

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr. LARBI M'hamed

Spécialité: Physique

Option: Physique et ses applications : matière molle

Intitulé

**Etude Ab-initio des propriétés Structurales,
Electroniques et Optiques des Quaternaires
 $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$**

Soutenu le : 29/06/2017

Devant le jury composé de :

Président :	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
Examineurs:	<i>KHACHAI Houari</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
	<i>BELARBI Habib</i>	<i>Professeur, U. de Tiaret</i>
	<i>ABDICHE Ahmed</i>	<i>Professeur, U. de Tiaret</i>
Directeur de thèse:	<i>RIANE Rabah</i>	<i>Professeur, U. de Tiaret</i>
Co-Directeur de thèse :	<i>AMERI Mohammed</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>

Année universitaire 2016-2017



Remerciement

En premier lieu, je remercie mon directeur de thèse Mr. le Professeur RIANE Rabah (Université de Tiaret) de m'avoir proposé ce sujet qui m'a permis d'approfondir mes connaissances, je le remercie aussi pour sa disponibilité, son aide et son soutien.

J'aimerais remercier également, Mr. le Professeur AMERI Mohammed (Université de Sidi Bel Abbès) qui a accepté d'être mon co-directeur de thèse et de gérer mon travail.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Mr. le Professeur ABBAR Boucif (Université de Sidi Bel Abbès) et de le remercier très sincèrement pour l'honneur qu'il m'a fait, d'avoir accepté de présider le jury.

Mes grands remerciements vont à Mr. le Professeur KHACHAI Houari (Université de Sidi Bel Abbès), à Mr. le Professeur BELARBI Habib (Université de Tiaret) et à Mr. le Professeur ABDICHE Ahmed (Université de Tiaret) qui ont accepté d'être membres du jury.

J'adresse également, ma gratitude et mon profond dévouement à madame BOUKABRINE Fouzia chef de département de physique (Université de Sidi Bel Abbès) pour le soutien morale et de m'avoir fourni son assistance administrative.

J'aime bien saisir cette occasion pour exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à tout ce qui mon aidé de près ou de loin.

Enfin, je me suis redevable à mes proches, à qui les mots ne me suffisent guère de les remercier.



Résumé

Les borures attirent l'intention de plusieurs laboratoires et équipes de recherches ces dernières années dans le monde. Nous avons voulu par ce modeste travail explorer quelques propriétés importantes de cette classe des matériaux et particulièrement $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) et dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. Concernant les alliages quaternaires aucune comparaison n'a été faite. Ces derniers possèdent des propriétés électroniques et optiques importantes pour différentes applications optoélectroniques. Enfin, ce travail constitue une étude théorique sur ces alliages quaternaires qui attend des confirmations expérimentales.

Mots clés : FP-LAPW, DFT, Wien2k, Borures

Abstract

In recent years, boron compounds attract several laboratories and research teams in the world. We wanted by this modest work exploring some important properties of this class of materials, particularly $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. In this work, we present a density-functional theory study of structural, electronic and optical properties of $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary alloys, using the all-electron full potential linear augmented plane-wave method (FP-LAPW) as employed in WIEN2k code. Regarding quaternary alloys no comparison was made. These have important electronic and optical properties for various optoelectronic applications. Finally, this work is a theoretical study of these quaternary alloys awaits experimental confirmation.

Keywords: FP-LAPW, DFT, Wien2k, Boron compound

ملخص

المواد البوريرية شغلت اهتمام عدة فرق ومخابر بحث عبر العالم في السنوات الأخيرة. أردنا بهذا العمل المتواضع استكشاف بعض الخصائص الهامة لهذه الفئة من المواد وخاصة $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. في إطار نظرية DFT أجرينا عملنا و باستخدام FP-LAPW بهدف دراسة الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لـ $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. فيما يتعلق بالخلائط الرباعية لا يوجد أي مقارنة. هذه الخلائط الرباعية لها خصائص إلكترونية وبصرية مهمة لمختلف التطبيقات البصرية و الالكترونية. وأخيرا، هذا العمل هو دراسة نظرية لهذه الخلائط الرباعية تنتظر تأكيدا تجريبية.

الكلمات المفتاحية : FP-LAPW, DFT, Wien2k, البوريرات

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Propriétés des composés des nitrures III-N

I. Propriétés des composés des nitrures III-N.....	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Paramètres fondamentaux des nitrures III-N.....	5
I.2.1. Structure cristallographique.....	5
I.2.2. Propriétés chimiques des nitrures.....	6
I.3. Les propriétés électroniques.....	7
I.3.1. Structure de bande d'énergie électronique.....	7
I.3.2. Gap direct – Gap indirect.....	7
I.4. Les avantages des semi-conducteurs III-N.....	8
I.5. Motivations et applications.....	8
I.6. Les composés ternaires $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xGa_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$	9
I.7. Les propriétés optiques.....	10
I.7.1. la fonction diélectrique	11
I.7.2. L'indice de réfraction complexe	12
I.7.3. Le coefficient de réflexion	13
I.7.4. Le coefficient d'absorption	13
Bibliographie: Chapitre I.....	14

Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	16
II.1. Introduction.....	16
II.2. Principe des calculs DFT.....	16
II.3. Résolution de l'équation aux valeurs propres.....	16
II.3.1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	16
II.3.2. Le théorème de Hohenberg et Kohn	17
II.3.3. Approche de Kohn et Sham.....	18
II.3.4. Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.....	20
II.3.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	22
Bibliographie chapitre II.....	26

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)

III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW).....	28
III.1. Introduction.....	28
III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	28
III.3. Méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW).....	30
III.4. Méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW +Lo).....	31
III.5. Potentiel Total.....	32

III.6. Densité de charge.....	33
III.7. Ionicité.....	33
III.7.1. Modèle de Philips.....	33
III.7.2. Modèle de Gracia et Cohen.....	34
III.7.3. Modèle de Zaoui.....	34
III.4. Le code Wien2k.....	35
III.4.1. Initialisation.....	35
III.4.2. Calcul des propriétés.....	35
Bibliographie chapitre III.....	37

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions.....	38
IV.1. Introduction.....	38
IV.2. Alliage.....	38
IV.3. Classification des alliages.....	38
IV.4. Détails de calcul.....	39
IV. Partie I : Propriétés Structurales et Electroniques des composés binaires	40
<i>GaN, AlN, InN et BN</i>	
IV.I.1. Propriétés Structurales.....	40
IV.I.2. Propriétés Electroniques.....	45
IV.I.2.1. Structure de bande.....	45
IV.I.2.1.1. Structure de bande du GaN.....	45
IV.I.2.1.2. Structure de bande du AlN.....	45
IV.I.2.1.3. Structure de bande du InN.....	48
IV.I.2.1.4. Structure de bande du BN.....	48
IV. Partie II : Propriétés Structurales et Electroniques des composés ternaires	50
<i>B_xGa_{1-x}N, B_xAl_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, B_xIn_{1-x}N et In_xGa_{1-x}N</i>	
IV.II.1. Propriétés Structurales.....	50
IV.II.2. Propriétés électroniques.....	58
IV.II.2.1. Structure de bande.....	58
IV.II.2.1.1. Structure de bande du B _x Ga _{1-x} N, B _x Al _{1-x} N, Al _x Ga _{1-x} N, B _x In _{1-x} N et In _x Ga _{1-x} N.....	58
IV.II.3. Densités d'états.....	66
IV. Partie III : Propriétés Structurales, Electroniques et Optiques des composés quaternaires B_xAl_yGa_{1-x-y}N et B_xIn_yGa_{1-x-y}N	83
IV.III.1. Propriétés Structurales.....	86
IV.III.2. Propriétés électroniques.....	89
IV.III.2.1. Structure de bande.....	89
IV.III.2.1.1. Structure de bande du B _x Al _y Ga _{1-x-y} N et B _x In _y Ga _{1-x-y} N.....	90
IV.III.2.2. Densité d'état (DOS)	96
IV.III.2.2.1. Densité d'état de B _x Al _y Ga _{1-x-y} N et B _x In _y Ga _{1-x-y} N.....	96
IV.III.2.3. Effet de la pression sur les propriétés électroniques	105
IV.III.3. Propriétés optiques.....	110
IV.III.3.1. La fonction diélectrique et le coefficient d'absorption.....	111

IV.III.3.2. L'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité.....	114
IV.III.3.3. Effet de la pression sur les propriétés optiques.....	117
IV.III.3.3.1. La fonction diélectrique.....	118
IV.III.3.3.2. Coefficient d'absorption.....	120
IV.III.3.3.3. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.....	121
IV.III.3.3.4. La réflectivité.....	123
IV.4. Conclusion.....	124
Bibliographie chapitre IV.....	125
Conclusion générale.....	128

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	<i>Structure Zinc-blende des semiconducteurs III-V.</i>	
Figure I.2	<i>Diagramme du gap en fonction du paramètre de maille des ternaires nitrures III-N</i>	
Figure I.3	<i>les transitions optiques directes et indirectes.</i>	
Chapitre II		
Figure II.1	<i>Partition de la maille unitaire en Sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II)</i>	21
Figure II.2	<i>Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.</i>	23
Chapitre III		
Figure III.1	<i>Schéma de la représentation de la maille élémentaire en Sphère atomique (α) et en région interstitielle (I).</i>	27
Figure III.2	<i>Organigramme code wien2k.</i>	32
Chapitre IV-partie I		
Figure IV.I.1(a)	<i>Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de GaN calculée par GGA.</i>	41
Figure IV.I.1(b)	<i>Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de GaN calculée par LDA.</i>	41
Figure IV.I.2(a)	<i>Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de AlN calculée par GGA.</i>	41
Figure IV.I.2(b)	<i>Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de AlN calculée par LDA.</i>	42
Figure IV.I.3(a)	<i>Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de InN calculée par GGA.</i>	42
Figure IV.I.3(b)	<i>Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de InN calculée par LDA.</i>	42
Figure IV.I.4(a)	<i>Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de BN calculée par GGA.</i>	43
Figure IV.I.4(b)	<i>Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la</i>	43

	<i>phase ZB de BN calculée par LDA.</i>	
Figure IV.I.5	<i>Les structures de bandes dans la phase zincblende du GaN et AlN calculées par GGA, LDA et mBJ.</i>	47
Figure IV.I.6	<i>Les structure de bande dans la phase zincblende du BN et InN calculées par GGA, LDA et mBJ.</i>	49
Chapitre IV-partie II		
Figure IV.II.1	<i>Paramètre de maille dans la phase Zincblende du ternaire $B_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	54
Figure IV.II.2	<i>Paramètre de maille dans la phase Zincblende du ternaire $B_xAl_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	54
Figure IV.II.3	<i>Paramètre de maille dans la phase Zincblende du ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	55
Figure IV.II.4	<i>Paramètre de maille dans la phase Zincblende du ternaire $B_xIn_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	55
Figure IV.II.5	<i>Paramètre de maille dans la phase Zincblende du ternaire $In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	55
Figure IV.II.6	<i>Module de compressibilité dans la phase Zincblende du ternaire $B_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	56
Figure IV.II.7	<i>Module de compressibilité dans la phase Zincblende du ternaire $B_xAl_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	56
Figure IV.II.8	<i>Module de compressibilité dans la phase Zincblende du ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	57
Figure IV.II.9	<i>Module de compressibilité dans la phase Zincblende du ternaire $B_xIn_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	57
Figure IV.II.10	<i>Module de compressibilité dans la phase Zincblende du ternaire $In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.</i>	57
Figure IV.II.11	<i>Les structures de bandes dans la phase Zincblende des alliages $B_xGa_{1-x}N$ et $B_xAl_{1-x}N$ avec des concentrations de bore ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) calculées par mBJ.</i>	60
Figure IV.II.12	<i>Les structures de bandes dans la phase Zincblende des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ et $B_xIn_{1-x}N$ avec des concentrations de bore ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) calculées par mBJ.</i>	61
Figure 4.II.13	<i>Les structures de bandes dans la phase Zincblende des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ et $B_xIn_{1-x}N$ avec des concentrations de bore ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) calculées par mBJ.</i>	62

Figure IV.II.14	<i>Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zincblende de l'alliage $B_xGa_{1-x}N$ calculée par mBJ.</i>	64
Figure IV.II.15	<i>Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zincblende de l'alliage $B_xAl_{1-x}N$ calculée par mBJ.</i>	64
Figure IV.II.16	<i>Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zincblende de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ calculée par mBJ.</i>	64
Figure IV.II.17	<i>Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zincblende de l'alliage $B_xIn_{1-x}N$ calculée par mBJ.</i>	65
Figure IV.II.18	<i>Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zincblende de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ calculée par mBJ.</i>	65
Figure.IV.II.19	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,25}Ga_{0,75}N$ calculée par GGA.</i>	67
Figure.IV.II.20	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,50}Ga_{0,50}N$ calculée par GGA.</i>	68
Figure.IV.II.21	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,75}Ga_{0,25}N$ calculée par GGA.</i>	69
Figure.IV.II.22	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,25}Al_{0,75}N$ calculée par GGA.</i>	71
Figure.IV.II.23	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,50}Al_{0,50}N$ calculée par GGA.</i>	72
Figure.IV.II.24	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,75}Al_{0,25}N$ calculée par GGA.</i>	73
Figure.IV.II.25	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,25}In_{0,75}N$ calculée par GGA.</i>	75
Figure.IV.II.26	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,50}In_{0,50}N$ calculée par GGA.</i>	76
Figure.IV.II.27	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0,75}In_{0,25}N$ calculée par GGA.</i>	77
Figure.IV.II.28	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $Al_{0,25}Ga_{0,75}N$ calculée par GGA.</i>	79
Figure.IV.II.29	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $Al_{0,50}Ga_{0,50}N$ calculée par GGA.</i>	80
Figure.IV.II.30	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $Al_{0,75}Ga_{0,25}N$ calculée par GGA.</i>	81
Figure.IV.II.31	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $In_{0,25}Ga_{0,75}N$ calculée par GGA.</i>	83

Figure.IV.II.32	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $In_{0.50}Ga_{0.50}N$ calculée par GGA.</i>	84
Figure.IV.II.33	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $In_{0.75}Ga_{0.25}N$ calculée par GGA.</i>	85
Chapitre IV-partie III		
Figure IV.III.1	<i>Variation du paramètre de réseau dans la phase Zinblende du $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration y (Al) et de la composition x (B) calculée par GGA.</i>	88
Figure IV.III.2	<i>Module de compressibilité dans la phase Zinblende du $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration y (Al) et de la composition x (B) calculée par GGA.</i>	88
Figure IV.III.3	<i>Variation du paramètre de réseau dans la phase Zinblende du $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration y (In) et de la composition x (B) calculée par GGA.</i>	88
Figure IV.III.4	<i>Module de compressibilité dans la phase Zinblende du $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration y (In) et de la composition x (B) calculée par GGA.</i>	89
Figure IV.III.5	<i>Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$ et $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$ calculées par GGA, LDA et mBJ.</i>	92
Figure IV.III.6	<i>Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ calculées par GGA, LDA et mBJ.</i>	93
Figure IV.III.7	<i>Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ calculées par GGA, LDA et mBJ.</i>	94
Figure IV.III.8	<i>Variation du gap direct en fonction de la concentration y et de la composition x dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ calculée par par mBJ.</i>	95
Figure IV.III.9	<i>Variation du gap indirect en fonction de la concentration y et de la composition x dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ calculée par par mBJ.</i>	95
Figure IV.III.10	<i>Variation du gap direct en fonction de la concentration y et de la composition x dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ calculée par par mBJ.</i>	95
Figure IV.III.11	<i>Variation du gap indirect en fonction de la concentration y et de la composition x dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ calculée par par mBJ.</i>	96
Figure.IV.III.12	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$.</i>	98
Figure.IV.III.13	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$.</i>	99
Figure.IV.III.14	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	100
Figure.IV.III.15	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$.</i>	102

Figure.IV.III.16	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$.</i>	103
Figure.IV.III.17	<i>Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	104
Figure.IV.III.18	<i>La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$ étudiée par GGA.</i>	105
Figure.IV.III.19	<i>La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ étudiée par GGA.</i>	106
Figure.IV.III.20	<i>La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ étudiée par GGA.</i>	106
Figure.IV.III.21	<i>La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$ étudiée par GGA.</i>	107
Figure.IV.III.22	<i>La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ étudiée par GGA.</i>	107
Figure.IV.III.23	<i>La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ étudiée par GGA.</i>	108
Figure IV.III.24	<i>Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	112
Figure IV.III.25	<i>Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	112
Figure IV.III.26	<i>Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	113
Figure IV.III.27	<i>Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	113
Figure IV.III.28	<i>Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (10^4cm^{-1}) en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	114
Figure IV.III.29	<i>Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (10^4cm^{-1}) en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	114
Figure IV.III.30	<i>Variation de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	115
Figure IV.III.31	<i>Variation du coefficient d'extinction $k(0)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	115
Figure IV.III.32	<i>Variation du coefficient de la réflectivité $R(0)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	115
Figure IV.III.33	<i>Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	116
Figure IV.III.34	<i>Variation du coefficient d'extinction $k(0)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	116
Figure IV.III.35	<i>Variation du coefficient de la réflectivité $R(0)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.</i>	116

Figure IV.III.36	<i>Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	118
Figure IV.III.37	<i>Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	119
Figure IV.III.38	<i>Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	119
Figure IV.III.39	<i>Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	119
Figure IV.III.40	<i>Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (10^4 cm^{-1}) en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	120
Figure IV.III.41	<i>Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (10^4 cm^{-1}) en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	121
Figure IV.III.42	<i>Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	121
Figure IV.III.43	<i>Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	122
Figure IV.III.44	<i>Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	122
Figure IV.III.45	<i>Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	122
Figure IV.III.46	<i>Variation du coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	123
Figure IV.III.47	<i>Variation du coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	123

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	<i>Paramètres de maille des binaires III-N Zinc-blende.</i>	28
Chapitre IV-partie I		
Tableau IV.I.1	<i>Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zincblende de GaN, AlN, InN et BN.</i>	44
Tableau IV.I.2	<i>Calcul d'énergie du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et indirect ($\Gamma-X$) dans la phase Zincblende des composés binaires GaN, AlN, InN et BN.</i>	46
Chapitre IV-partie II		
Tableau IV.II.1	<i>Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zincblende de $B_xGa_{1-x}N$ pour $x=0.25, x=0.50, x=0.75$.</i>	51
Tableau IV.II.2	<i>Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zincblende de $B_xAl_{1-x}N$ pour $x=0.25, x=0.50, x=0.75$.</i>	51
Tableau IV.II.3	<i>Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zincblende de $B_xIn_{1-x}N$ pour $x=0.25, x=0.50, x=0.75$.</i>	52
Tableau IV.II.4	<i>Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zincblende de $Al_xGa_{1-x}N$ pour $x=0.25, x=0.50, x=0.75$.</i>	52
Tableau IV.II.5	<i>Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zincblende de $In_xGa_{1-x}N$ pour $x=0.25, x=0.50, x=0.75$.</i>	53
Tableau IV.II.6	<i>Calcul d'énergie du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et indirect ($\Gamma-X$) dans la phase Zincblende des composés ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$.</i>	63
Chapitre IV-partie III		
Tableau IV.III.1	<i>Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zincblende de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$.</i>	87
Tableau IV.III.2	<i>Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zincblende de $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.</i>	87

Tableau IV.III.3	<i>Calcul d'énergie du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et indirect ($\Gamma-X$) dans la phase Zinblende des composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.</i>	90
Tableau IV.III.4	<i>Coefficients de pression calculés par GGA pour $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ avec différentes concentrations.</i>	109
Tableau IV.III.5	<i>Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 pour les deux composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.</i>	113
Tableau IV.III.6	<i>Les valeurs de la partie réelle $\varepsilon(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et le coefficient de la réflectivité $R(0)$ calculés pour les deux composés $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.</i>	117
Tableau IV.III.7	<i>Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 pour les deux composés $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	120
Tableau IV.III.8	<i>Les valeurs de la partie réelle $\varepsilon(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et le coefficient de la réflectivité $R(0)$ calculés pour les deux composés $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.</i>	124



Introduction générale



Introduction générale

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des semi-conducteurs. Dans ce domaine, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques. Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments III-V sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende.

Les semi-conducteurs de nitrure III-N et leurs composés ont attiré une grande attention comme certains des matériaux les plus importants pour les applications optoélectroniques et électroniques. Le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'aluminium (AlN) et les matériaux apparentés sont d'un intérêt notable à cause de leurs applications dans des dispositifs électroluminescents fonctionnant dans les régions spectrales visibles et ultraviolettes (UV). Le nitrure de bore (BN) est un très bon choix pour les revêtements protecteurs en raison de sa dureté, de son haut point de fusion et de son important module en vrac pour la variété cubique. Il présente également des caractéristiques de conductivité thermique élevée adaptées aux applications dans des dispositifs électroniques.

Récemment, de nombreux groupes ont prêté attention à l'étude des propriétés de la solution solide quaternaire $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. L'utilisation de modèles et de méthodes numériques dans la science des matériaux, y compris la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs III-N et de leurs solutions solides.

Les alliages représentent une classe importante des matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées en modifiant un des composants de l'alliage. Les chercheurs ont montré le potentiel théorique de ces alliages : un gap permettant d'atteindre de grandes longueurs d'onde (1-10 μ m) combiné à un paramètre de maille permettant d'épitaxier ces alliages en accord de maille sur des substrats variés.

Les composés nitrures présentent l'avantage d'une bande interdite directe, d'une remarquable stabilité chimique, de bonnes propriétés mécaniques, ce qui les rendent attractifs pour les émetteurs bleu et UV et également pour l'électronique à haute température, haute puissance et haute fréquence. Une large bande interdite permet leur utilisation pour les lasers, les LEDs et les photo-détecteurs UV, donc le champ d'application des nitrures des éléments III s'avère très large, des diodes électroluminescentes (vertes, bleu), panneaux d'affichage géants et des LEDs blanches commercialisées pour le public et utilisées pour l'éclairage. [1,2]

En combinant des composés binaires semi-conducteurs III-V, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constante diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération [3], dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs, les transistors et les diodes laser pulsées.

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

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

Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. Vu la complexité des solides, résultante de l'interaction d'un grand nombre de particules, il est indispensable de recourir à des approximations. Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique.

Durant ces dernières années, une attention particulière a été donnée aux composés à base de bore et leurs alliages, lesquels ont une large gamme d'applications technologiques. Ces applications sont dues à leurs excellentes propriétés physiques, telles que les faibles ionicités [4,5], faibles longueurs de liaison, larges gaps énergétiques, conductivités thermiques élevées et importantes résistivités [6-7].

L'incorporation du bore dans les composés III-V peut ouvrir des voies pour l'ingénierie des gaps concernant les alliages III-V, plus précisément, les matériaux de grande longueur d'onde d'absorption des cellules solaires, les dispositifs d'émission et de détection de lumière cohérente peuvent enrichir les applications optoélectroniques III-V. Les composés à base d'aluminium sont des matériaux électroniques et optoélectroniques les plus importants en raison de leur incorporation fréquente dans les hétéro-structures [8,9].

Dans ce travail, nous nous intéressons à la combinaison des composés GaN, AlN, InN et BN. ayant des propriétés structurales et électroniques différentes dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux, $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ alliages ternaires avec des propriétés intermédiaires et des propriétés structurales, électroniques et optiques pour les alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

Nous avons entamé une étude théorique sur les alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ par une approche ab-initio utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques à l'équilibre en utilisant différentes formes de GGA, LDA et particulièrement la nouvelle approximation mBJ développée par Becke-Johnson connue pour avoir donné des solutions à la détermination des gaps énergétiques.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend quatre chapitres.

- Le premier chapitre, nous décrivons les propriétés physiques, optiques et électroniques fondamentales des nitrures III-N qui rendent ces matériaux attractifs pour les applications en optoélectronique.
- Le deuxième chapitre est consacré à une introduction basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la théorie des pseudo-potentiels pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence. L'approximation de la densité Local (LDA) et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) sont utilisées pour le traitement de l'interaction électron-électron
- Le troisième chapitre, présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des alliages ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ et quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code Wien2k.
- Le quatrième chapitre, est consacré aux résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés pour les composés binaires, ternaires et quaternaires avec différentes concentrations par la méthode LAPW, utilisant le code Wien2k.

Bibliographie

- [1] Coll. Dvd bd (blu-raydisk). Science et vie, 1063, 2006.
- [2] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6701.
- [3] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [4] R.M.Wentzcovich, K.J.Chang, M.L.Cohen, Phys.Rev.B34(1986)1071.
- [5] A. Garcia, M.L.Cohen, Phys.Rev.B47(1993)4215.
- [6] O.A.Golikova, Phys.StatusSolidiA51(1997)11.
- [7] A. Zaoui, F. ElHajHassan, J.Phys.Condens.Matter13(2001)253.
- [8] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [9] S. Adachi, GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties, World Scientific, Singapore, 1994.



*C*hapitre I

*P*ropriétés des composés des nitrures III-N



I. Propriétés des composés des nitrures III-N

I.1. Introduction

Depuis les années 1970, les matériaux nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages ont été présentés comme des semi-conducteurs intéressants pour le développement de dispositifs optoélectroniques. Les nitrures III-N présentent un intérêt fondamental pour les applications en microélectronique de puissance, haute fréquence et pour l'optoélectronique dans les domaines spectraux bleu et ultra-violet (LEDs, Lasers, Photodétecteurs), du fait de leurs propriétés électroniques, physiques et optiques importantes.

I.2. Paramètres fondamentaux des nitrures III-N

I.2.1. Structure cristallographique

La plupart des semi-conducteurs III-V possèdent une structure cristalline cubique de type zincblende analogue à la structure diamant. Les nitrures III-N à large bande interdite sont des composés binaires, ternaires et quaternaires formés d'élément III (B, Ga, Al, In) et de l'azote. Ce réseau est constitué de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés, l'un étant formé par les éléments III et l'autre par les éléments V.

Ces deux sous réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube d'un vecteur $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin. Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire de cette structure zincblende est représentée sur la figure (I.1). [1]

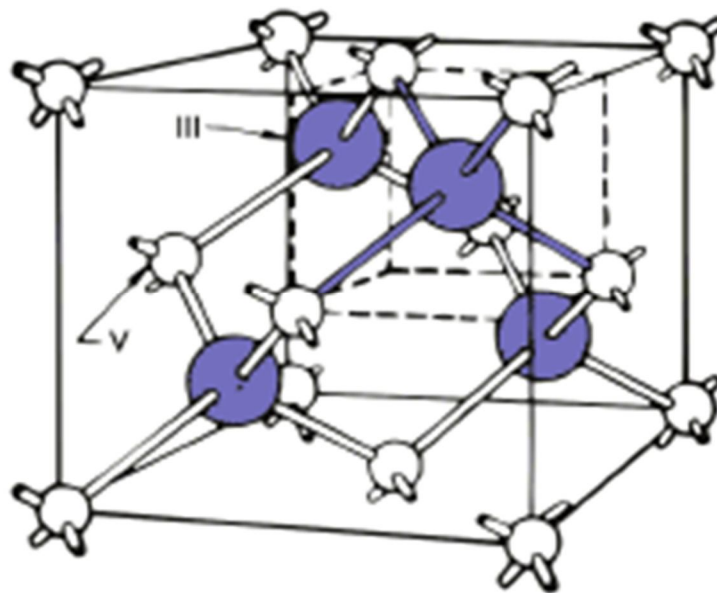


Figure I.1. Structure zinc-blende des semiconducteurs III-V.

Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand et inversement [2]. Ainsi, à titre d'exemple, dans le cas d'une structure ternaire du $B_xGa_{1-x}N$, l'incorporation du Bore dans la maille cristalline de GaN réduit le paramètre de maille.

Dans le tableau 1 sont reportés les paramètres de maille du nitrure de gallium (GaN), du nitrure d'indium (InN), du nitrure d'aluminium (AlN) et du nitrure de bore (BN).

	GaN	AlN	InN	BN
Valeur expérimentale	$a = 4.50 \text{ \AA}$	$a = 4.38 \text{ \AA}$	$a = 4.98 \text{ \AA}$	$a = 3.615 \text{ \AA}$
a (angström)	$a = 4.53 \text{ \AA}$	$a = 4.396 \text{ \AA}$	$a = 4.981 \text{ \AA}$	$a = 3.609 \text{ \AA}$

Tableau I.1 : Paramètres de maille des binaires III-N Zinc-blende [3]

I.2.2. Propriétés chimiques des nitrures

GaN a été analysé la première fois par Johnson et al. en 1928 [4] qui a noté que le nitrure de gallium est un composé extrêmement stable. C'est cette stabilité chimique aux températures élevées, combinée avec son large gap, qui a fait du GaN un matériau attractif pour des dispositifs à hautes températures et dans les environnements caustiques. GaN est également un excellent candidat pour les couches protectrices, en raison de sa dureté. Cependant ; la majorité des travaux sur GaN portent sur ses applications dans les semiconducteurs. Tandis que la stabilité thermique du GaN pourrait permettre un développement des études à hautes températures, la stabilité chimique du GaN présente un déficit technologique. Il y a beaucoup de rapports décrivant la résistance des films de GaN aux techniques de gravures humides conventionnelles utilisées dans le traitement des semiconducteurs.

AlN présente une résistance à la gravure chimique comme GaN. Il y a eu un grand nombre d'expériences de gravures d'AlN, mais elles ne sont pas nombreuses celle qui ont donnée l'AlN de bonne qualité. La chimie de surface de l'AlN a été étudiée par de nombreuses techniques, (spectroscopie d'électrons d'Auger, spectroscopie de photoémission des rayons X (x-ray Photoemission Spectroscopy) (XPS), spectroscopie de photoélectrons de rayons ultraviolets, et spectroscopie d'électrons). Slack et McNelly [5] ont indiqué que l'AlN développe en surface de l'oxyde d'épaisseur 50-100 Å lorsqu'il reste exposé pendant une journée à température ambiante. Toutefois, cette couche d'oxyde sert comme protection, et aucune décomposition des échantillons de l'AlN n'a été observée.

Il ya eu plusieurs études qui ont indiqué une dissociation rapide de l'InN à des températures supérieures à 500 ° C. Depuis il n'y a pas eu de l'InN de haute qualité développé, la résistance du

matériau à la gravure chimique est inconnue. Wakahara et al [6] ont signalé la gravure réussie des films de l'InN dans une solution chaude de H_3PO_4 : H_2SO_4 .

I.3. Les propriétés électroniques

Les matériaux semi-conducteurs III-N ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type **s** et de type **p** de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0\text{K}$, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [7] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ .

I.3.1. Structure de bande d'énergie électronique

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur [8].

I.3.2. Gap direct – Gap indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$). Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composées à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le GaN, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optique soient efficaces [9].

I.4. Les avantages des semi-conducteurs III-N

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

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

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [10].

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

I.5. Motivations et applications

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

I.6. Les composés ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Les propriétés dans le domaine cognitif pour l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont nécessaires dans les structures qui serviront par la suite au développement de nouveau composants en particulier dans le domaine de l'UV. L'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ non dopés est un semi-isolant dans le cas où l'effet de localisation des porteurs augmenterait au-delà d'une concentration de 50% en aluminium, on aurait une forte augmentation de la conductivité à partir de 10^{18} cm^{-3} , lorsqu'on dope l'alliage avec le silicium. Alors, On sait à l'heure actuelle doper N les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour toutes les compositions en aluminium y compris 100% (AlN) [14]. Un phénomène d'auto-compensation serait produit par une concentration atomique qui dépasserait $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans le domaine du dopage de type N de l'AlN par le silicium [15]. Suivant Loi de Vegard [16], les paramètres de maille des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont très bien décrits par une interpolation linéaire des coefficients de GaN et AlN, cette dernière est généralement étendue aux propriétés structurales, thermiques et mécaniques, etc.

$$c_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xc_{\text{AlN}} + (1 - x)c_{\text{GaN}} \quad (\text{I.1})$$

et

$$a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xa_{\text{AlN}} + (1 - x)a_{\text{GaN}} \quad (\text{I.2})$$

L'énergie de la bande interdite ne suit pas cette interpolation, puisqu'elle est généralement non linéaire en fonction de la composition. Un facteur de non linéarité est introduit : c'est le coefficient b (bowing), qui vaut 1 eV pour l'AlGaN [17]

$$E_{g \text{ Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xE_{g \text{ AlN}} + (1 - x)E_{g \text{ GaN}} - x(1 - x)b \quad (\text{I.3})$$

Pour le $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, il existe aussi un bowing dans les études pour la détermination des propriétés, structurales et électroniques en fonction de la composition. La figure (I.2) représentant les énergies de la bande interdite des binaires GaN, AlN et BN et leur paramètre de maille qui montre que les alliages AlGaN, B GaN et le quaternaire BAIGaN permettent de concevoir des composants optoélectronique fonctionnant dans la gamme spectrale de 200nm à 364nm. L'alliage B GaN et le BAIGaN peut être en accord de maille sur AlN pour une composition de bore de l'ordre de 10%.

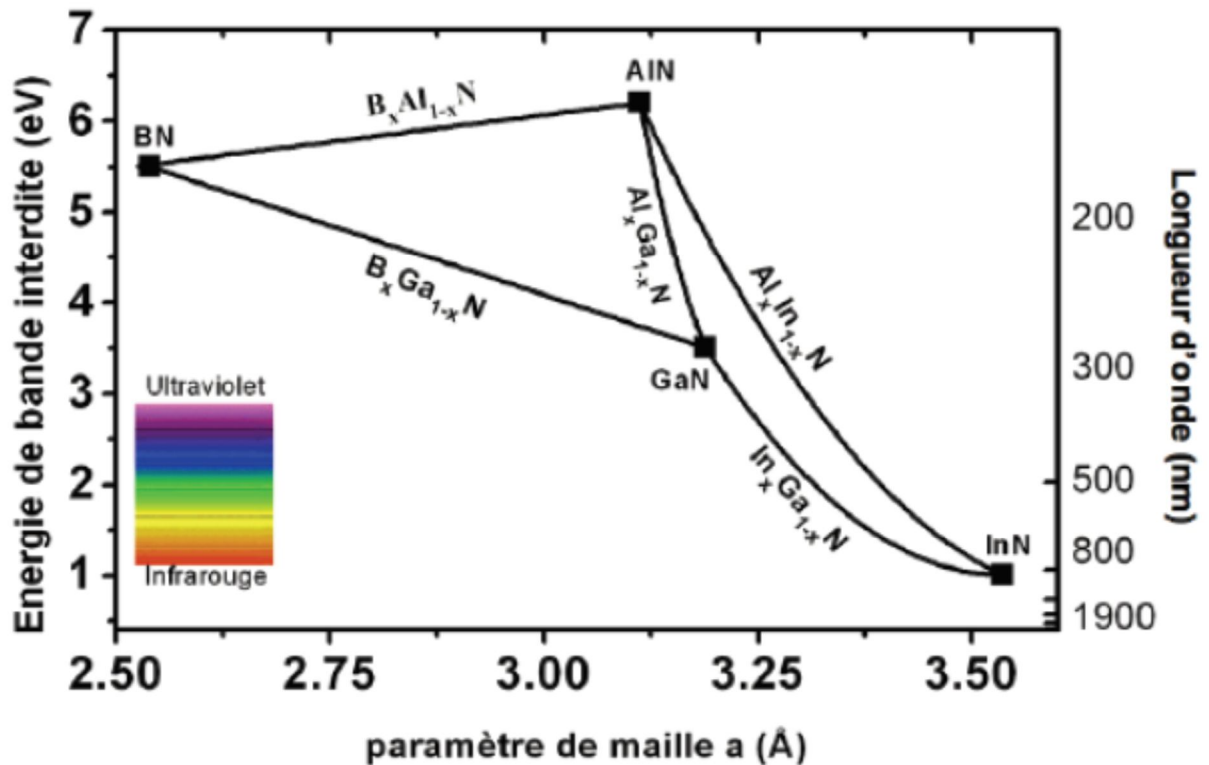


Figure I.2. Diagramme du gap en fonction du paramètre de maille des ternaires nitrures III-N.

