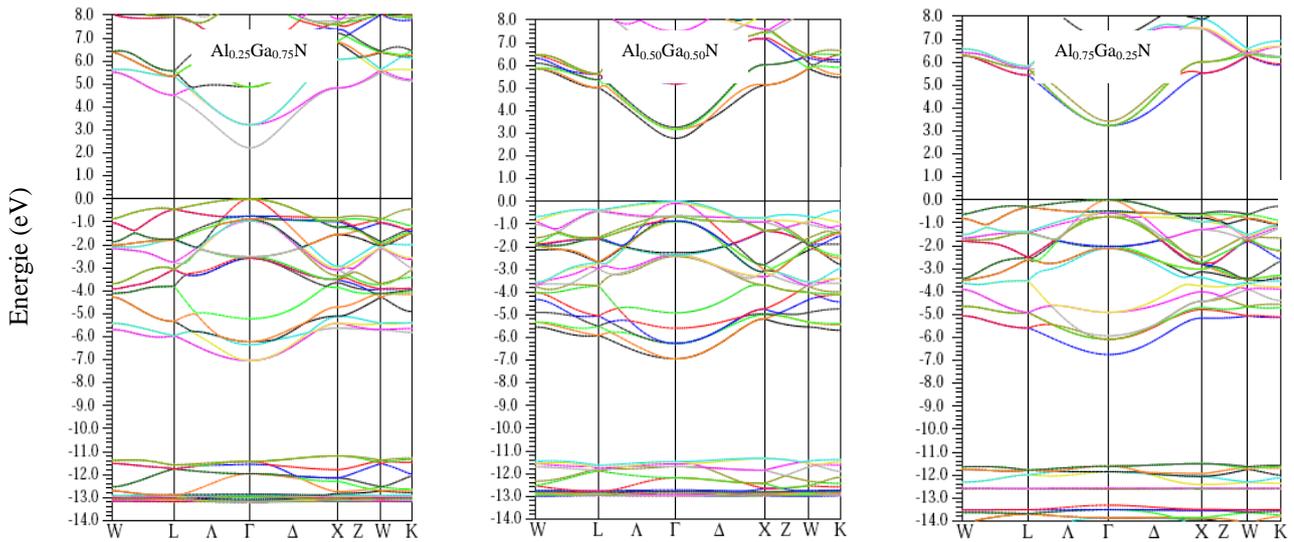


Fig. III-19 : Structures de bandes de $Al_xGa_{1-x}N$ obtenue par l'approximation GGA.

		Notre calcul		<i>Autres calculs</i>
		LDA	GGA(WC)	
$B_{0.25}Ga_{0.75}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	2.87	2.78	2.32 [13], 2.73 [13], 2.95 [17]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.36	4.36	3.48 [13], 3.6 [13], 4.45 [17]
$B_{0.50}Ga_{0.50}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	3.27	3.22	3.35 [13], 3.26 [13], 3.4 [17]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	5.30	5.28	4.03 [13], 3.97 [13], 5.36 [17]
$B_{0.75}Ga_{0.25}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	3.71	3.65	3.77 [13], 3.67 [13], 3.9 [17]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	5.16	5.15	4.27 [13], 4.19 [13], 6.3 [17]
$B_{0.25}Al_{0.75}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	3.50	3.47	3.7 [23], 3.45 [24]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	5.50	5.50	-
$B_{0.50}Al_{0.50}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	3.66	3.62	4.4 [23], 3.64 [24]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	6.27	6.28	-
$B_{0.75}Al_{0.25}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	4.08	4.03	4.9 [23], 4.05 [24]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	6.04	6.07	-
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	2.32	2.22	2.221[27], 3.75 [25]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.87	4.82	4.80 [25]
$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	2.87	2.77	2.781[27], 4.25 [25]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	5.17	5.14	4.75 [25]
$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	3.27	3.24	2.503[27], 4.82 [25]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	5.55	5.53	4.65 [25]

Tableau III-5 : gaps direct $E_g (\Gamma-\Gamma)$ et indirect $E_g (\Gamma-X)$ $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$.

L'énergie de bande interdite de l'alliage $A_xB_{1-x}C$ en fonction de la composition (x) peut être estimée à l'aide de l'équation suivante:

$$E_g(x) = xE_{g_{AC}} + (1-x)E_{g_{BC}} - x(1-x)b \quad (\text{III-6})$$

Où $E_g(x)$ est l'énergie de bande interdite de la solution $A_xB_{1-x}C$, $E_{g_{AC}}$ et $E_{g_{BC}}$ sont l'énergie de bande interdite des composés binaires AC et BC, respectivement, et le terme quadratique b est le paramètre de courbure de l'alliage $A_xB_{1-x}C$.

Après le bon ajustement de l'énergie de gap des ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$, calculée aux paramètres de mailles d'équilibres, celle-ci est représentée dans les figures III-20, III-21 et III-22 respectivement.

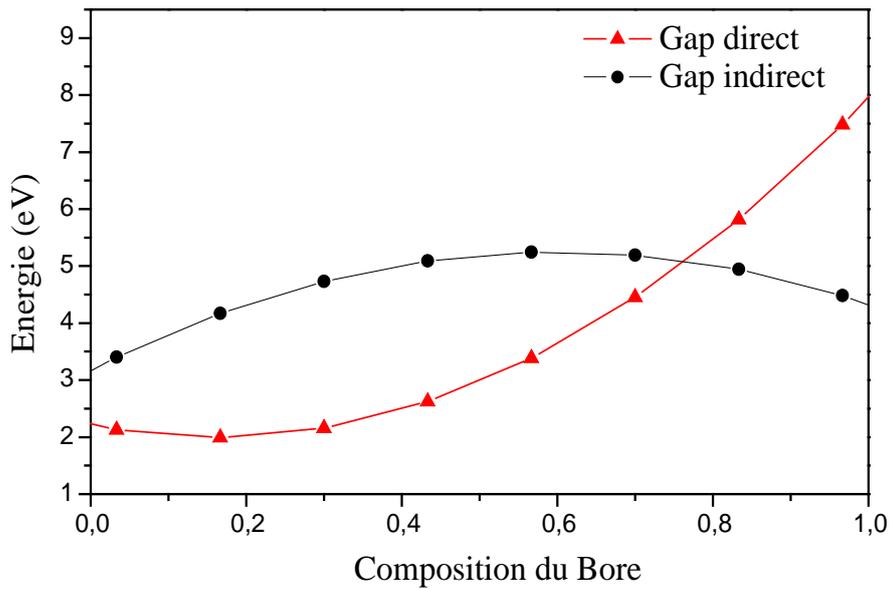


Fig. III-20 : Énergie de gaps direct et indirect de $B_xGa_{1-x}N$

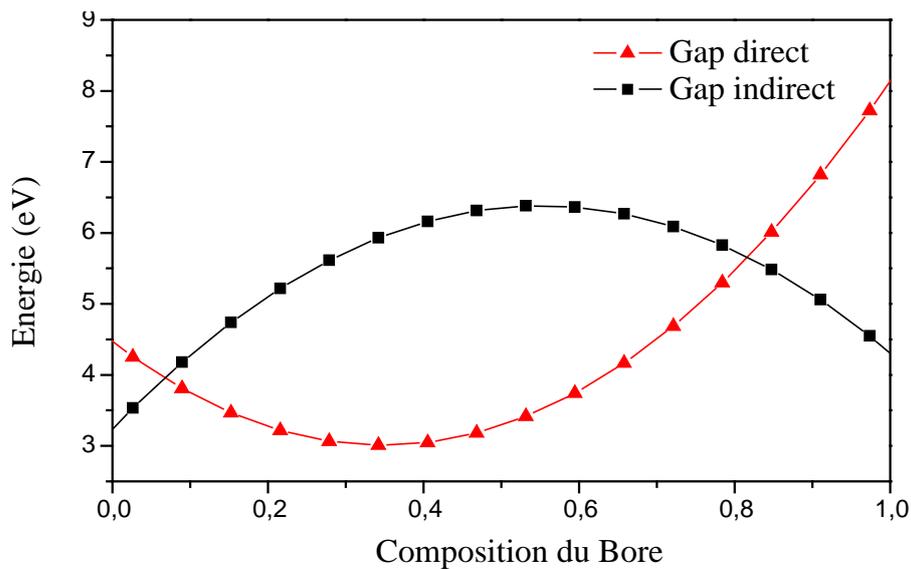


Fig. III-21 : Énergie de gaps direct et indirect de $B_xAl_{1-x}N$

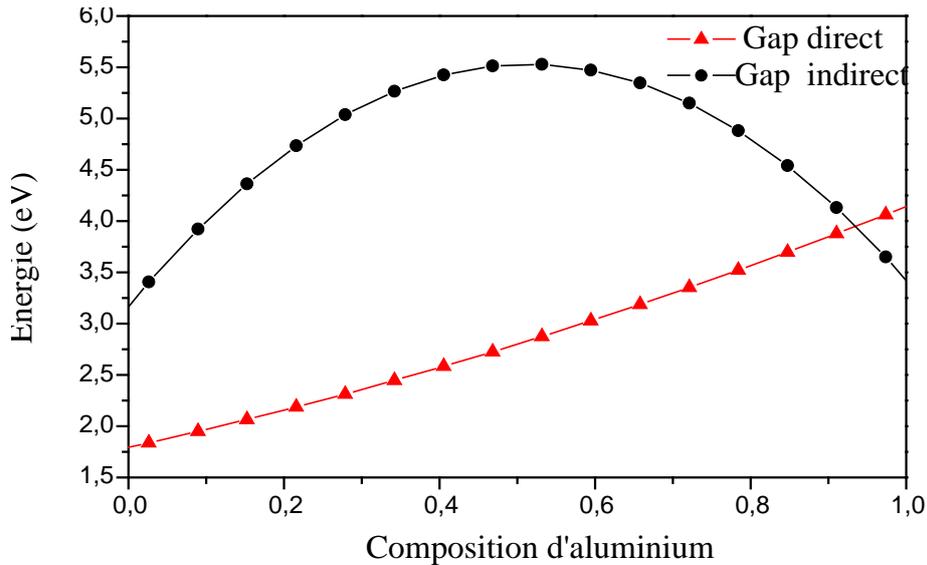


Fig. III-22 : Energie de gaps direct et indirect de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

On constate que le $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a une transition de phase du gap direct vers le gap indirect pour des teneurs en bore élevées ($x > 0,75$) et pour $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, le gap direct se trouve entre 0,07 et 0,83 par rapport à la concentration du bore ($0,07 < x < 0,83$) et le $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a un gap direct.

Les approximations LDA et GGA sont généralement connues pour une sous estimation importante (jusqu'à 50%) de la largeur de bande interdite ; ce qui est dû à l'erreur d'auto-interaction et l'absence de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation. Les résultats obtenus ne peuvent être, donc, fiables du point de vue valeurs mais ils peuvent nous aider à distinguer la nature du gap.

III-4 L'alliage $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$:

Afin de simuler l'alliage $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, il est indispensable de faire usage de la technique de la super cellule qui est deux fois la taille d'une cellule élémentaire primitive en direction du plan de base. Il s'agit de construire une cellule de simulation avec un grand nombre d'atomes de gallium pour l'alliage $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ qui peuvent être remplacés progressivement par des atomes d'aluminium et de bore afin de simuler la concentration x et y . La figure III-23 représente la super cellule de $\text{B}_{0.1875}\text{Al}_{0.0625}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$. Nous avons utilisé une super cellule constituée de 32 atomes, correspondant à $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ super cellule. Ceci permet d'examiner les différentes concentrations de bore et d'aluminium simultanément dans l'alliage $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$. Les rayons MT (RMT) pour les atomes B, Al, Ga et N sont

adoptés à 1,63, 1,67, 1,71 et 1,65 bohr, respectivement. Les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cutoff) $R_{MT} K_{MAX} = 7$ et une énergie de séparation de - 8,0 Ry ainsi que les points k spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin au nombre de 37.

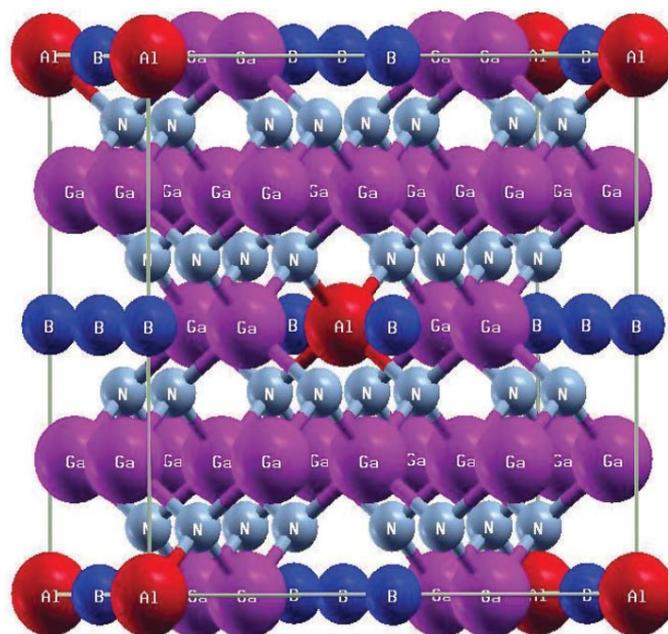


Fig. III-23 : Figure représentative pour une super cellule de 32 atomes

III-4 -1 Les propriétés structurales de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$:

La troisième étape de notre calcul est consacrée à l'étude du quaternaire $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$, à différentes concentrations du bore (x) et d'aluminium (y), en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen. Le paramètre de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée et la nature de la structure de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$, sont présentés dans le tableau III-6. Évidemment, la variation de la phase correspondant à différentes valeurs x et y pour le $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ (216/F-43m/ cubique, 119/I-4m2/ Tetragonale et 22/F222/ Orthorhombique) a un caractère prédictif que l'on pourrait s'attendre au calcul DFT ; donc elle doit être soumise à la vérification expérimentale. Selon les résultats tracés sur la Fig. III-24, la constante de réseau de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ peut être ajustée comme suit:

$$a(x, y) = 4.494 - 0.536x - 0.387x^2 - 0.124y - 0.0002y^2 \quad (\text{III-7})$$