Pour le ternaire $In_xGa_{1-x}N$, a été étudié et commercialisé pour les sources lumineuses d'état sciés dans les régions spectrales vert / bleu / violet et couvrant une large gamme de longueurs d'onde de l'UV (3,4 eV pour GaN) à l'infrarouge (0,7 eV pour InN). $In_xGa_{1-x}N$ il sera également étendu aux fonctionnalités d'un large éventail de dispositifs optoélectroniques et photovoltaïque. BInGaN alliages quaternaires offrent la possibilité d'optimiser le paramètre d'énergie de bande interdite et du réseau indépendamment les uns des autres sans induire la contrainte dans les couches. Cela est très souhaitable pour l'ingénierie de bande interdite d'hétéro structures optoélectroniques avancés. En outre, l'incorporation de bore dans des dispositifs à base de GaN permettra potentiellement le développement d'une nouvelle classe de neutrons détecteurs. [18]

I.7. Les propriétés optiques

Les semi-conducteurs sont transparents pour les photons d'énergie inférieure au gap. Les semi-conducteurs sont donc d'abord des isolants, avec un gap entre les derniers états peuplés et les premiers états vides (si l'on néglige les états d'impuretés). Mais, de même que pour leurs propriétés électriques, les propriétés optiques des semi-conducteurs usuels, reposent sur l'existence d'états électroniques bien délocalisés. La conservation de de l'énergie et du vecteur d'onde sont basé sur l'interaction d'un électron avec un photon. Etant donné que le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des

électrons [19]. Les transitions optiques à travers le gap d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission.

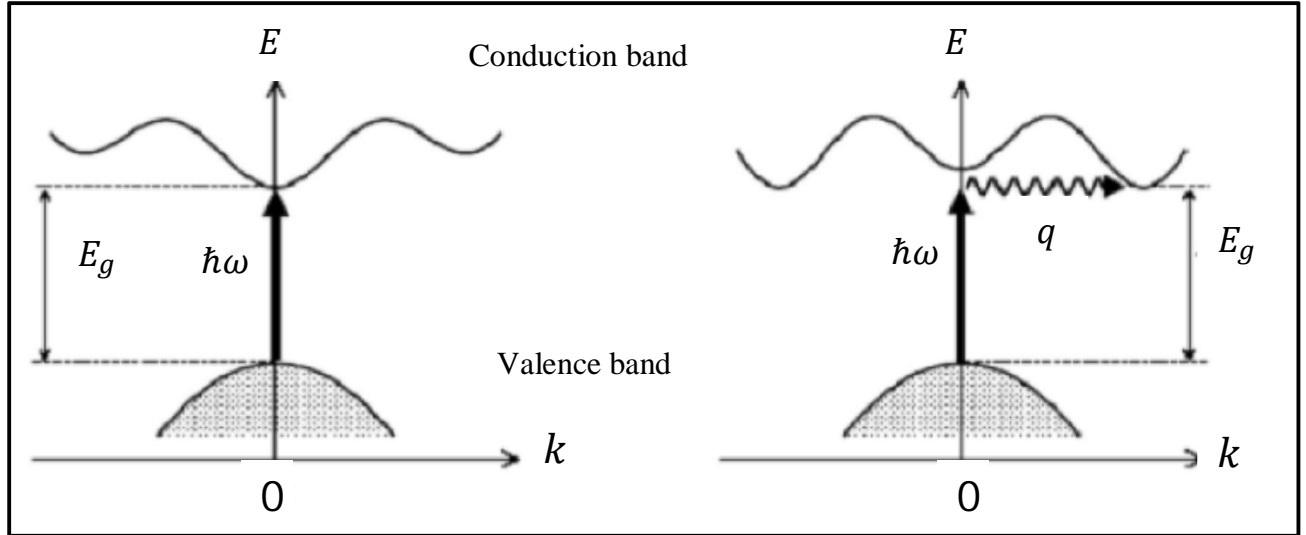


Figure I.3. Les transitions optiques directes et indirectes.

Il s'est avéré que l'étude des propriétés optiques des solides est un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Aussi dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques.

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites au moyen de la fonction diélectrique complexe.

I.7.1 la fonction diélectrique

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [20], qui est exprimée par la relation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{I.4})$$

Où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i l'état initial et j l'état final, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction.

La conservation de l'énergie au cours des transitions est $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ représentée par la fonction de Dirac. En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [21].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.5})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.6})$$

Où ω est la fréquence légère et P la valeur principale de l'intégrale de *Cauchy*.

I.7.2. L'indice de réfraction complexe

Dans le cas d'un champ statique, ε est une grandeur réelle, mais dans le cas d'un champ dynamique c'est une fonction complexe qui peut être exprimée par la relation suivante [22,23]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.7})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ est le réel et les parties imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement. Une autre grandeur complexe liée à est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe qui est égale à :

$$\begin{cases} \varepsilon = N^2 \\ N = n + ik \end{cases} \quad (\text{I.8})$$

Où n est l'indice de réfraction et k est le coefficient d'extinction. On utilisant les deux équations (III.7) et (III.8), il est possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{I.9})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{I.10})$$

Et de la même façon on peut avoir les relations suivantes :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.11})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.12})$$

I.7.3 Le coefficient de réflexion

Autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice complexe, c'est le coefficient de réflexion R . Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide, il est défini par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (\text{I.13})$$

Où :

N : est l'indice de réfraction complexe

n : est l'indice de réfraction.

k : est le coefficient d'extinction

I.7.4. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption α indique la fraction de l'énergie perdue par la vague quand il traverse le matériel [24].

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c} \quad (\text{I.14})$$

Bibliographie: Chapitre I

- [1] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes (Algérie), (1997)..
- [2] A. Bechiri, Thèse de doctorat d'état, Université Mentouri-Constantine UMC (ALGERIE) , (1997).
- [3] X.XU, H. Liu and C. Shi, Residual donors and compensation in metalorganic chemical vapor deposition as-grown n-GaN, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 12 p. 3762-3764, 2001.
- [4] Johnson W.C., Parsons J.B., Crew M.C., *J. Phys. Chem.* 234 (1932) 2651.
- [5] Slack H.P., McNelly J.J., *Appl. Phys. Lett.* 15, (1969) 327.
- [6] Wakahara J.I., Leksono M., Chang S.S., Walker C., Van Zeghbroeck B., *Mrs Internet J.Nitride Semicond. Res.* 1, (1996) 39.
- [7] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).
- [8] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 210 005654 9, Paris, 2001.
- [9] S. Laval Physique des Semi-conducteurs III-V Institut d' Electronique Fondamentale, CNRS (URA 022) ? Bat, 220. Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France.
- [10] J.Zimmermann, thèse de doctorat d'état « Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques », université de l'île 1, (1980).
- [11] W.T.Anderson" simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms", Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003).
- [12] C.W. Tu, III-N-V low-bandgap nitrides and their device applications, *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 7169 (2001).
- [13] G.S. Kinsey, D.W. Gotthold, A.L.Holmes Jr., et J.C. Campbell, GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 micron, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1543 (2000).
- [14] H.X. Jiang, J.Y. Lin, AlGa_N and InAlGa_N alloys – Epitaxial growth, optical and electrical properties, and applications, *Opto-electron. Rev.* 10, 271, 2002.
- [15] Y. Taniyasu, M. Kasu, N. Kobayashi, Intentional control of n-type conduction for Si-doped AlN and Al_xGa_{1-x}N (0.42<x<1) *Appl. Phys. Lett.* 81, 1255, 2002.
- [16] L. Végard. *Z. Phys.* 5, 17, 1921.
- [17] Feng Yun, Michael A. Reshchikov, Lei He, Thomas King, and Hadis Morko c. Energy band gap bowing in algan alloys. *J. Appl. Phys.*, 2002.
- [18] S. Gautier et al, Metal-organic vapour phase epitaxy of BInGa_N quaternary alloys and characterization of boron content, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 641–644.

- [19] J. Li, T. N. Oder, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Optical and electrical properties of Mg-doped p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1210, 2002.
- [20] H. Ehrenreich, H. R. Philips, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [21] H. R. Riedl, J. R. Dixon, et R. B. Shoolar, *Phys. Rev.* 131 (1963) 2082.
- [22] J.S. Tell, *Phys. Rev.* **104** (1956) 1760.
- [23] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, (1926) 547.
- [24] F. Wooten, *optical properties of solids*, Academic New York, 1972.



C*hapitre II*

T*héorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)*



II. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II.1. Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites. [1]

II.2. Principe des calculs DFT

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [2]. A des fins d'interprétation des mesures expérimentales, de prévoir des effets nouveaux, ou de concevoir des nouveaux matériaux, plusieurs modèles théoriques ont été proposés.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à

$\vec{R} = \{\vec{R}_l; l = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{(\vec{r}_i, \sigma_i); i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

où dans le cas simple, l'*Hamiltonien* se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

II.3. Résolution de l'équation aux valeurs propres

II.3.1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons.

Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle a ces approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit, une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, détermine principalement, toute l'information relative aux fonctions d'onde du système à l'état fondamental, ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de *Hohenberg* et *Kohn* [3] ainsi que *Mermin* [4], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système ayant plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par *Kohn* et *Sham* [5], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, et ce, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* [6] et *Fermi* [7] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* [8] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de *Schrödinger* complexe. L'approche de *Thomas-Fermi* a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

II.3.2. Le théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de *Hohenberg* et *Kohn*, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r_i)$ où l'*Hamiltonien* s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.3})$$

Le principe fondateur de la *DFT* se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par *Hohenberg* et *Kohn* [3] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (II.3), se basant sur les points suivants :

- a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \\ &\equiv E_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (II.4)$$

- b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'*Hamiltonien* (II.3)

permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Le principe établi dans le deuxième théorème de *Hohenberg* et *Kohn* qui précisent que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental

$$E^{HK}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (II.5)$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3N_e$ dimensions dans l'espace de *Hilbert*) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui devient par conséquent la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r})d^3r = N_e$. A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$.

II.3.3. Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par *Kohn* et *Sham* (KS) [5] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de *Kohn* et *Sham* remplace le système à particules interagissant entre elles et qui obéit à l'*Hamiltonien* (II.2), par un système moins complexe facilement résolvable. Cette approche assure que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{II.6})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \Psi_{NI} | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle. \quad (\text{II.7})$$

E_H l'énergie de *Hartree* ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.8})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.9})$$

La solution du système auxiliaire de *Kohn* et *Sham* pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle.

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i(r)} = 0 \quad (\text{II.10})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, Ceci nous donne la forme de *Kohn et Sham* pour les équations de *Schrödinger* :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{II.11})$$

ε_i représentent les valeurs propres, et H_{KS} est l'*Hamiltonien* effectif

$$\hat{H}_{KS}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{II.12})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{II.13})$$

Les équations (II.11) et (II.13) sont connues sous le nom des équations de *Kohn et Sham*, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de *Hohenberg Kohn* (II.4),

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_S[n] + E_{Hartree}[n]), \quad (\text{II.14})$$

où plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (\text{II.15})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$.

II.3.4. Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(a)}}}{\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(b)}}}{V_{Ne}(\vec{r})} + V_{Hartree}(\vec{r}) + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(c)}}}{V_{xc}(\vec{r})} \right\} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(d)}}}{\varphi_i(\vec{r})} = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

- (a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.
- (b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} . Il existe deux grandes classes de potentiels :
- Les pseudo-potentiels
 - Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential
- (c) Potentiel d'échange-corrélation : Généralités
- LDA
 - GGA (approche semi-locale)
- (d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:
- Base numérique de type ondes planes.
 - Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

a -La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée $E_{cut-off}$. On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement

puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudo potentiel est alors introduit.

Les premiers pseudo potentiels ont été mis en place en 1958 par *Phillips* et *Kleiman* [9]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure ($E_{cut-off}$) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudos potentiels appelés «soft». *Vanderbilt* a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudos potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses. [10] Ces pseudo potentiels sont appelés «ultra soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudos potentiels « ultra soft » est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par *Blöchl* [11] et appliqué au VASP par *Kresse* et *Joubert* [12]. Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte que les pseudos potentiels « classiques », les zones proches des atomes, où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes (tronquée) est équivalente à celles des pseudos potentiels ultra softs (taille minimale), mais nous avons de plus accès à la « vraie » densité électronique du système. La méthode PAW est donc a priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

b -La méthode FP-LAPW

La méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), développée par l'équipe de *Schwarz* [13] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} ($mt =$ muffin tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (I-1), sont décrits par différents types de bases:

- **Région I** : Dans la sphère atomique mt , de rayon R_{mt} , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires
- **Région II** : Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une

description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k, développé par *Blaha* et *Schwarz* depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW.[11]

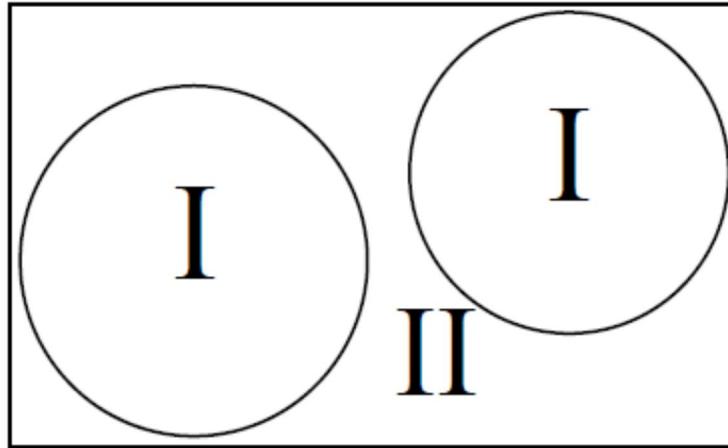


Figure II.1. Partition de la maille unitaire en Sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).

II.3.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation

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

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (\text{II.17})$$

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

a. Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, *Kohn* et *Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$ LDA n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}[n(r)]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{LDA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_x^{hom}[n(r)] d^3r \\
&= \int n(r) \{ \varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_x^{hom}[n(r)] \} d^3r
\end{aligned}
\tag{II.18}$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation est calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par *Ceperley* et *Alder* (CA) [14] et ensuite paramétré en différentes formes [15]. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue.

Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement.

Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

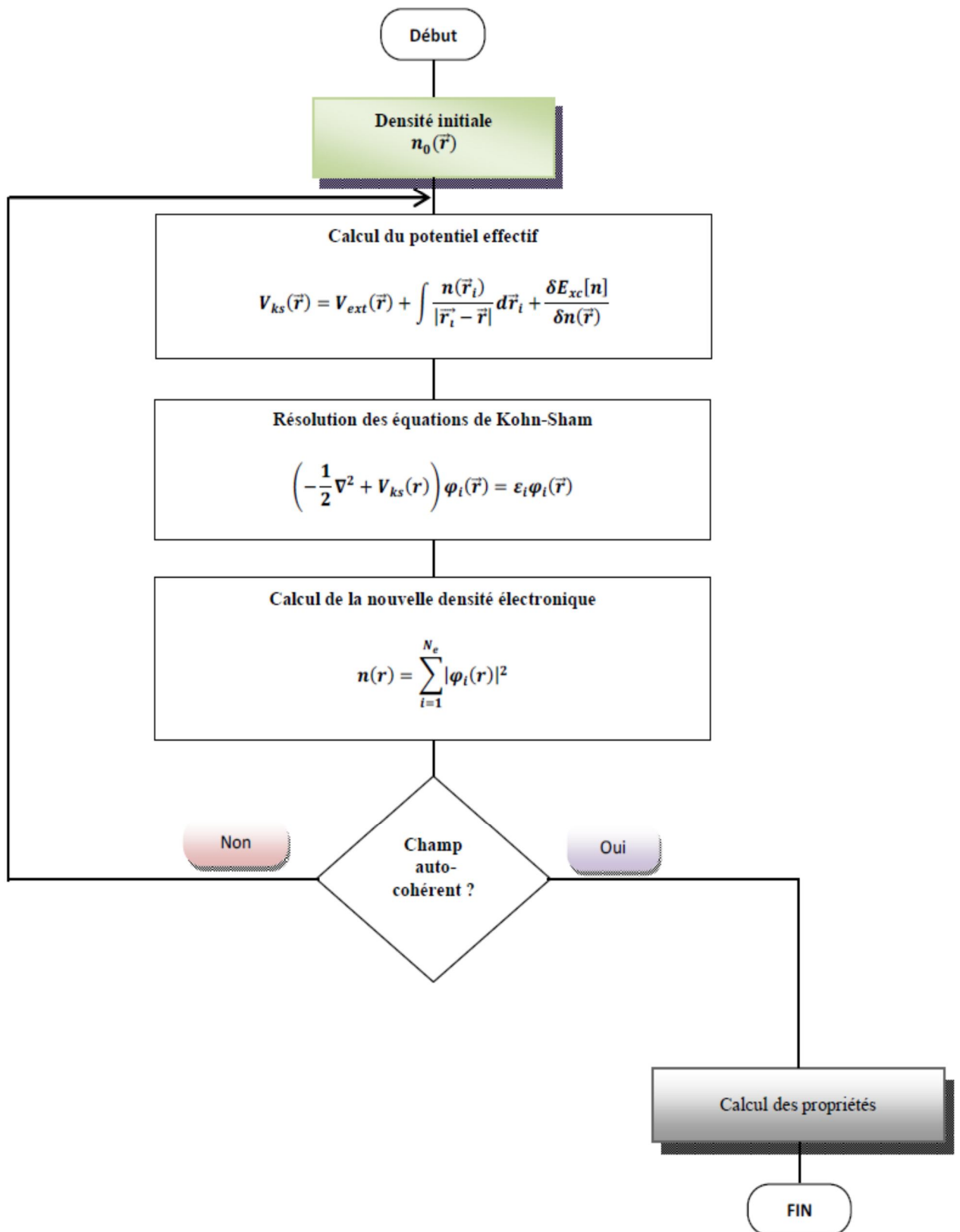


Figure II.2. Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

En particulier, les formalismes PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), WC (Wu-Cohen) et EV (Engel Vosko) en été utilisé dans cette étude. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précise. Elles permettent de garder le meilleur de la méthode LDA tout en l'améliorant.

b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche ; l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA) a été introduite par *Kohn* et *Sham* et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de *Herman* et al. [16]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [17]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \\ &\equiv \int n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) + F_{xc}[[n, |\nabla_n|, \dots]] d^3r \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew* et *Wang* [18] et *Perdew* [19]. Meta-GGA introduite par *Tao* al en 2003 et GGA-WC introduite par *Wu-Cohen* en 2006.

c -L'approximation EV GGA (Engel- Vosko):

Dans les deux approximations LDA et GGA apparaît une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. et pour corriger cette lacune *Engel* et *Vosko* ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de *Hartre-Fock* ; cette nouvelle forme (EV-GGA) [20] améliore le calcul du gap.

Bibliographie chapitre II


- [1] Akila BOUMAZA, Mémoire de doctorat, «Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI», Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
- [2] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* 136:864, 1964.
- [4] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev. A* 140 1133, 1965.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [7] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [8] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [9] G. Kresse D. Joubert, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 59 (1999), 3,1758-1775.
- [10] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, « *WIEN2k* », Vienna University of Technology (2001).
- [12] A. Aouina, Mémoire de magister, « *Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS* », Université Constantine.
- [13] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [16] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.
- [17] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [18] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, "Quantum Monte Carlo simulations of solids," *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.

- [19] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, "Quasiparticle Calculations in solids," *Solid State Physics*, 54:1-218, 2000.
- [20] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.



C *Chapitre III*

L *La méthode des ondes planes augmentées
avec linéarisation (FP-LAPW)*



III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)

III.1. Introduction

L'étude qualitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge...etc., est l'un des problèmes les plus ardues.

Cependant plusieurs efforts ont été concentrés dans ce domaine pour une détermination précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau réciproque de la zone de Brillouin \vec{K} , de la relation de dispersion $E_n(\vec{K})$ de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions inter bandes ne peuvent se modéliser que sous l'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel. La structure de bandes d'un solide est définie comme étant la dépendance de l'énergie de l'électron $\varepsilon_n(k)$ en fonction du vecteur d'onde [1].

Dans l'approximation du spectre d'énergie d'un électron dans le cristal, ce spectre d'énergie peut être déterminé à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (\text{III.1})$$

Dans ce qui suit nous tenterons de présenter les concepts fondamentaux des ondes planes augmentées avec linéarisation FP- LAPW. Nous montrons également les différentes versions de cette méthode et les principales étapes de leurs développements en terme de linéarisation, potentiel total, orbitales locales et mixture des bases. Une fois les équations de la DFT sont définies, il existe plusieurs techniques pour résoudre ces équations.

Les bases naturelles pour le calcul des fonctions d'ondes de l'électron dans un solide périodique sont des ondes planes (PW) correspondantes aux fonctions de Bloch. Ces ondes planes sont toutefois des mauvaises bases pour décrire la variation rapide des fonctions d'ondes auprès des noyaux. Afin de surmonter cette difficulté, ces ondes planes (PW) peuvent être augmentées [2].

Un exemple de cette approche a conduit à la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW) qui est largement utilisée dans le domaine de la matière condensée et par conséquent sera l'objet du présent chapitre.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 [3] Slater expose les ondes planes augmentées (APW) comme fonctions de bases pour résoudre les équations d'un électron qui correspondent aux équations de *Kohn* et *Sham* dans la DFT. L'introduction de telles bases est dû au fait que près du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome : ils variaient fortement, mais presque à symétrie sphérique. Entre les sphères, le potentiel et les fonctions d'ondes sont lentement variables.

Ainsi dans cette méthode l'espace peut être divisé en deux régions distinctes (figure III.1) :

(1) Les sphères qui ne se chevauchent pas, sont centrées sur chaque atome. Dans cette région la base est constituée des solutions radiales de l'équation de Schrödinger.

(2) La région interstitielle qui est décrite par des ondes planes.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & \dots \dots \dots r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) \cdot Y_{lm}(r) & \dots \dots \dots r \in I \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

où $\varphi(r)$ est la fonction d'onde radiale, Ω le volume de la cellule, \vec{r} est la position dans la sphère, \vec{K} vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin et $U_l(r)$ est la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

$C_{\vec{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde, E_l est le paramètre de l'énergie, et $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales $U_l(r)$ de l'équation (III.3), sont orthogonales à n'importe quel état propre de l'hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère. Slater a préposé une approximation appelée « Muffin tin », qui stipule que le potentiel est constant dans la région interstitielle et à une symétrie sphérique dans les sphères MT. Dans la méthode APW, la condition de continuité aux limites des sphères de la double représentation définie dans l'équation (I.2) doit être assurée. Cependant, les coefficients A_{lm} ont été définis en terme des coefficients $C_{\vec{G}}$ des ondes planes, et après quelques calculs algébriques, on obtient :

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

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $C_{\vec{G}}$ et les paramètres d'énergies E_l . Ces trois paramètres sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les coefficients individuels d'indice \vec{G} qui sont des ondes planes dans la région interstitielle deviennent des fonctions radiales dans les sphères, on obtient alors les ondes planes augmentées (APW). La méthode (APW), ainsi construite présente quelques difficultés liées à la fonction U_l qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l , pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule aux limites de la sphère MT, entraînant un découplage des ondes planes par rapport aux fonctions radiales : c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [4] et par *Anderson* [5]. Cette modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U'_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

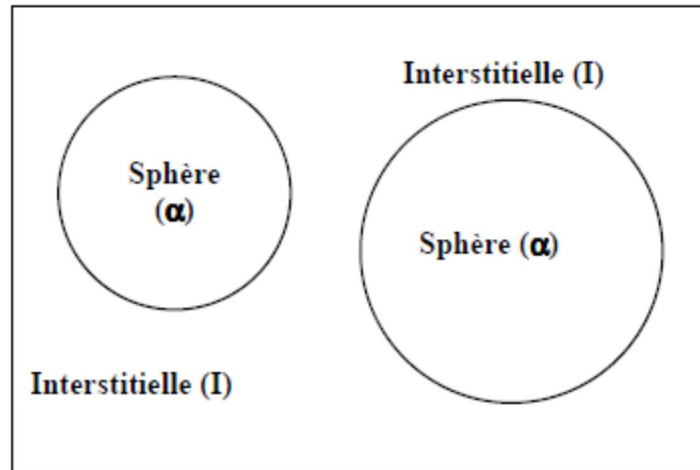


Figure III.1. Schéma de la représentation de la maille élémentaire en Sphère atomique (α) et en région interstitielle (I)

III.3. Méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW)

Plusieurs améliorations ont été faites sur l'APW pour résoudre le problème de la dépendance de la base en énergie, mais la première était celle de la linéarisation instaurée par Andersen [5], conduisant ainsi à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP LAPW, qui est une méthode précise, rapide, elle permet le traitement des éléments contenant les états semi cœur et elle évite les problèmes de l'APW. Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U'_l(r)$ multipliés par les harmoniques $Y_{lm}(r)$:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \dots \dots \dots r > I \\ \left(\sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U'_l(r, E_l)] \cdot Y_{lm}(r) \right) & \dots \dots \dots r \in S \end{cases} \quad \text{(III.5)}$$

où B_{lm} sont les coefficients correspondants à la fonction $U_l(r)$ et sont de même nature que les coefficient A_{lm} . A l'intérieur des sphères les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées augmentées $U'_l(r)$, qui sont solution de l'équation radiale.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad \text{(III.6)}$$

La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire les fonctions propres avec des énergies propres au voisinage de l'énergie de linéarisation ; ces énergies sont obtenues avec une seule diagonalisation, contrairement à la méthode APW, ce qui réduit le temps de calcul. Les ondes planes augmentées linéarisées sont des fonctions d'ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unité correspondant aux fonctions d'onde radiales à l'intérieur des

sphères avec la condition que ces fonctions de base et leurs dérivées soient continués aux frontières.

Dans la méthode LAPW aucune forme d'approximations sont faites pour le potentiel cristallin V_G , et par conséquent, une telle procédure est souvent appelée potentiel total LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave). La combinaison de $U_l(r)$ et $U_l(r)$ constitue la procédure appelée linéarisation de la fonction radiale. $U_l(r)$ et $U_l(r)$ sont obtenus en intégrant l'équation de Schrödinger (I.6) pour une grille radiale de points à l'intérieur des sphères. La méthode LAPW a beaucoup de liberté variationnelle à l'intérieur des sphères que la méthode APW.

Cette grande flexibilité est due à la présence de deux fonctions radiales au lieu d'une seule, dans ce cas, le potentiel non-sphérique peut être traité sans aucune difficulté, ce qui impose la condition de continuité et de dérivabilité des fonctions de base et par conséquent un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour assurer la convergence. En outre la procédure de l'apparition de la fonction radiale $U_l(r)$ dans le dénominateur du coefficient A_{lm} de l'équation (II.4) conduit à un découplage entre les ondes planes et les fonctions radiales dans le cas où cette fonction s'annule aux limites de la sphère c'est ce qu'on appelle le problème d'asymptote.

Ce problème d'asymptote est surmonté par la présence de la fonction $U_l(r)$ différente de zéro. Aux bords de la sphère, on impose la continuité des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport aux ondes planes, les ondes planes augmentées de cette façon, représentent les fonctions de base de la méthode LAPW. Les vecteurs propres Ψ_i des équations de *Kohn et Sham* sont développés dans ces bases de LAPW selon

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n \quad (\text{III.7})$$

où les coefficients C_n sont déterminés par le principe variation de Rayleigh Ritz. La convergence de cette base est contrôlée par l'énergie cinétique $R_{mt} K_{max} = Cte$, où R_{mt} est le rayon le plus petit des sphères atomiques de la cellule unité et K_{max} est la magnitude (module) maximal du vecteur d'onde K_n .

III.4. Méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW +Lo)

A l'intérieur des sphères, les fonctions de base LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, les fonctions de base utilisées pour décrire les sphères dépendent du paramètre ε_l , donc il est essentiel de comprendre comment choisir ce paramètre et quelle conséquence à ce choix sur les résultats de calculs. Si ce paramètre d'énergie ε_l diffère peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent $U_l(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $U_l(r)$ et de l'énergie ε_l

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - \varepsilon_l)U_l(E, r) + O((E - \varepsilon_l)^2) \quad (\text{III.8})$$

Les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O((E - \varepsilon_l)^2)$ et de $O((E - \varepsilon_l)^4)$ sur les énergies de bande. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul paramètre ε_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique. En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP- LAPW. Ces stratégies fonctionnent bien dans plusieurs cas, cependant, elles ont échoué dans d'autres. Cet ordre est attribué à la présence des états de cœur étendus, appelés états semi cœur. Les fonctions $U_l(r)$ et $U_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état du coeur strictement limité à la sphère MT. Mais la présence des états de cœur étendus entraîne une orthogonalité inexacte entre les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$, $U_l(r)Y_{lm}$ et les états du cœur. En effet, la condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'état de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi cœur avec les états de valence ce qui produit l'apparition d'une fausse composante appelée bande fantôme dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie de bande de valence du spectre, car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter les fonctions d'onde semi cœur. La solution idéale pour éliminer ces bandes fantômes est d'utiliser une extension d'orbitales locales (Lo) qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un certain l .

III.5. Potentiel Total

L'approximation muffin tin (MTA) a été fréquemment utilisée pour les systèmes métalliques à haute coordination, par exemple, les métaux cubiques à faces centrées, par contre pour les solides à liaisons covalentes, cette approximation présente une grave divergence avec l'expérience. Alors dans chaque cas, un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP- LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique
- séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) \cdot Y_{lm}(r) & \dots \dots \dots r \in S \\ \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} \cdot \exp(i\vec{K}r) & \dots \dots \dots r \in I \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

\vec{r} est pris par rapport à l'origine de la cellule unité.

III.6. Densité de charge

La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné $d\Omega$.

$$\rho(r) = \int \rho(r) \cdot d\Omega = \int \sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{III.10})$$

La distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, cette densité de charge électronique $\rho(r)$ est maximale au centre de liaison de l'orbitale liante entre les deux atomes, par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un minimum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

$$\rho(r) = \sum_n \rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi_{nk}(\vec{r})|^2 \quad (\text{III.11})$$

$\Psi_{nk}(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n indice de la bande et \vec{K} le vecteur d'onde. La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans les matériaux $A^N B^{N-8}$ qui cristallisent généralement dans une structure de type Zinblende, la densité de charge est mieux représentée.

III.7. Ionicté

L'électronégativité et l'ionicté sont des grandeurs physiques importantes pour l'étude et la compréhension des propriétés de base des solides. Cependant, l'un des problèmes posés pour évaluer l'ionicté d'une liaison est la difficulté de transformer un concept qualitatif en une formule mathématique contenant des grandeurs physiques mesurables. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont été utilisées [6-7]. On a par définition la relation :

$$f_c + f_i = 1 \quad (\text{III.12})$$

où f_i est le facteur du caractère ionique de la liaison, et f_c est le facteur de son caractère covalent. Pour évaluer f_i , beaucoup de modèles ont été proposés, on cite parmi eux :

III.7.1. Modèle de Philips

Philips [8], a introduit un modèle diélectrique de la liaison chimique dans les cristaux $A^N B^{N-8}$, à partir des deux paramètres (E_h et C): les gaps homopolaires et E_h heteropolaire C . Le gap total associé à la liaison cristalline est alors de la forme :

$$E_g = E_h + iC \quad (\text{III.13})$$

et le facteur d'Ionicté est évalué par l'expression :

$$f_i = \left(\frac{c^2}{E_g^2} \right) \quad (\text{III.14})$$

III.7.2. Modèle de Gracia et Cohen

Gracia et Cohen [9] ont utilisé pour l'évaluation de l'ionicité, la symétrie de la densité de charge dans les semi-conducteurs. Ils suggèrent la décomposition de celle-ci en une partie symétrique ρ_S et une partie antisymétrique ρ_A

$$\rho_S = \frac{1}{2} [\rho(r) + \rho(-r)] \quad (III.15)$$

et

$$\rho_A = \frac{1}{2} [\rho(r) - \rho(-r)] \quad (III.16)$$

Le facteur d'ionicité est alors défini par :

$$f_i = \sqrt{\frac{S_A}{S_S}} \quad (III.17)$$

où

$$S_S = \frac{1}{\sigma} \int \rho_S^2(r) d\vec{r} \quad (III.18)$$

et

$$S_A = \frac{1}{\sigma} \int \rho_A^2(r) d\vec{r} \quad (III.19)$$

L'intégration est prise sur tout le volume de la maille élémentaire. La valeur de f_i pour un même composé est différente selon la méthode utilisée pour les calculs [8, 9].

III.7.3. Modèle de Zaoui

Afin d'évaluer f_i , Zaoui [10] a récemment utilisé une représentation de l'ionicité basée sur la densité de charge de valence totale. Le facteur d'ionicité étant évalué de la façon suivante :

$$f_i = \left(\frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^\lambda \quad (III.20)$$

où S_A est l'aire de la densité de charge du côté de l'anion, S_C l'aire de la densité de charge du côté du cation, λ un paramètre qui sépare les éléments fortement ioniques de ceux qui le sont moins. Ainsi, $\lambda = -1$ pour les composés IV-IV et III-V et $\lambda = 1$ pour les composés II-VI et I-VI

III.4. Le code Wien2k

Le code Wien est un programme développé par *Blaha, Schawarz* et leurs collaborateurs [11] qui permet d'effectuer des calculs de la structure électronique des solides en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Il est fondé sur la méthode FP-LAPW. Ce code a trouvé un grand nombre d'applications tel que, le gradient du champ électrique [12,13], les systèmes supraconducteurs à haute température [14] les surfaces des métaux de transition [15] et même les molécules [16]. Wien2k [11] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré dans la figure (III.2).

III.4.1. Initialisation : Pour déterminer les propriétés physiques d'un matériau donné, il est nécessaire de générer les données de départ tels que : le rayon de muffin-tin, les opérations de symétrie du groupe, ...etc. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes.

NN Un programme qui détermine les distances entre les plus proches voisins.

LSTART Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine la façon de traitement des différentes orbitales 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 des harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN 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

III.4.2. Calcul des propriétés : Un cycle self consistant et initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 Génère le potentiel pour la densité

LAPW1 Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres

LAPW2 Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcule les états du cœur et les densités

MIXER Mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité

Le cycle s'arrête lorsque le critère de convergence sur la nouvelle densité de charge est atteint.