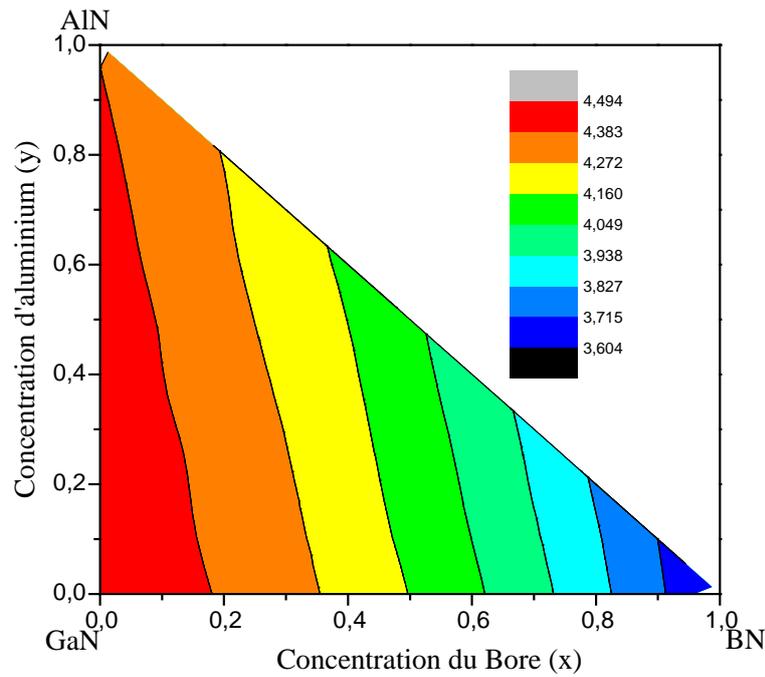


Fig. III-24 : Paramètre de réseau de $B_xAl_xGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration x et y

Ces résultats indiquent que la constante de réseau de $B_xAl_xGa_{1-x-y}N$ a deux écarts : le premier très faible lorsque l'aluminium est ajouté et le deuxième large quand le bore est incorporé. On constate que la constante de réseau diminue dans les deux cas. Ces résultats pourraient être dus à la taille et à la différence d'électronégativité entre les atomes B et Al ($\chi_B = 2,04$ et $\chi_{Al} = 1,61$). Il est très clair du tableau III-6 que le module de compressibilité et sa dérivée calculée pour $B_xAl_xGa_{1-x-y}N$ varient de manière non linéaire en fonction du bore et de l'aluminium.

(x, y)	Structure	a [Å]	B [GPa]	B' [GPa]
(0.125, .125)	216/ <i>F-43m</i> / cubic	4.40	212	4.87
(0.125, 0.25)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.39	220	4.12
(0.125,0.375)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.37	214	4.07
(0.125,0.5)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.36	203	4.71
(0.125,0.625)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.34	209	4.01
(0.125, 0.75)	216/ <i>F-43m</i> / cubic	4.33	205	4.55
(0.25,0.125)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.32	223	3.88
(0.25, 0.25)	111/ <i>P-42m</i> / Tetragonal	4.31	222	4.15
(0.25, 0.375)	22/ <i>F222</i> / Orthorhombic	4.29	202	4.54
(0.25, 0.5)	111/ <i>P-42m</i> / Tetragonal	4.27	214	4.60
(0.25, 0.625)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.25	219	4.65
(0.375,0.125)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.24	221	4.16
(0.375, 0.25)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.22	227	4.11
(0.375,0.375)	22/ <i>F222</i> / Orthorhombic	4.20	241	3.57
(0.375, 0.5)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.18	224	4.44
(0.5, 0.125)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.13	267	3.25
(0.5, 0.25)	111/ <i>P-42m</i> / Tetragonal	4.11	243	4.43
(0.5, 0.375)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.09	251	3.86
(0.625,0.125)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.02	277	3.78
(0.625, 0.25)	119/ <i>I-4m2</i> / Tetragonal	4.00	256	4.49
(0.75, 0.125)	216/ <i>F-43m</i> / cubic	3.89	302	3.86

Tableau III-6 : Paramètre de réseau (a) et le module de compression B et sa dérivée B' pour $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ avec différents concentration x et y

III-4 -2 Les propriétés électroniques de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$:

III-4 -2-1 Les structures de bandes :

Les structures de bandes calculées de l'alliage $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ pour différentes concentrations x et y, en utilisant l'approximation GGA (WC), ont été montrées dans la Fig. III-25. Nous avons pris comme exemple quatre paires de concentrations (x, y), (0,125, 0,5), (0,25, 0,25), (0, 5, 0,125) et (0,75, 0,125). On peut voir clairement le comportement semi-conducteur de cet alliage.

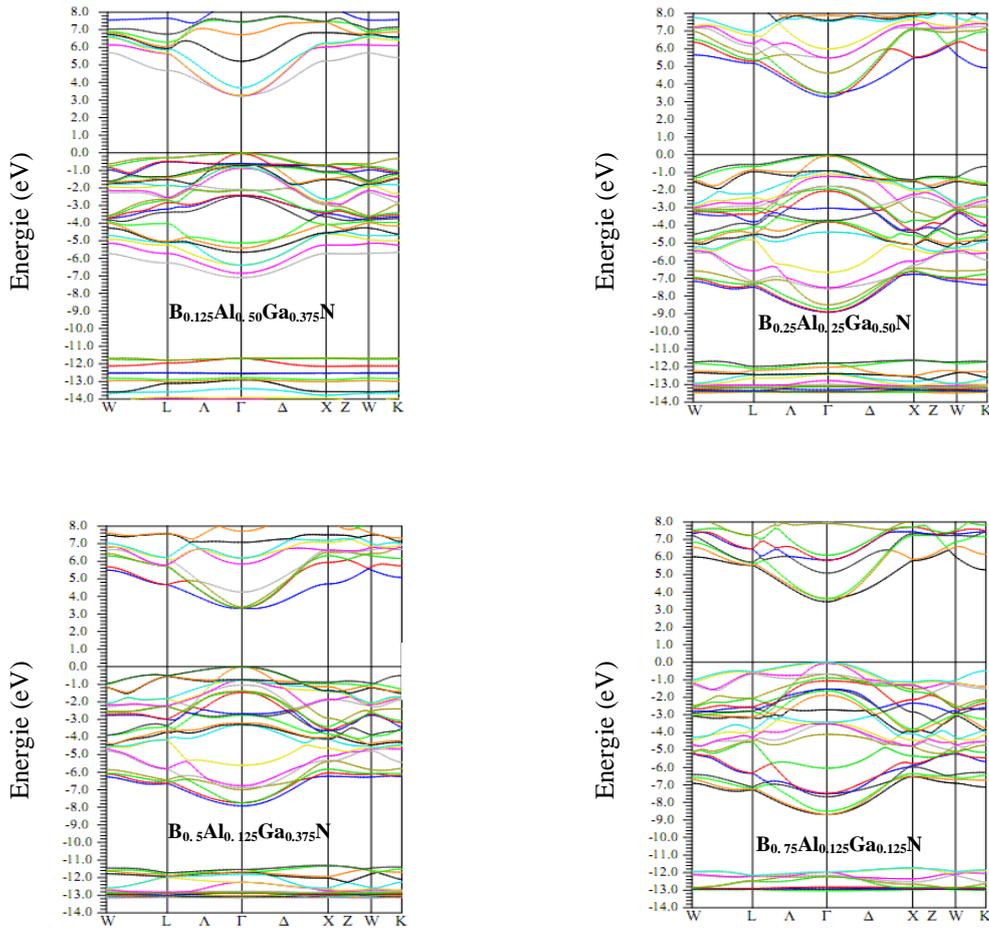


Fig. III-25 : Structures de bandes pour $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ obtenue par l'approximation GGA.

Nous avons tracé l'énergie de bande pour $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ avec le paramètre de composition où y prend les valeurs 0,25, 0,5 et 0,75 comme indiqué dans la Fig. III-26 et avec le paramètre de composition où x prend les valeurs 0,25, 0,5 et 0,75 comme indiqué dans la Fig. III-27.

Les courbes montrent que le quaternaire a un gap direct et le bore induit conduit à une augmentation du gap d'énergie sur une large gamme de 81,53%, et l'aluminium induit conduit à une augmentation du gap d'énergie sur une plage de 24,82%, les deux courbes obéissent aux variations suivantes:

Gap Direct

$$E_{\Gamma-\Gamma}(x, y) = 3.285 + 0.621x - 1.8x^2 + 0.969y + 1.885y^2 \tag{III-8}$$

Gap Indirect

$$E_{\Gamma-X}(x,y) = 4.097 + 0.533x - 0.647x^2 + 2.735y + 0.372y^2 \quad (\text{III-9})$$

Les deux équations nous permettent de calculer les gaps direct et indirect pour chaque concentration x (Bore) et y (Aluminium) du quaternaire $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$, avec $x + y \leq 1$.

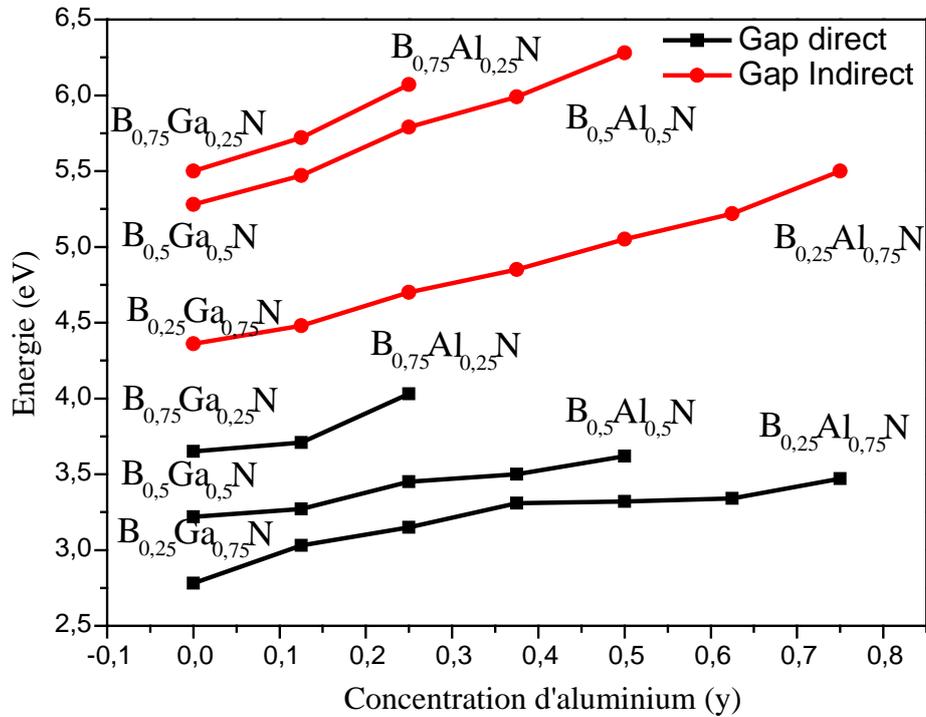


Fig. III-26 : Energie de gaps de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ avec le paramètre de composition y ayant 0,25, 0,5 et 0,75 et ($0 \leq x \leq 1$) où ($x + y \leq 1$).

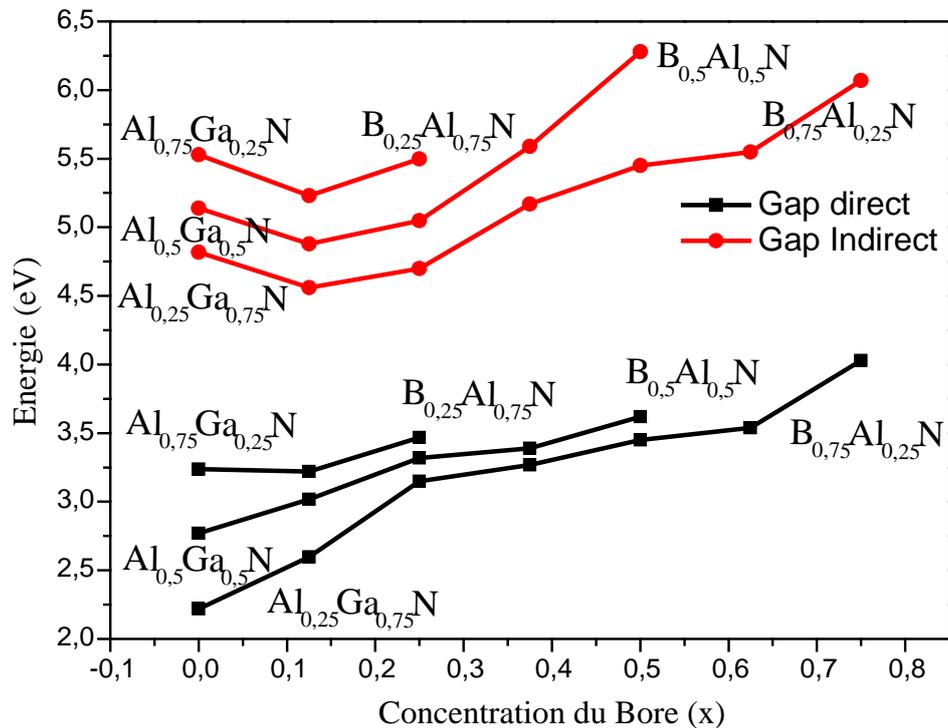


Fig. III-27 : Energie de gaps de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ avec le paramètre de composition x ayant 0,25, 0,5 et 0,75 et ($0 \leq y \leq 1$) où ($x + y \leq 1$)).

Pour d'autres propriétés électroniques (densité d'électronique et densité de charge) et propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice d'absorption), on les calculera pour des concentrations x , y bien définis. Lorsque le $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ épitaxié sur substrat AlN (condition d'adaptation) et lorsque le quaternaire garde la structure cubique, les concentrations du bore et d'aluminium doivent être égales ou inférieures à 12.25% et à 18.75% respectivement.