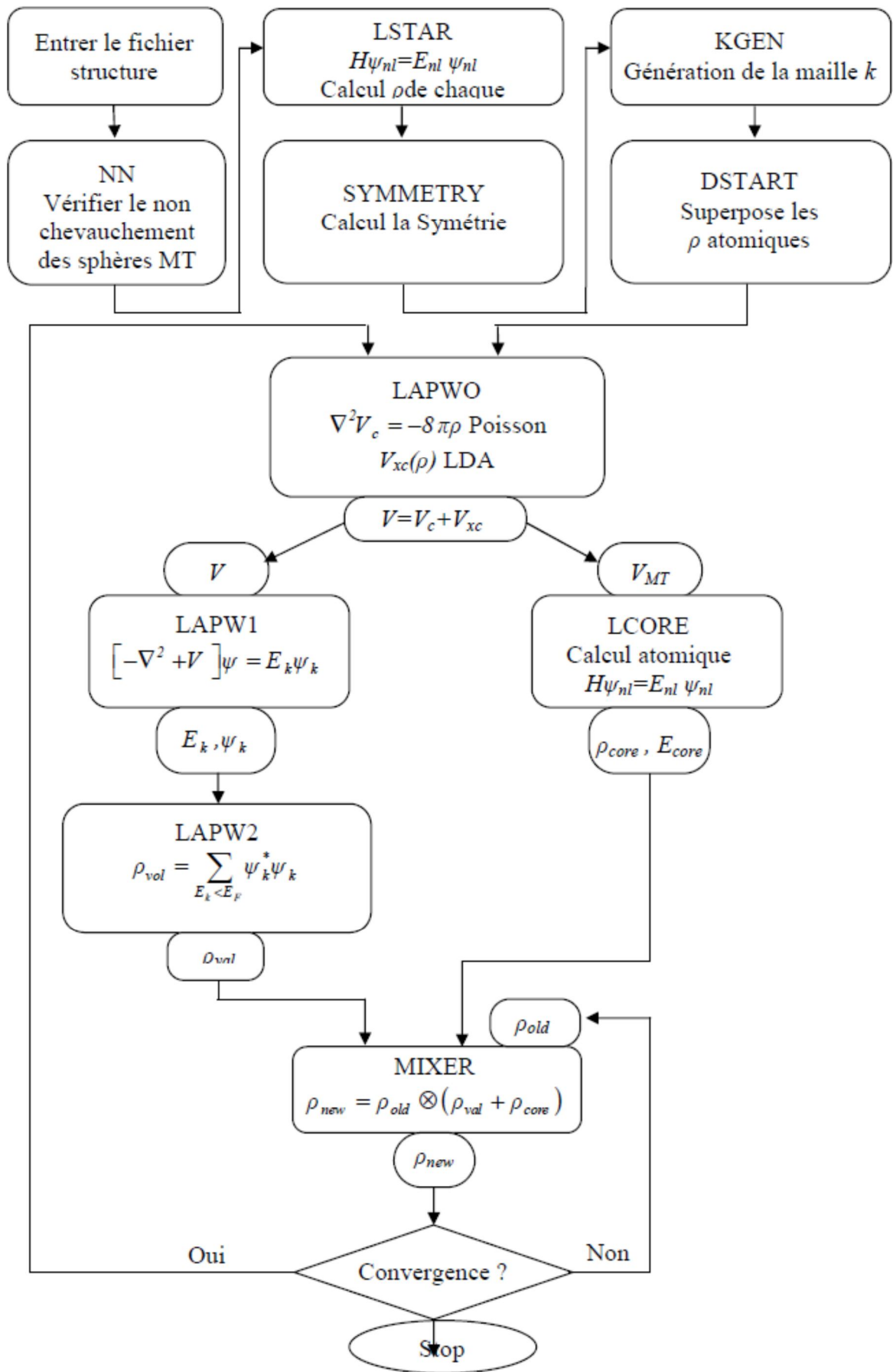


Figure III.2. Organigramme code wien2k

Bibliographie chapitre III

- [1] P. Arnaud, "Chimie Physique « Edition Dunod » (2001).
- [2] D. Singh, Planes waves, pseudo potential and the LAPW method , (1994).
- [3] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [4] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [5] O. k. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975}.
- [6] J. C. Philips and J. A. Van vachten, Phys. Rev. B **2**, 2147 (1970).
- [7] K. Unger and H. Neuman, Phys. Stat. Sol. B **64**. 117 (1974).
- [8] J. C . Phillips, " Bond and bands in semiconductors», Academic press, New York and London (1973}.
- [9] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **47**, 4215 (1993).
- [10] A. zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P . Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. sol (b) **185**, 163 (1994).
- [11] N.E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [12] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **53**, 16 310 (1996).
- [13] R. Andre, J. Cibert, L.S. Dang, J. Zeman and M. Zigone, Phys. Rev. B **53**, 6951 (1996)
- [14] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B **20**, 14707 (1995)
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals programm for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria (2001) ISBN 3-9501031-1-2.
- [16] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).



Chapitre IV

Résultats et discussions - Partie I

*Propriétés Structurales et Electroniques des composés
binaires GaN, AlN, InN et BN*



IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Ce chapitre, composé de trois parties est consacré aux résultats des calculs de la FP-LAPW appliqués dans la phase Zincblende. Dans la partie I, nous avons analysé et interpréter les propriétés structurales et électroniques des composés binaires cubiques GaN, AlN, BN et InN. Dans la partie II, nous avons étudiés les propriétés structurales et électroniques des composés ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$. Enfin dans la partie III, nous concentrons notre étude sur les calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques pour les alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ avec différentes concentrations, utilisant le code Wien2k.

IV.2. Alliage

D'une manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant deux ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique.

Maintenant, on définit un alliage comme une combinaison d'atomes, ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés différentes de celles des constituants. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline et l'intérêt pratique des semi-conducteurs ont permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires.

L'avantage de ces alliages étend le domaine d'application optoélectronique grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques.

IV.3. Classification des alliages

L'intérêt des semi-conducteurs est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages. On sait par exemple obtenir des alliages binaires, ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

- **Alliage binaire** : est constitué de deux éléments A et B sur la forme AB.
- **Alliage ternaire** : ce type d'alliage est composé de deux éléments binaires AB et AC, l'alliage formé peut être soit :
 - Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x}
 - Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$

Ces alliages sont caractérisés par le coefficient stœchiométrique x. Ce paramètre permet de faire varier de façon continue les propriétés du matériau, en particulier son gap et son paramètre cristallin qui caractérise la dimension de la maille élémentaire du réseau cristallin.

- **Alliage quaternaire** : il est également possible d'élaborer des composés quaternaires qui sont constitués de quatre éléments binaires. Ces alliages peuvent être soit :

- Solutions quadratiques de la forme : $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$
- Solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :
 - solutions purement anioniques : $AB_xC_yD_{1-x-y}$
 - solutions purement cationiques : $A_xB_yC_{1-x-y}D$

L'avantage des alliages quaternaires par rapport aux alliages binaires et ternaires réside dans la possibilité d'ajuster de manière quasiment indépendante leur paramètre de maille et l'énergie de la bande interdite en variant les deux compositions x et y . Il est donc théoriquement facile d'obtenir l'énergie de bande interdite désirée tout en maintenant l'accord de maille avec le substrat. [1]

IV.4. Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs non-relativistes avec la méthode FP-LAPW (par le code Wien2k [2,3]) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité [4] avec les approximations de la LDA et la GGA utilisant le caractère de Perdew, Brouke et Erzeznof [5]. En outre, l'approximation (mBJ- Becke–Johnson) [6] a été utilisée pour calculer les propriétés électroniques. Nous adaptons la forme de Ceperley-Alder [7] pour l'énergie d'échange et de corrélation paramétrisée par Perdew et Wang [8]. Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région de muffin-tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu' à la valeur $l_{\max} = 10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure $a \cdot K_{\max} \cdot R_{mt} = 7$ (où R_{mt} est le rayon moyen des Sphères de muffin-tin). Dans ces calculs, nous avons traité les états Ga ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), Al ($1s^2 2s^2 2p^6$), In ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), B ($1s^2$) et N ($1s^2$) comme des états de cœurs et le reste, c'est à dire Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), Al ($3s^2 3p^1$), In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$), B ($2s^2 p^1$), N ($2s^2 2p^3$) comme étant des états de valence. Les états 3d-Ga, 3d-In ont été traités comme étant des états de valence à cause de leur importance et de leur influence sur l'énergie du gap [9]. Pour la structure Zincblende des binaires GaN, AlN, InN et BN, nous avons utilisé des rayons de muffin-tin R_{mt} , de 2.1, 1.7, 2.3 et 1.4 Bohr (0.529 Å) respectivement. Pour modéliser les alliages quaternaires cubiques $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, nous avons utilisés une super cellule de 8 atomes, elle correspond à une supercellule $1 \times 1 \times 1$.

Pour les alliages ternaires et quaternaires cubiques, on a supposé des longueurs de liaison idéale, nous avons optimisé le volume. Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, donc le procédé d'itération est répète jusqu'à ce que le

calcul d'énergie totale du cristal converge à moins de 1mRyd, en moyenne, 7 itération sont suffisantes pour atteindre la convergence.

IV. Partie I : Propriétés Structurales et Electroniques des composés binaires

GaN, AlN, InN et BN

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

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée $B'(\text{GPa})$, au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [5] qui est donnée par l'expression suivante :

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

IV.I.1

où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre, B et B' représentent respectivement le module de compressibilité et la dérivée de pression.

Le module de compressibilité B est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.I.2}$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par l'équation:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{IV.I.3}$$

IV.I.1. Propriétés Structurales

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [5].

Les figures suivantes (IV.I.1, IV.I.2, IV.I.3, IV.I.4) illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires GaN, AlN, InN et BN.

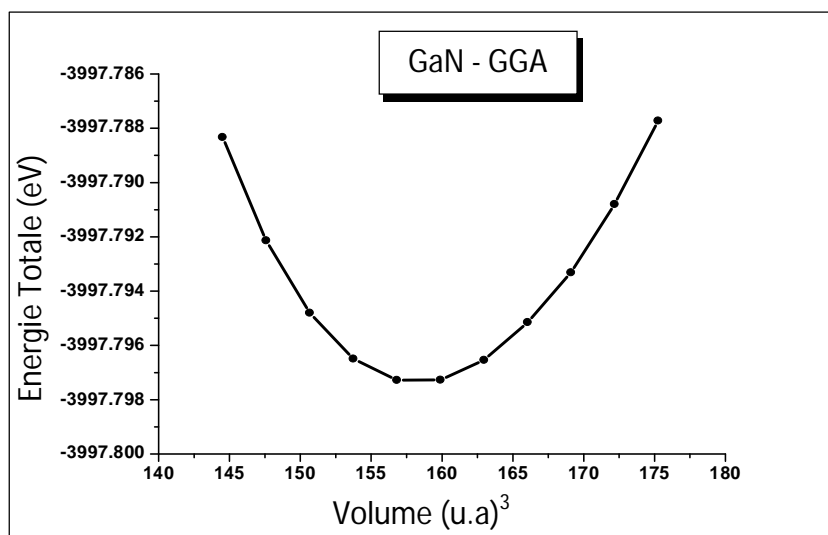


Figure IV.I.1(a). Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de GaN calculée par GGA.

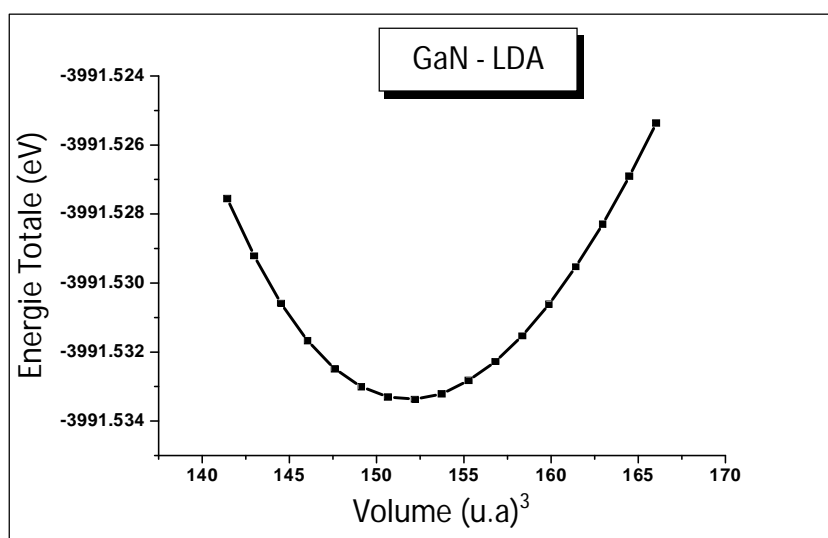


Figure IV.I.1(b). Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de GaN calculée par LDA.

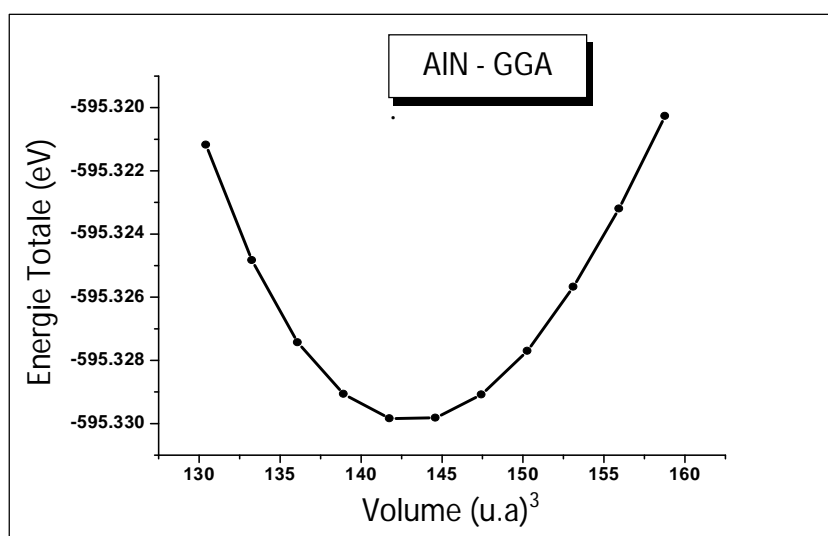


Figure IV.I.2(a). Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a)³ dans la phase ZB de AlN calculée par GGA.

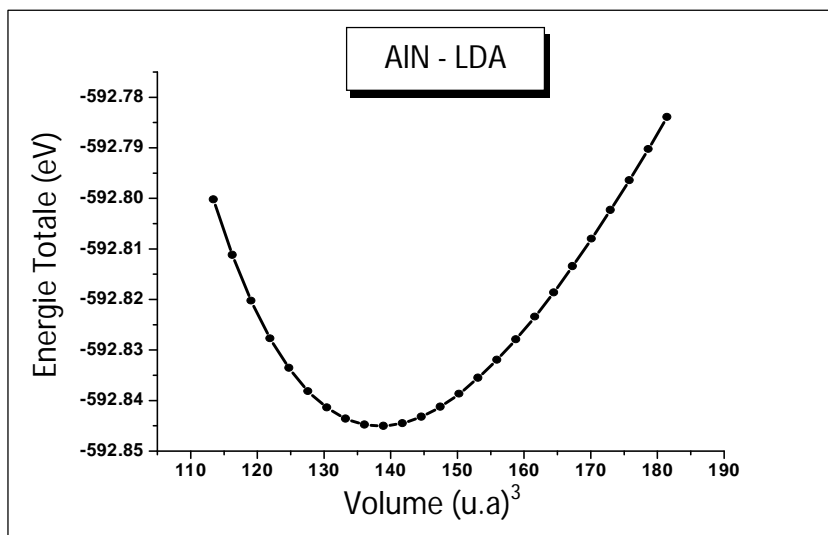


Figure IV.I.2(b). Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume $(u.a)^3$ dans la phase ZB de AlN calculée par LDA.

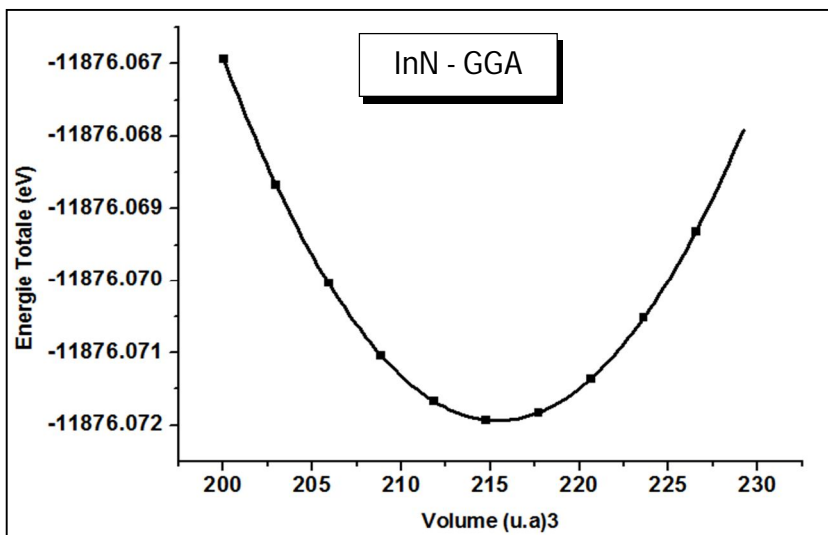


Figure IV.I.3(a). Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume $(u.a)^3$ dans la phase ZB de InN calculée par GGA.

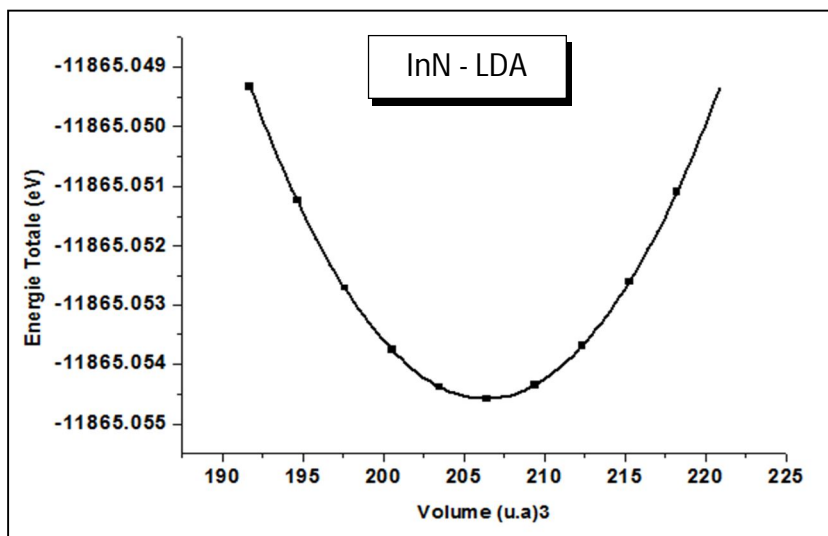


Figure IV.I.3(b). Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume $(u.a)^3$ dans la phase ZB de InN calculée par LDA.

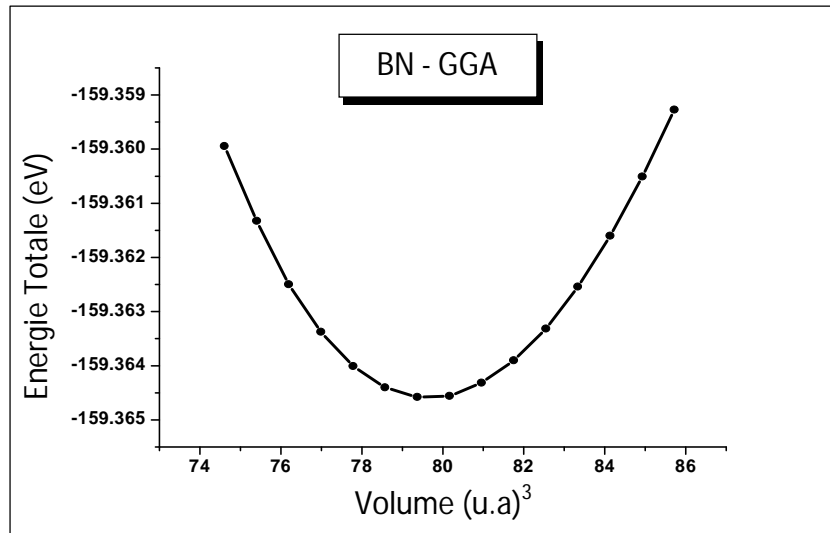


Figure IV.I.4(a). Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a.^3) dans la phase ZB de BN calculée par GGA.

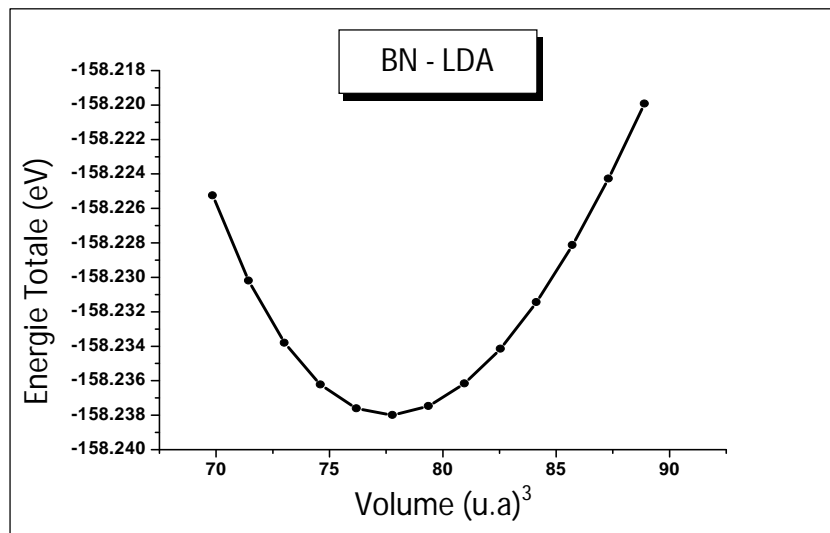


Figure IV.I.4(b). Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du Volume (u.a.^3) dans la phase ZB de BN calculée par LDA.

Dans le tableau (IV.1), nos résultats d'optimisation de la structure Zincblende des composés binaires GaN, AlN, In et BN calculés par les approximations GGA et LDA sont récapitulés et comparés aux données théoriques et expérimentales. Le calcul de la constante du paramètre de maille de GaN avec l'approximation GGA est trouvée plus large que celle calculée par LDA de 1.5%, pour AlN, InN et BN on observe une différence de 1.1%, 1.4% et 0.8%, respectivement. Egalement les valeurs du module de compressibilité obtenue par GGA sont plus faibles que celles trouvées par la LDA pour les composés GaN, AlN, InN et BN de 11%, 5%, 12% et 4% respectivement. Nous constatons que d'après le tableau de nos résultats que la valeur de la constante du paramètre calculée par LDA est plus faible de 0.6%, 0.2%, 0.6% et 1.1% respectivement pour GaN, AlN, InN et BN que celle trouvée par l'expérience, tandis que pour le

GGA cette valeur est grande de 0.8%, 0.9%, 0.8% et 0.2% par rapport à l'expérience la LDA surestime le module de compressibilité, par contre la GGA le sous estimant. Les valeurs de LDA sont donc en accord avec l'expérience, et il s'avère que la LDA ne présente aucune amélioration significative au-dessus de la GGA. Le module de compressibilité calculé est identique à ceux trouvés théoriquement [10], principalement avec les calculs pseudo potentiels. D'ailleurs, on lui a montré il y'a peu d'années [11] que les corrections anharmoniques dû à l'énergie vibratoire peuvent réduire considérablement la valeur du module de compressibilité, même à la température $T=0K$. Ceci confirme nos résultats obtenus pour le module de compressibilité. On devait également noter que les valeurs expérimentales du module de compressibilité sont incertaines et cela à cause de la difficulté de la réalisation d'une croissance de haute qualité pour les nitrures d'éléments-III.

Tableau IV.I.1. Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zinblende de GaN, AlN, InN et BN

Matériaux	Paramètres	Nos calculs		Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA		
GaN	$a_0(\text{Å})$	4.54	4.47	4.49 ^a , 4.50 ^b	4.46 ^c , 4.51 ^d
	B (GPa)	186	209	202 ^c , 191 ^d	190 ^e
	B' (GPa)	4.27	4.7	4.43 ^c , 4.14 ^d	-
AlN	$a_0(\text{Å})$	4.39	4.34	4.34 ^f , 4.35 ^g	4.38 ^b
	B (GPa)	196	207	211 ^f , 209 ^g	-
	B' (GPa)	4.10	3.95	3.90 ^f , 3.89 ^g	-
InN	$a_0(\text{Å})$	5.02	4.95	4.98 ^b	5.04, 4.94 ^h
	B (GPa)	131	149	137 ⁱ	133, 146 ^h
	B' (GPa)	4.81	4.87	4.4 ^l	3.36, 4.4 ^h
BN	$a_0(\text{Å})$	3.61	3.58	3.35 ^f , 3.62 ^j	3.61 ^k
	B (GPa)	383	402	401 ^f , 368 ^j	382, 400 ^k
	B' (GPa)	4.1	3.7	3.66 ^f , 3.32 ^j	3.0, 4.0 ^k

References: ^a[12], ^b[13], ^c[14], ^d[15], ^e[16], ^f[8], ^g[17], ^h[18], ⁱ[19], ^j[20], ^k[21], ^l[22].

IV.I.2. Propriétés Electroniques

IV.I.2.1. Structure de bande

IV.I.2.1.1. Structure de bande du GaN

Les structures de bande de la phase Zincblende du composé binaire GaN calculées avec les approximations GGA, LDA et mBJ à la pression normale le long de principaux points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont montrées dans les figures IV.I.5. Les résultats de calcul des énergies de bande dans la phase zinc-blende du composé GaN aux points de haute symétrie Γ et X, utilisant la méthode des ondes planes augmentées sont regroupés dans le tableau IV.2, ces valeurs trouvées sont en accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Les structures de bande sont calculées sur la base de la constante du paramètre de maille d'équilibre. En comparant les résultats de calcul des structures de bande du composé GaN, utilisant respectivement les approximations GGA, LDA et mBJ, nous remarquons que ces structures de bande sont très semblables, sauf que la valeur du gap trouvée par GGA est environ 0.4eV (~21 %), 1.4 eV (~48 %) plus faible que celle calculée par LDA et mBJ. Pour la phase Zinc-blende du binaire GaN, on a obtenu un gap direct en Γ de 1.48, 1.88 et 2.88 eV (tableau IV.2) calculé respectivement avec GGA, LDA et mBJ, ce qui est en accord étroit avec les résultats théoriques et expérimentaux. Dans le binaire GaN, il y a une importante hybridation des orbitales N p avec les orbitales Ga 3d ce qui réduit la valeur du gap d'énergie. L'interaction entre les orbitales N p et les états occupés Ga 3d provoque une répulsion des niveaux d'énergie, en déplaçant le maximum de la bande de valence vers le haut. Ce couplage p -d tend à réduire le gap comme il est connu pour les composés de nitrure [23,24]. Le couplage p -d augmente avec la petite différence d'énergie p -d et le grand chevauchement entre les orbitales p et d. Nos valeurs du gap sont sous estimées à environ 10% par rapport à l'expérimental, a cause de l'utilisation des approximations mBJ. En outre, il est largement admissible que les structures de bandes énergétiques calculées par mBJ sont qualitativement en accord avec le travail expérimental, en ce qui concerne l'ordre des niveaux d'énergie et la forme des bandes.

IV.I.2.1.2. Structure de bande du AlN

Les structures électroniques de bande dans la phase Zinc-blende du composé AlN le long des lignes de haute symétrie sont représentées par les figures IV.6 pour des calculs LDA, GGA et mBJ. Les énergies de bande de AlN calculées aux points de haute symétrie sont données dans le tableau IV.2. Comme dans le cas du composé GaN, les structures de bande sont semblables pour les approximations GGA, LDA et mBJ. Le gap est environ 0,44eV (~10%), 1,53eV (~28%) plus petits pour GGA par rapport à LDA et mBJ. Ceci, comme cité précédemment, peut être principalement dû à la plus grande constante de maille de AlN calculée par GGA. Dans le calcul

avec GGA, Les bandes de conduction sont légèrement décalées vers le bas, mais ce décalage n'est pas constant et dépend du point k et de l'énergie. Des légères différences sont également observées dans les bandes de valences ; dans ce cas les énergies de ces bandes sont plus élevées dans mBJ que celles dans GGA et LDA, ce qui réduit légèrement la largeur de bande.

D'après nos résultats des structures de bande (figures IV.5), nous constatons que le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X et par conséquent le composé AlN est un semi-conducteur à gap indirect (Γ -X). Ainsi, nous obtenons un gap indirect de 3.19 eV, 3.25 eV et 4.94 eV pour GGA, LDA et mBJ, respectivement, en bon accord avec d'autres calculs (voir le tableau IV.I.2 pour la comparaison).

Tableau IV.I.2. Calcul d'énergie du gap direct (Γ - Γ) et indirect (Γ -X) dans la phase Zinblende des composés binaires GaN, AlN, InN et BN.

Composés	Energies (eV)	Nos calculs			Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA	mBJ		
GaN	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	1.48	1.88	2.88	3.2 ^a	1.52 ^b , 2.1 ^c
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.17	3.25	4.66	-	3.22 ^b
AlN	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.95	4.39	5.48	-	3.92 ^d , 4.58 ^e
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.19	3.25	4.94	5.34 ^g	3.28 ^d , 4.03 ^f
InN	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.00	0.00	0.65	0.9 ^h	0.15 ^h , 0.69 ^h
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.74	2.82	4.03	2.11 ^h , 1.9 ^h	2.76 ^a
BN	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	8.82	8.83	10.47	-	8.67 ⁱ , 8.79 ^j
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.25	4.38	5.88	6 ^k	3.95 ⁱ , 4.45 ^j , 4.24 ^h

References: ^a[11], ^b[25], ^c[12], ^d[26], ^e[27], ^f[28], ^g[29], ^h[30], ⁱ[31], ^j[32], ^k[15, 33].

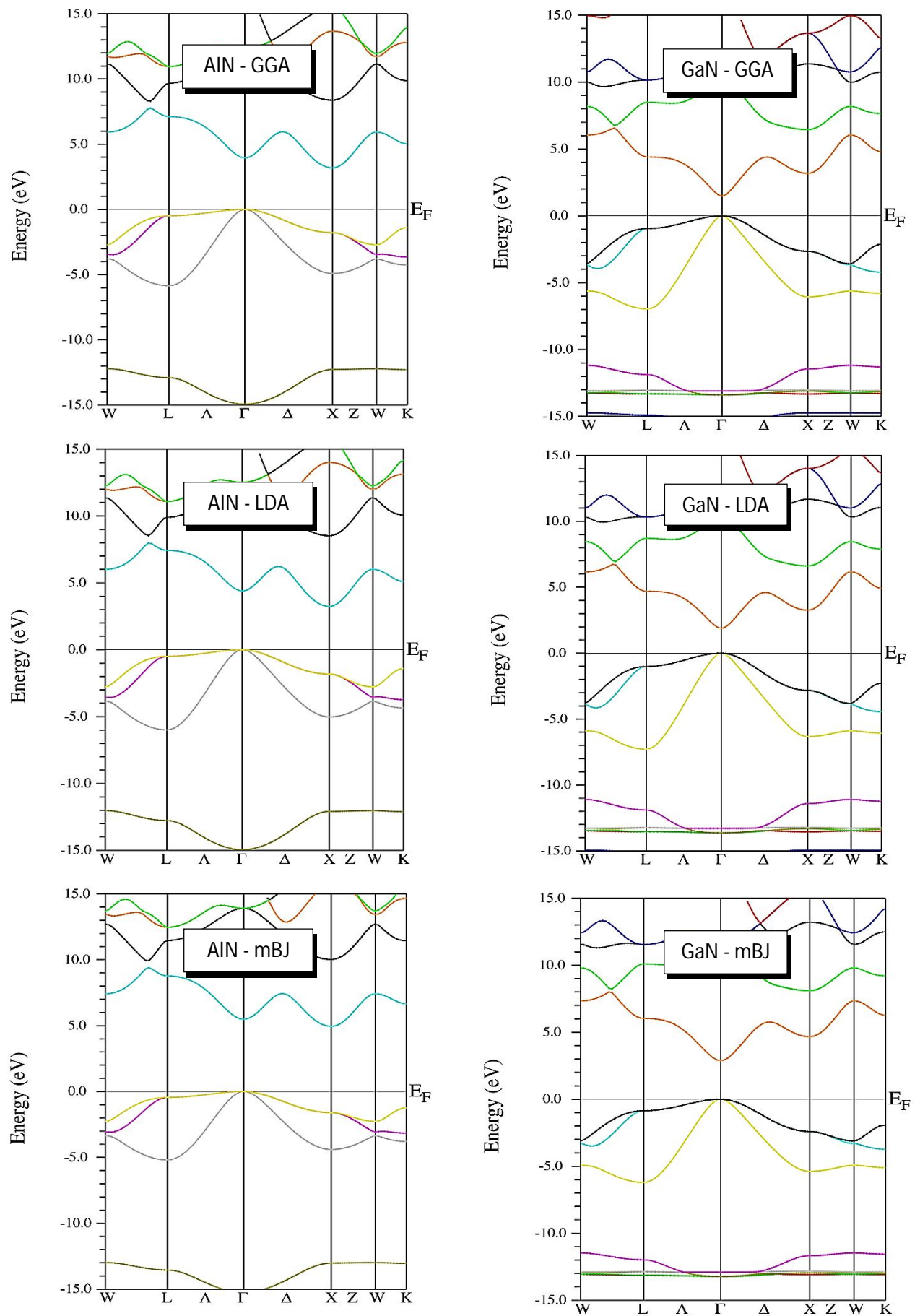


Figure IV.I.5. Les structures de bandes dans la phase zincblende du GaN et AlN calculées par GGA, LDA et mBJ

IV.I.2.1.3. Structure de bande du InN

Après plusieurs années de controverse, la structure de bande du nitrure d'indium est maintenant bien établie. En particulier, l'obtention par épitaxie à jet moléculaire de cristaux de grande pureté a permis la mesure avec une grande précision des paramètres de bandes au voisinage du gap fondamental : InN est un semi-conducteur à gap direct, d'une valeur de 0,67 eV à 300 K pour un dopage résiduel aux alentours de 10^{17} cm^{-3} . La bande de conduction est par ailleurs fortement non-parabolique. [34]

Dans nos calculs, nous avons obtenus un gap direct ($\Gamma-\Gamma$) de 0.00 eV calculés par GGA et LDA qui décrit InN comme un composé métallique et l'étude par mBJ montre que le gap de InN est direct et de l'ordre de 0.65 eV car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ selon le vecteur d'onde k de la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. Ces valeurs sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. La structure de bandes de InN est représentée à la figure IV.I.6 et les données Correspondantes sont rassemblées dans le Tableau IV.I.2.

IV.I.2.1.4. Structure de bande du BN

Pour la phase cubique BN, plusieurs méthodes théoriques ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique. Une première structure de bandes de BN a été calculée, en utilisant la méthode des ondes planes Gaussiennes (PWG) [35] a prévu un gap direct au point Γ . Ensuite, un calcul par la méthode LCAO (linear combinaison of atomic orbitals) [134] a fourni des valeurs différentes des résultats du calcul précédent.

Dans nos calculs, nous avons obtenus un gap indirect ($\Gamma-X$) de 4.25, 4.38 et 5.88 eV calculés respectivement par GGA, LDA et mBJ. Ces valeurs sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. La structure de bandes de BN est représentée à la figure IV.6 et les données Correspondantes sont rassemblées dans le Tableau IV.I.2. Les propriétés physiques du nitrure de bore le différencient des autres composés de la famille III-V. Ceci semble provenir de la petite taille du cœur de l'atome de bore et de l'absence des électrons p dans les atomes qui appartiennent à la première ligne du tableau périodique. Ces atomes possèdent un pseudo-potentiel profond et localisé comparé aux pseudo-potentiel des atomes des autres lignes.