III-4-2-2 $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ épitaxié sur substrat AlN :

Takano et ses collègues [28] ont réussi à réaliser le matériau BAlGaN épitaxié sur substrat AlN (laser à puits quantique) par une technique d'élaboration, la croissance épitaxiale en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE). Ils ont utilisé le triéthylebore [$((CH_3CH_2)_3B) : (TEB)$], le triméthylaluminium [$(Al_2(CH_3)_6) : (TMAL)$], le triméthylgallium [(

$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: (TMGa)] et l'ammoniac (NH_3) comme des matériaux source pour le bore, l'aluminium, le gallium et le nitrogène, respectivement. Ils ont utilisé les techniques de réflectométrie in situ et d'ellipsométrie ex situ conjointement pour déterminer et calibrer très précisément les épaisseurs déposées et la vitesse de croissance dans le réacteur.

La composition en bore de l'alliage BAlGaN épitaxié sur substrat AlN , élaboré au laboratoire, a été déterminée par la technique de la double diffraction des rayons X (DDX) et pourrait être contrôlée par ajustement du rapport de phase vapeur (TEB/III). Si ce dernier est varié entre 0 % et 8 % la teneur en bore varie entre 0 % et 13 % (fig. III-28). La teneur maximale en bore obtenue pour avoir une adaptation de maille est de 13 % [29].

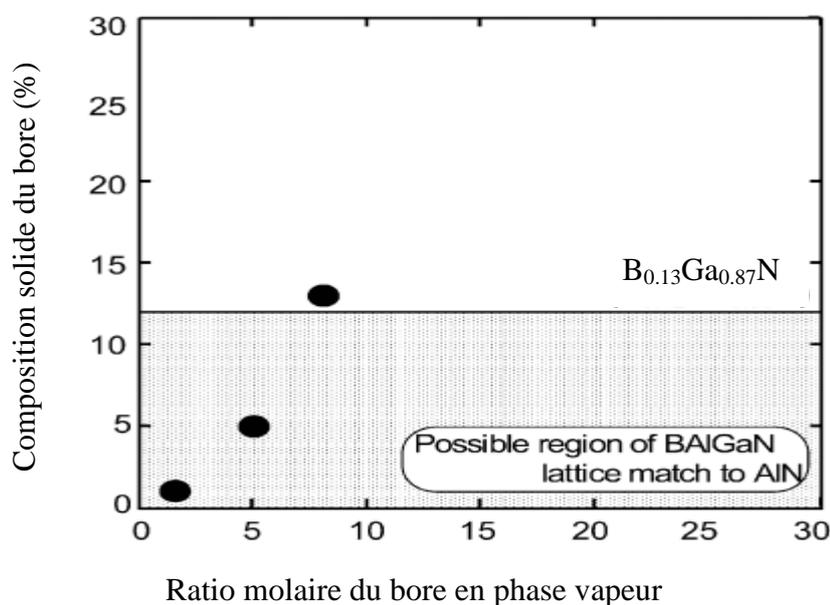


Fig. III-28: Composition solide du bore et son ratio molaire en phase vapeur [30].

On continue le calcul des autres propriétés électroniques (densité électronique et densité de charge) et des propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice d'absorption) lorsque $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ épitaxie sur substrat AlN et lorsqu'il est dans la phase zinc-blende.

III-4-2-3 Condition d'adaptation :

Le paramètre du réseau de l'alliage quaternaire $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ varie selon la loi de Vegard qui est une formule linéaire en fonction des compositions x et y et des composés binaires parents de l'alliage quaternaire.

$$a(x, y) = x \cdot a_{\text{BN}} + y \cdot a_{\text{AlN}} + (1 - x - y) \cdot a_{\text{GaN}} \quad (\text{III-10})$$

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

L'adaptation de la constante de réseau est importante pour la croissance des couches minces des matériaux sur d'autres. Lorsque les deux constantes sont trop différentes (le désaccord de maille), la couche subit des contraintes provoquant des défauts cristallins épitaxiaux.

La relation d'ajustement entre les compositions x et y pour le quaternaire $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ajusté sur le substrat AlN peut être donnée :

$$x \approx 0.1469(1 - y) \quad \text{avec } 0 \leq y \leq 1 \quad (\text{III-11})$$

La figure III-29 montre la variation de x en fonction de y de l'alliage $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ épitaxiale sur substrat AlN. On constate que la concentration en bore varie entre 0 % jusqu'à 14 % ce qui est en accord avec les résultats trouvés expérimentalement par Takano et ses collaborateurs [28].

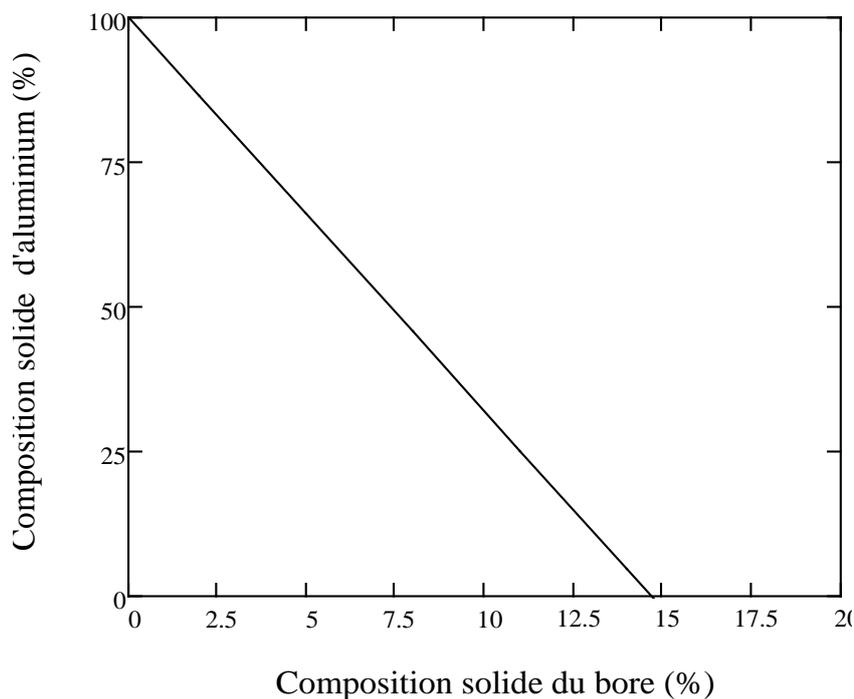


Figure III-29 : Composition Solide du bore par rapport à la composition solide d'aluminium de l'alliage $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}/\text{AlN}$.

Le désaccord de maille est donné par la relation suivante:

$$(a_{BAlGaN} - a_{AlN}).100\% / a_{AlN} \quad (III-12)$$

Le désaccord de maille calculé pour chacun des alliages suivants : $Al_{0,0625}Ga_{0,9375}N$, $Al_{0,125}Ga_{0,875}N$, $Al_{0,1875}Ga_{0,8125}N$, $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$, $B_{0,125}Al_{0,125}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ épitaxie sur substrat AlN, est 2.585 %, 2.426 %, 2.165 %, 1.35 %, 0.525 % et 0.07 % respectivement.

Ces valeurs montrent que le désaccord de maille diminue lorsque la concentration d'aluminium augmente et lorsque le bore est incorporé.

Puisque nous sommes dans la suite de l'étude des propriétés électroniques et optiques du quaternaire $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$, quand $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ épitaxie sur substrat AlN et dans la structure cubique, on choisit deux couples (x, y) pour continuer l'étude de notre alliage.

III-4-2-4 Les densités d'états (DOS) :

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ dans la phase zinc-blende. La figure (Fig. III-30) illustre les densités d'états totales et partielles obtenues par la GGA de cet alliage.

Il convient de souligner qu'il existe trois structures distinctes de la densité d'états électroniques séparées par des espaces. La première (de -16,65 à -11,09 eV) dans la partie inférieure de l'énergie altitude de la DOS, est constituée de deux pics centrés autour de -14,98 -11,47 eV dont le premier est dû à Ga 3d et N 2s états et le second fort vient de la Ga 3d. La deuxième au dessous du niveau de Fermi est due à B 2s et N 2p avec une petite contribution de Ga 4s et une très faible contribution d'Al 2s. La troisième au dessus du niveau de Fermi est large et s'étend jusqu'à 18,23 eV (2,42 à 18,23 eV).

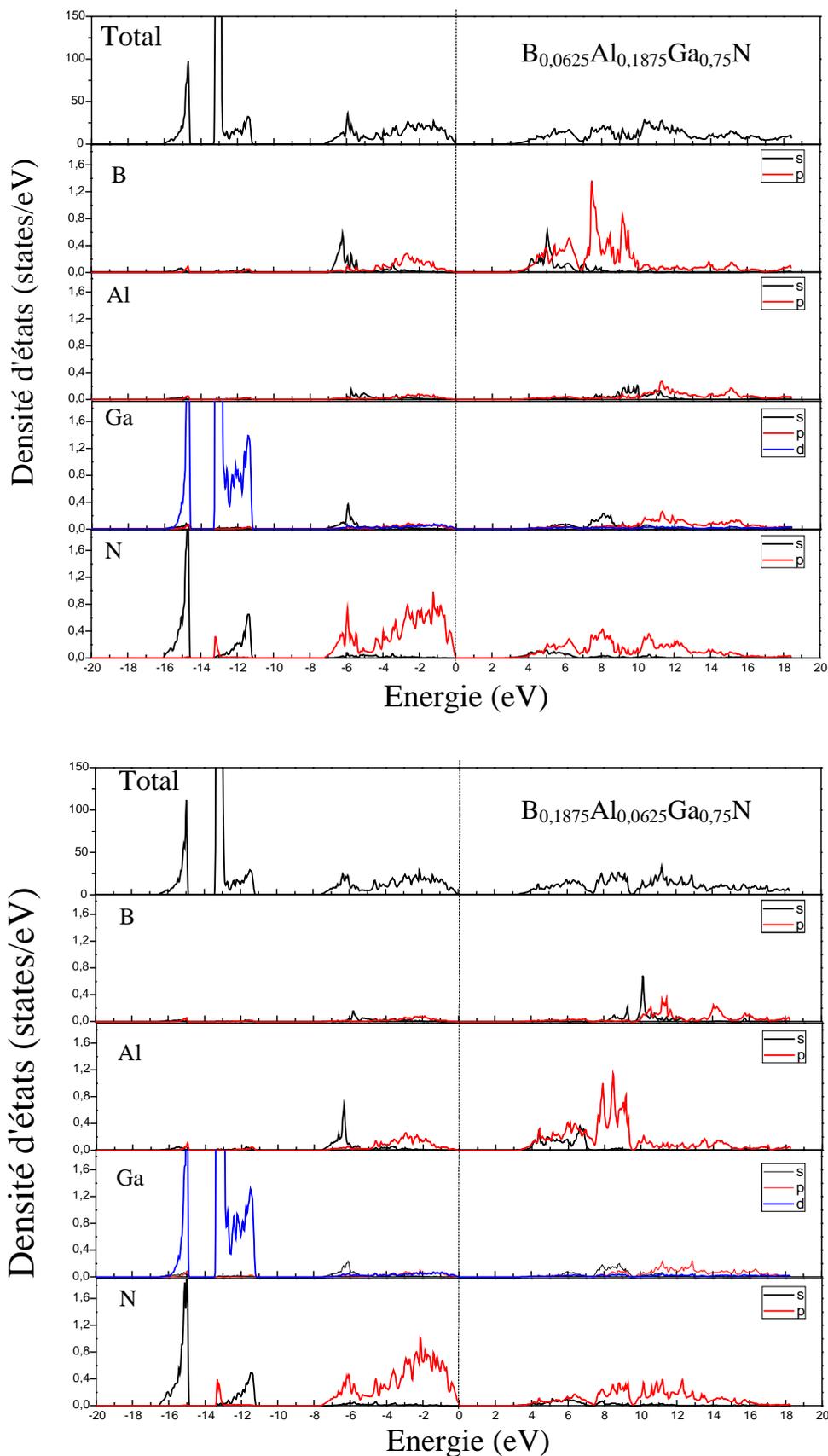


Fig. III-30 : Densités d'états de $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ (totale et partielles) en phase zinc blende.

III-4-2-5 Les densités de charge :

Le caractère ionique d'un alliage peut être lié au transfert de charge entre les sites cationiques et les sites anioniques. Pour cette raison, nous avons calculé la densité de charge électronique de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ dans le plan (100) (Fig. III-31).

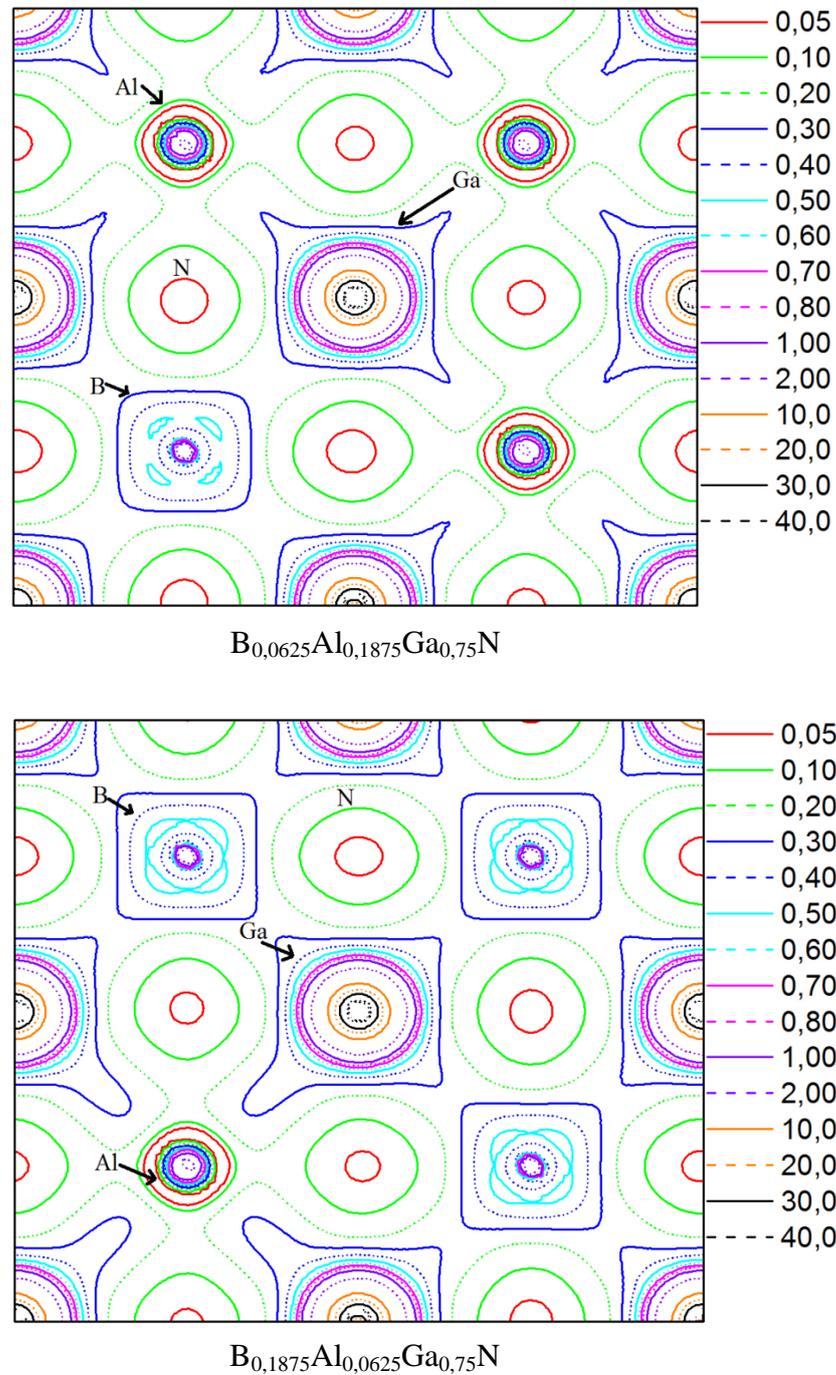


Fig. III-31 : Contours des densités de charge de $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende dans le plan (100)

La distribution de la charge électronique calculée montre que le caractère, partiellement ionique, tend à être plus important dans BAlGaN. En conséquence, le N a favorisé la création des liens avec l'aluminium au lieu du gallium ou du bore. Ainsi, la liaison Al-N est plus forte comparativement à d'autres liaisons Ga-N et B-N, peut être affaiblies par l'incorporation du bore. La liaison Al-N est thermodynamiquement avantageuse par rapport aux liaisons Ga-N et B-N [31].

III-4-3 Les propriétés optiques de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$:

La connaissance des propriétés optiques est fondamentale pour l'amélioration des matériaux et des dispositifs. De plus, elle offre la possibilité de chercher de nouveaux matériaux ayant des propriétés bien spécifiques. Récemment, il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes aussi bien du point de vue technologique que fondamentale. En effet, on est arrivé à exploiter les propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs permettant la réalisation des composants optoélectroniques qui servent à la fabrication de détecteurs de lumière, des diodes émettrices de lumière et des cellules solaires. Plusieurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont reliées à la structure de bande du cristal [32]. Un des processus particulièrement important est la génération de seconde harmonique, au cours duquel deux photons sont absorbés par le matériau et un photon d'énergie double est émis. Ce processus, grâce à sa grande sensibilité aux symétries du système, est souvent utilisé comme sonde pour l'étude des surfaces et des interfaces.

III-4-3-1 Fonction diélectrique :

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. La fonction diélectrique met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire qui est donnée par l'équation suivante:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-13})$$

La détermination des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques importantes, tels que l'indice de réfraction et la réflectivité.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{V m^2 \omega^2} \sum_{Kmn} \langle kn | P_i | kn' \rangle \langle kn' | P_j | kn \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (\text{III.14})$$

Où e est la charge de l'électron, m sa masse, ω la fréquence de la radiation électromagnétique incidente, V le volume de la cellule unité, i et j respectivement les états initiaux et finaux, $P = (P_x, P_y, P_z)$ l'opérateur du moment, $|kn\rangle$ la fonction d'onde du cristal, correspondant à la valeur propre E_{kn} avec le moment du cristal k . Finalement, f_{kn} est la fonction de distribution de Fermi assurant seulement les transitions des états occupés et inoccupés qui sont calculés. $\delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega)$ est la condition pour la conservation de l'énergie totale.

L'évaluation des éléments de la matrice dans l'équation (III-14) entraîne une intégration dans l'espace réel. Cette intégration est faite sur les sphères muffin-tin et la région interstitielle séparément. A l'intérieur des sphères muffin-tin, il est évident d'utiliser les coordonnées sphériques pour l'intégration. L'intégrale peut être exprimée comme une fonction radiale multipliée par l'intégrale angulaire. L'intégration sur les coordonnées angulaires dans l'espace réel, en supposant l'approximation du dipôle électrique, donne l'élaboration des règles de sélection du dipôle électrique, c'est à dire, la nullité de certaines intégrales angulaires. Les intégrales angulaires non nulles peuvent être exprimées de manière exacte en utilisant les coefficients de Gaunt et les harmoniques sphériques. L'intégrale radiale est intrinsèquement numérique et elle est évaluée en faisant une différenciation numérique, suivie par une intégration. L'intégrale de volume dans la région interstitielle peut être réécrite en une intégrale de surface sur les sphères muffin-tin en utilisant les formules de Green [33].

La sommation sur la zone de Brillouin est calculée en utilisant une interpolation linéaire sur la maille des points distribués uniformément, c'est à dire en utilisant l'interpolation tétraédrique [34]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin. La partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue par la transformation de Kramers-Kronig [35, 36] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-15})$$

Où P représente la valeur principale de l'intégrale. La détermination des deux parties de la fonction diélectrique, nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité, la conductivité et le spectre de la perte d'énergie d'électron (EELS).

Pour les spectres optiques on utilise la méthode des ondes plane augmentée (FP-LAPW) avec l'approximation du gradient généralisée (GGA) dans la phase zinc-blende.

Les parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques pour $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ sont présentées dans les figures III-32 et III-33 et III-34 et III-35 respectivement.

Les figures III-32 et III-33 montrent que le passage de la partie réelle de la fonction diélectrique par le niveau zéro se produit à **1.81** et **3.86** eV et le minimum de ces spectres se trouve aux énergies **2.10** et **4.68** eV pour $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ respectivement.

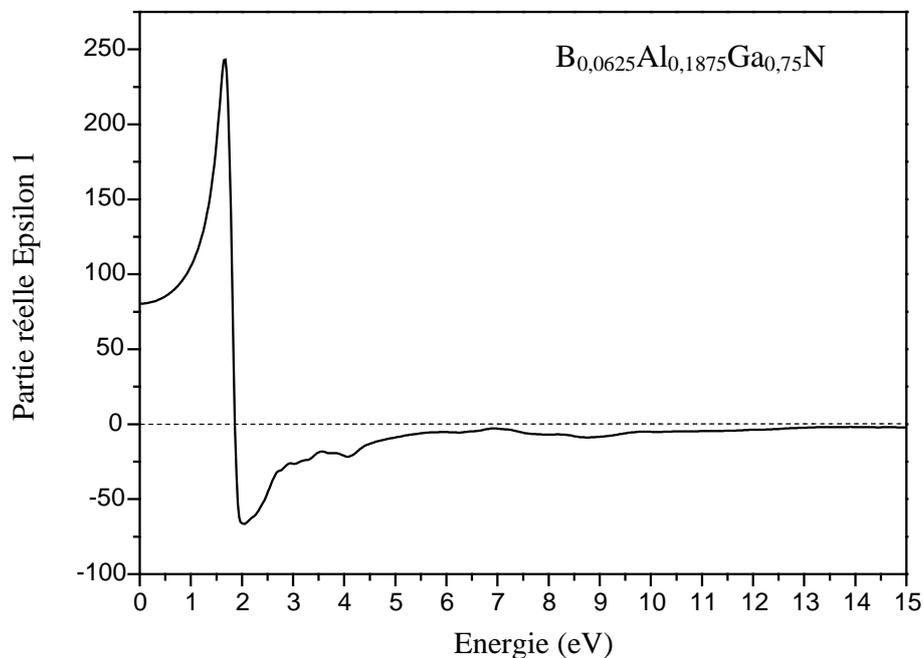


Fig. III-32 : La partie réelle de la fonction diélectrique de $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende.

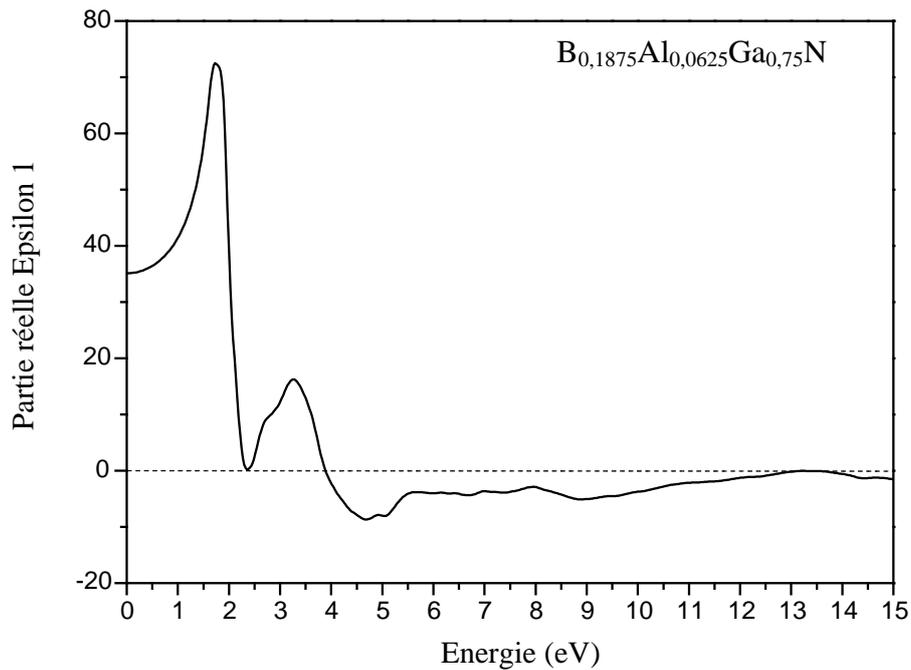


Fig. III-33 : La partie réelle de la fonction diélectrique de $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique, Fig. III-34 et Fig. III-35, est directement liée à la structure de la bande électronique dans un matériau. L'analyse des pics de cette partie pour $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ laisse apparaître des pics de seuil à **1.8095** et **2** eV respectivement. Les énergies de ces pics sont reliées à la transition directe ($\Gamma - \Gamma$). On note aussi l'existence d'un autre pic près de **3.7143 eV** pour le $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$. Ce pic est dû essentiellement à la transition des électrons des orbitales du B 2p (Bande de Valence) à Ga 4p (Bande de Conduction). Il est très clair que l'augmentation de la concentration du bore dans l'alliage $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ influe sur la fonction diélectrique et fait apparaître d'autres pics. Il est à noter qu'un pic dans $\epsilon_2(\omega)$ ne correspond pas à une seule transition d'inter-bandes puisque beaucoup de transitions directes ou indirectes peuvent être trouvées dans la structure de bande avec une énergie correspondant au même pic [32].

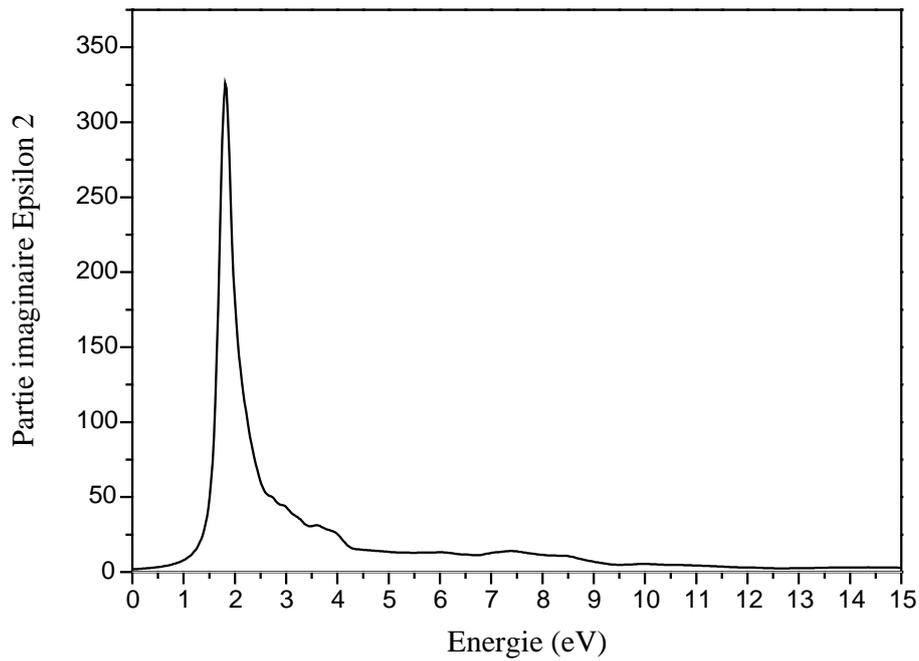


Fig. III-34 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique de $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende.

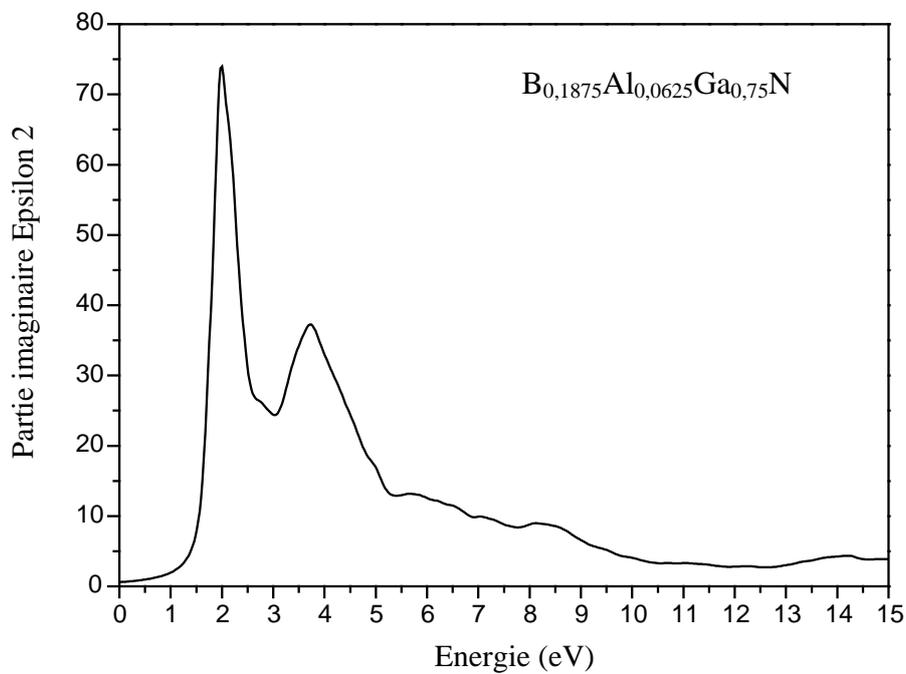


Fig. III-35 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique de $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende.