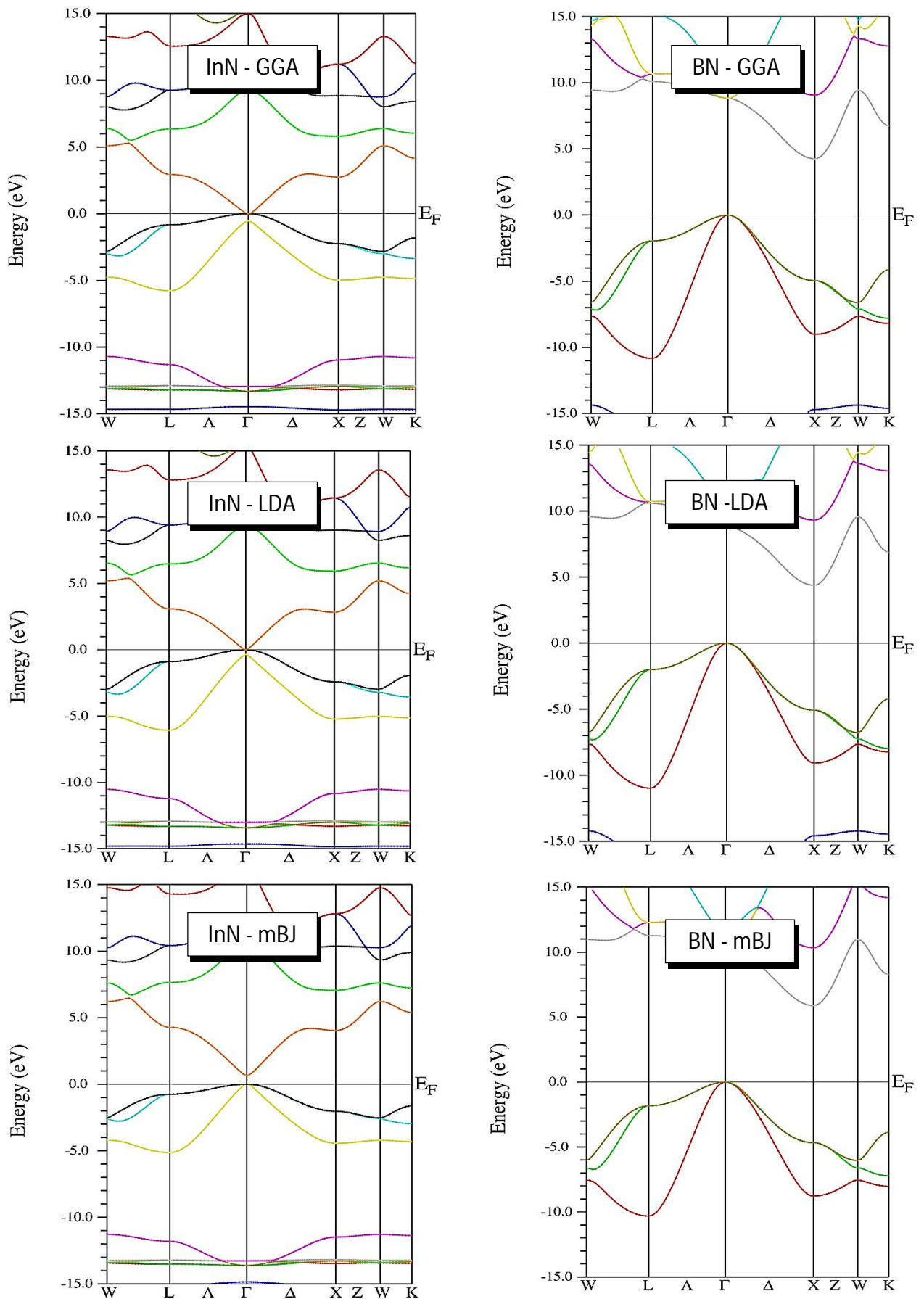


Figure IV.I.6. Les structure de bande dans la phase zincblende du BN et InN calculées par GGA, LDA et mBJ



Chapitre IV

Résultats et discussions - Partie II

Propriétés Structurales et Electroniques des composés ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$



IV. Partie II : Propriétés Structurales et Electroniques des composés ternaires

$B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$

L'incorporation du bore dans les nitrures d'éléments- III tel que GaN, AlN, InN , peut avoir une multitude de changement sur les propriétés physiques de ces matériaux binaires.

Les caractéristiques du nitrure de bore, résident dans son point de fusion élevée, sa bonne conductivité thermique, la bonne stabilité chimique et sa dureté [36].

Beaucoup de recherches [37,38] ont été réalisées sur la croissance de la phase cubique du nitrure de bore. En 1957 Wentorf [39] et sous haute température et haute pression a finalement gravé le premier nitrure de bore cubique. L'obtention du BN cubique pure n'est pas souvent facile et on assiste à un mélange des deux structures cubique et hexagonale de ce matériau.

IV.II.1. Propriétés Structurales

Dans les tableaux (IV.II.1, IV.II.2, IV.II.3, IV.II.4 et IV.II.5), nous avons résumé les résultats de calcul des propriétés structurales (constante du paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée) dans la phase Zinc blende des alliages $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ pour une concentration de bore compris entre 0 et 1 ($x = 0, x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75$ et $x = 1$). Dans les figures (IV.II.1, IV.II.2, IV.II.3, IV.II.4 et IV.II.5), nous avons représenté la variation du paramètre de réseau dans la phase zincblende des alliages ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore. D'après ces figures, on constate une variation non linéaire du paramètre de réseau de ces matériaux ternaires avec la concentration x du bore.

Pour les cinq matériaux nous constatons que cette variation est presque linéaire et elle suit la loi de Vegard donnée par les formules suivantes :

$$a(x) = xa_{BN} + (1 - x)a_{GaN} \quad \text{IV.II.1}$$

$$a(x) = xa_{BN} + (1 - x)a_{AlN} \quad \text{IV.II.2}$$

$$a(x) = xa_{AlN} + (1 - x)a_{GaN} \quad \text{IV.II.3}$$

$$a(x) = xa_{BN} + (1 - x)a_{InN} \quad \text{IV.II.4}$$

$$a(x) = xa_{InN} + (1 - x)a_{GaN} \quad \text{IV.II.5}$$

En plus les résultats de ces quantités calculées, présentent un bon accord avec d'autres calculs théoriques respectivement pour $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$.

Tableau IV.II.1. Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zinblende de $B_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$.

Matériaux	Paramètres	Nos calculs		Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA		
$B_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.36	4.31	-	4.38 ^a , 4.31 ^b
	B (GPa)	206	229	-	198 ^a , 226 ^b
	B' (GPa)	4.58	4.53	-	4.19 ^a , 4.10 ^b
$B_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.17	4.13	-	4.19 ^a , 4.13 ^b
	B (GPa)	242	266	-	235 ^a , 261 ^b
	B' (GPa)	4.40	4.37	-	4.77 ^a , 3.88 ^b
$B_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	3.93	3.89	-	3.90 ^a , 3.86 ^b
	B (GPa)	295	317	-	302 ^a , 287 ^b
	B' (GPa)	4.33	4.15	-	3.15 ^a , 3.8 ^b

Références: ^a[40], ^b[41].

Tableau IV.II.2. Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zinblende de $B_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ pour $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$.

Matériaux	Paramètres	Nos calculs		Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA		
$B_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.25	4.20	-	4.18 ^c , 4.20 ^d
	B (GPa)	215	230	-	235 ^d , 214 ^e
	B' (GPa)	4.01	4.01	-	4.53 ^d
$B_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.08	4.04	-	3.97 ^c , 4.04 ^d
	B (GPa)	248	266	-	266 ^d , 245 ^e
	B' (GPa)	4.02	4.17	-	3.56 ^d
$B_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	3.87	3.83	-	3.75 ^c , 3.84 ^d
	B (GPa)	296	317	-	318 ^d , 296 ^e
	B' (GPa)	3.92	3.87	-	2.95 ^d

Références: ^c[42], ^d[43], ^e[44].

Tableau IV.II.3. Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zinblende de $B_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ pour $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$.

Matériaux	Paramètres	Nos calculs		Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA		
$B_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.81	4.75	-	4.75 ^f , 4.91 ^g
	B (GPa)	147	161	-	166 ^f , 153 ^g
	B' (GPa)	4.65	4.79	-	4.24 ^f , 3.91 ^g
$B_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.55	4.50	-	4.51 ^f , 4.61 ^g
	B (GPa)	174	191	-	201 ^f , 182 ^g
	B' (GPa)	4.62	4.57	-	3.61 ^f , 3.55 ^g
$B_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.18	4.14	-	4.14 ^f , 4.26 ^g
	B (GPa)	237	254	-	255 ^f , 257 ^g
	B' (GPa)	4.27	4.21	-	3.88 ^f , 3.48 ^g

Références: ^f[45], ^g[30].

Tableau IV.II.4. Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zinblende de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$.

Matériaux	Paramètres	Nos calculs		Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA		
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.50	4.44	-	4.39 ^h , 4.49 ⁱ
	B (GPa)	190	197	-	203 ^h
	B' (GPa)	4.62	4.50	-	4.39 ^h
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.47	4.41	-	4.41 ^h , 4.46 ⁱ
	B (GPa)	193	200	-	205 ^h
	B' (GPa)	4.36	4.15	-	4.46 ^h
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.43	4.38	-	4.37 ^h , 4.42 ⁱ
	B (GPa)	195	202	-	207 ^h
	B' (GPa)	4.16	4.13	-	4.53 ^h

Références: ^h[46], ⁱ[47].

Tableau IV.II.5. Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zinblende de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$.

Matériaux	Paramètres	Nos calculs		Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA		
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.69	4.62	-	4.62 ^j
	B (GPa)	166	187	-	158, 181 ^k
	B' (GPa)	4.38	4.90	-	4.36, 4.30 ^k
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.82	4.75	-	4.73 ^j
	B (GPa)	150	169	-	147, 168 ^k
	B' (GPa)	4.52	4.80	-	4,38, 4.36 ^k
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{Å})$	4.93	4.86	-	4.85 ^j
	B (GPa)	140	157	-	135, 155 ^k
	B' (GPa)	4.81	4.95	-	4.49, 4.45 ^k

Références: ^j[48], ^k[49].

L'analyse du degré d'écart avec la loi de Vegard de la constante du paramètre de maille des alliages ternaires $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la concentration x du bore peut être estimée en utilisant les formules données par :

$$a(x) = xa_{BN} + (1-x)a_{GaN} - x(1-x)b \quad \text{IV.II.6}$$

$$a(x) = xa_{BN} + (1-x)a_{AlN} - x(1-x)b \quad \text{IV.II.7}$$

$$a(x) = xa_{AlN} + (1-x)a_{GaN} - x(1-x)b \quad \text{IV.II.8}$$

$$a(x) = xa_{BN} + (1-x)a_{InN} - x(1-x)b \quad \text{IV.II.9}$$

$$a(x) = xa_{InN} + (1-x)a_{GaN} - x(1-x)b \quad \text{IV.II.10}$$

où $a(x)$ est la constante du paramètre de maille des alliages ternaires $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dépendant de la composition x du bore, a_{BN} , a_{GaN} , a_{AlN} et a_{InN} représentent respectivement les constantes du paramètre de maille des binaires BN, GaN, AlN, InN et b le paramètre de désordre des constantes du paramètre des réseaux. Le fittage des résultats représentés sur les figures (IV.II.1, IV.II.2, IV.II.3, IV.II.4 et IV.II.5) avec les équations (IV.II.6, IV.II.7, IV.II.8, IV.II.9 et IV.II.10), nous donne un paramètre de désordre de valeurs $b=-0.37$ (GGA) et $b=-0.41$ (LDA) pour $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $b=-0.32$ (GGA) et $b=-0.30$ (LDA) pour $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $b=-0.01$ (GGA) et $b=-0.02$ (LDA) pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $b=-0.95$ (GGA) et $b=-0.95$ (LDA) pour $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$, et $b=-0.16$ (GGA) et $b=-0.16$ (LDA) pour $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Les résultats obtenus concernant la variation du paramètre de maille sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles. Les paramètres de bowing ont été déterminés par un fittage des valeurs calculées en utilisant une fonction polynomiale. L'origine physique de cette déviation est principalement due à l'écart important existant entre les paramètres de réseau de GaN et les autres binaires, AlN, InN et BN.

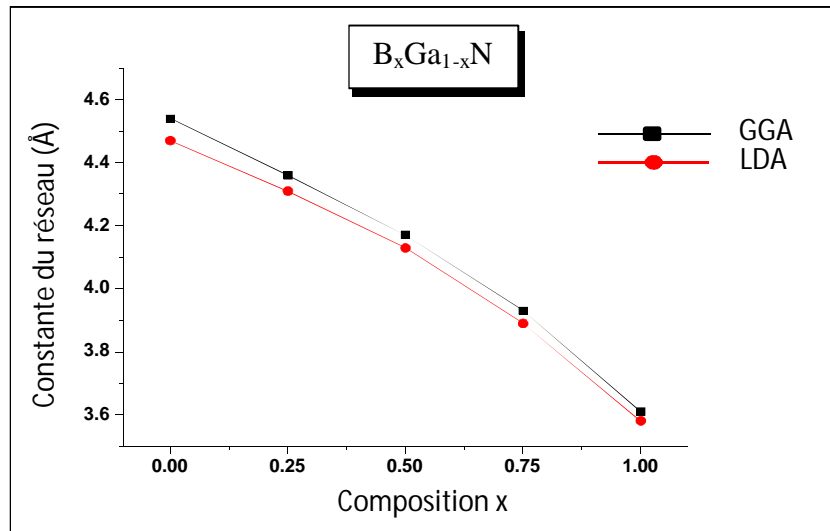


Figure IV.II.1. Paramètre de maille dans la phase Zinblende du ternaire $B_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

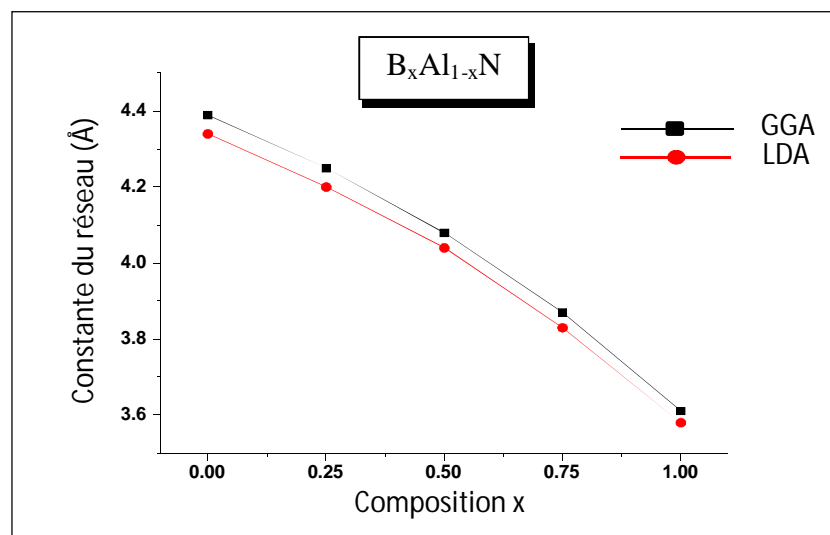


Figure IV.II.2. Paramètre de maille dans la phase Zinblende du ternaire $B_xAl_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

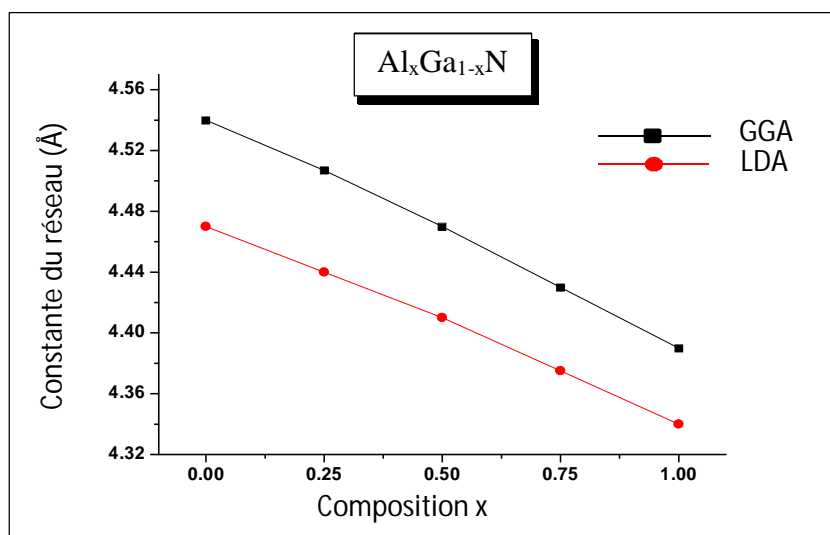


Figure IV.II.3. Paramètre de maille dans la phase Zinblendes du ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

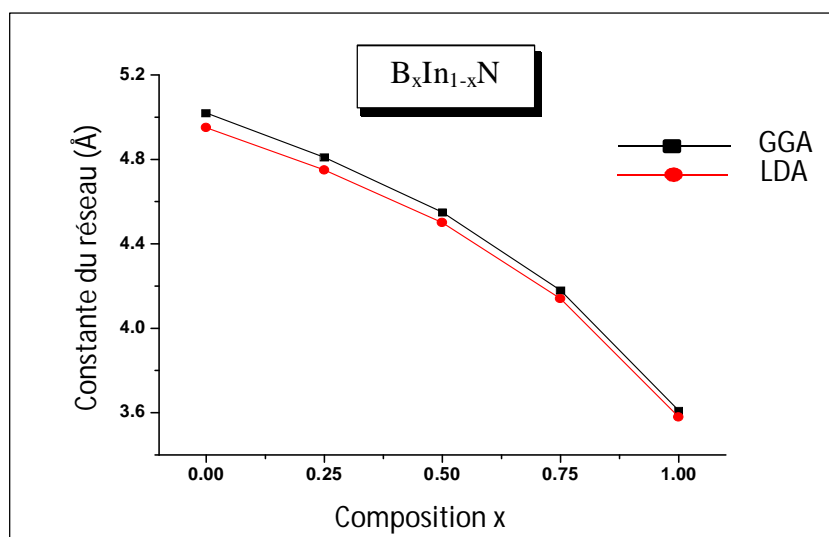


Figure IV.II.4. Paramètre de maille dans la phase Zinblendes du ternaire $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

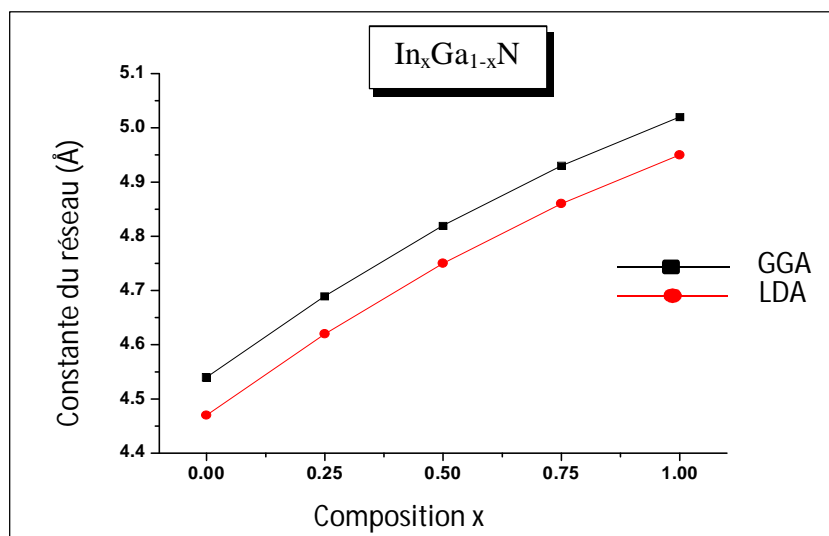


Figure IV.II.5. Paramètre de maille dans la phase Zinblendes du ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

Dans les figures (IV.II.6, IV.II.7, IV.II.8, IV.II.9 et IV.II.10), nous avons représenté la variation du module de compressibilité B dans la phase zincblende des alliages ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore.

D'après ces figures, on constate une variation non linéaire du module de compressible de ces matériaux ternaires avec la concentration x du bore. Cela pourrait être dû à l'approximation utilisée pour simuler les systèmes ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ avec des supercellules ordonnées.

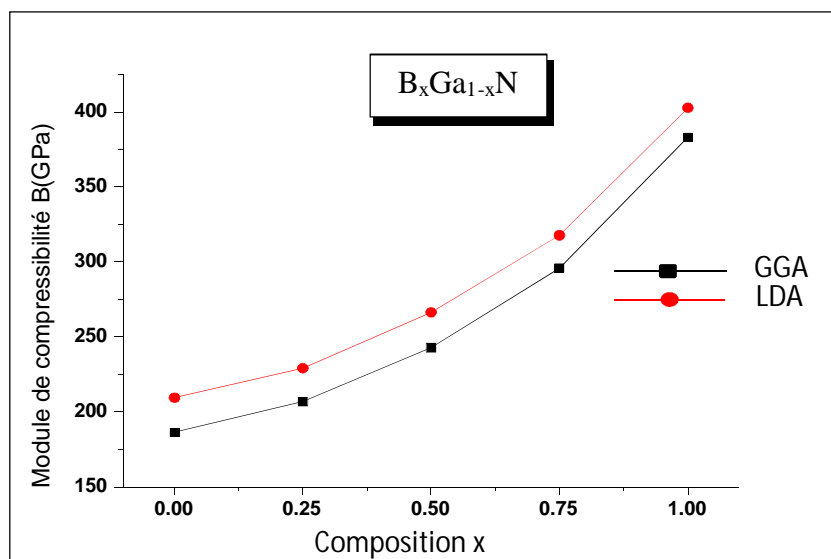


Figure IV.II.6. Module de compressibilité dans la phase Zincblende du ternaire $B_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

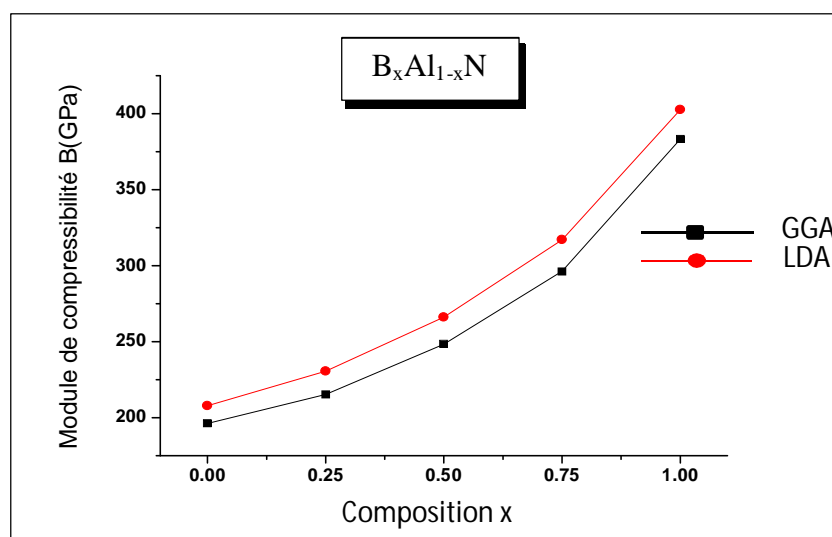


Figure IV.II.7. Module de compressibilité dans la phase Zincblende du ternaire $B_xAl_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

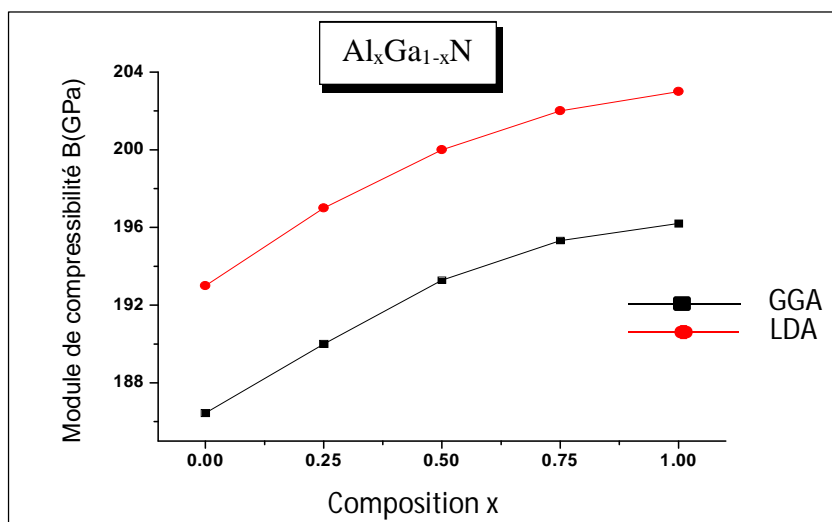


Figure IV.II.8. Module de compressibilité dans la phase Zinblende du ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

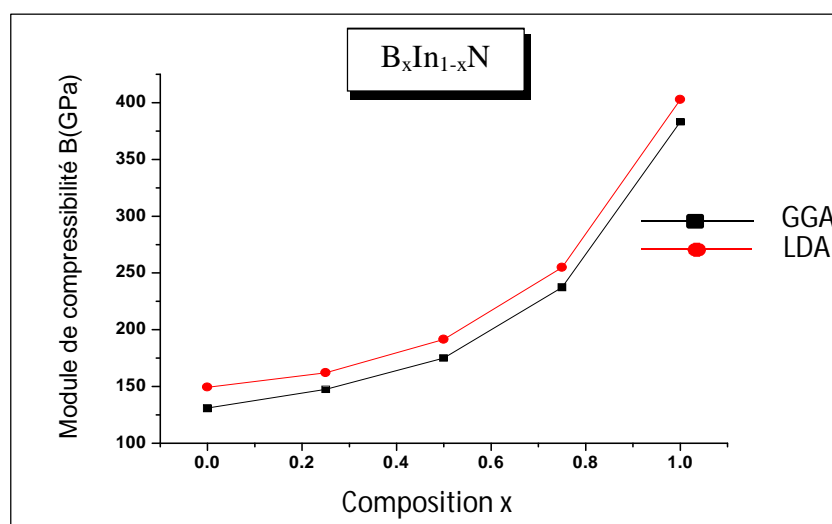


Figure IV.II.9. Module de compressibilité dans la phase Zinblende du ternaire $B_xIn_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

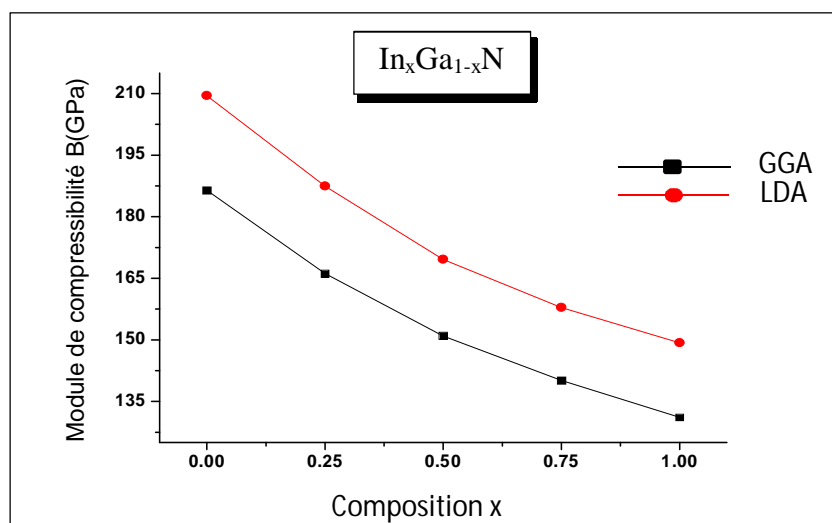


Figure IV.II.10. Module de compressibilité dans la phase Zinblende du ternaire $In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x du bore calculée par GGA et LDA.

IV.II.2. Propriétés électroniques

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. L'incorporation du Bore dans les semi-conducteurs III-V peut étendre des possibilités pour l'ingénierie de fabrication des nouveaux dispositifs semi-conducteurs [22]. Dans cette partie nous tournons notre attention pour étudier les propriétés électroniques des alliages ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ par le calcul de la structure de bande d'énergie en utilisant l'approximation GGA, LDA et mBJ avec des concentrations de bore ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$). Pour les alliages ternaires, la dépendance de l'énergie de gap en fonction de la concentration de l'alliage, est donnée par :

$$E_g(A_xB_{1-x}C) = xE_g(AC) + (1-x)E_g(BC) - bx(1-x) \quad \text{IV.II.11}$$

où le facteur de courbure b "paramètre de bowing" est le terme qui mesure l'amplitude de la déviation à l'interpolation linéaire (VCA) entre les binaires AC et BC.

IV.II.2.1. Structure de bande

IV.II.2.1.1. Structure de bande du $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$

Pour les alliages $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$, les calculs des structures de bandes avec des concentrations de bore ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) sont à gap direct au point Γ en utilisant l'approximation mBJ (figure IV.II.11, IV.II.12 et IV.II.13). Les gaps d'énergie des composés ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ sont regroupés dans le tableau (IV.II.6) et les résultats obtenus sont en accord d'autres calculs.

La variation de l'énergie du gap direct et indirect des alliages $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$, en fonction de la composition x du gap direct (Γ - Γ) et indirect (Γ -X) calculés en utilisant mBJ, est représentée sur la figure (IV.II.14, IV.II.15 IV.II.16 IV.II.17 et IV.II.18).

Pour le $B_xGa_{1-x}N$, il est clairement visible que les deux gaps (direct et indirect) se croisent pour une concentration $x = 0.72$, il en résulte que $B_xGa_{1-x}N$ a un gap indirect (Γ -X) au delà de cette dernière concentration. En outre, le gap d'énergie de l'alliage $B_xGa_{1-x}N$ est plus grand que celui de GaN, et il croit monotonement avec la concentration du bore.

Pour le $B_xAl_{1-x}N$, on peut remarquer qu'il y a deux points d'intersection, ce matériau est à gap direct pour les concentrations x comprises entre 0.05 et 0.76 et à gap indirect ailleurs. Le gap d'énergie de l'alliage $B_xAl_{1-x}N$ est plus grand que celui de AlN , et il croît monotonement avec la concentration du bore.

Pour une concentration $0 \leq x \leq 0.96$, $Al_xGa_{1-x}N$ à un gap direct, il en résulte que $Al_xGa_{1-x}N$ a un gap indirect ($\Gamma-X$) au delà de cette dernière concentration.

Pour le $B_xIn_{1-x}N$, on voit que les deux gaps (direct et indirect) se croisent pour une concentration $x = 0.70$, il en résulte que $B_xIn_{1-x}N$ a un gap indirect ($\Gamma-x$) au delà de cette dernière concentration.

Pour une concentration $0 \leq x \leq 1$, il en résulte que $In_xGa_{1-x}N$ à un gap direct.

Les gaps énergétiques varient d'une manière non linéaire avec la concentration en utilisant l'approximation mBJ. Nous avons calculé le paramètre de "bowing" en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique. Les résultats obtenus sont :

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 3.23 - 3.08x + 9.78x^2 \quad \text{IV.II.12}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 4.68 + 3.26x - 1.92x^2 \quad \text{IV.II.13}$$

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 5.82 - 7.93x + 12.11x^2 \quad \text{IV.II.14}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 5.02 + 6.98x - 6x^2 \quad \text{IV.II.15}$$

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 2.89 + 1.97x + 0.60x^2 \quad \text{IV.II.16}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 4.58 + 8.09x - 7.55x^2 \quad \text{IV.II.17}$$

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 0.99 - 6.11x + 15.18x^2 \quad \text{IV.II.18}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 3.96 - 1.87x + 3.88x^2 \quad \text{IV.II.19}$$

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 2.86 - 3.7x + 1.54x^2 \quad \text{IV.II.20}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 4.79 - 1.06x + 0.19x^2 \quad \text{IV.II.21}$$

Les paramètres de bowing de 9.78eV, 12.11eV, 0.60eV, 15.18eV et de 1.54eV pour le gap direct des composés $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ respectivement. Le gap indirect pour les composés présente un bowing de - 1.92eV, -6eV, -7.55eV, 3.88eV et 0.19eV pour $B_xGa_{1-x}N$, As et BN_xAs_{1-x} , $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ respectivement.

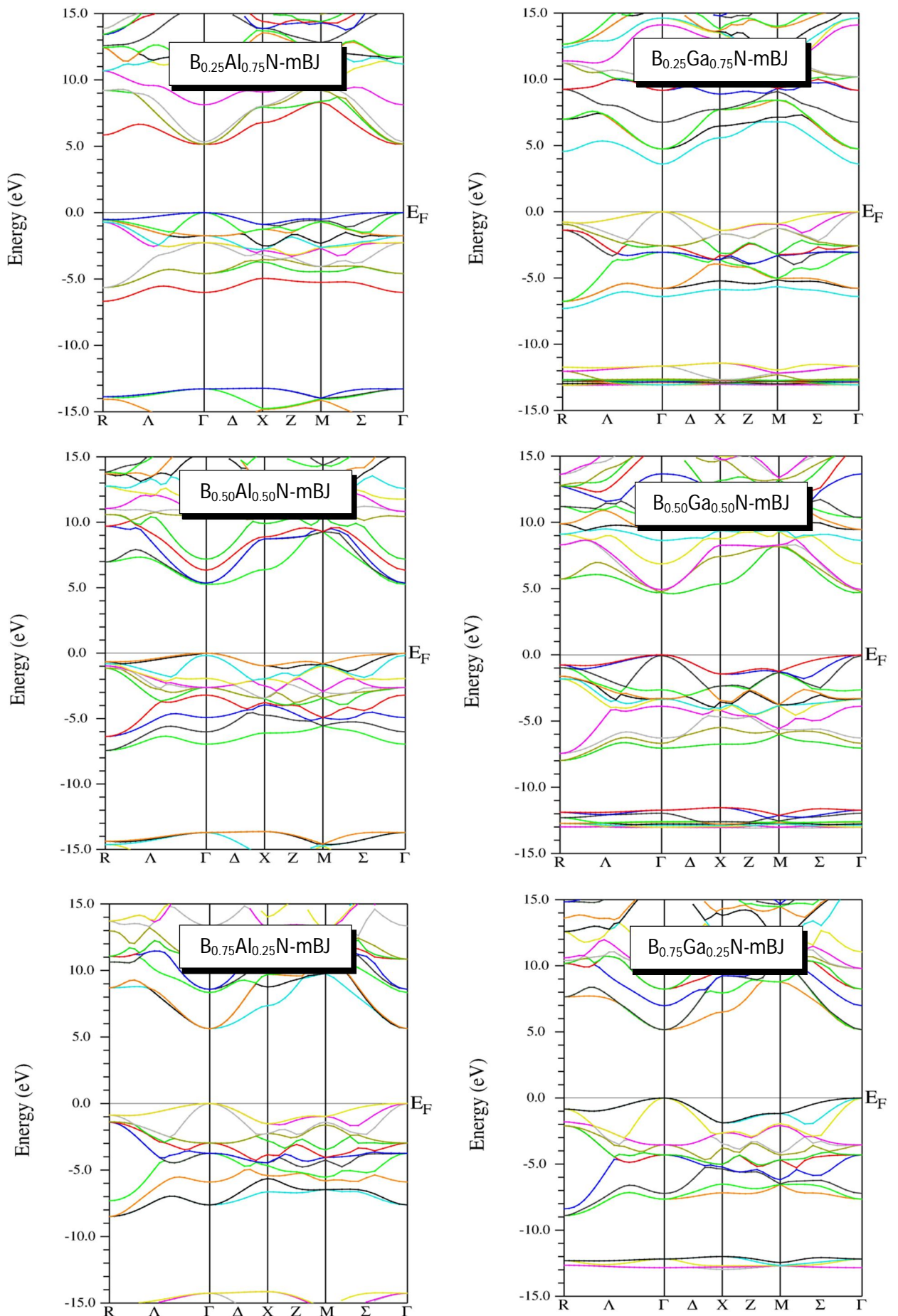


Figure IV.II.11. Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $B_xGa_{1-x}N$ et $B_xAl_{1-x}N$ avec des concentrations de bore ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) calculées par mBJ.

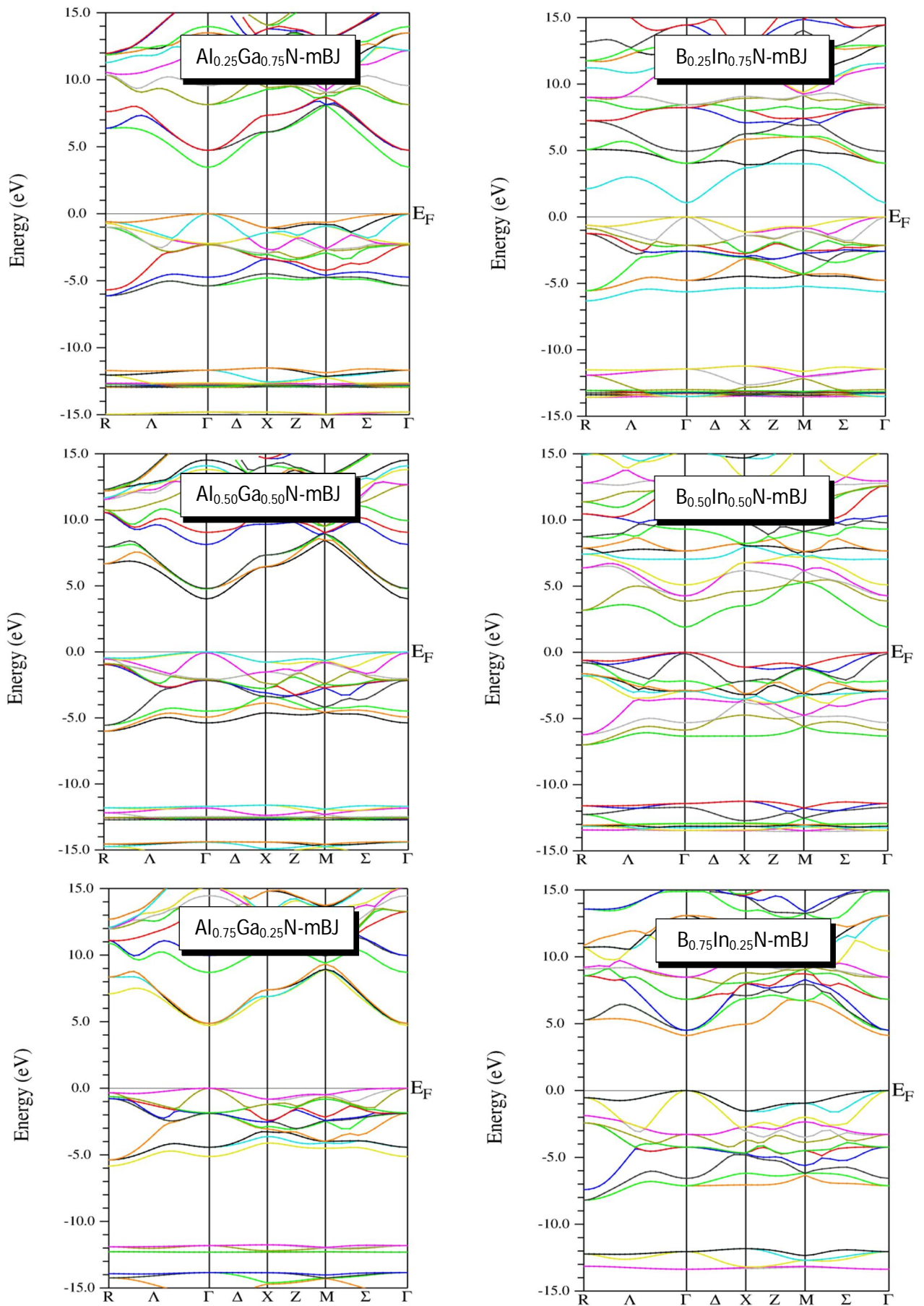


Figure IV.II.12. Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ et $B_xIn_{1-x}N$ avec des concentrations de bore ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) calculées par mBJ.

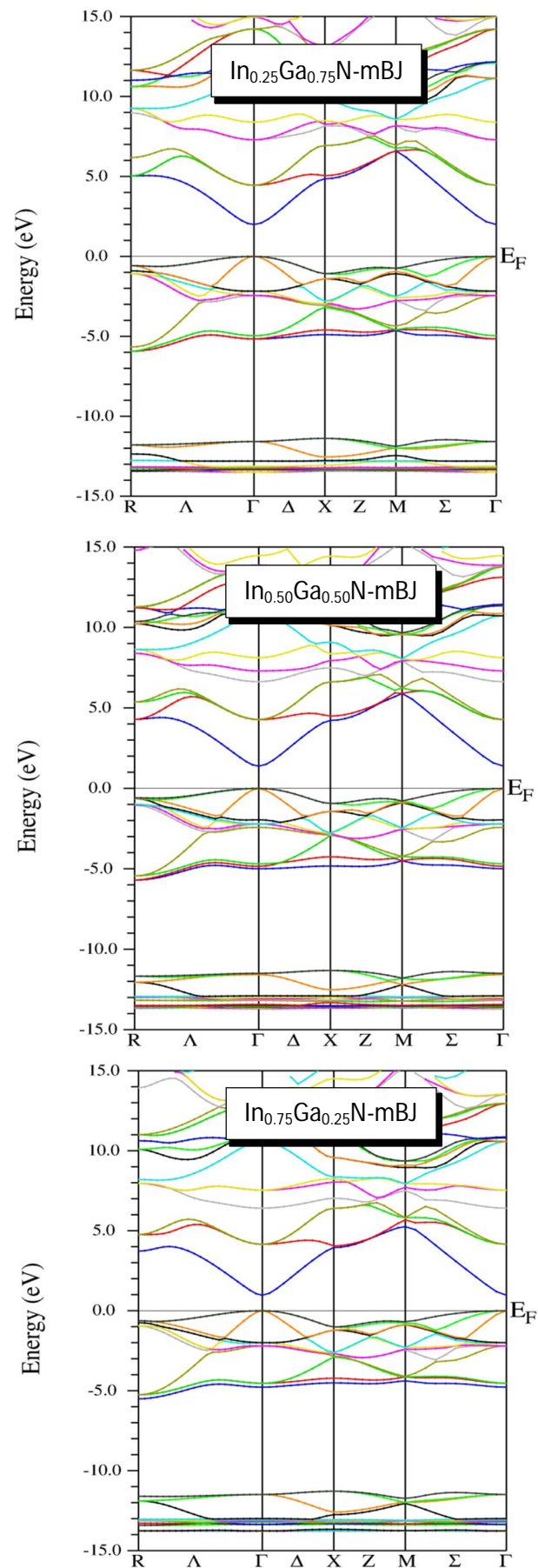


Figure 4.II.13. Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ et $B_xIn_{1-x}N$ avec des concentrations de bore ($x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$) calculées par mBJ.

Tableau IV.II.6. Calcul d'énergie du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et indirect ($\Gamma-X$) dans la phase Zinblende des composés ternaires $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$.

Composés	Energies (eV)	Nos calculs			Autres calculs Théoriques	Expérimental
		GGA	LDA	mBJ		
$B_{0.25}Ga_{0.75}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.32	2.73	3.59	2.73 ^a , 2.95 ^b	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.17	4.31	5.58	3.48 ^a , 4.45 ^b	-
$B_{0.50}Ga_{0.50}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.17	3.25	4.70	3.26 ^a , 3.40 ^b	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.91	4.01	5.34	4.03 ^a , 5.36 ^b	-
$B_{0.75}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.59	3.69	5.15	3.67 ^a , 3.90 ^b	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.95	5.06	6.50	4.27 ^a , 6.30 ^c	-
$B_{0.25}Al_{0.75}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.42	3.48	5.16	3.7 ^d , 3.45 ^e	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	5.27	5.45	6.78	4.16 ^f	-
$B_{0.50}Al_{0.50}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.57	3.63	5.26	4.4 ^d , 3.64 ^e	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.88	5.03	6.38	4.35 ^f	-
$B_{0.75}Al_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.96	4.06	5.62	4.9 ^d , 4.05 ^e	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	5.80	5.96	7.35	4.69 ^f	-
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.06	2.45	3.46	2.22 ^g	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.73	4.94	6.08	4.80 ^h	-
$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.59	3.00	4.01	2.78 ^g	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	5.05	5.27	6.43	4.75 ^h	-
$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.21	3.28	4.71	3.50 ^g	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	5.43	5.63	6.87	4.65 ^h	-
$B_{0.25}In_{0.75}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.00	0.16	1.05	0.02 ⁱ	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.57	2.64	3.69	2.59 ^j	-
$B_{0.50}In_{0.50}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.78	1.09	1.90	0.85 ⁱ	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.32	2.35	3.51	2.36 ⁱ	-
$B_{0.75}In_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.98	3.16	4.10	2.71 ⁱ	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.57	3.62	4.95	3.58 ⁱ	-
$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.65	0.97	1.99	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.61	3.77	4.85	-	-
$In_{0.50}Ga_{0.50}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.09	0.34	1.38	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.05	3.16	4.21	-	-
$In_{0.75}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.00	0.00	0.96	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.86	2.96	3.94	-	-

References: ^a[27], ^b[41], ^c[12], ^d[44], ^e[50], ^f[43], ^g[47], ^h[46], ⁱ[30].

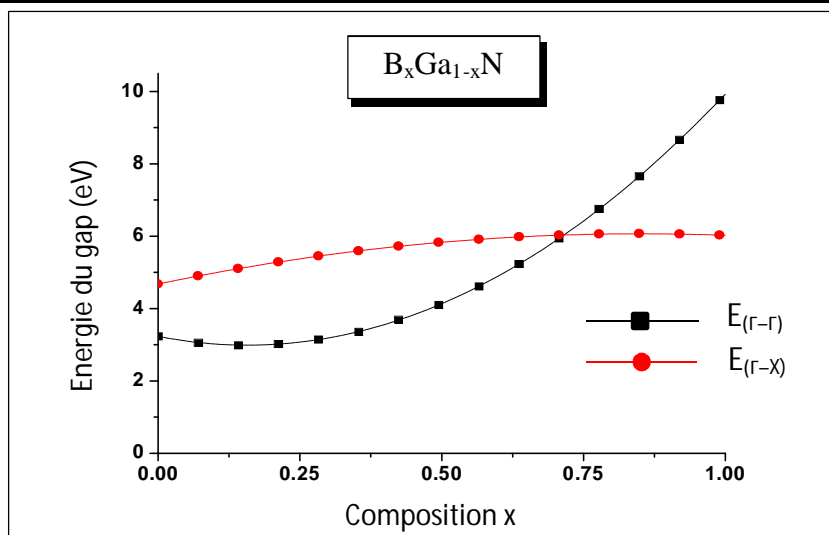


Figure IV.II.14. Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xGa_{1-x}N$ calculée par mBJ.

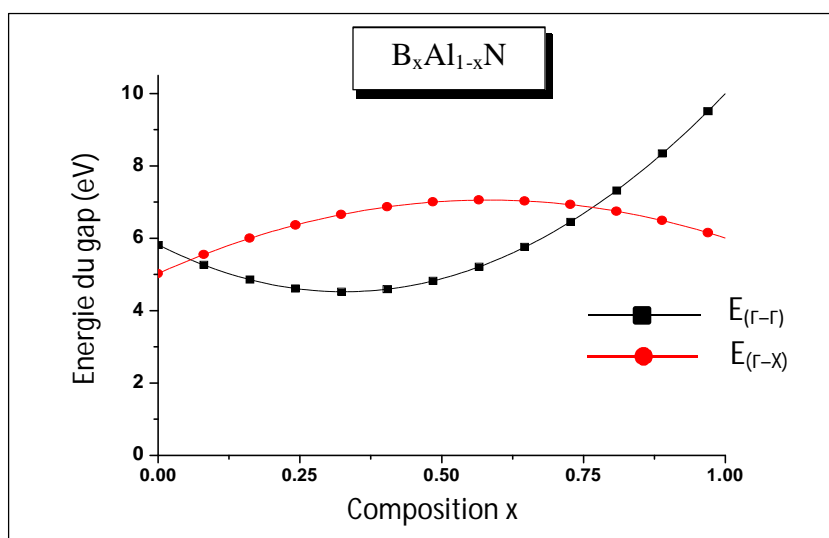


Figure IV.II.15. Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xAl_{1-x}N$ calculée par mBJ.

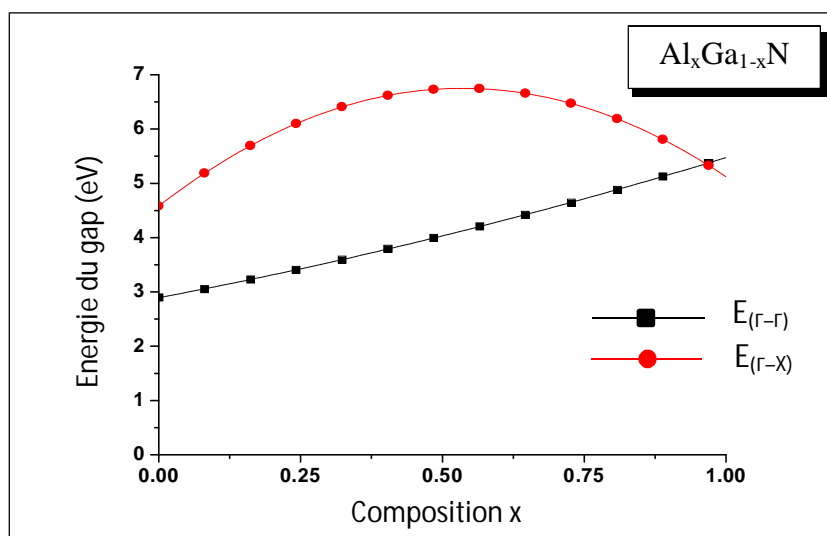


Figure IV.II.16. Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zinblende de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ calculée par mBJ.

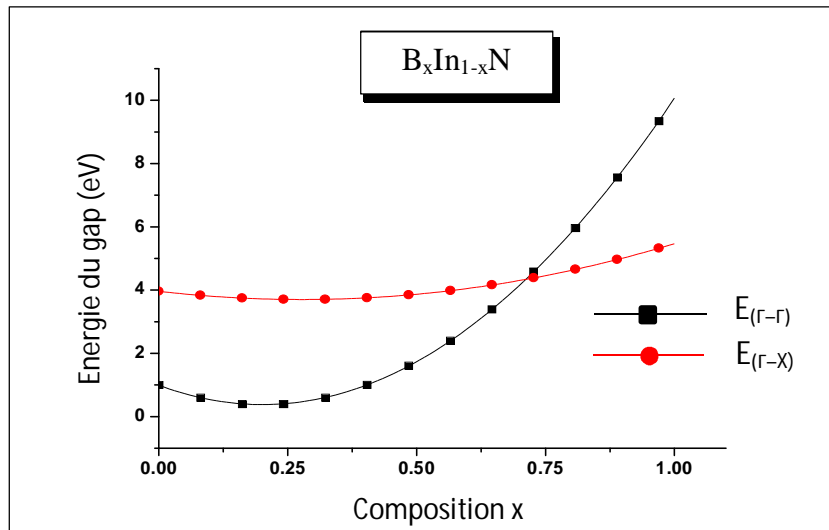


Figure IV.II.17. Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xIn_{1-x}N$ calculée par mBJ.

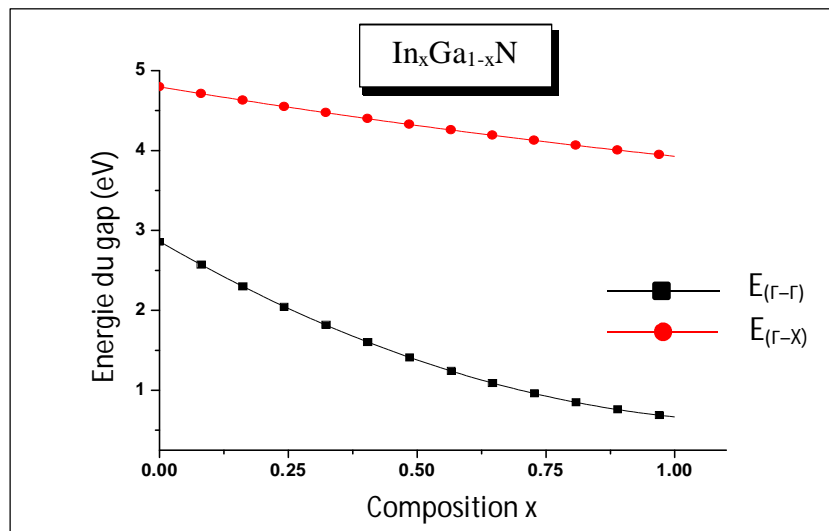


Figure IV.II.18. Variation du gap direct et indirect en fonction de la concentration de bore dans la phase Zinblende de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ calculée par mBJ

IV.II.3. Densités d'états

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (TDOS) totales et partielles (PDOS) des composés $B_xGa_{1-x}N$ avec différentes concentrations $x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$ en utilisant l'approximation GGA. Les calculs du DOS exigent un degré de précision très élevé avec l'utilisation d'un grand nombre de points k dans la zone de Brillouin. Dans nos calculs nous avons considéré $k = 450$ pour la phase zincblende des alliages $B_xGa_{1-x}N$. Qualitativement pour presque toutes les concentrations du bore, les densités d'états des familles d'alliages $B_xGa_{1-x}N$ ont des formes similaires avec quelques différences dans les détails, pour presque toutes les concentrations du bore, sont situés aux mêmes positions énergétiques, que ça soit dans la bande de valence (BV) où de la bande de conduction de ces matériaux, d'où la même interprétation physique pour les alliages.

Pour l'alliage $B_xGa_{1-x}N$, nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : VB1 et VB2 et une région de conduction CB au-dessus de niveau de Fermi. Dans les calculs nous avons distingué les électrons de cœur B ($1s^2$), Ga ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et N ($1s^2$) de ceux de valence B ($2s^2 2p^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) et N ($2s^2 2p^3$). La première région (VB1) situé dans la plage d'énergie $[-13, -11 \text{ eV}]$, pour les composés $B_{0.25}Ga_{0.75}N$, $B_{0.50}Ga_{0.50}N$ et $B_{0.75}Ga_{0.25}N$ la bande VB1 est dominée par l'état N-2s et l'état Ga-3d contribue dans VB1, l'autre bande de valence VB2 entre $[-8, 0.0 \text{ eV}]$ est dominée par B-2s, Ga-4s et N-2p pour $B_{0.25}Ga_{0.75}N$ et $B_{0.75}Ga_{0.25}N$, Ga-4s et N-2p avec une faible contribution de l'orbitale B-2s pour $B_{0.50}Ga_{0.50}N$ et sont les états à gauche de la contribution, la deuxième sous-région à la droite est un mélange des états B-2p, Ga-4p et N-2p et la troisième région (CB) est essentiellement dominée par B-2p et Ga-4p pour $B_{0.25}Ga_{0.75}N$, B-2p et Ga-4s pour $B_{0.50}Ga_{0.50}N$ et $B_{0.75}Ga_{0.25}N$ avec une contribution mineure des états N-2p.

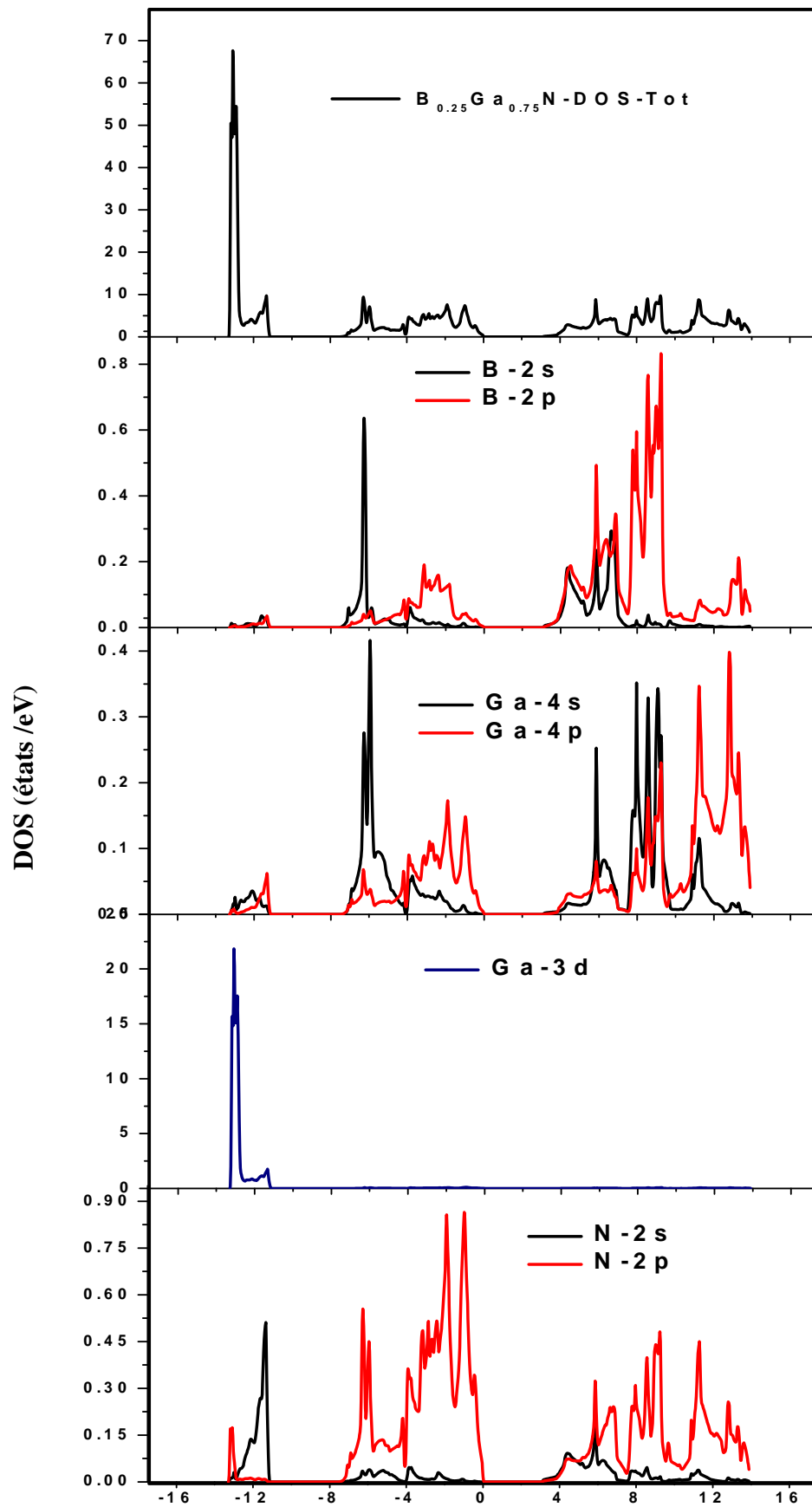


Figure.IV.II.19. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.25}Ga_{0.75}N$ calculée par GGA.

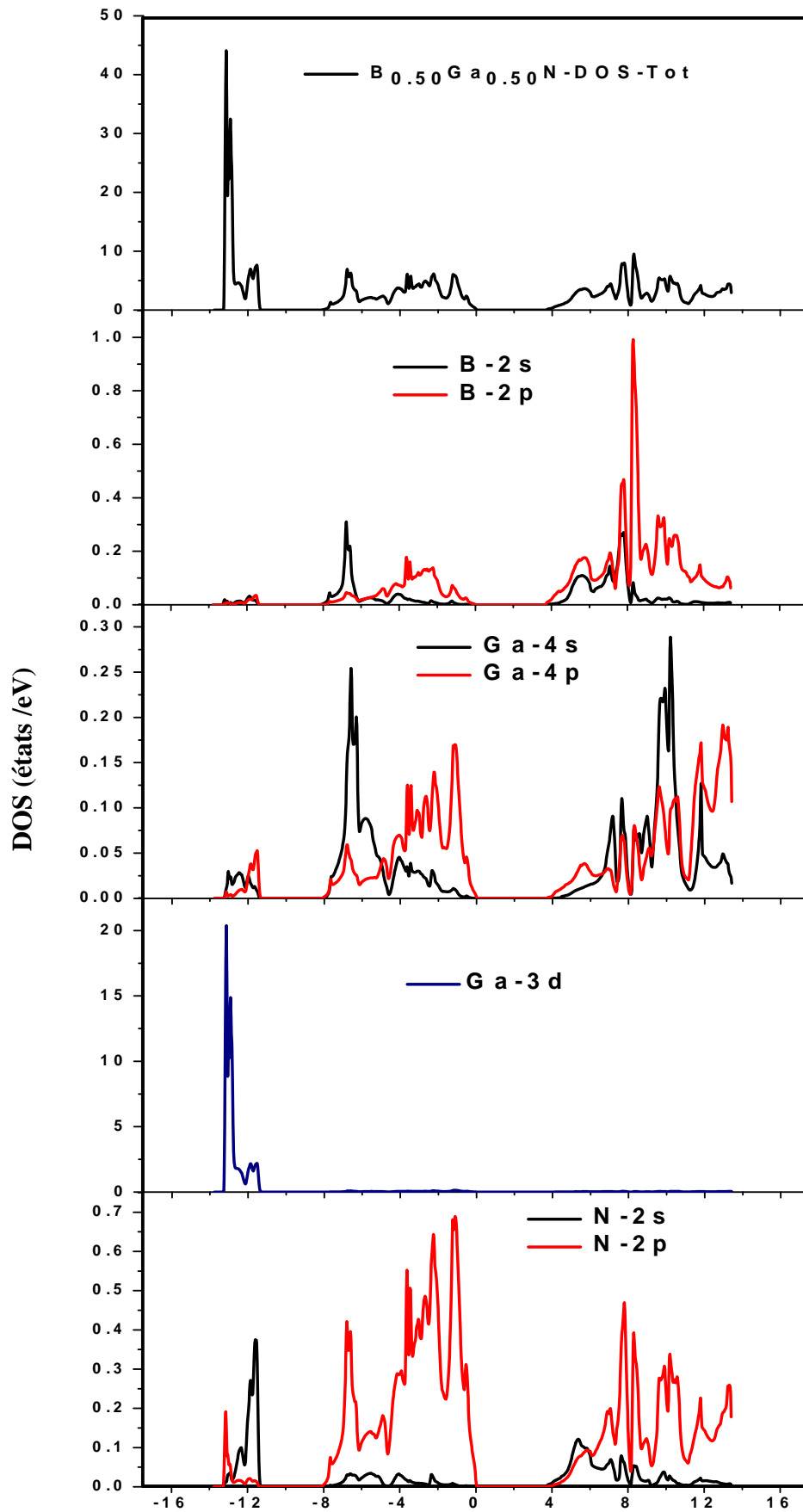


Figure.IV.II.20. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.50}Ga_{0.50}N$ calculée par GGA.

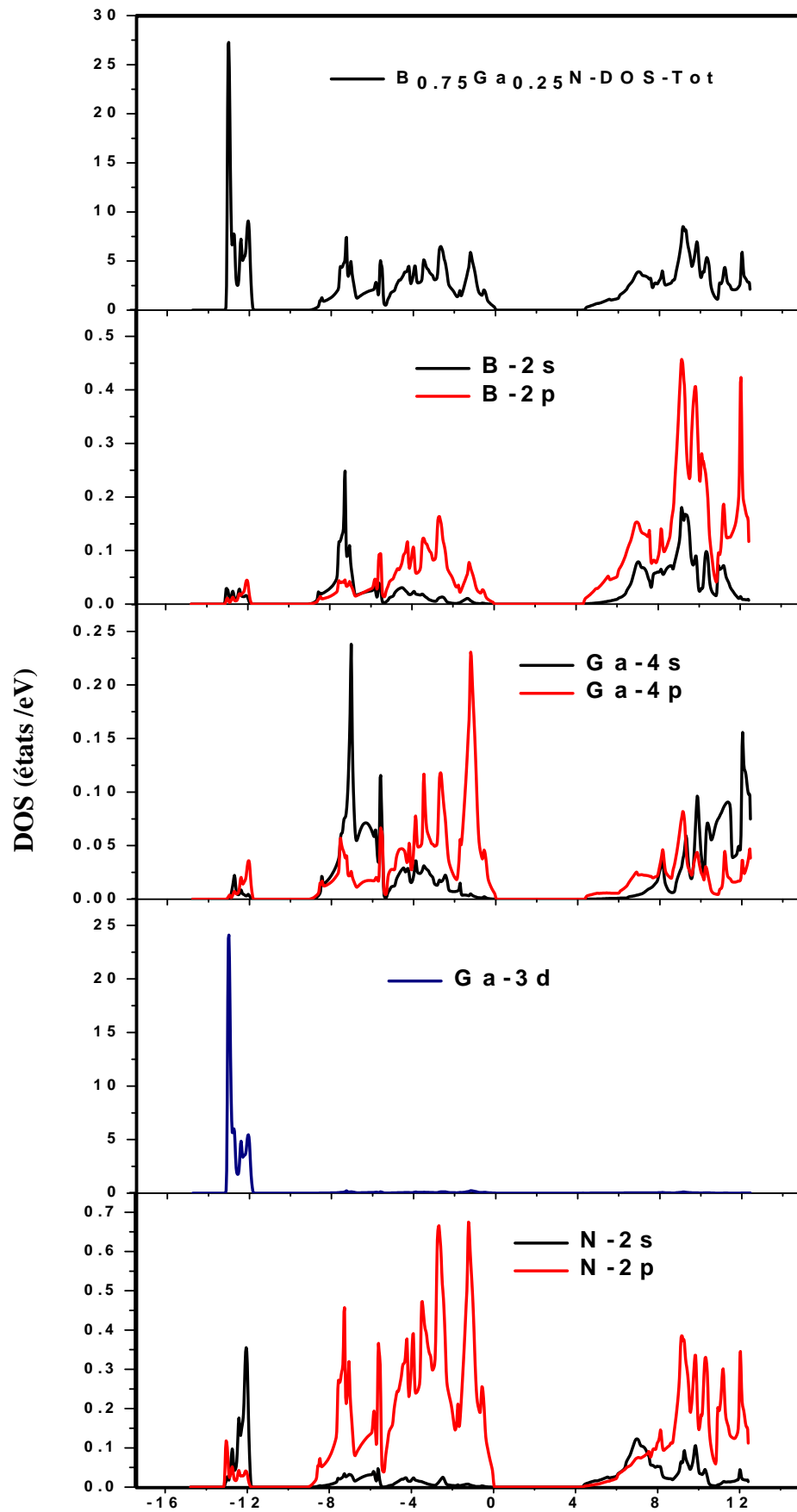


Figure.IV.II.21. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.75}Ga_{0.25}N$ calculée par GGA.

Le spectre DOS pour l'alliage $B_xAl_{1-x}N$, nous avons distingué les électrons de cœur B ($1s^2$), Al ($1s^2 2s^2 2p^6$), et N ($1s^2$) de ceux de valence B ($2s^2 2p^1$), Al ($3s^2 3p^1$) et N ($2s^2 2p^3$). La première région (VB1) situé dans la plage d'énergie $[-13, -11 \text{ eV}]$, pour les composés $B_{0.25}Al_{0.75}N$, $B_{0.50}Al_{0.50}N$ et $B_{0.75}Al_{0.25}N$ la bande VB1 est dominée par l'état Al-3p et N-2s, l'autre bande de valence VB2 entre $[-8, 0.0 \text{ eV}]$ est dominée par Al-3s, Al-3p et N-2p avec une faible contribution de l'orbitale de B-2s, B-2p et N-2s et la troisième région (CB) est dominée par B-2s, B-2p, Al-3s, et N-2p avec une contribution faible des états N-2s.

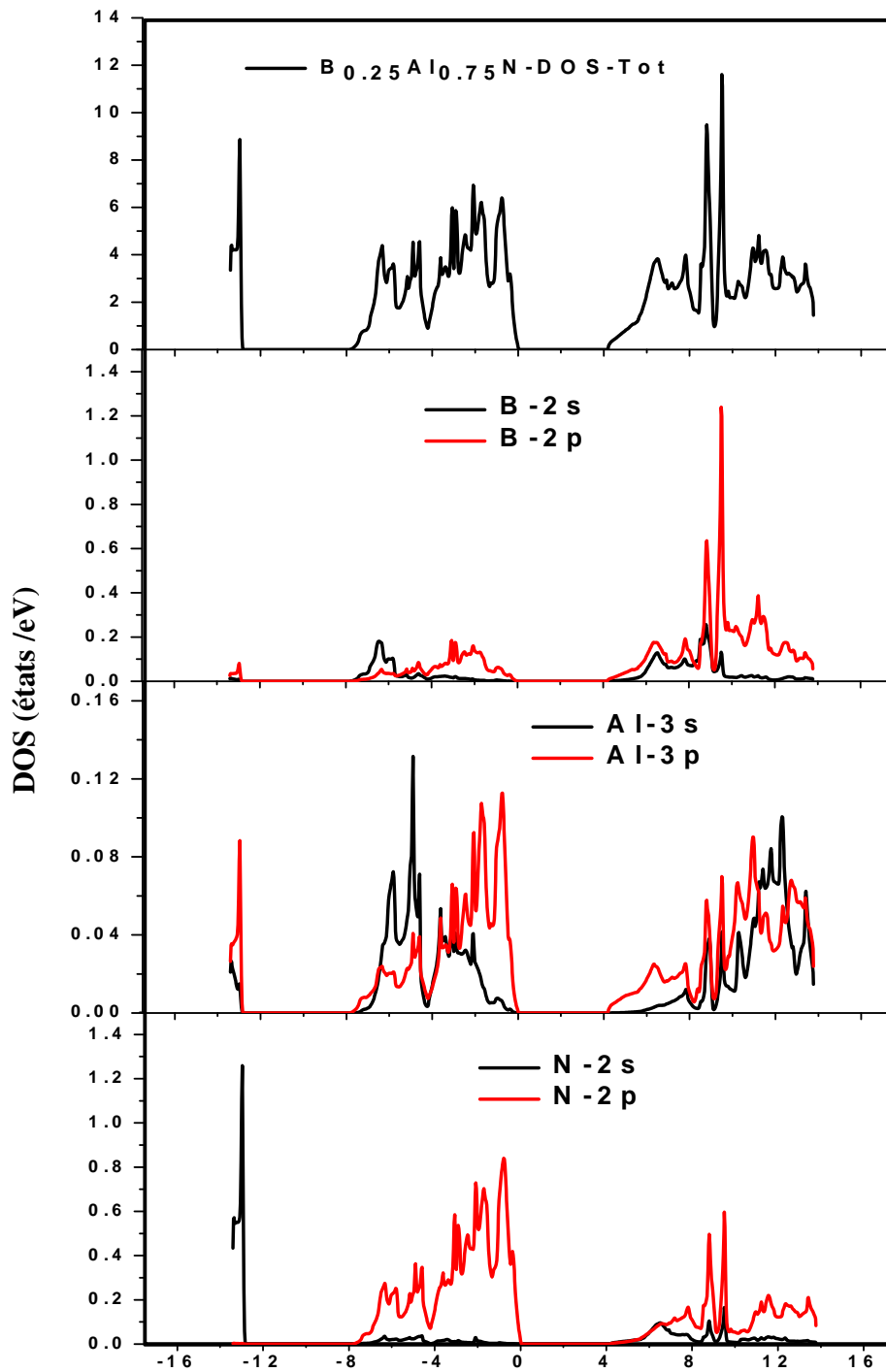


Figure.IV.II.22. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.25}Al_{0.75}N$ calculée par GGA.