III-4-3-2 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction du milieu peut être exprimé par un indice de réfraction complexe :

$$N = n + iK \quad (\text{III-16})$$

Avec

$$|N| = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-17})$$

Où n représente l'indice de réfraction et K le coefficient d'extinction ou bien l'indice d'atténuation. Donc à partir de ces équations on obtient les formules suivantes :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - K^2 \quad (\text{III-18})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nK \quad (\text{III-19})$$

Ainsi que

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III-20})$$

et

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III-21})$$

Les figures III-36 et III-37 montrent la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie en (eV). La valeur de l'indice de réfraction est 8.9650 et 5.9275 pour $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ respectivement. On conclut que l'incorporation du bore diminue l'indice de réfraction. Ceci confirme également que l'augmentation de l'incorporation du bore augmente le gap d'énergie de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$.

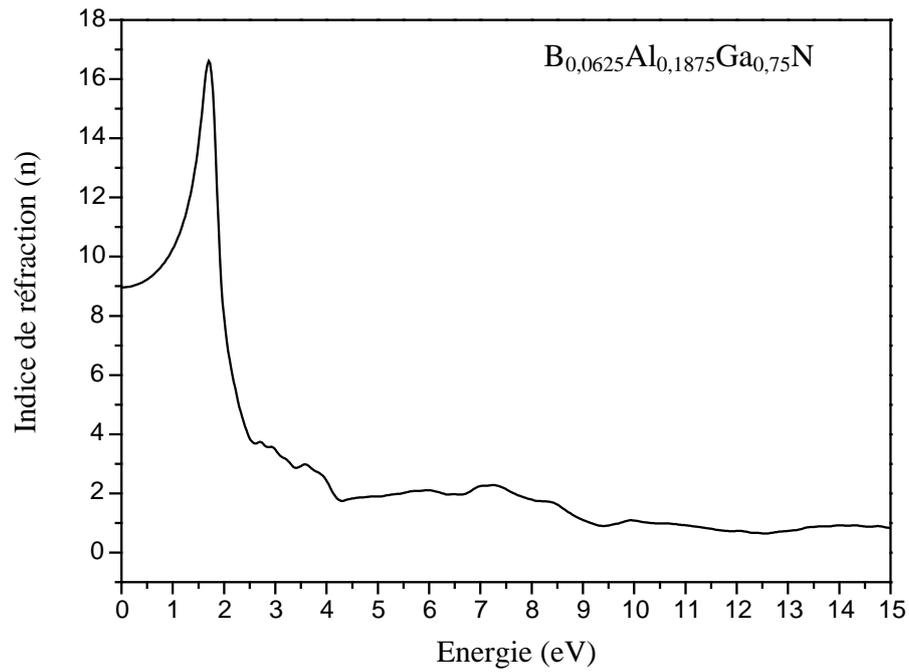


Fig. III-36 : L'indice de réfraction de $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende.

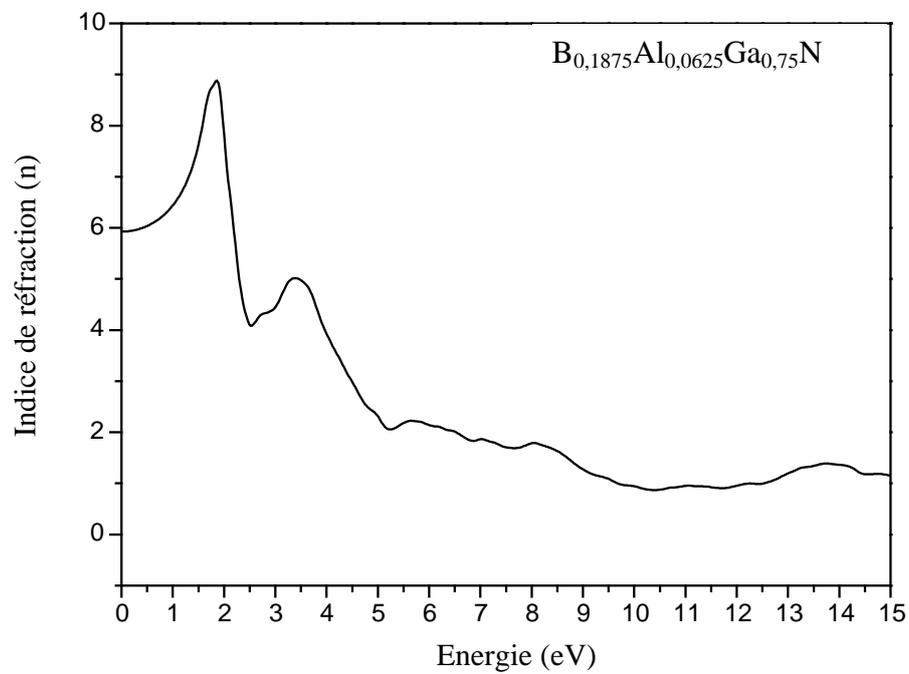


Fig. III-37 : L'indice de réfraction de $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende.

III-4-3-3 Coefficient de réflexion :

Un autre paramètre très important, le coefficient de réflexion R , qui caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du matériau. Nous avons la relation suivante qui donne le coefficient de réflexion en fonction de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction K ou bien en fonction de l'indice de réfraction complexe N :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (\text{III-22})$$

Le spectre de réflectivité R est montré dans la figure III-38 et III-39 pour $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ respectivement. On remarque que R augmente jusqu'à environ 0.85 % et 0.68 % puis commence à diminuer pour $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ et $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ respectivement. Nous avons constaté que l'incorporation du bore fait diminuer l'allure du spectre de la réflectivité.

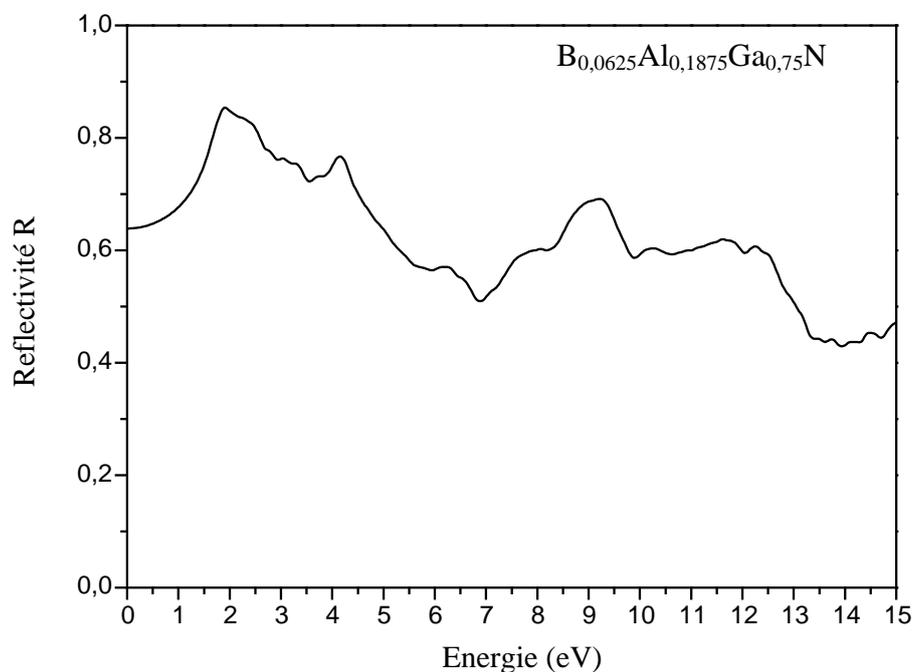


Fig. III-38 : Spectre de réflectivité R de $B_{0,0625}Al_{0,1875}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende.

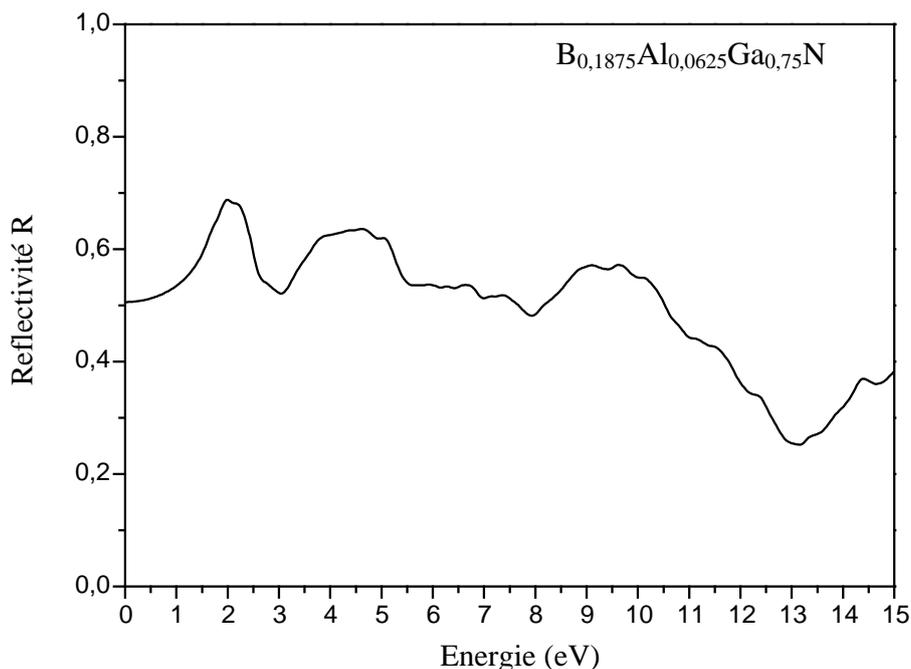


Fig. III-39 : Spectre de réflectivité R de $B_{0,1875}Al_{0,0625}Ga_{0,75}N$ en phase zinc blende.

III-5 Programme de calcul DLSBAC V.02 :

L'utilisation de différentes méthodes de calcul à l'image de WIEN2k [1] nous a permis d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs et leurs alliages, avec le nombre d'atomes utilisés dans le calcul limité à (8, 16, 32, 64, 128 atomes). Lorsque le nombre d'atomes augmente la durée du calcul augmente également. En outre, ces propriétés peuvent être calculées en utilisant des modèles linéaires et / ou quadratiques (Vegard [26], Vandamme [37], Moss [38], Harrison [39] ...).

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques (gap d'énergie) des alliages ternaires, $B_xGa_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$, dans la phase cubique et wurtzite en utilisant notre nouveau programme DLSBAC v.02. Celui-ci nous a permis de calculer la constante de réseau, le module compressibilité et sa dérivée et les énergies de gap direct et indirect de ces alliages ternaires. Les résultats obtenus par DLSBAC v.02 sont en accord raisonnable avec d'autres résultats des travaux théoriques. L'incorporation du bore et de l'aluminium dans le GaN avec les deux structures (zinc-blende et wurtzite) diminue le paramètre de maille et augmente le gap direct. Les résultats montrent une forte dépendance de

la largeur de bande (ainsi que le paramètre de maille) avec le bore et l'aluminium, ce qui pourrait rendre $B_xGa_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$ des matériaux prometteurs et utiles pour les applications optoélectronique. L'objectif de ce travail est d'utiliser le DLSBAC v 2.0 pour prédire certains paramètres des alliages semi-conducteurs.

III-5-1 DLSBAC version 2.0 :

La deuxième version de DLSBAC (Fig. III-40) à été réalisée après la première version (DLSBAC V1.0) consacrée à l'étude des lasers à multi puits quantiques [40]. Le DLSBAC V2.0 a été réalisé à l'aide d'un autre logiciel (AutoPlay Media Studio) [41]. Celui-ci est un logiciel qui permet, entre autres, de développer les interfaces multimédia: menus d'exécution automatique, présentations interactives, applications, tutoriels ... on peut presque tout faire.