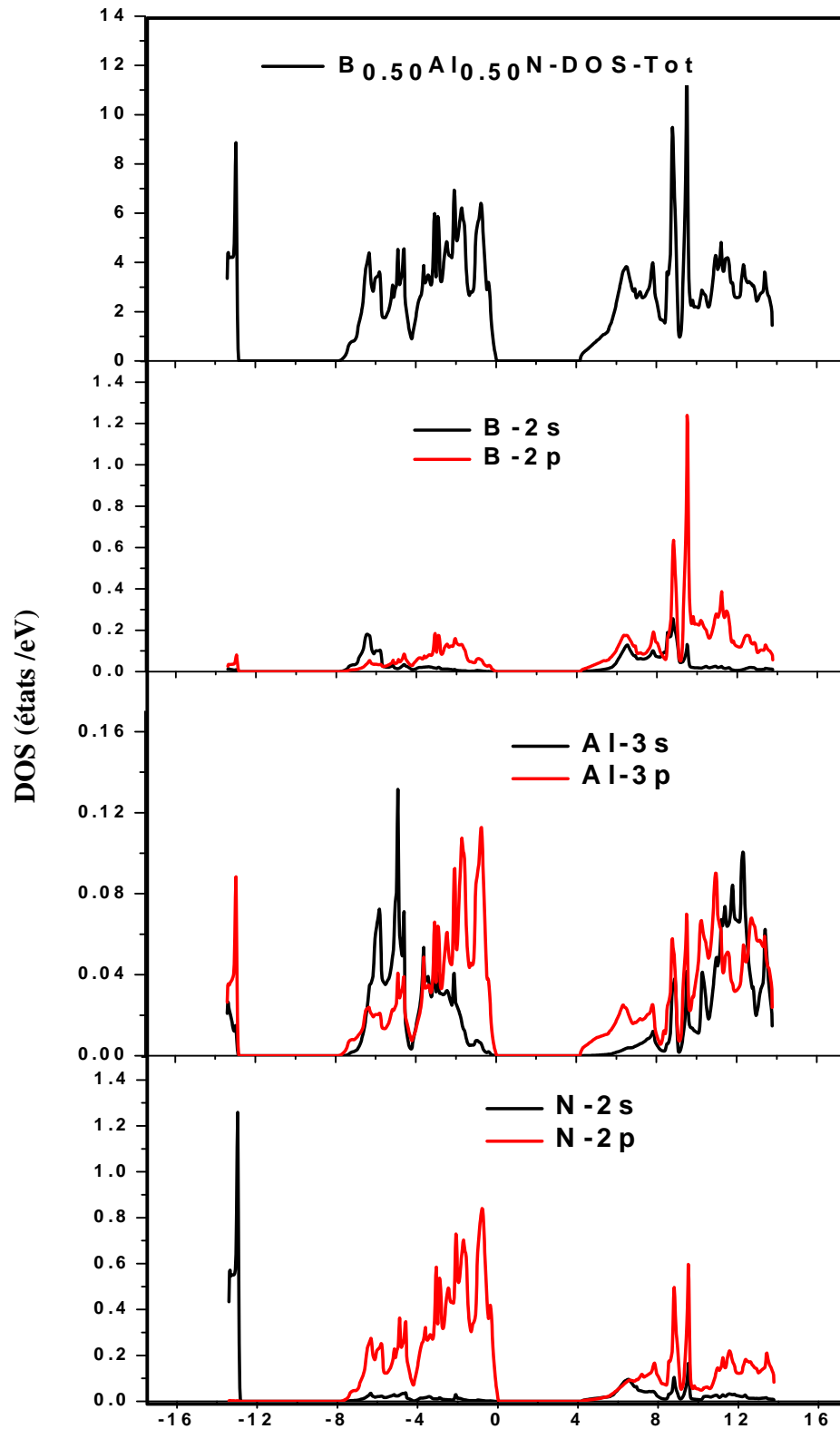


Figure.IV.II.23. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.50}Al_{0.50}N$ calculée par GGA.

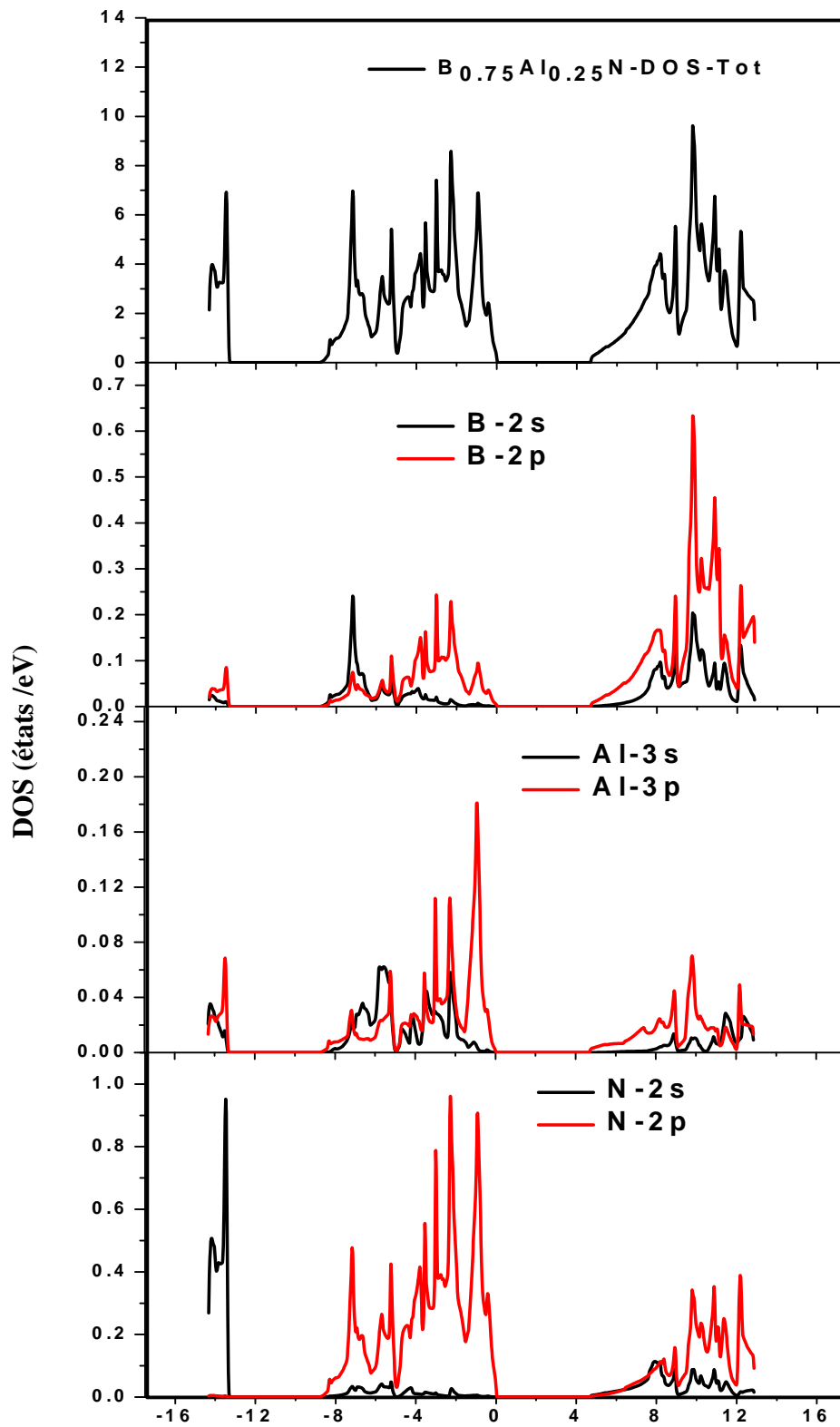


Figure.IV.II.24. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.75}Al_{0.25}N$ calculée par GGA.

Pour le $B_xIn_{1-x}N$, nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence: VB1 et VB2. La première région (VB1) situé dans la plage d'énergie $[-13, -11 \text{ eV}]$, pour les composés $B_{0.25}In_{0.75}N$, $B_{0.50}In_{0.50}N$ et $B_{0.75}In_{0.25}N$ la bande VB1 est dominée par l'état N-2s et l'état In-4d contribue dans VB1, l'autre bande de valence VB2 entre $[-7, 0.0 \text{ eV}]$ est dominée par B-2s, In-5s et N-2p sont les états à gauche de la contribution avec une faible contribution de l'orbitale N-2s, la deuxième sous-région à la droite est un mélange des états B-2p, In-5p et N-2p et la troisième région (CB) est essentiellement dominée par B-2p et In-5p pour $B_{0.25}In_{0.75}N$, B-2p et In-5s pour $B_{0.50}In_{0.50}N$ et $B_{0.75}In_{0.25}N$ avec une contribution mineure des états N-2p.

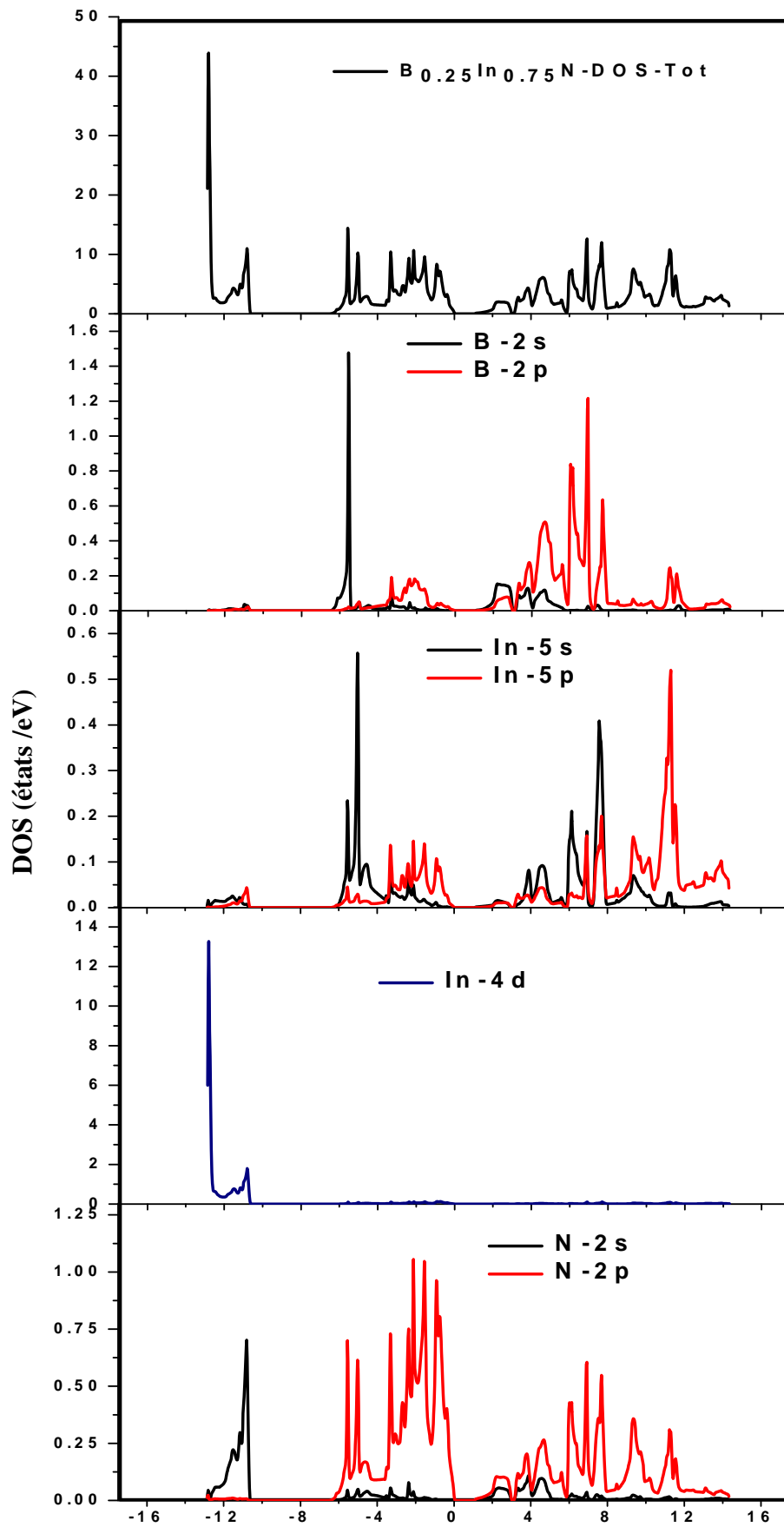


Figure.IV.II.25. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.25}In_{0.75}N$ calculée par GGA.

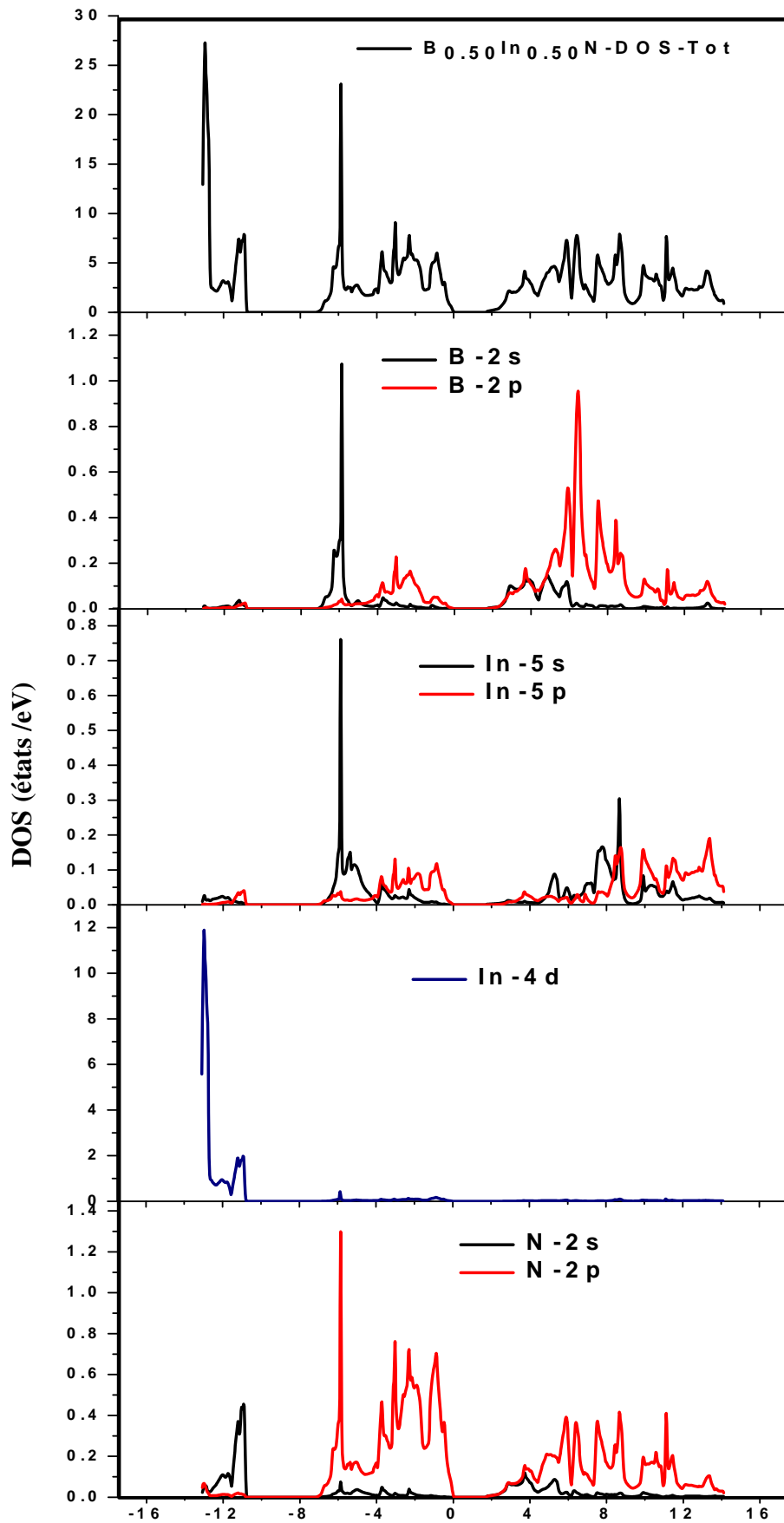


Figure.IV.II.26. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $B_{0.50}In_{0.50}N$ calculée par GGA.

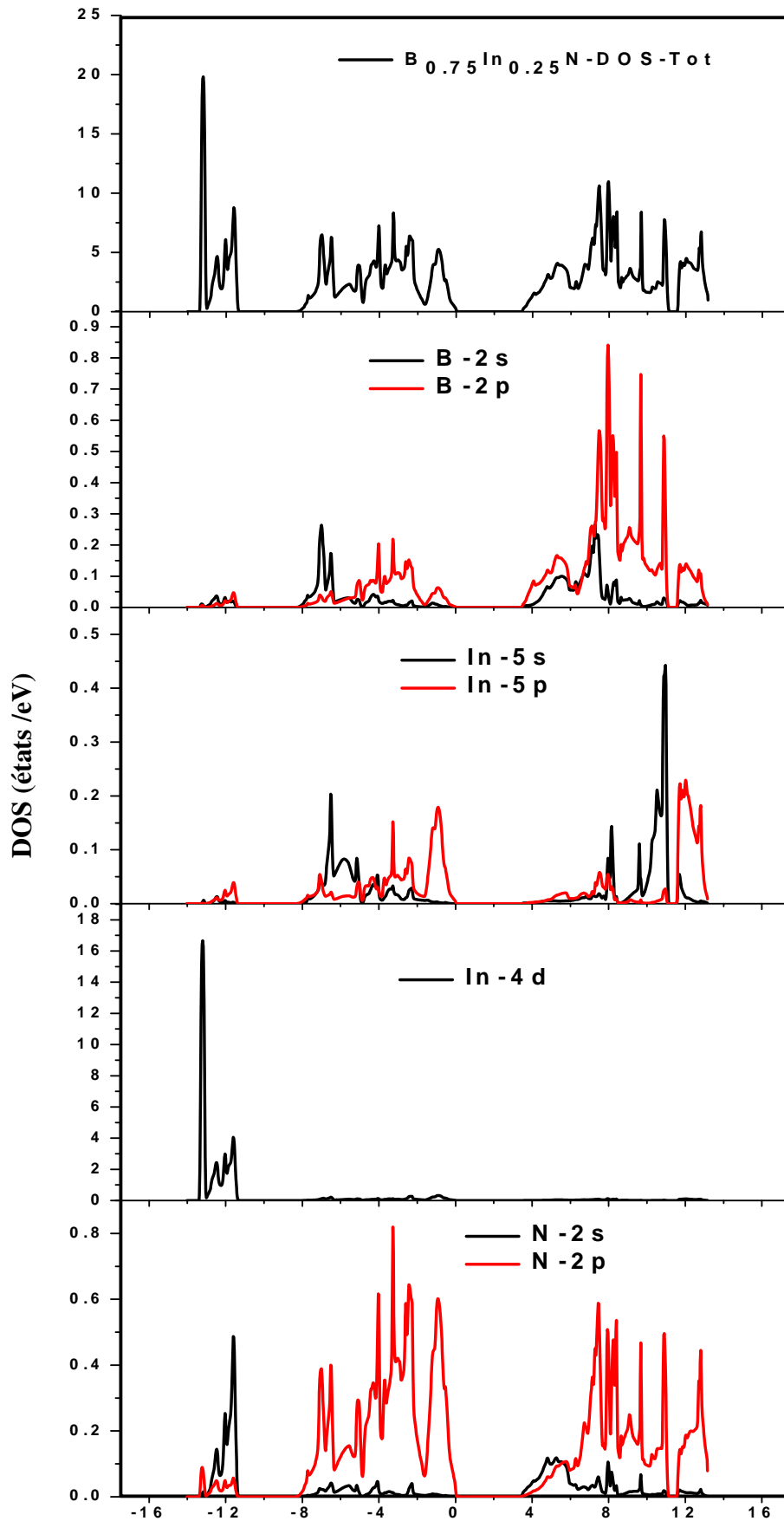


Figure.IV.II.27. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.75}In_{0.25}N$ calculée par GGA.

Pour le $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, on remarque que la densité d'état des ternaires $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ et $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, avec aussi deux bandes de valence VB1 et VB2 en dessous du niveau de fermi et une bande de conduction (CB) en dessus du niveau de fermi. La partie basse de la bande de valence VB1 est dominée par un mélange des états Ga-3d et N-2s. La partie de la bande de valence VB2 est dominée par Ga-4s et N-2p avec une faible contribution de l'orbitale Al-3s, la bande de conduction CB est construite principalement de Al-3s, Al-3s, Ga-4p et N-2p.

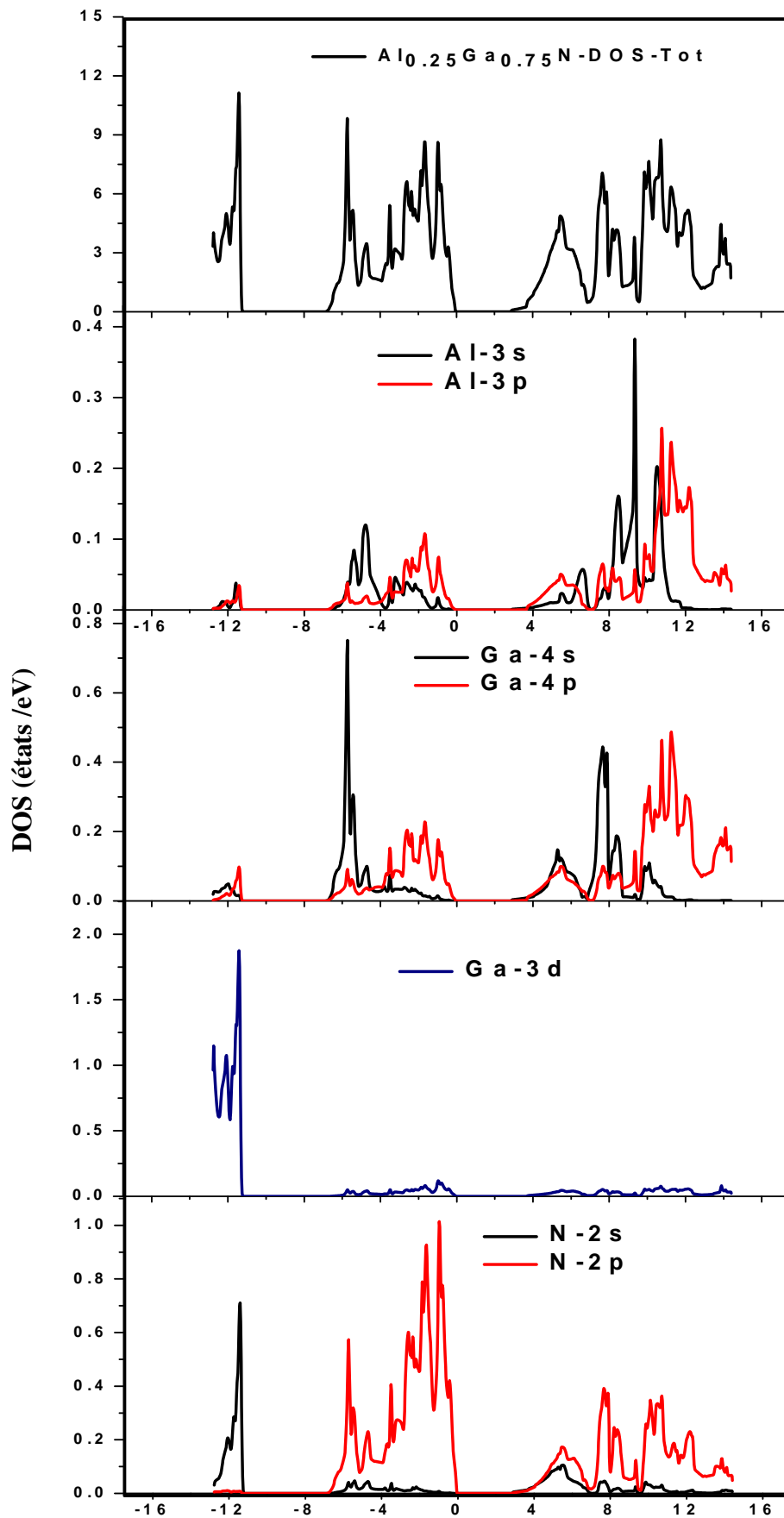


Figure.IV.II.28. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ calculée par GGA.

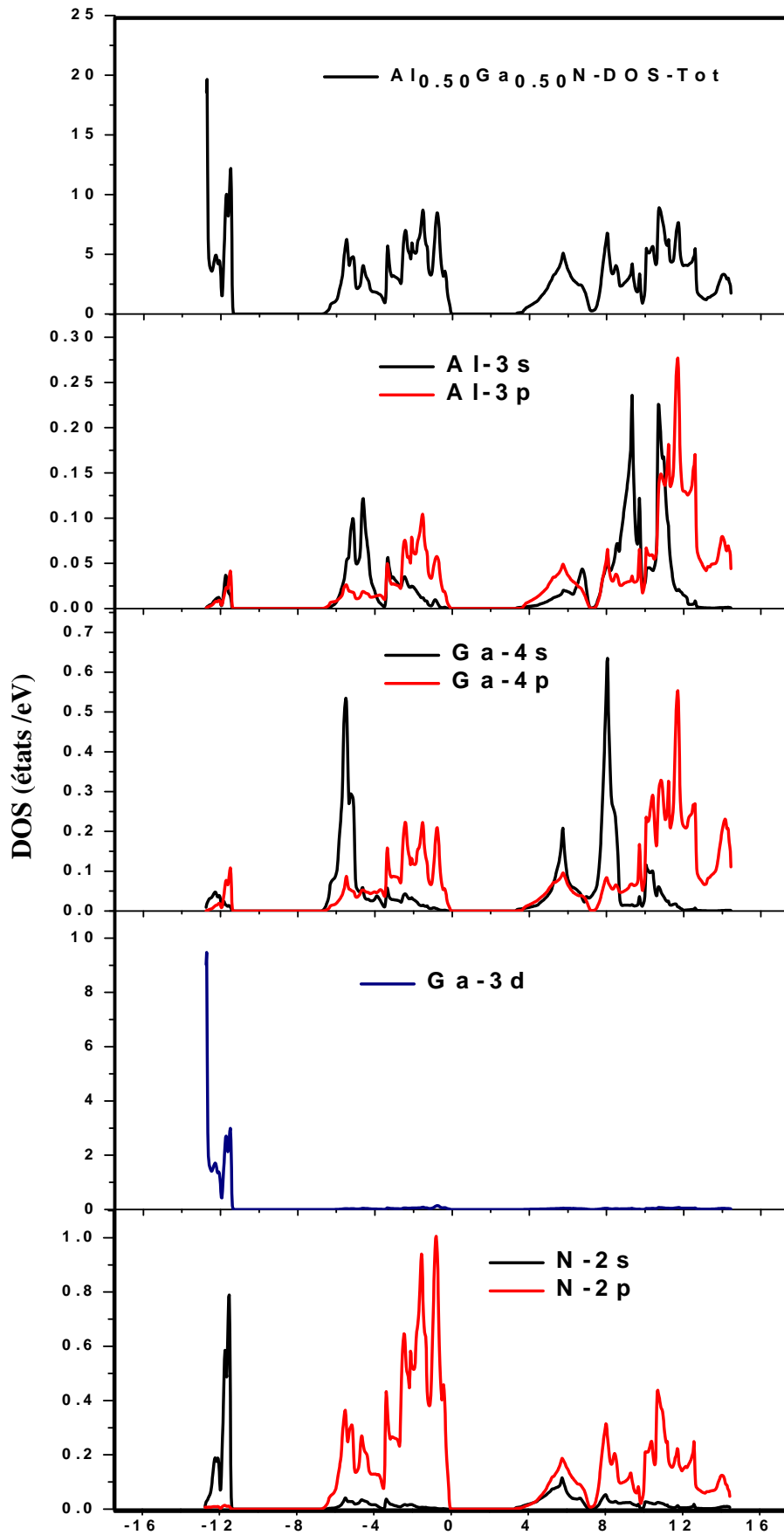


Figure.IV.II.29. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ calculée par GGA.

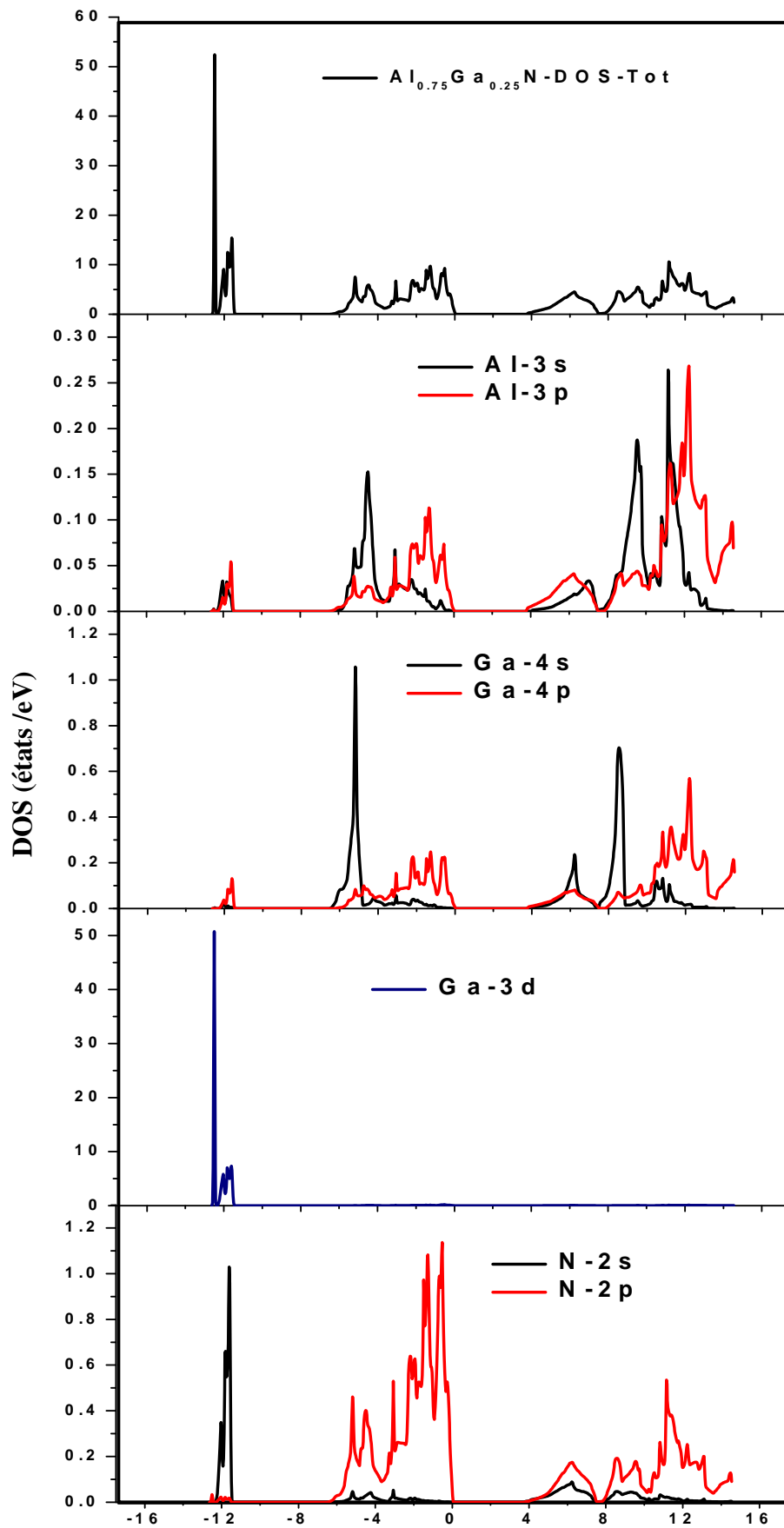


Figure.IV.II.30. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ calculée par GGA.

Finale­ment, et pour les solutions solides $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ et $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ nous pouvons distinguer aussi à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence: VB1 et VB2. La densité d'états montre que la contribution des orbitales In-4d et Ga-3d est dominante proche au maximum de la bande de valence VB1 avec une très faible contribution de l'orbitale N-2s. Les orbitales 5s de In, 4s de Ga et N-2p sont les états à gauche de la bande de valence VB2, la deuxième sous-région à la droite est un mélange des états In-5p, Ga-4p et N-2p et une très faible contribution de l'orbitale In-4d et Ga-3d, la bande de conduction CB provient d'un mélange des états 5s et 5p de In, 4p et 4s de Ga et 2p de N avec une faible contribution de l'orbitale 4d de In, 3d de Ga et 2s de N.

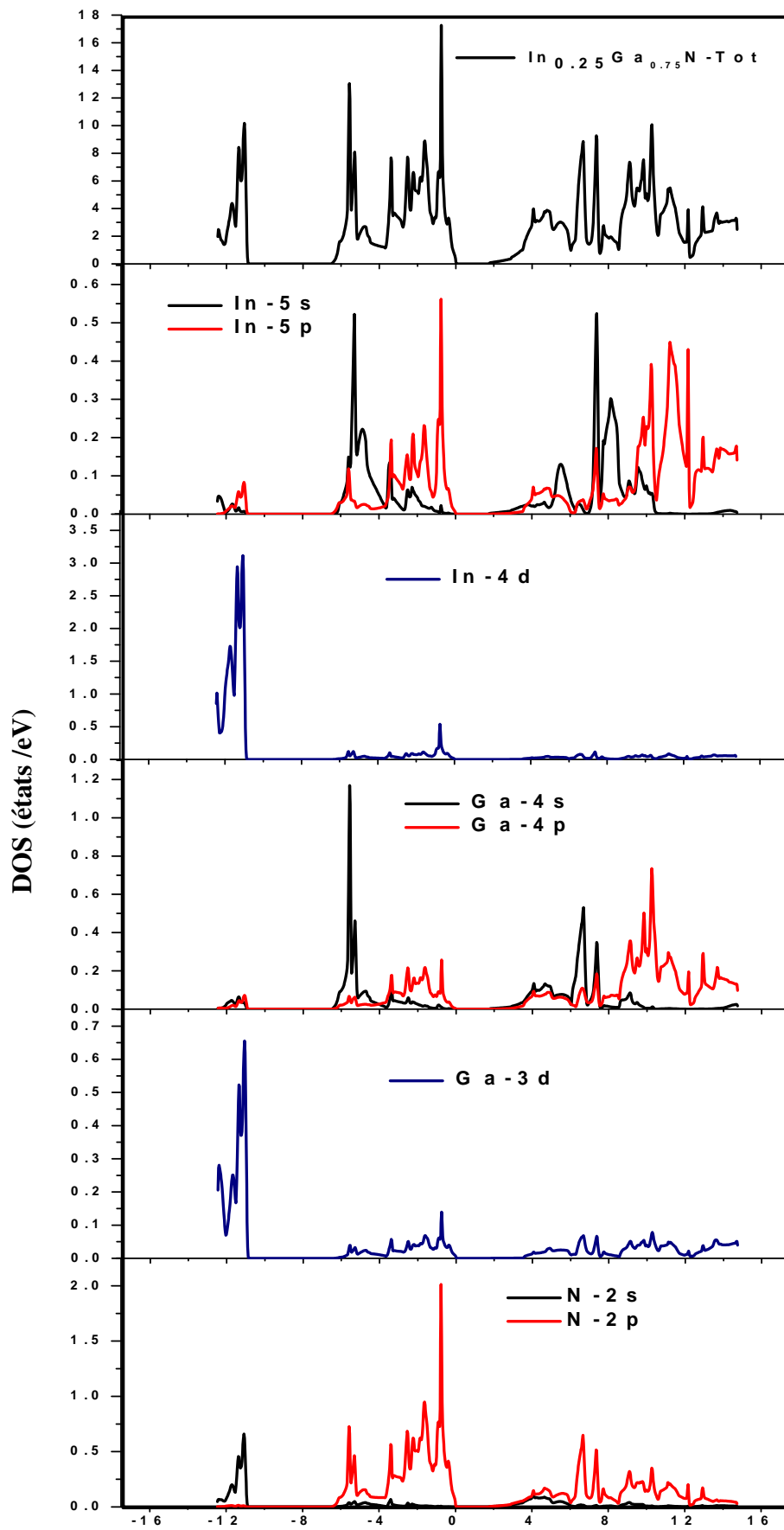


Figure.IV.II.31. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ calculée par GGA.