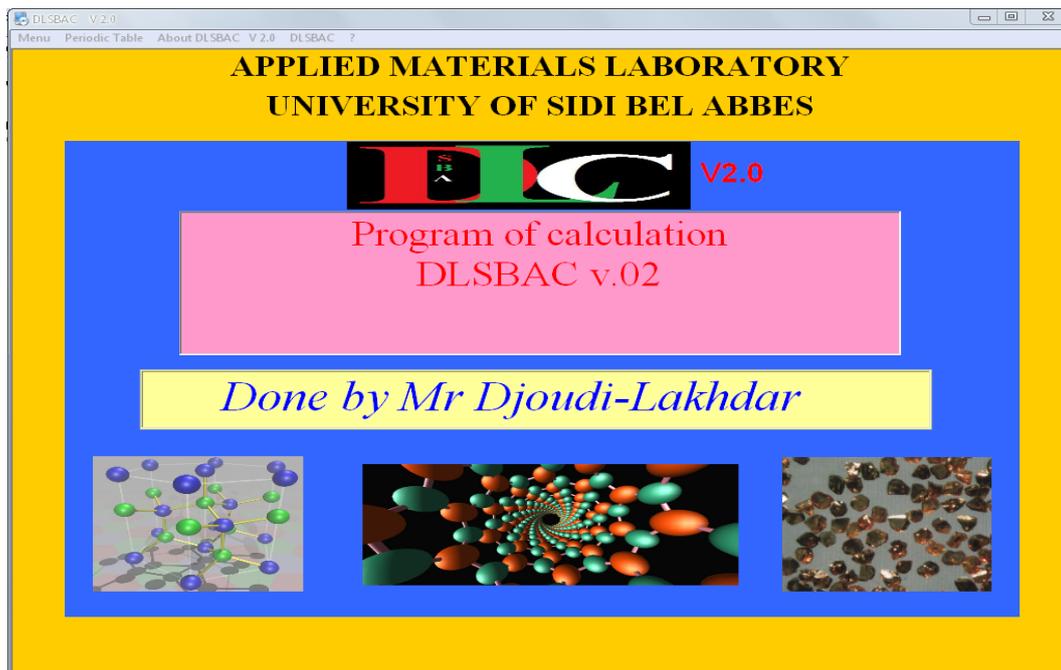


Fig. III-40

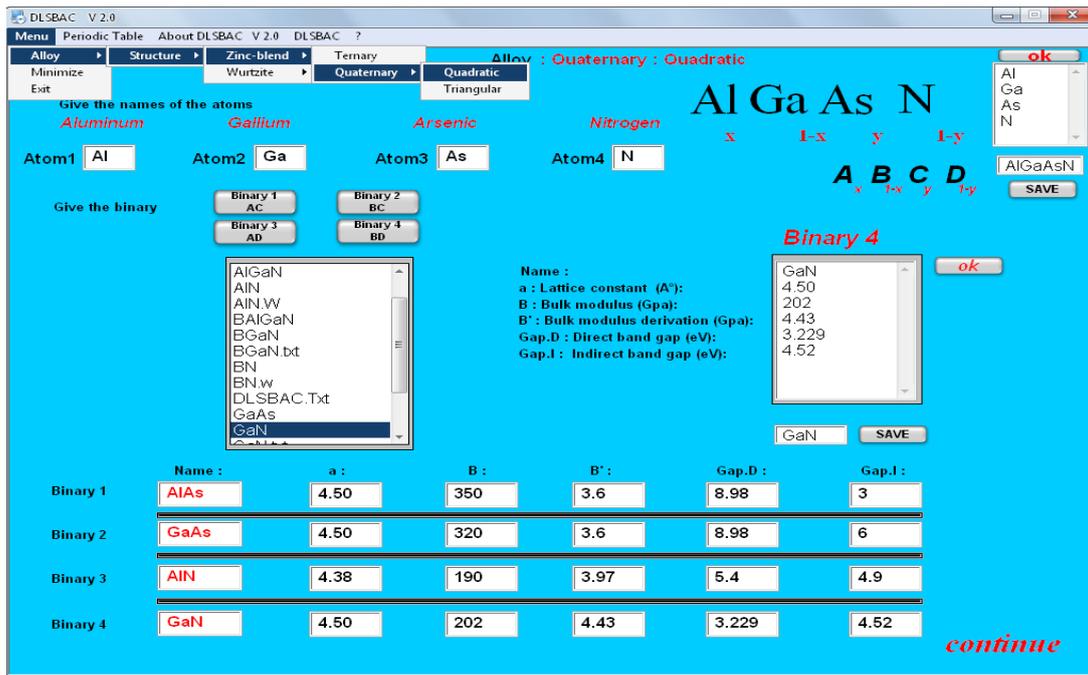


Fig. III-41

Le DLSBAC v 2.0 a été fait dans le but de prédire certains paramètres structuraux et électroniques des alliages ternaires et quaternaires de type semi-conducteur pour deux types de structures zinc-blende et wurtzite la fig. III-40.

Lorsqu'on fait une structure avec des matériaux ternaires et quaternaires, leurs paramètres sont calculés par la loi de Végard.

Les matériaux ternaires T de type $A_{III}B_{III}C_V$ sont formés à partir de deux matériaux binaires AC et BC ayant un élément commun. Si x est la concentration en A , $1 - x$ l'est en B (par exemple le matériau $B_xGa_{1-x}N$ est formé de BN et de GaN). Un paramètre du matériau P_T de ce ternaire varie selon une loi linéaire en fonction du paramètre A et de celui de B :

$$P(x) = xP_{AC} + (1 - x)P_{BC} - x(1 - x)b \quad (III-13)$$

Où $p(x)$ est le paramètre de réseau, le module de compression et sa dérivée ou les gaps d'énergie direct et indirect dépendant de la solution $A_xB_{1-x}C$; p_{AC} et p_{BC} (paramètre de réseau, module de compression ou sa dérivée ou gaps d'énergie direct et indirect) des composés binaires AC et BC , respectivement. Le terme quadratique b est le paramètre de courbure de paramètre de réseau, le module de compression ou sa dérivée ou les gaps d'énergie direct et indirect.

Les données des binaires (P_{AC} et P_{BC}), utilisées dans le calcul, sont les valeurs trouvées dans les mesures expérimentales ou théoriques. A défaut de disponibilité de données expérimentales, b est le paramètre de courbure obtenu avec d'autres différentes méthodes de calcul.

Pour les matériaux quaternaires de type $A_{III}B_{III}C_{IV}D_{IV}$, portant quatre binaires AC , AD , BC et BD comme le $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, on n'a plus une loi linéaire mais une loi quadratique:

$$P(x, y) = x y P_{AC} + x (1 - y) P_{AD} + y (1 - x) P_{BC} + (1 - x) (1 - y) P_{BD} \quad (\text{III-14})$$

Pour les matériaux quaternaires de type $A_{III}B_{III}C_{III}D_{IV}$ comme le $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ne portant que trois matériaux AD , BD et CD :

$$P(x, y) = (1 - x - y) P_{AD} + x P_{BD} + y P_{CD} \quad (\text{III-15})$$

III-5-2 Comment utiliser le programme :

- 1 - Choisir le type de structure (Zinc blende ou Wurtzite) fig. III-40.
- 2 - Choisir le type d'alliage (ternaire, quaternaire quadratique ou quaternaire triangulaire) Fig. III-40.
- 3 - Donner le nom de l'alliage (par exemple: BGaN, AlGaN, AlGaAsN, InGaAsN, ...).
- 4 - Remplir les espaces prévus pour chaque binaire (Ex: Pour $B_xGa_{1-x}N$ nous avons deux binaires BN et GaN) comme nous pouvons utiliser un document texte pour remplir directement les propriétés de chaque binaire fig. III-42.
- 5 - Remplir les espaces prévus par le paramètre de courbure obtenu avec d'autres différentes méthodes de calcul (le paramètre de courbure pour la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée et les gaps d'énergies direct et interdit) Fig. III-43.
- 6 - Donner une valeur pour x ($x = 0$ à 100%), pour les ternaires et les valeurs pour x et y pour les quaternaires.
- 7 - Calculer la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée et les gaps d'énergies direct et indirect de l'alliage correspondant.
- 8 - Sauvegarder les résultats trouvés dans un document texte pour la structure zinc-blende fig. III-44 et la structure wurtzite la fig. III-45.

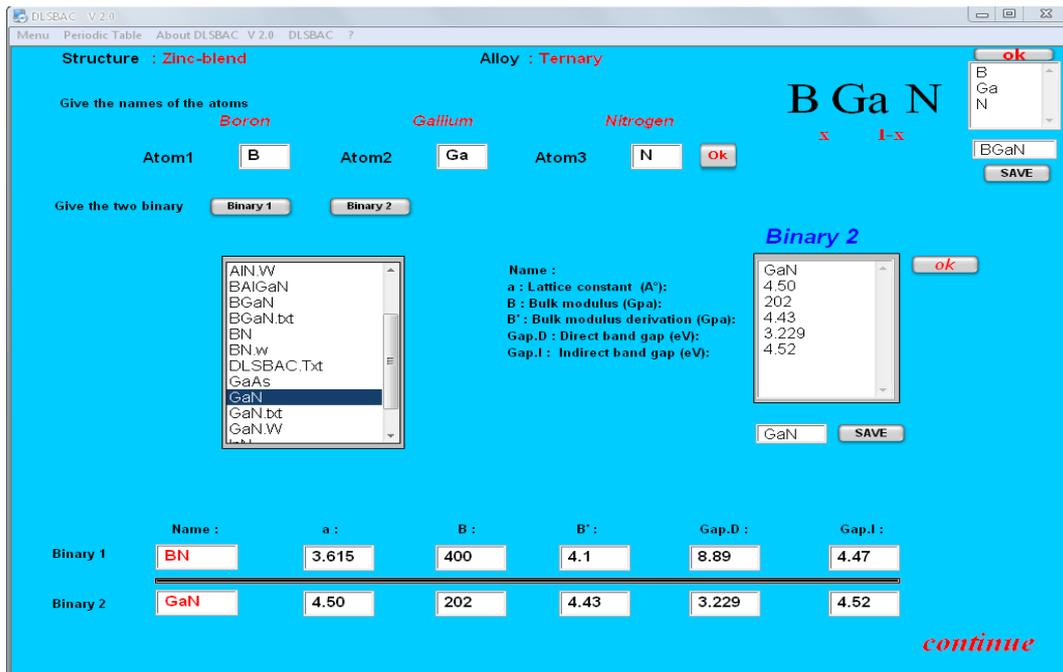


Fig. III-42

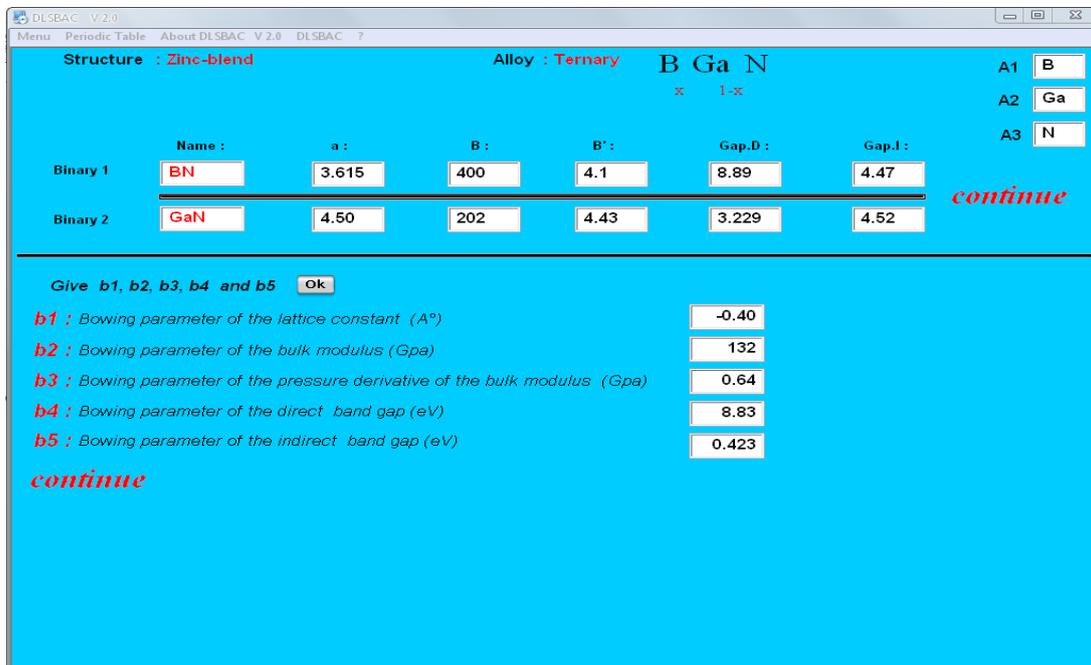


Fig. III-43

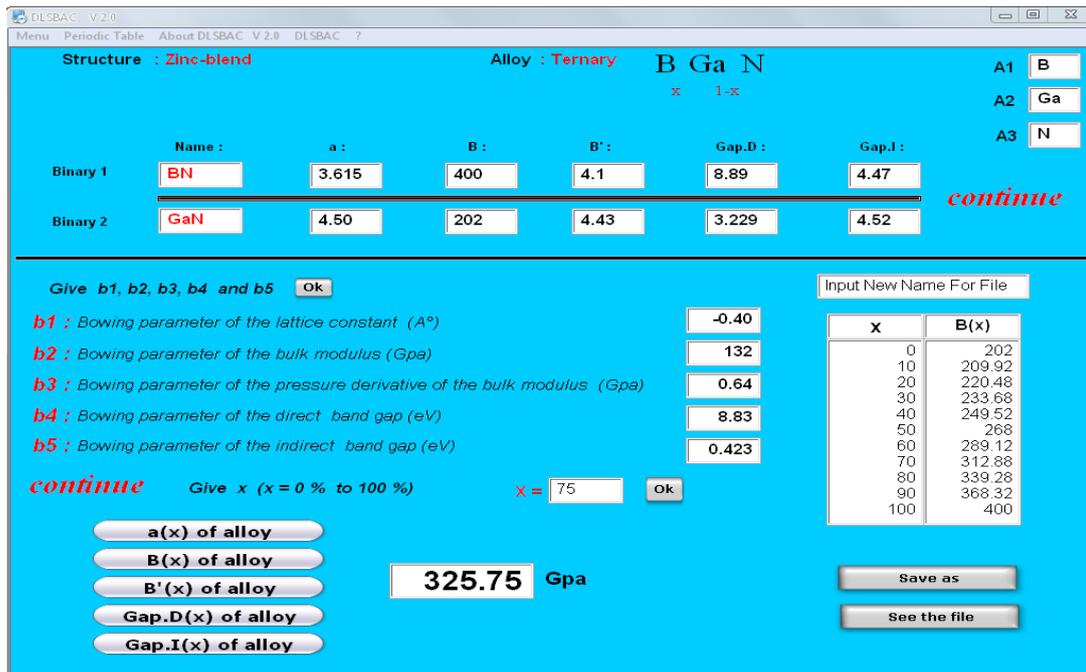


Fig. III-44

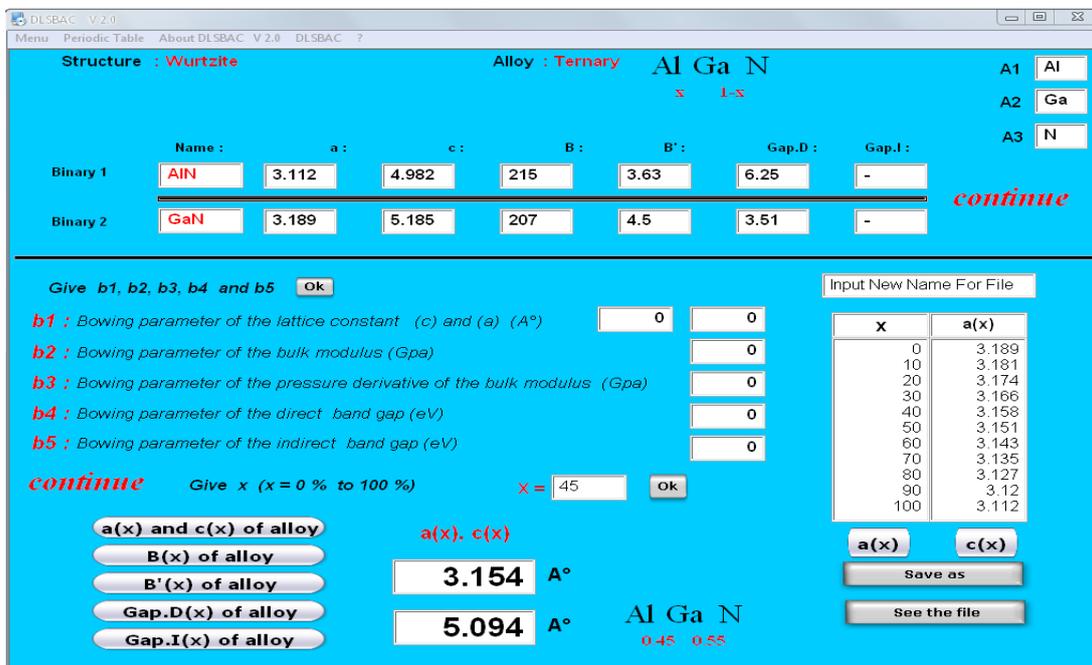


Fig. III-45

III-5-3 Test du programme DLSBAC V 2.0 :

Pour tester le programme DLSBAC v 2.0, nous avons effectué une étude théorique des propriétés structurales et des gaps d'énergie direct et indirect des alliages ternaires $B_xGa_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$ pour deux types de structures (Zinc-blende et Wurtzite). Le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée et le gap d'énergie direct et indirect des binaires (BN, GaN et AlN) expérimentaux et théoriques (lorsque les données expérimentales ne sont pas disponibles), sont regroupés dans le tableau III-7 pour les deux phases (Zinc-blende et Wurtzite). Ainsi les paramètres de courbure du paramètre de réseau, du module de compressibilité et sa dérivée et du gap d'énergie direct et indirect pour les ternaires $B_xGa_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$, trouvés par d'autres méthodes, sont cités dans le tableau III-8.

Structure	Zinc-blende			Wurtzite		
	BN	GaN	AlN	BN	GaN	AlN
a(Å)	3.615 [5]	4.50 [19]	4.38 [19]	2.53 [42]	3.189 [19]	3.112 [19]
c (Å)	/	/	/	4.199 [42]	5.185 [19]	4.982 [19]
B (Gap)	400 [6]	202 [5]	190 [8]	387[43]	207 [45]	215 [46]
B'(Gap)	4.1 [6]	4.43 [5]	3.97 [20]	-	4.5 [45]	3.63 [46]
$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	8.89 [17]	3.229 [19]	5.4 [19]	8.5[44]	3.510 [19]	6.25 [19]
$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.47 [18]	4.52 [19]	4.9 [19]	-	-	-

Tableau III-7 : Paramètre de réseau (a) , module de compression B et sa dérivée B 'et gap direct $E_g (\Gamma-\Gamma)$ et indirect $E_g (\Gamma-X)$ pour de BN' AlN et GaN

Structure	Zinc-blende		Wurtzite	
	$B_xGa_{1-x}N$ [13]	$Al_xGa_{1-x}N$ [11]	$B_xGa_{1-x}N$	$Al_xGa_{1-x}N$ [47]
a(Å)	-0.4	0.002	-	0.018
c (Å)	/	/	-	-0.036
B (Gap)	132	-5.32	-	-
B'(Gap)	0.64	0.084	-	-
$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	8.83	0.295	-	0.689
$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	0.423	-0.125	-	-

Tableau III-8 : les paramètres de courbure du paramètre de réseau, de module de compressibilité et sa dérivée et du gap d'énergie direct et indirecte pour $B_xGa_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$

Comme point de départ, nous avons calculé les propriétés structurales et les gaps d'énergies direct et indirect des alliages ternaires $B_xGa_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$ dans la phase zinc-blende. Le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée et le gap d'énergie direct et indirect pour ces alliages ternaires sont présentés et comparés avec d'autres résultats dans le tableau III-9 et le tableau III-10, respectivement. On constate que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée obtenus avec le DLSBAC v 2.0 sont en accord avec d'autres résultats théoriques [11, 13, 20, 17]. Nous avons découvert que le paramètre de réseau et la dérivée du module de compressibilité calculés diminuent tandis que le module de compressibilité et le gap d'énergie direct augmentent avec l'augmentation du bore pour $B_xGa_{1-x}N$ et de l'aluminium pour le ternaire $Al_xGa_{1-x}N$. Le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivée diminuent alors que les gaps direct et indirect augmentent avec l'incorporation de l'aluminium. Notons que les valeurs de gaps calculés sont supérieures par rapport à d'autres résultats calculés par d'autres méthodes. Cette large différence s'explique par le fait que les autres méthodes utilisent les propriétés fondamentales des atomes alors que le DLSBAC V2.0 utilise les données expérimentales des parents (binaires).

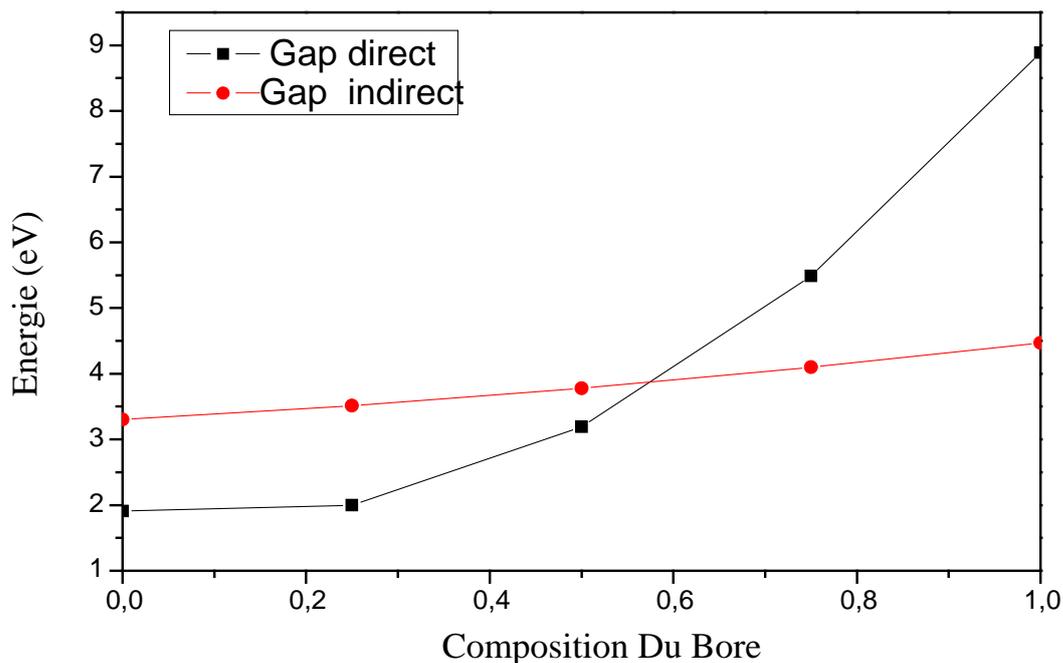
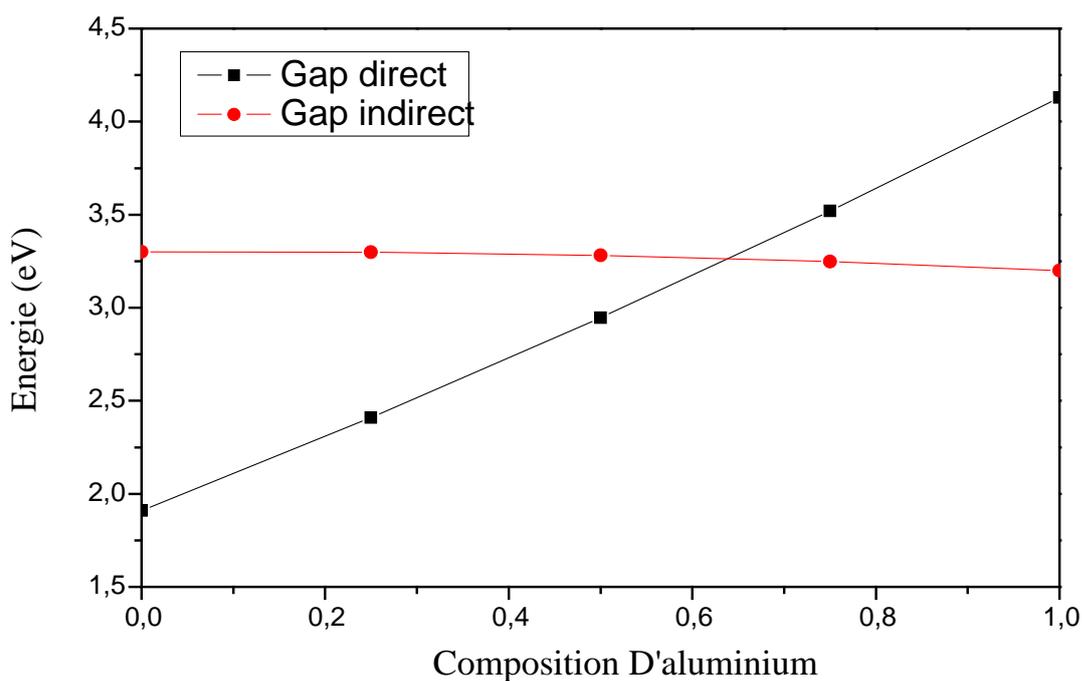
$B_xGa_{1-x}N$		Notre calcul	Autres calculs [13], [17]
$B_{0.25}Ga_{0.75}N$	a (Å)	4.354	4.38, 4.39
	B (GPa)	226.75	228, 226
	B' (GPa)	4.228	4.19, 3.57
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	2.989	2.73, 2.95
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.428	3.48, 4.45
$B_{0.50}Ga_{0.50}N$	a (Å)	4.158	4.12, 4.19
	B (GPa)	268	270, 261
	B' (GPa)	4.105	3.91, 3.88
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	3.852	3.26, 3.4
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.389	3.97, 5.36
$B_{0.75}Ga_{0.25}N$	a (Å)	3.911	3.9, 3.95
	B (GPa)	325.75	326, 319
	B' (GPa)	4.063	3.15, 3.8
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	5.819	3.67, 3.9
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.403	4.19, 6.3

Tableau III-9 : Paramètre de réseau (a), module de compression B et sa dérivée B' et gap direct $E_g (\Gamma-\Gamma)$ et indirect $E_g (\Gamma-X)$ pour $B_xGa_{1-x}N$ dans la phase zinc-blende

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Notre calcul	Autre calcul [11],[20]
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	a (Å)	4.47	4.435
	B (GPa)	199.998	203.81, 202
	B' (GPa)	4.299	4.393, 4.10
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	3.716	2.6
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.638	-
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	a (Å)	4.44	4.404
	B (GPa)	197.33	205.25, 203
	B' (GPa)	4.179	4.463, 4.02
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	4.241	3.08
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.741	-
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	a (Å)	4.41	4.372
	B (GPa)	193.998	207.04, 204
	B' (GPa)	4.069	4.533, 4.01
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	4.802	3.41[13]
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	4.828	-

Tableau III-10 : Paramètre de réseau (a), module de compression B et sa dérivée B' et gap direct $E_g (\Gamma-\Gamma)$ et indirect $E_g (\Gamma-X)$ pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans la phase zinc-blende

Les résultats plotés sur la fig. III-37 et fig. III-38 représentent les gaps d'énergies direct et indirect des ternaires $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, obtenus respectivement avec DLSBAC v 2.0. Le $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a une transition du gap direct vers l'indirect pour des teneurs en bore supérieures à 58 % ($x > 0,58$) et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a une transition du gap pour des teneurs en aluminium supérieures à 75 % ($x > 0,75$).

Fig. III-46 : Energie de gaps de $B_xGa_{1-x}N$ en fonction du boreFig. III-47 : Energie de gaps de $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction

Dans la dernière étape, le DLSBAC v 2.0 a été utilisé pour calculer les propriétés structurales et électroniques de $B_xGa_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$ dans la structure wurtzite. Les tableaux III-11 et III-12 présentent les résultats obtenus avec le DLSBAC V 2.0 pour les ternaires $B_xGa_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$ respectivement et les comparent avec d'autres données théoriques [47].

Nous avons découvert que les paramètres de réseau calculés (a et c) diminuent alors que le module de compressibilité et le gap d'énergie augmentent avec l'augmentation de la concentration du bore pour $B_xGa_{1-x}N$. Pour $Al_xGa_{1-x}N$, les paramètres de réseau et la dérivée du module de compressibilité calculés diminuent par contre le module de compressibilité et le gap direct augmentent systématiquement avec l'incorporation d'aluminium.