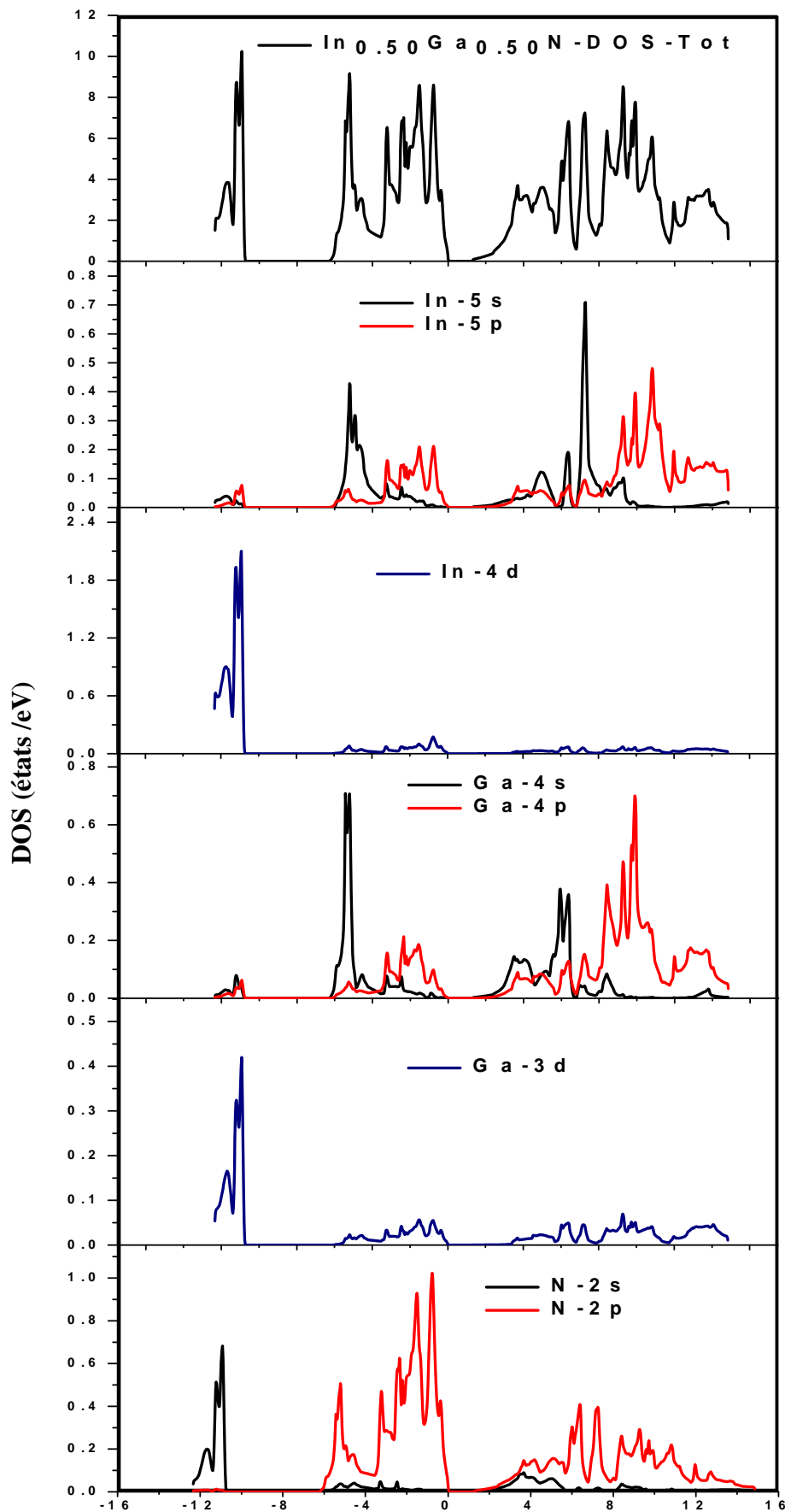


Figure.IV.II.32. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ calculée par GGA.

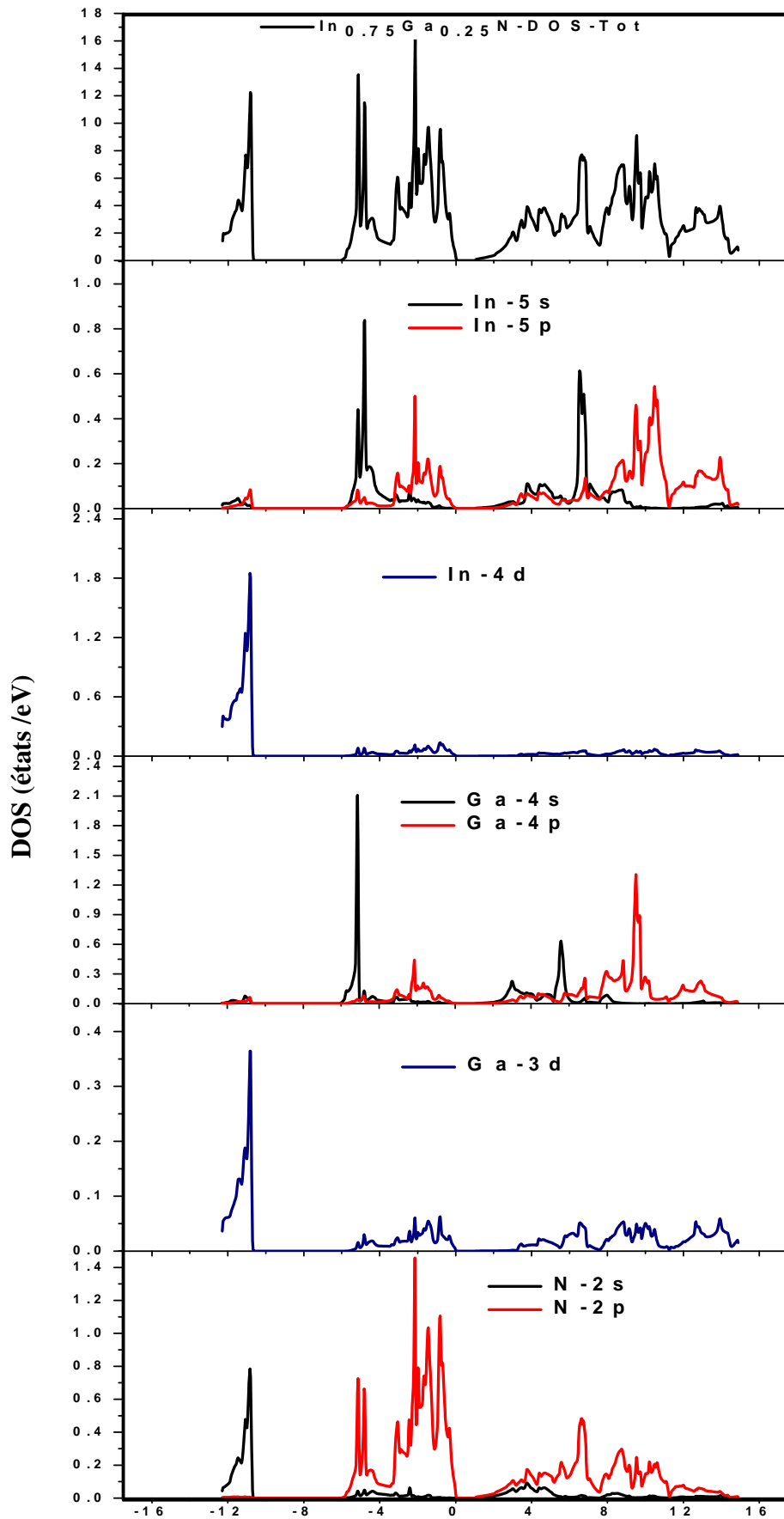


Figure.IV.II.33. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ calculée par GGA.



Chapitre IV

Résultats et discussions - Partie III

Propriétés Structurales et Electroniques des composés

quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$



IV. Partie III : Propriétés Structurales, Electroniques et Optiques des composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$

Les alliages quaternaires III-V de la forme $A_xB_yC_{1-x-y}D$ ont été connus très utile pour la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Ceci provient de la possibilité d'ajuster la largeur du gap d'énergie en variant la composition de ces alliages.

Pour obtenir une meilleure compréhension de ces matériaux technologiquement prometteurs, la troisième partie de notre étude consiste à déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires cubiques $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ cristallisant dans la phase Zinblende.

Les variations des paramètres structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ ont été étudiées en fonction des compositions (x, y) .

IV.III.1. Propriétés Structurales

Le calcul des propriétés structurales de la phase Zinblende des alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA et la densité locale LDA.

Le paramètre de réseau $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée $B'(\text{GPa})$ calculés, pour différentes concentrations x du bore et y de l'aluminium sont illustrés dans le tableau (IV.III.1 et IV.III.2).

L'analyse de la constante du paramètre de de réseau de ces alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ en fonction des différentes concentrations x du bore et y de l'aluminium, donne une variation presque linéaire et elle suit la loi de **Végard** [51] donnée par les formules suivantes :

$$\bullet \quad B_xAl_yGa_{1-x-y}N \quad a(x, y) = xa_{BN} + (y)a_{AlN} + (1 - x - y)a_{GaN} \quad \text{IV.III.1}$$

$$\bullet \quad B_xIn_yGa_{1-x-y}N \quad a(x, y) = xa_{BN} + (y)a_{InN} + (1 - x - y)a_{GaN} \quad \text{IV.III.2}$$

Tableau IV.III.1. Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zinblende de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$.

Matériaux	Paramètres	Nos calculs		Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA		
$B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$	$a_0(\text{Å})$	4.33	4.27	-	-
	B (GPa)	210	230	-	-
	B' (GPa)	4.38	4.29	-	-
$B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$	$a_0(\text{Å})$	4.29	4.24	-	-
	B (GPa)	213	231	-	-
	B' (GPa)	4.14	4.07	-	-
$B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$	$a_0(\text{Å})$	4.13	4.08	-	-
	B (GPa)	245	264	-	-
	B' (GPa)	4.60	4.18	-	-

Tableau IV.III.2. Calcul de paramètre de maille $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa) dans la phase Zinblende de $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

Matériaux	Paramètres	Nos calculs		Expérimental	Autres calculs Théoriques
		GGA	LDA		
$B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$	$a_0(\text{Å})$	4.54	4.48	-	-
	B (GPa)	179	197	-	-
	B' (GPa)	4.59	4.42	-	-
$B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$	$a_0(\text{Å})$	4.68	4.62	-	-
	B (GPa)	161	176	-	-
	B' (GPa)	4.49	4.42	-	-
$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	$a_0(\text{Å})$	4.38	4.32	-	-
	B (GPa)	202	220	-	-
	B' (GPa)	4.36	4.52	-	-

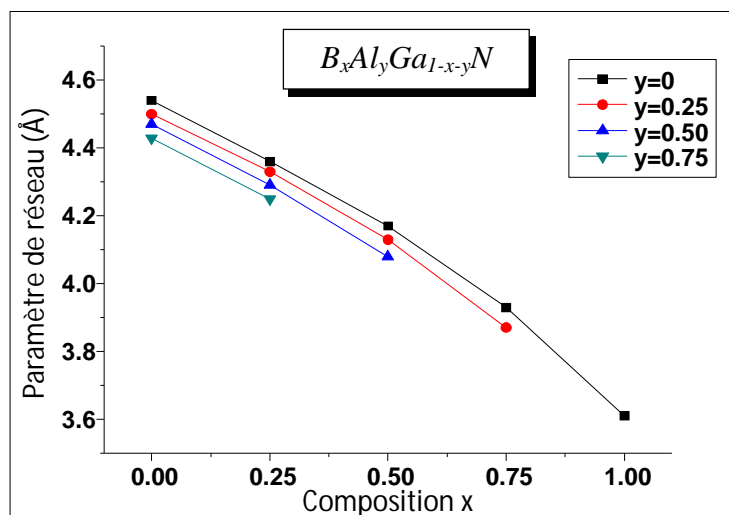


Figure IV.III.1. Variation du paramètre de réseau dans la phase Zinblende du $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration y (Al) et de la composition x (B) calculée par GGA.

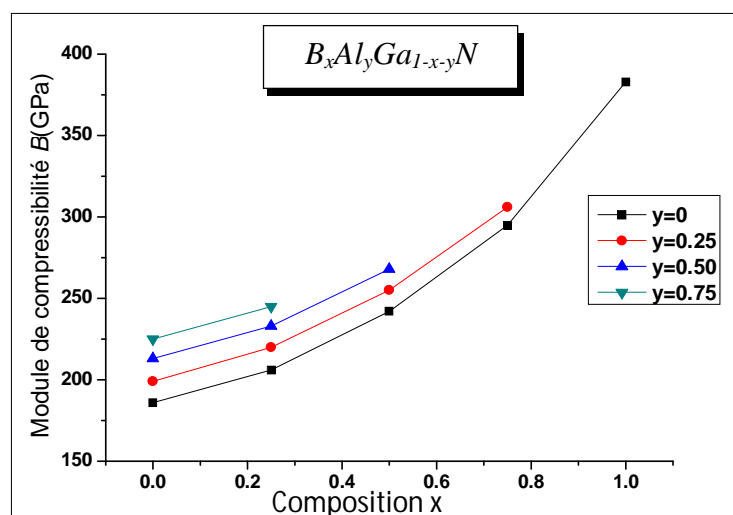


Figure IV.III.2. Module de compressibilité dans la phase Zinblende du $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration y (Al) et de la composition x (B) calculée par GGA.

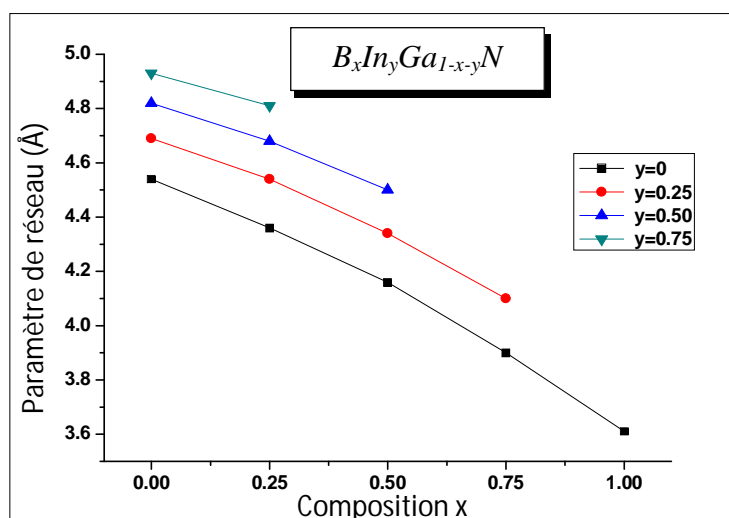


Figure IV.III.3. Variation du paramètre de réseau dans la phase Zinblende du $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration y (In) et de la composition x (B) calculée par GGA

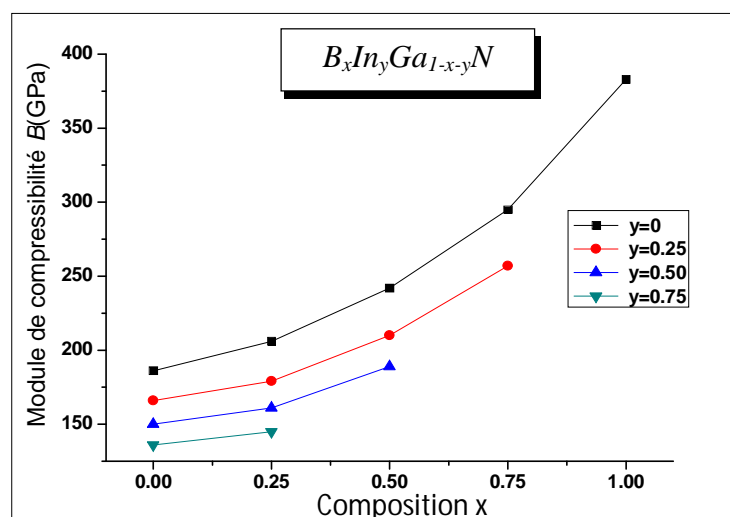


Figure IV.III.4. Module de compressibilité dans la phase Zinblende du $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ en fonction de la concentration y (In) et de la composition x (B) calculée par GGA.

Les figures (IV.III.1, IV.III.2, IV.III.3 et IV.III.4) montrent la variation du paramètre de réseau $a_0(\text{Å})$ et le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ en fonction de la concentration y de l'aluminium (Al) et l'indium (In) à différentes compositions x de bore (B) pour les alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. On observe un faible écart de constante de réseau par rapport à la loi de *Végard*, ainsi que celle du module de compressibilité. Selon les figures (IV.III.1 et IV.III.3), on peut noter qu'à une concentration donnée d'aluminium et l'indium, la constante de réseau diminue presque linéairement avec l'augmentation de bore. Pour le module de compressibilité (IV.III.2 et IV.III.4), nous pouvons voir qu'à une concentration donnée d'aluminium Al et d'indium In, ce module augmente linéairement avec la concentration croissante de B. On peut remarquer que le paramètre de maille calculé les différentes concentrations (x,y) pour $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ est plus grand que celui de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$. On note aussi que le module de compressibilité de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ est supérieur à celui de $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ dans un ordre inverse du paramètre de maille, en accord avec la relation connue entre le module de compressibilité et le paramètre de maille.

IV.III.2. Propriétés électroniques

IV.III.2.1. Structure de bande

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs, isolants et conducteurs suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental. L'intérêt principal de l'étude des gaps énergétiques des alliages quaternaires est en raison de leur utilisation dans les dispositifs optoélectroniques. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Pour étudier la variation des

gaps nous avons utilisé pour le potentiel d'échange et de corrélation les approximations GGA, LDA et mBJ.

IV.III.2.1.1. Structure de bande du $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$

Les bandes énergétiques des alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ ont été calculées en utilisant les trois approximations GGA, LDA et mBJ. Pour toutes les concentrations de x et y ($x=0.25, y=0.25$; $x=0.25, y=0.50$ et $x=0.50, y=0.25$), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ est représentée sur les figures (IV.III.5, IV.III.6 et IV.III.7). Par conséquent, les alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ possèdent un gap direct. Une amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé l'approximation mBJ en comparaison avec GGA et LDA. Cette approximation mBJ a conduit à de bons résultats pour les propriétés qui dépendent de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Ces résultats sont présentés dans le tableau (IV.III.3).

Tableau IV.III.3. Calcul d'énergie du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et indirect ($\Gamma-X$) dans la phase Zinblende des composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

Composés	Energies (eV)	Nos calculs			Autres calculs Théoriques	Expérimental
		GGA	LDA	mBJ		
$B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.89	3.37	4.13	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.50	4.68	5.90	-	-
$B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.29	3.35	4.72	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.84	5.01	6.28	-	-
$B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.39	3.47	4.96	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	5.52	5.65	7.09	-	-
$B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	1.13	1.49	2.35	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.31	3.41	4.59	-	-
$B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.40	0.70	1.58	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.72	2.78	3.91	-	-
$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	1.81	2.25	2.98	-	-
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.89	4.00	5.30	-	-

A partir de ce tableau, la plus grande valeur du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) calculée en utilisant l'approximation mBJ, est égale 4.96 eV, 2.98 eV pour l'alliage quaternaire $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ respectivement, qui correspond à $(x=0.50, y=0.25)$. On remarque que les valeurs des énergies de gap calculées par les trois approximations varient en fonction de la concentration (x, y) ; et que les énergies de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ est supérieur à celle de $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. Les énergies du gap calculées en utilisant mBJ varient de 4.13 à 4.96 eV pour $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et de 1.58 à 2.98 eV pour $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. Cette gamme de valeurs nous permet d'obtenir les propriétés optiques désirées pour diverses applications technologiques.

La variation de l'énergie du gap direct et indirect des alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, en fonction de la concentration y ($y=0, y=0.25, y=0.50$ et $y=0.75$) et de la composition x ($x=0, x=0.25, x=0.50, x=0.75$ et $x=1$) du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et indirect ($\Gamma-X$) calculées en utilisant mBJ, est représentée sur les figures (IV.III.8, IV.III.9, IV.III.10 et IV.III.11) et illustrer dans le tableau (IV.III.4).

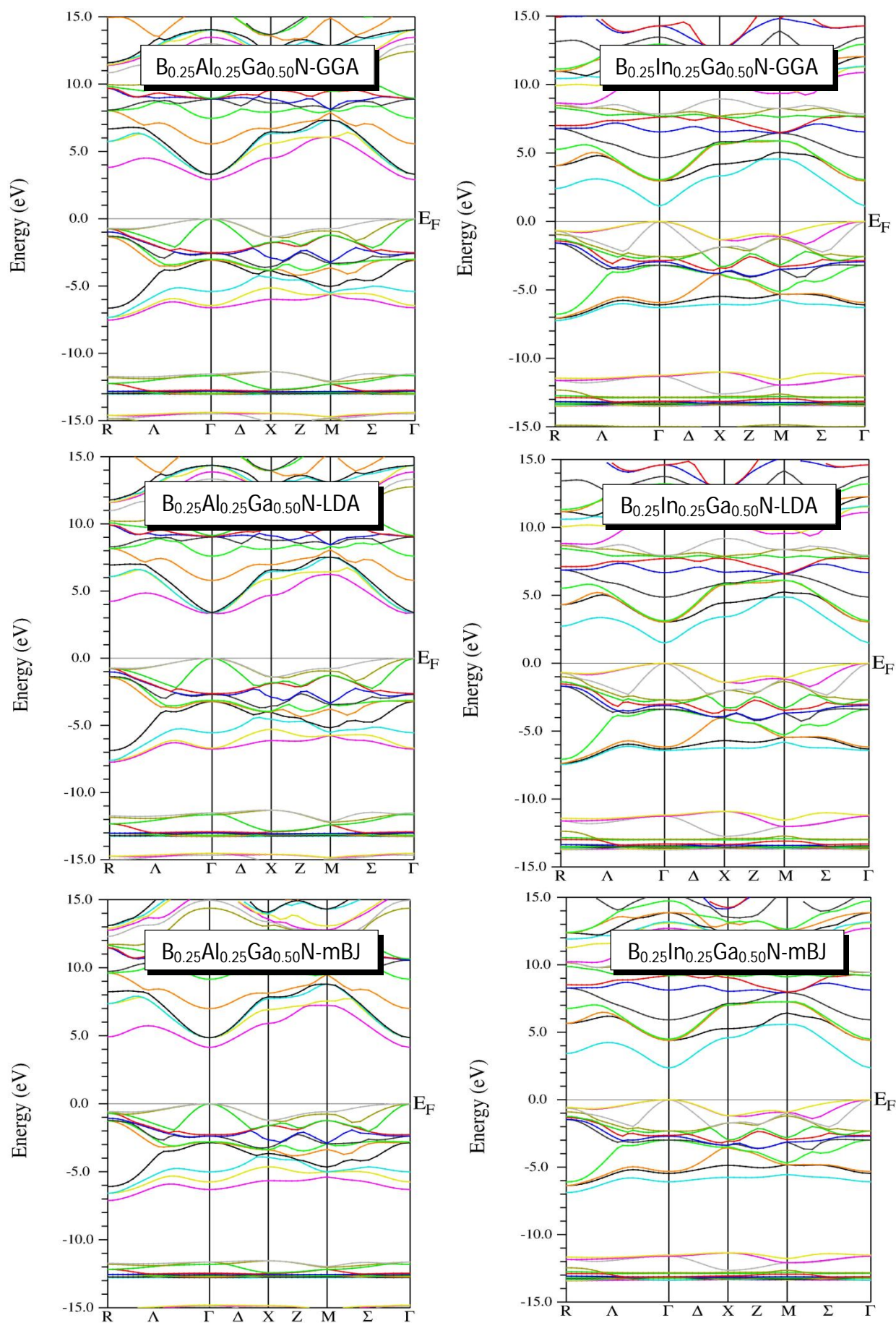


Figure IV.III.5. Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$ et $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$ calculées par GGA, LDA et mBJ.

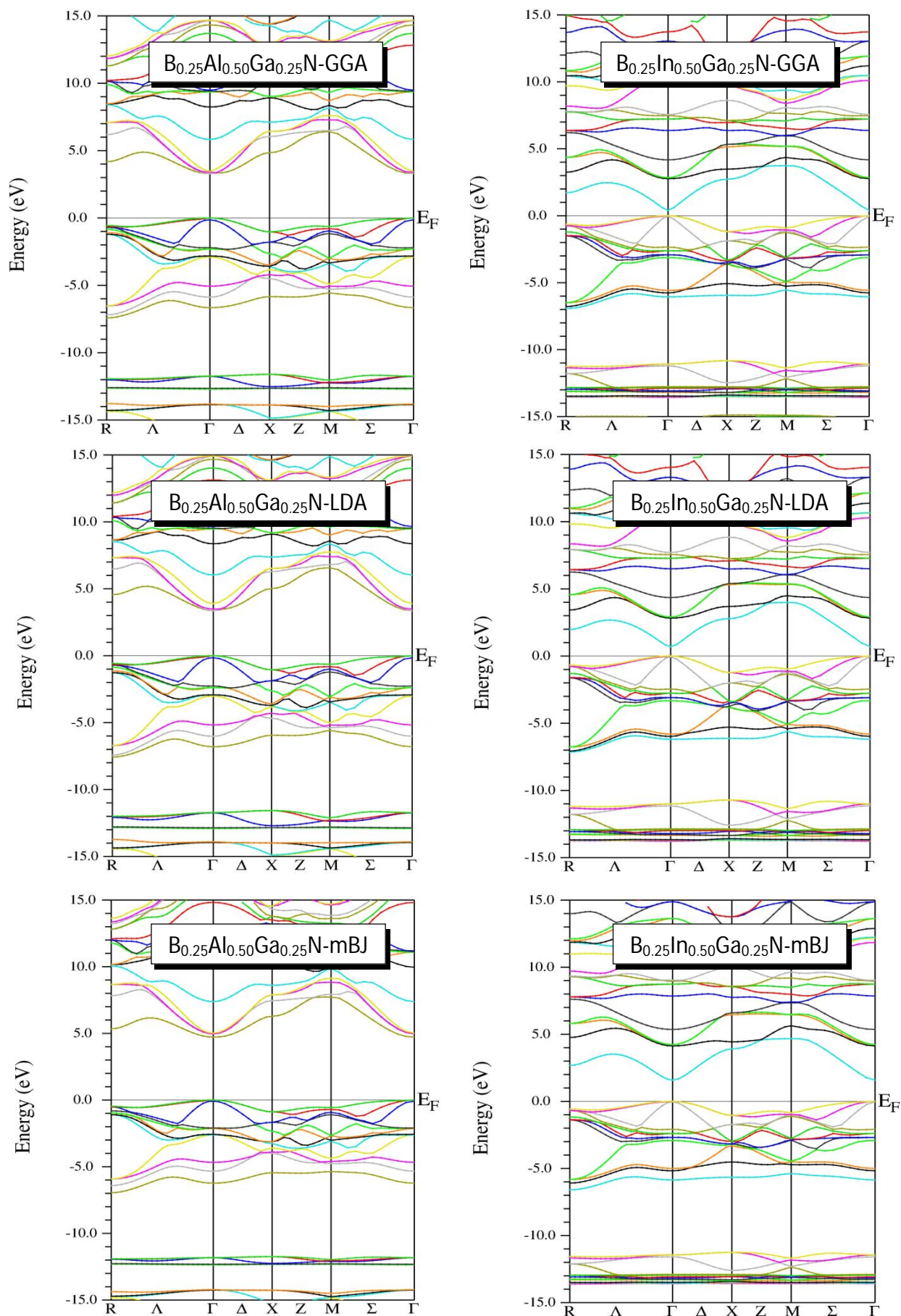


Figure IV.III.6. Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ calculées par GGA, LDA et mBJ.

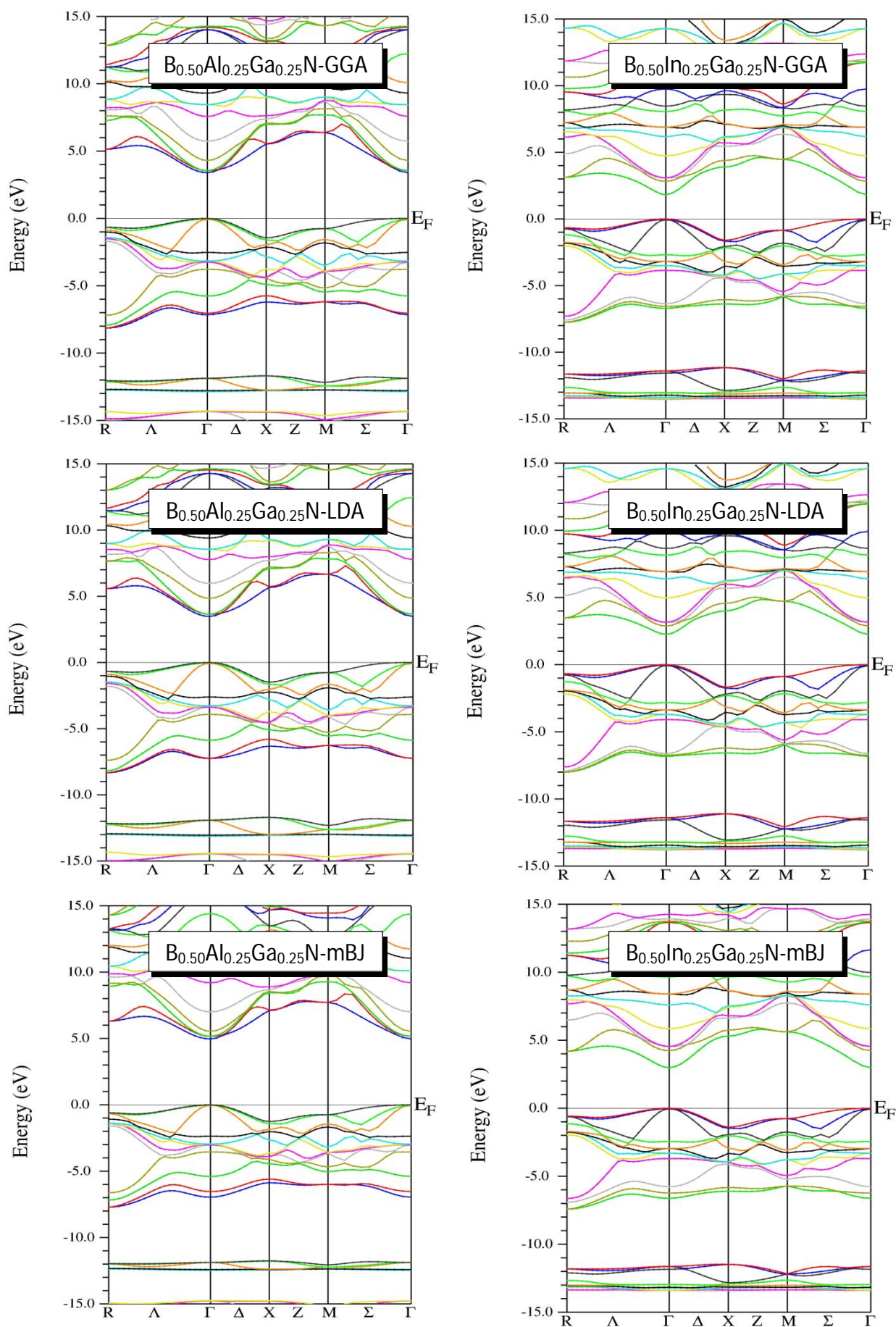


Figure IV.III.7. Les structures de bandes dans la phase Zinblende des alliages $B_{0.5}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.5}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ calculées par GGA, LDA et mBJ.

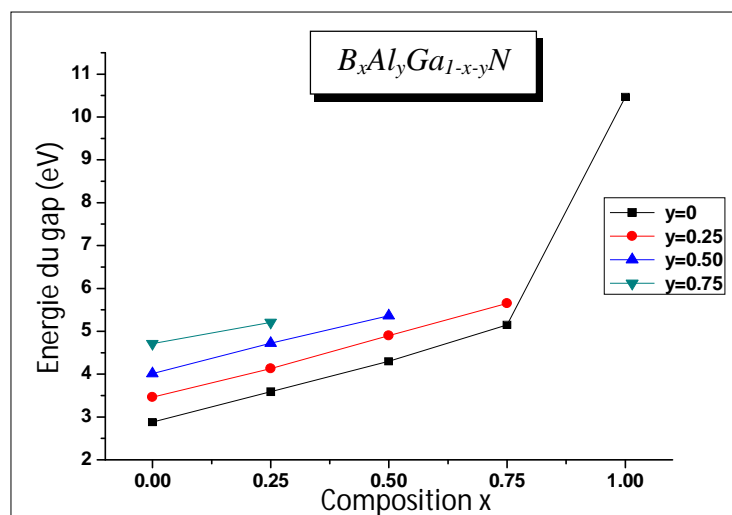


Figure IV.III.8. Variation du gap direct en fonction de la concentration y et de la composition x dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ calculée par par mBJ.

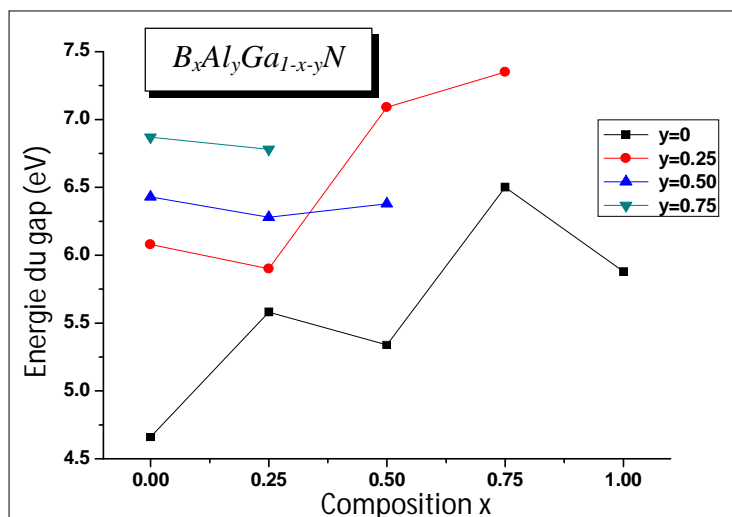


Figure IV.III.9. Variation du gap indirect en fonction de la concentration y et de la composition x dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ calculée par par mBJ.

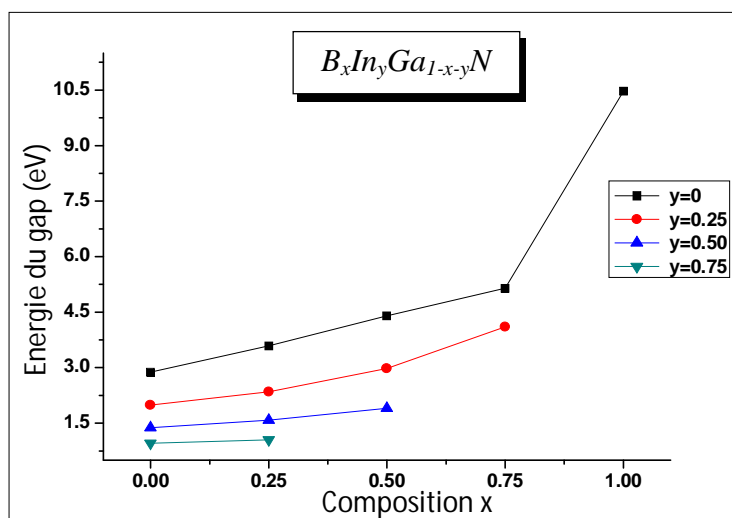


Figure IV.III.10. Variation du gap direct en fonction de la concentration y et de la composition x dans la phase Zinblende de l'alliage $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ calculée par par mBJ.

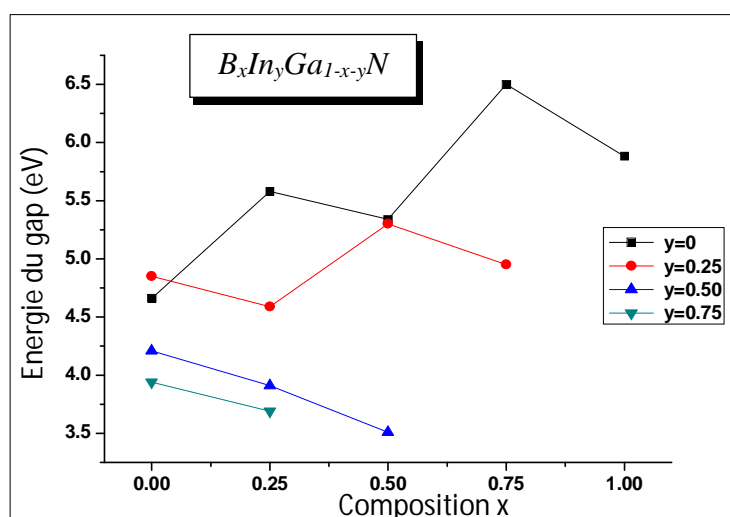


Figure IV.III.11. Variation du gap indirect en fonction de la concentration y et de la composition x dans la phase Zinblendes de l'alliage $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ calculée par par mBJ.

IV.III.2.2. Densité d'état (DOS)

Les quantités théoriques telles que l'énergie totale du solide, la position du niveau de Fermi, et les probabilités d'existence des électrons nécessitent des calculs détaillés de la densité électronique des états (DOS). Pour obtenir des densités d'états totales et partielles, on projette la densité d'état totale sur une certaine orbitale d'un atome donné. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison. Les calculs du DOS exigent un degré de précision très élevé avec l'utilisation d'un grand nombre de points k dans la zone de Brillouin. Dans nos calculs nous avons considéré un nombre $k = 450$ pour la phase Zinblendes des alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ avec différentes concentrations (x,y) . Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) sont calculées en utilisant l'approximation GGA.

IV.III.2.2.1. Densité d'état de $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$

- **Le composé quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$**

Les densités d'états totales et partielles à l'équilibre dans la phase Zinblendes des composés quaternaires $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sont exposées sur les figures (IV.III.12, IV.III.13 et IV.III.14). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : VB1 et VB2 et une région de conduction CB au-dessus de niveau de Fermi. Dans les calculs, nous avons distingué les électrons de cœur B ($1s^2$), Al ($1s^2 2s^2 2p^6$), Ga ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et N ($1s^2$) de ceux de valence B ($2s^2 2p^1$), Al ($3s^2 3p^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) et N ($2s^2 2p^3$). La première région (VB1) située dans la plage d'énergie $[-13,-11eV]$, pour les composés $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et

$B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ la bande VB1 est dominée par l'état Al-3s, Al-3p, Ga-4s, Ga-4p, et N-2s, N-2p, l'état Ga-3d contribue dans VB1, l'autre bande de valence VB2 entre [-8, 0.0 eV] est dominée par B-2s, Al-3s, Ga-4s, et N-2p, sont les états à gauche de la contribution, la deuxième sous-région à la droite est un mélange des états B-2p, Al-3p, Ga-4p et N-2p et la troisième région (CB) est essentiellement dominée par B-2p, Al-3p et Ga-4p pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, B-2p, Al-3p et Ga-4s pour $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et B-2p, Al-3s et Ga-4s pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ avec une contribution mineure des états N-2p.

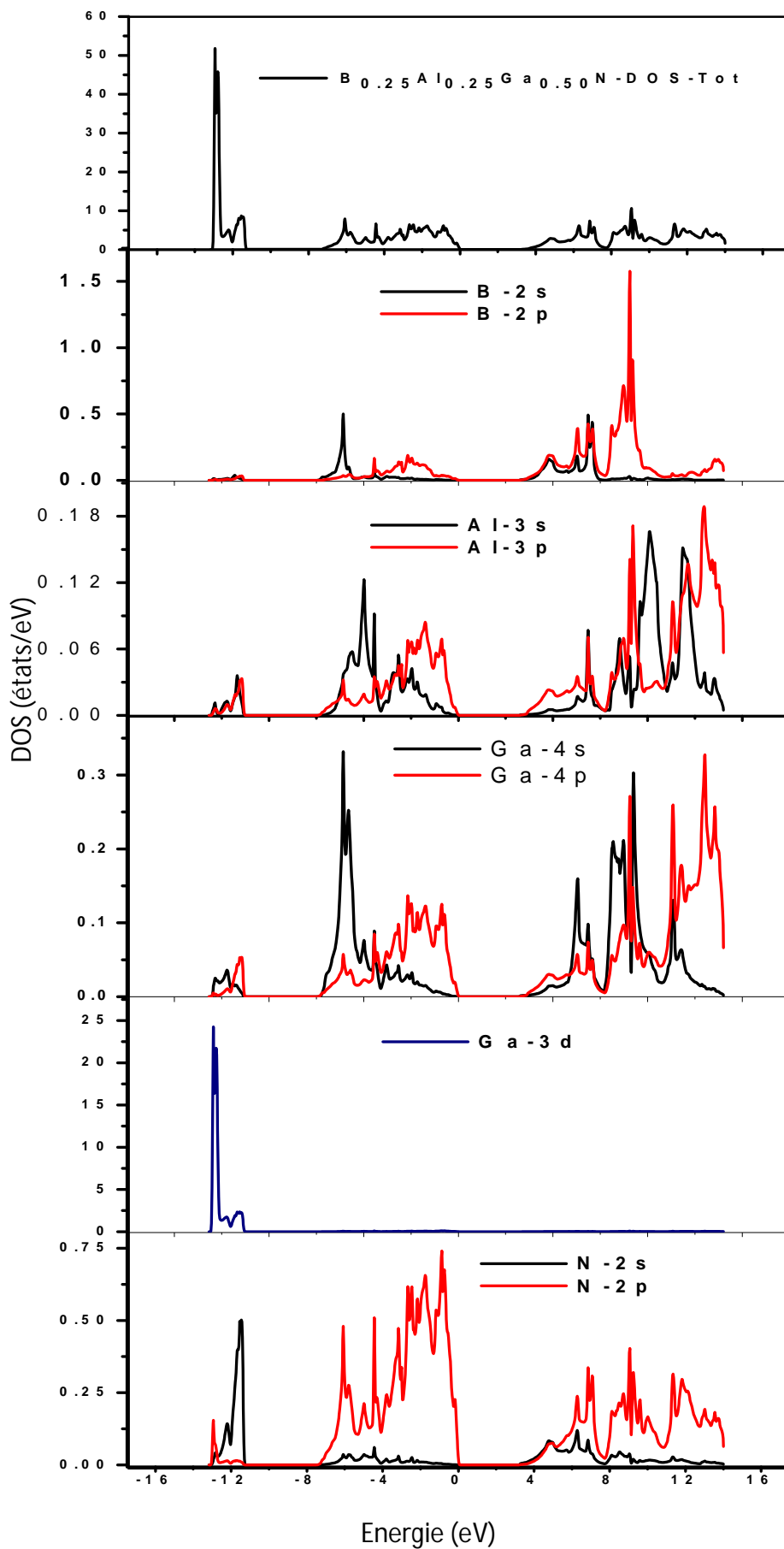


Figure.IV.III.12. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$.

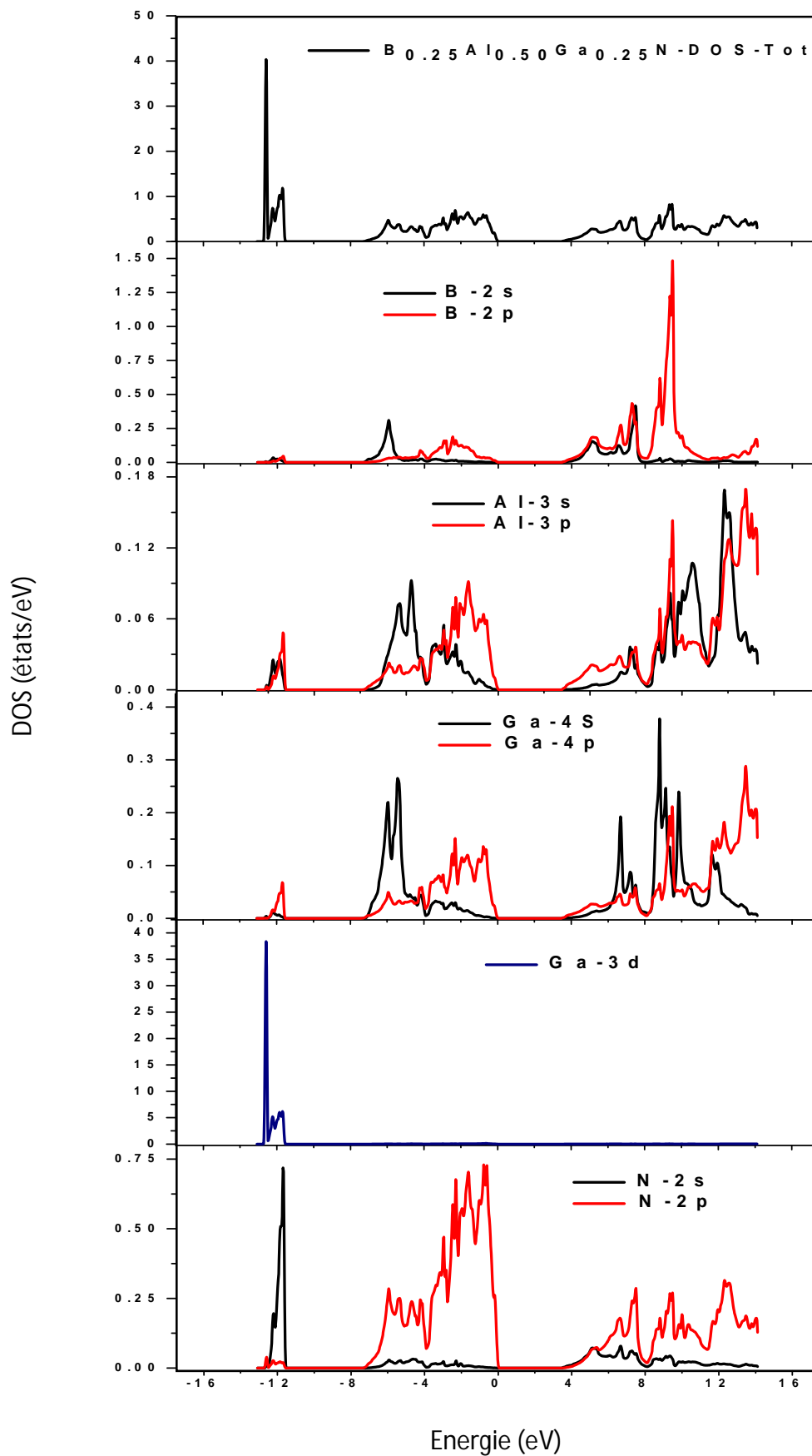


Figure.IV.III.13. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$.

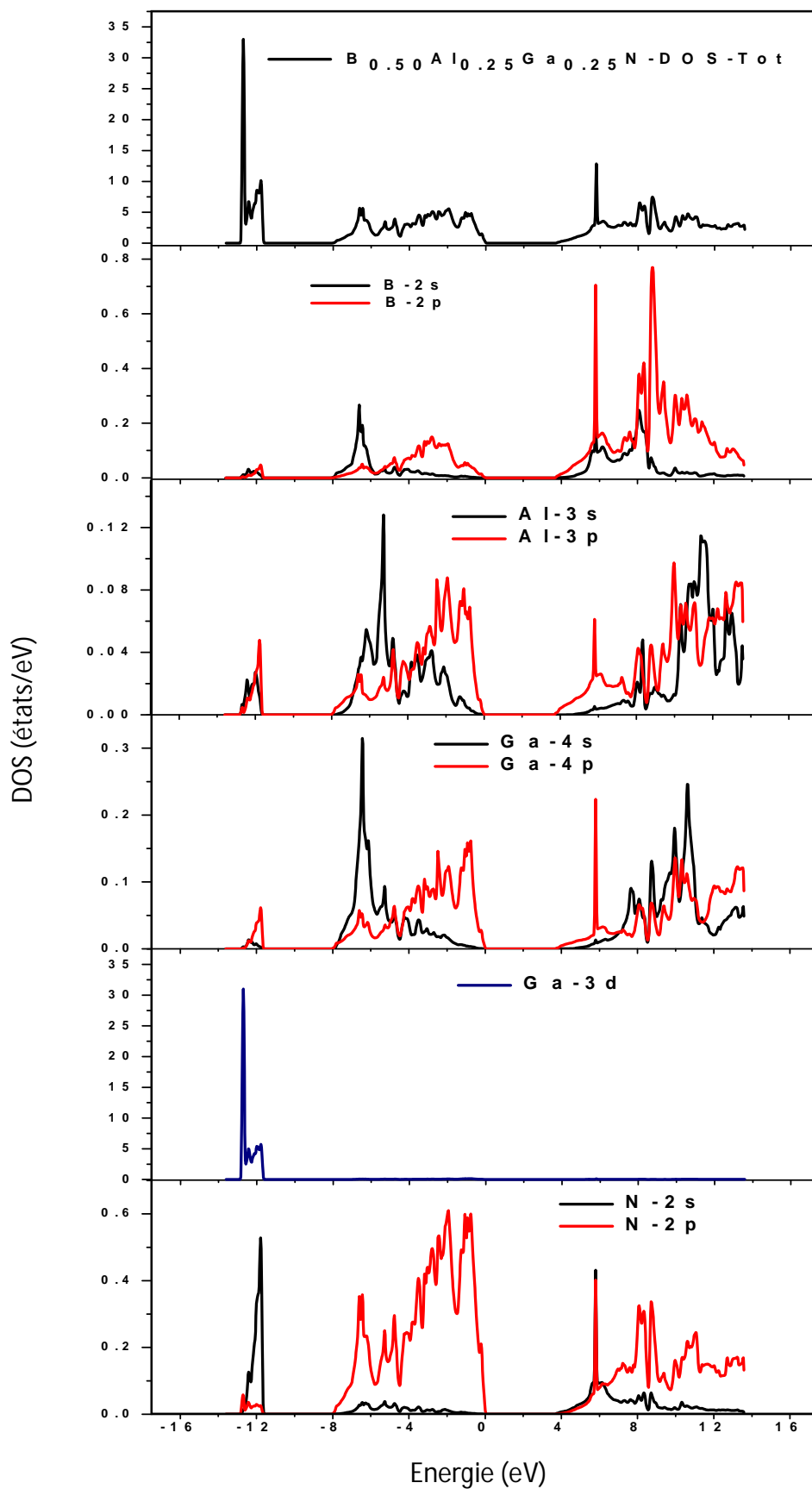


Figure.IV.III.14. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.

- **Le composé quaternaire $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$**

Les densités d'états totales et partielles projetées calculées par la GGA pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.05}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sont respectivement illustrées sur les figures (IV.III.15, IV.III.16 et IV.III.17) et les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Nous avons distingué les électrons de cœur B ($1s^2$), In ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), Ga ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et N ($1s^2$) de ceux de valence B ($2s^2 2p^1$), In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) et N ($2s^2 2p^3$) donc le spectre DOS présente aussi trois régions, la première région (VB1) situé dans la plage d'énergie $[-13, -11 \text{ eV}]$, est dominée par l'état In-5s, In-5p, Ga-4s, Ga-4p, et N-2s, N-2p, l'états In-4d et Ga-3d contribues dans VB1, l'autre bande de valence VB2 situé entre $[-7.5, 0.0 \text{ eV}]$ est dominée par B-2s, In-5s, Ga-4s, et N-2p, sont les états à gauche de la contribution, la deuxième sous-région à la droite est un mélange des états B-2p, In-5p, Ga-4p et N-2p. On remarque que les niveaux de profondeur sont dominées par l'état "s" et les niveaux élevés de l'énergie dans cette bande sont dominées par les états "p". La troisième région (CB) est essentiellement dominée par B-2p, In-5s et Ga-4s pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, B-2p, In-5s et Ga-4s pour $B_{0.25}In_{0.05}Ga_{0.25}N$ et B-2p, In-5p et Ga-4s pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ avec une contribution mineure des états N-2p.

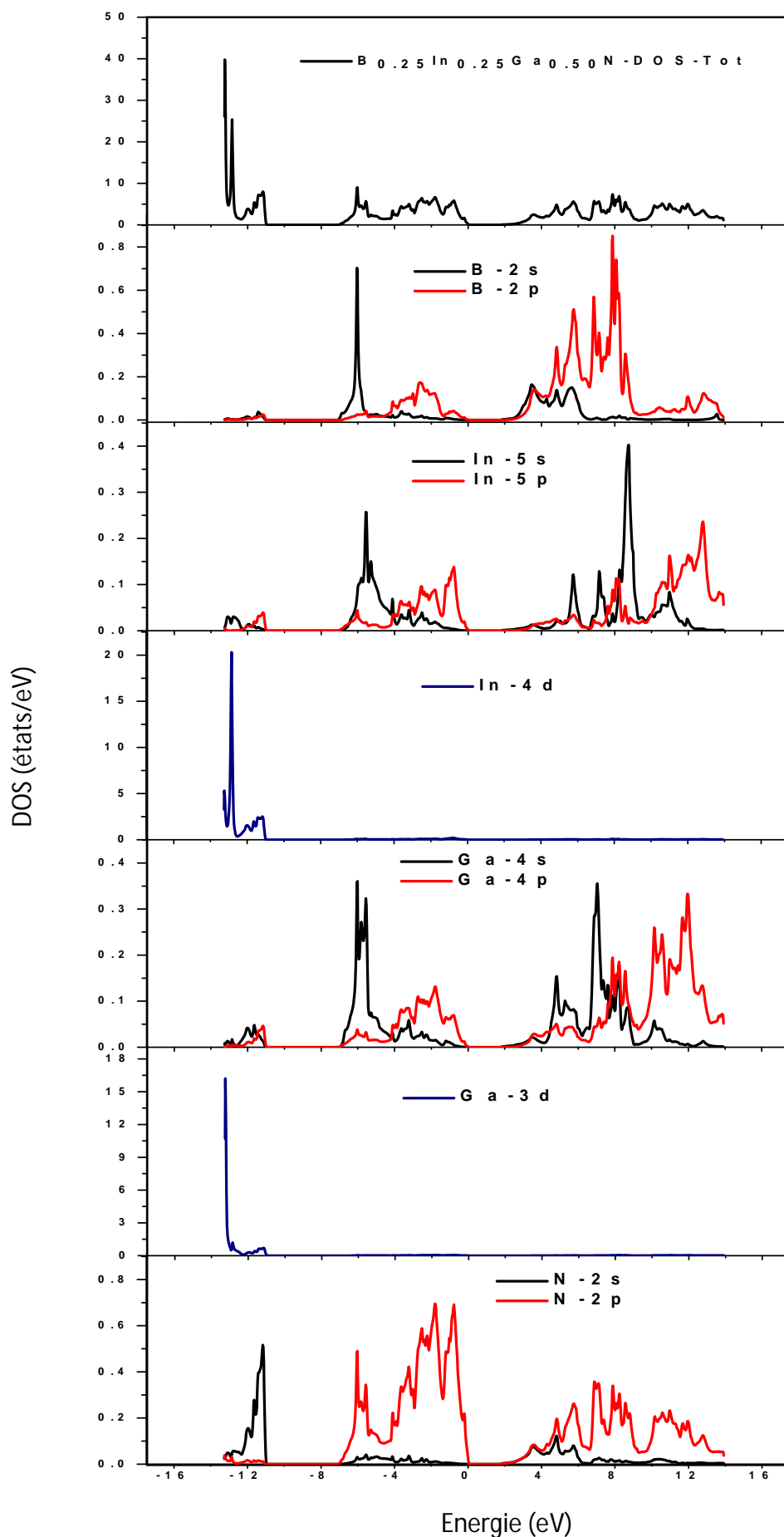


Figure.IV.III.15. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$.

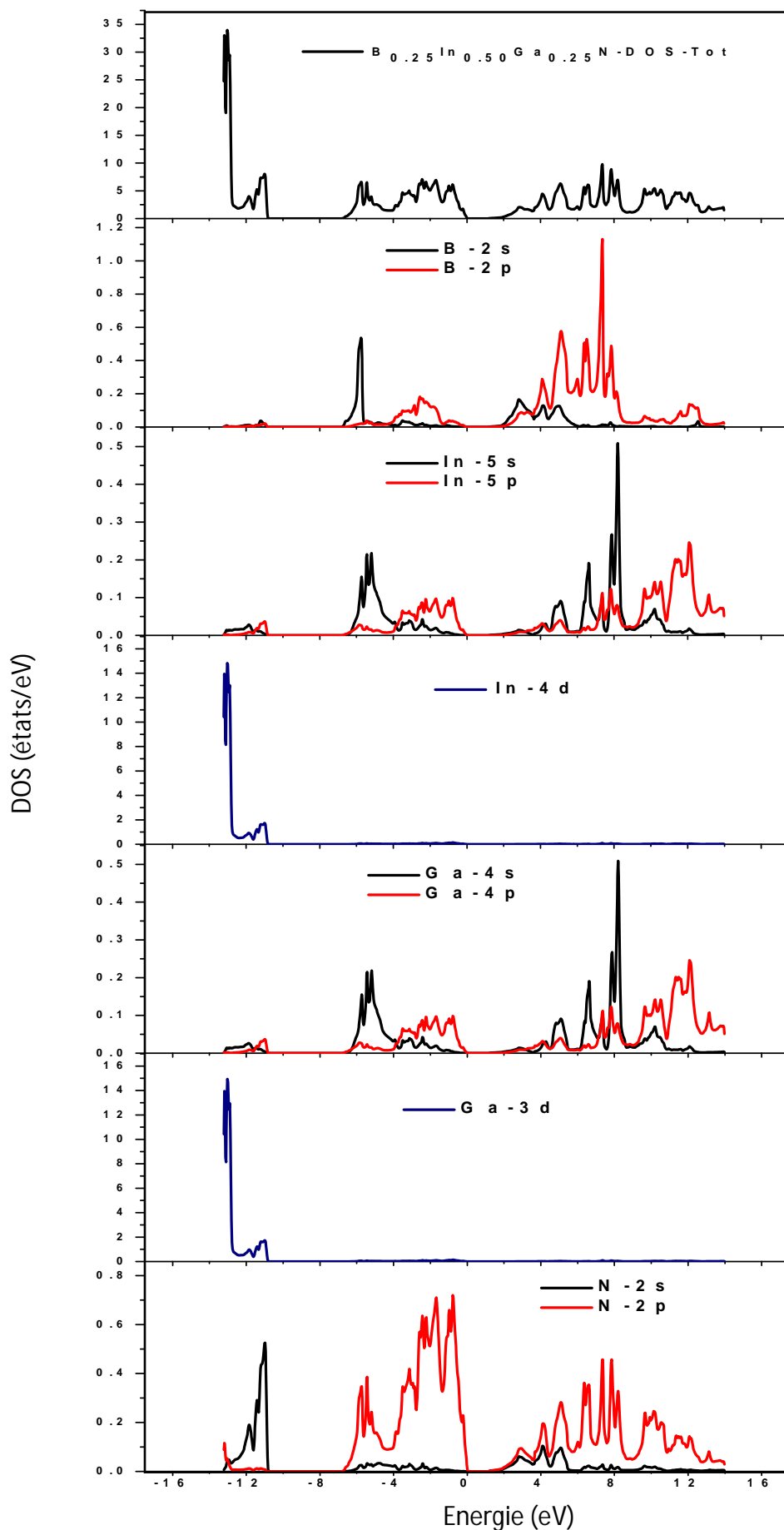


Figure.IV.III.16. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$.

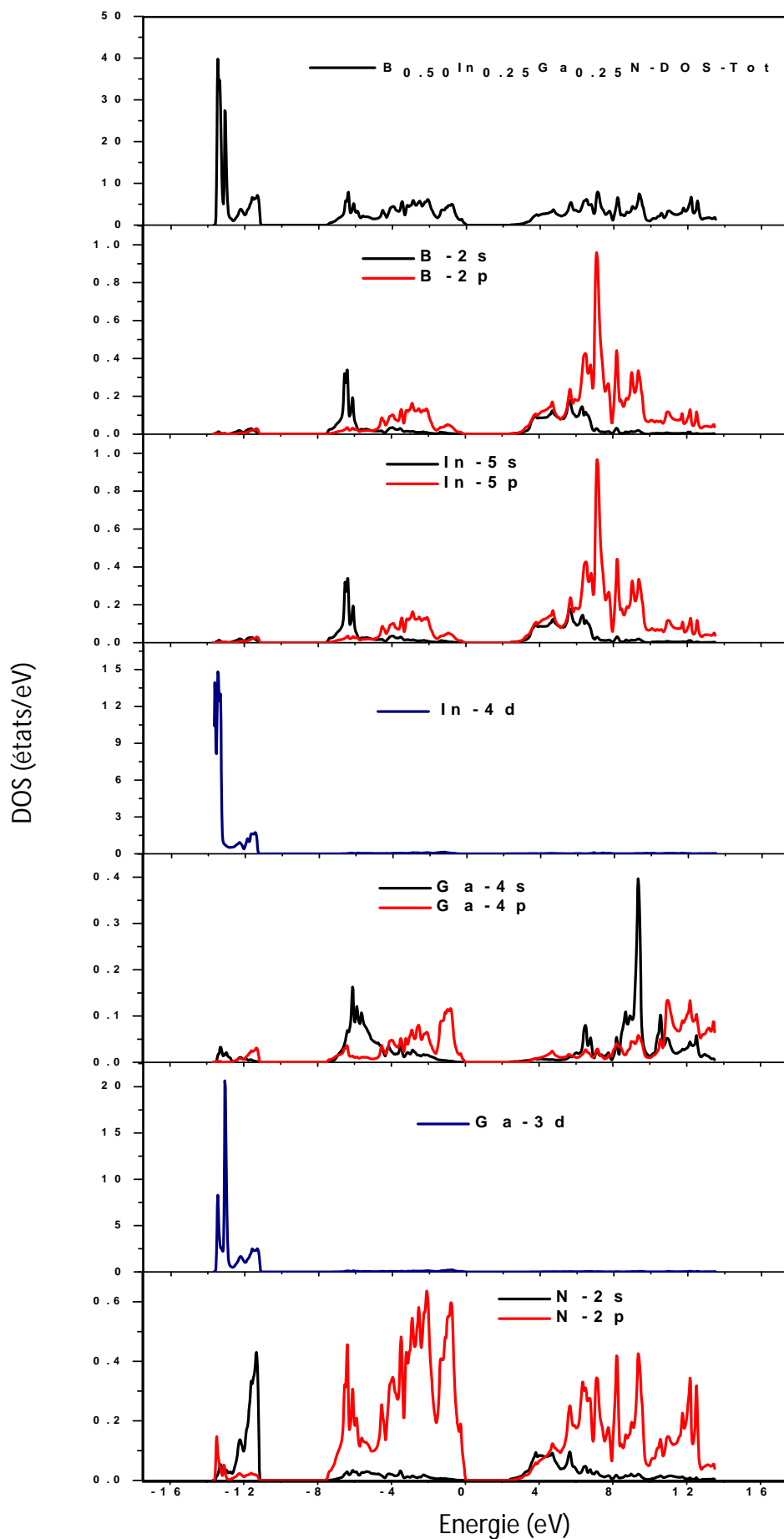


Figure.IV.III.17. Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.

IV.III.2.3. Effet de la pression sur les propriétés électroniques

Il est admis que les propriétés électroniques changent d'une manière sensible lorsque le matériau est soumis à une pression hydrostatique. La pression engendre une modification du volume de la maille élémentaire et par conséquent un décalage des bandes d'énergie est induit. Ce dernier provoque une variation des gaps dans les différentes directions. En plus des écarts énergétiques relevés sur les gaps, on peut même dans certains cas changer la nature du gap direct à indirect et vice-versa.

Les valeurs des pressions appliquées à chacun de nos composés sont décrites par l'équation de Murnaghan [52] :

$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{a_0}{a(P)} \right)^{3B'} - 1 \right] \quad \text{IV.III.3}$$

Où a_0 et $a(P)$ sont les constantes du réseau à une pression normale et à une pression P , respectivement. B et B' sont le module de compression et sa dérivée, respectivement.

Nous avons étudié l'effet de la pression sur les propriétés électroniques des composés $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ en utilisant l'approximation GGA pour différentes concentrations x du bore et y de l'aluminium et ceci pour une pression qui varie de 0 à 30 GPa pour les deux composés. Les figures (IV.III.18, IV.III.19, IV.III.20, IV.III.21, IV.III.22 et IV.III.23) montrent la variation des gaps énergétiques en fonction de la pression pour les composés $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, respectivement pour différentes concentrations.

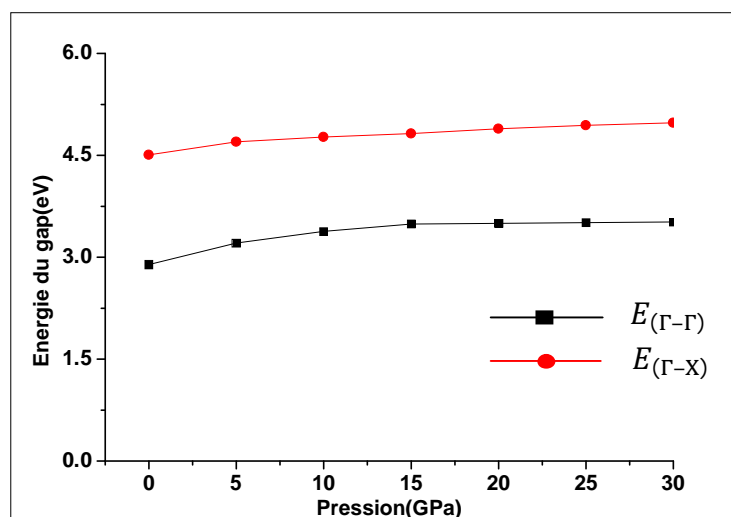


Figure IV.III.18. La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$ étudiée par GGA.

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 2.926 + 0.054P - 1.21 \times 10^{-3}P^2 \quad (\text{gap direct}) \quad \text{IV.III.4}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 4.534 + 0.026P - 3.97 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap indirect}) \quad \text{IV.III.5}$$

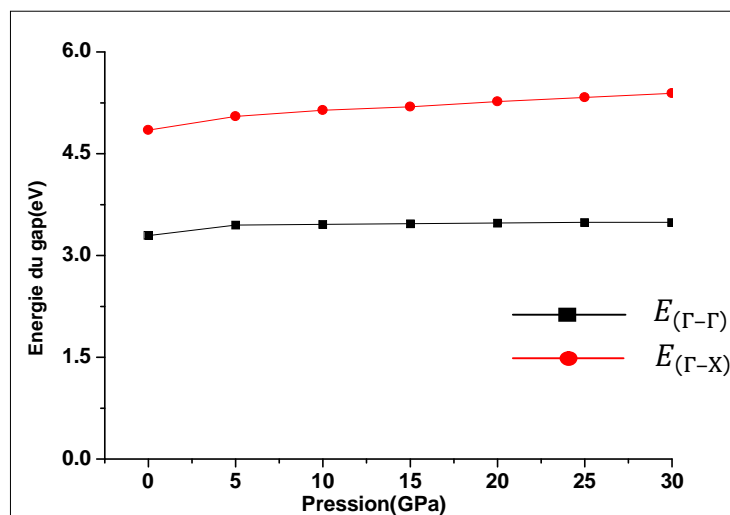


Figure IV.III.19. La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ étudiée par GGA.

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 3.326 + 0.016P - 3.752 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap direct}) \quad \text{IV.III.6}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 4.876 + 0.028P - 3.849 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap indirect}) \quad \text{IV.III.7}$$

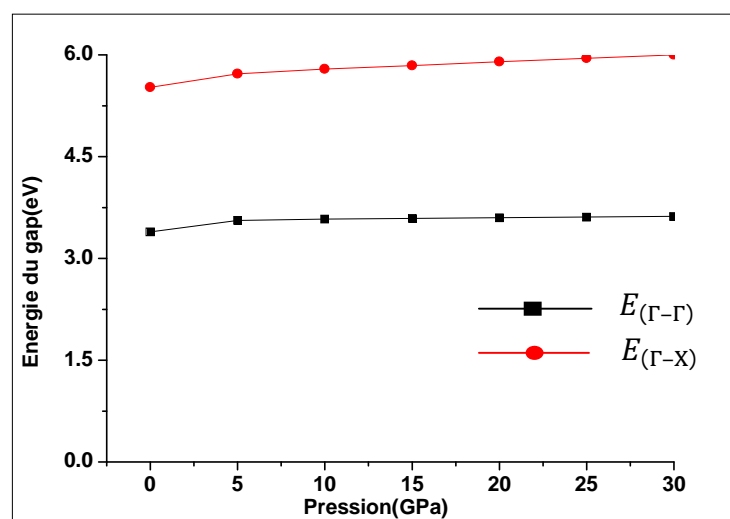


Figure IV.III.20. La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ étudiée par GGA.

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 3.428 + 0.017P - 4.006 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap direct}) \quad \text{IV.III.8}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 5.553 + 0.026P - 3.904 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap indirect}) \quad \text{IV.III.9}$$