$B_xGa_{1-x}N$		Notre calcul	Autre calcul
$B_{0.25}Ga_{0.75}N$	a (Å)	3.024	-
	c (Å)	4.919	-
	B (GPa)	252	-
	B' (GPa)	-	-
	E_g (Γ - Γ) (eV)	4.758	-
	E_g (Γ -X)(eV)	-	-
$B_{0.50}Ga_{0.50}N$	a (Å)	2.859	-
	c (Å)	4.652	-
	B (GPa)	297	-
	B' (GPa)	-	-
	E_g (Γ - Γ) (eV)	6.005	-
	E_g (Γ -X)(eV)	-	-
$B_{0.75}Ga_{0.25}N$	a (Å)	2.695	-
	c (Å)	4.485	-
	B (GPa)	342	-
	B' (GPa)	-	-
	E_g (Γ - Γ) (eV)	7.252	-
	E_g (Γ -X)(eV)	-	-

Tableau III-11 : Paramètre de réseau (a et c), module de compression B et sa dérivée B' et gap direct E_g (Γ - Γ) et indirect E_g (Γ -X) pour $B_xGa_{1-x}N$ dans la phase wurtzite

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Notre calcul	Autre calcul [47]
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	a (Å)	3.166	3.133
	c (Å)	5.141	5.093
	B (GPa)	209	-
	B' (GPa)	4.283	-
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	4.066	4.045
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	-	-
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	a (Å)	3.146	3.109
	c (Å)	5.092	5.037
	B (GPa)	211	-
	B' (GPa)	4.065	-
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	4.708	4.471
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	-	-
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	a (Å)	3.128	3.085
	c (Å)	5.04	4.972
	B (GPa)	213	-
	B' (GPa)	3.848	-
	$E_g (\Gamma-\Gamma)$ (eV)	5.436	5.469
	$E_g (\Gamma-X)$ (eV)	-	-

Tableau III-12 : Paramètre de réseau (*a et c*), module de compression B et sa dérivée B' et gap direct $E_g (\Gamma-\Gamma)$ et indirect $E_g (\Gamma-X)$ pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans la phase wurtzite

Le programme DLSBAC V 2.0 est utilisé pour prédire les propriétés structurales et les gaps d'énergie pour $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans deux types de structures (zinc-blende et wurtzite). A partir des résultats obtenus, nous constatons que ceux calculés avec le DLSBAC V 2.0 sont en accord raisonnable avec les résultats des autres méthodes théoriques. Le plus important dans ce programme est l'utilisation des propriétés expérimentales des binaires et des paramètres de courbures calculés par d'autres méthodes, qui nous informent sur le caractère de chaque alliage ; ce qui permet d'obtenir des résultats plus que crédibles.

Bibliographie :

- [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.
- [5] V.L. Solozhenho, in: J.H. Edgar (Ed.), Properties of Group III Nitrides, Electronics Materials Information Service (EMIS) Data Reviews Series, Institution of Electrical Engineers, London, 1994.
- [6] 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.
- [7] J. H. Edgard (Ed.), Properties of Group-III Nitrides, EMIS Data reviews Series, IEE, London (1994).
- [8] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, J. Appl. Phys. 69 (1987) 8423.
- [9] D. Vogel, P. Krger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B 55(1997) 12836.
- [10] 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.
- [12] 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] Kwiseon Kim, Walter R.L. Lambrecht, Benjamin Segall, Phys. Rev. B 53 (1996) 16316.
- [15] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 59 (1999)5521.
- [16] A. Shaukat, Y. Saeed, S. Nazir, M. Tanveer, Physica B 404 (2009) 3964.
- [17] A. Lachebi, H. Abid .Turk J Phys 32 (2008), 157 – 166.
- [18] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, J. Phys. Condens. Matter. 13 (2001) 253.
- [19] I. Vurgaftman and J. R. Meyer J.APP PHY. 94, N 6 (2003)
- [20] 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.

- [21] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 71 (4933) (1992).
- [22] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, *Applied Physics Letters*, Vol 80, No 7 (2002).
- [23] V. V. Ilyasov, T. P. Zhdanova, I. Ya. Nikiforov, *Physics of the Solid State*, 2005, Vol. 47, No. 9, pp. 1618–1625.
- [24] Jin-Cheng Zheng, Hui-Qiong Wang, C. H. A. Huan, A. T. S. Wee, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 5295 (2001).
- [25] Bo-Ting Liou, *Appl. Phys. A* 86, 539-573 (2007).
- [26] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [27] D.Li, X. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang. *Solid State Sciences*.**13**, 1731 (2011).
- [28] T. Takano, M. Kurimoto, J. Yamamoto, H. Kawanishi, *J. Cryst. Growth.* 237/239 (2002) 972.
- [29] Takayoshi Takano, Hideo Kawanishi, Makoto Kurimoto, Yoshiyuki Ishihara, Masato Horie and Jun Yamamoto. Improved Optical Quality of BAIGaN/AlN MQW Structure Grown on 6H-SiC Substrate. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 639* © 2001 Materials Research Society
- [30] Toshihiko Makino *IEEE journal of quantum electronics* VOL 32 no.3, MARCH 1996 Analytical formulas for the optical gain of quantum wells.
- [31] Vyatcheslav. A, Elyukhin P. and Lyudmila P. Sorokina and Sergey A. Nikishin, *Crystal Growth & Design*, 4 (2004) 337.
- [32] Thèse doctorat. Étude des Propriétés Structurales, Électroniques et Optiques des Skutterudites remplis $\text{CeTr}_4\text{P}_{12}$ (Tr = Fe, Ru, Os) par la Méthode du premier-principe (FP-LMTO). *Présenté Par* : BENALIA SALAH EDDINE : 2009.
- [33] Ahuja R, Auluck S, Wills J M, Alouani M, Johansson B and Eriksson O *Phys.Rev. B* 55 4999 (1997)
- [34] *P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [35] M. Paumellec, R. Micuy, and C. Dupafe, Dunod, Paris. (1987).
- [36] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, (1972).
- [37] P.J.L. Herve and L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys.Technol.* 35 (1994) 609
- [38] T.S.Moss, *Proc, Phys, Soc. B* 63 (1950) 167
- [39] S.Y. Davydov and S.K. Tichonov, *Semiconductors.* 32 (1998) 947.
- [40] Mémoire de magistère: Étude et optimisation d'une diode laser à multi puits quantiques, à base du quaternaire BAIGaN/AlN, présenté par Djoudi Lakhdar, 2009

[41] <http://www.indigorse.com>.

[42] Yong-Nian Xu and W.Y. Ching, Phys. Rev. B 44 (1991) 7787

[43] V. V. Ilyasov, T. P. Zhdanova and I. Ya. Nikiforov, J. Structural chemistry. 46 (2005), 791

[44] N.E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B 50 (1994) 4397

[45] K. Kim, W. R. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B 53 (1996) 16310

[46] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone and D. Strauch, physica. B 219 (1996) 445.

[47] B.-T. Liou, S. H. Yen and Y. K. Kuo, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 81 (2005) 1459.

*Conclusion
générale*

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité B et sa dérivée B') et les propriétés électroniques (structure des bandes) des binaires BN, AlN et GaN et des ternaires AlGaN, B_xGa_{1-x}N et BAlN dans la phase zinc-blende. Ceci en utilisant la méthode ab-initio (méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations : LDA (approximation de la densité locale) et GGA (approximation du gradient généralisée) de Wu et de Cohen. A l'aide de la même méthode et de l'approximation du gradient généralisée (GGA) dans la même phase, on a étudié les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité B et sa dérivée B') et les propriétés électroniques (structure des bandes) du quaternaire BAlGaN. Dans le même cadre, on s'est étalé dans l'étude des propriétés électroniques (densité d'états électronique et densité de charge) et des propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice d'absorption) lorsque BAlGaN épitaxié sur substrat AlN.

Au terme de ce travail, nous avons proposé notre propre programme de calcul (DLSBAC V 2.0) qui a permis de prédire quelques paramètres structuraux et électroniques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires. Nous avons, également, testé ce programme qui a donné des résultats satisfaisants.

Après avoir calculé l'énergie totale en fonction du volume des binaires BN, AlN et GaN et des ternaires B_xGa_{1-x}N, B_xAl_{1-x}N et Al_xGa_{1-x}N, nous avons constaté que :

- ✓ la LDA sous-estime légèrement les constantes de réseau d'environ 0.89 %, 0.58 % et 0.76 % par rapport à celles trouvées, à l'expérience, pour les composés BN, AlN et GaN respectivement. Par contre la GGA donne des résultats conformes à l'expérience, Cela est dû à l'approximation du gradient généralisé qui considère les énergies d'échange-corrélation dépendant aussi bien de la densité en chaque point que du gradient de celle-ci.
- ✓ Le module de compressibilité obtenu par la LDA est surestimé d'environ 1%, alors que celle calculée par la GGA est sous-estimée d'environ 3.5% par rapport à l'expérience pour le BN.
- ✓ le paramètre de courbure de la constante de réseau trouvé est $b = -0,42 \pm 0,041 \text{ \AA}$, $b = -0,306 \pm 0,021 \text{ \AA}$ et $b = 0,017 \pm 0,001 \text{ \AA}$ pour B_xGa_{1-x}N, B_xAl_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, respectivement. Ces résultats, dus à la différence de taille et d'électronégativité entre les atomes, sont évidents.

La structure de bande électronique des binaires BN, AlN et GaN et des ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$, est calculée avec la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) avec les deux approximations (LDA et GGA). Ces structures montrent clairement le comportement semi-conducteur des binaires et des ternaires d'une part et un gap direct au point ($\Gamma - \Gamma$) pour GaN et un gap indirect au point ($\Gamma - X$) pour BN et AlN d'autre part. Nous avons constaté que le $B_xGa_{1-x}N$ a une transition de phase du gap direct vers le gap indirect pour des concentrations en bore élevées ($x > 0,75$) et pour le $B_xAl_{1-x}N$, le gap direct se trouve entre 0.07 et 0.83 par rapport à la concentration du bore (**NB** : à partir de deux binaires BN et AlN qui ont un gap indirect, on a obtenu un alliage ayant un gap direct) et le $Al_xGa_{1-x}N$ est distingué par un gap totalement direct. Les deux approximations sous-estiment généralement les gaps d'énergie.

La densité électronique calculée pour les trois binaires montre que la contribution de l'azote N, avec ses deux états p et s, est remarquable et dominante dans la structure au dessous du niveau de Fermi. Cette remarque peut être due à l'électronégativité (Pauling) élevée de l'azote par rapport à d'autres atomes bore, aluminium et gallium. La densité de charge calculée confirme, également, cette hypothèse lorsque la charge se déforme fortement vers l'atome d'azote pour chaque binaire. La formation de liaison Al-N est favorisée sur celle de Ga-N et même sur celle de B-N, ce qui est cohérent avec l'enthalpie d'AlN qui est nettement supérieure à celles de Ga-N et de B-N. Le transfert de charge correspondant aux binaires suggère que la liaison ait un caractère ionique pour AlN et GaN et un caractère partiellement ionique pour BN.

Le calcul de l'énergie totale en fonction du volume de quaternaire $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$, nous a permis de mettre une équation à deux degrés avec deux variables qui correspondent à la concentration du bore et de l'aluminium. Cette formule nous permet de calculer le paramètre de réseau du quaternaire pour les concentrations x (bore) ou/et y (aluminium). Cette équation montre, aussi, que l'incorporation du bore diminue, d'une façon conséquente, le paramètre de réseau comparativement à celle de l'aluminium. Cette déduction met le $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ en accord de maille avec le substrat AlN pour une faible concentration du bore (pouvant aller de 0 % jusqu'à 13 %).

Conclusion générale

La structure de bande électronique du quaternaire $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$, est calculée avec la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) avec l'approximation (GGA). Ces structures montrent clairement que le $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$, a un gap direct. L'incorporation du bore conduit à une augmentation du gap d'énergie sur une large gamme 81,53%.

La distribution de la charge électronique calculée pour $BAIGaN$, montre que le caractère partiellement ionique tend à être plus important. En conséquence, le N a favorisé la création des liens avec l'aluminium au lieu du gallium et du bore. La liaison Al-N est, ainsi, plus forte comparativement aux liaisons Ga-N et B-N dans le quaternaire. Enfin, on peut souligner que le caractère gap direct de l'alliage semi-conducteur $BAIGaN$ a une grande importance pour les transitions optiques et pourrait être utile pour la conception des lasers à puits quantiques et des cellules solaires hétérostructures.

Au terme de ce travail, nous avons mis en place un programme de calcul (DLSBAC V 2.0) qui permet de prédire quelques paramètres structuraux et électroniques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires. Les résultats obtenus par ce programme sont très acceptables notamment les propriétés structurales et les gaps d'énergies qui sont conformité avec l'expérience.

En conclusion, cette étude théorique nous a permis d'accéder aux propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage semi-conducteur $BAIGaN$ et nous a encouragés à améliorer notre propre programme (DLSBAC).

مختصر

بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) قمنا بحساب الخواص البنيوية و الالكترونية و الضوئية للمواد أزوت البور، أزوت الغاليوم، أزوت الألمنيوم (BN, AlN, GaN) والخلائط شبه ناقلة الناتجة عن هذه العناصر الثنائية السابقة (BGaN, BAlN, BAIGaN, AlGaIn) وقد استعملنا تقريب (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) كما قمنا بمناقشة و بمقارنة النتائج المحصل عليها مع النتائج التجريبية و النتائج النظرية الأخرى ومن بين النتائج المهمة التي تحصلنا عليها أن عنصر البور يعتبر عنصر فعال جدا لجعل (BAIGaN) يتجانس مع (AlN) و التحكم في الخصائص البنيوية و الالكترونية و الضوئية للخليط (BAIGaN) وجعله خليط يصلح لإنشاء مكونات كهروضوئية.

وفي الأخير قمنا بانجاز برنامج بسيط (DLSBAC v 2.0) لحساب بعض الخصائص لبعض الخلائط المواد الشبه ناقلة.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques et optiques des binaires BN, AlN et GaN et des ternaire AlGaIn, BGaN et BAlN et de quaternaire BAIGaN dans la phase zinc-blende, en utilisant la méthode ab-initio (la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations ; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) de Wu et de Cohen. Parmi les principaux résultats trouvés : Le BN a un gap indirect avec AlN ; le GaN a un gap direct ; le $B_xGa_{1-x}N$ a une transition de phase du gap direct vers le gap indirect pour des concentrations en bore élevées ($x > 0,75$) et pour $B_xAl_{1-x}N$, le gap directe se trouve entre 7 % et 83 % ($0,07 < x < 0,83$) le $Al_xGa_{1-x}N$ est distingué par un gap totalement direct avec le quaternaire BAIGaN. On peut souligner que le caractère gap direct de l'alliage semi-conducteur BAIGaN a une grande importance pour les transitions optiques et pourrait être utile pour la conception des lasers à puits quantique et des cellules solaires hétérostructures. Au terme de ce travail, nous avons mis en place un programme de calcul (DLSBAC V 2.0) qui permet de prédire quelques paramètres structuraux et électroniques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires.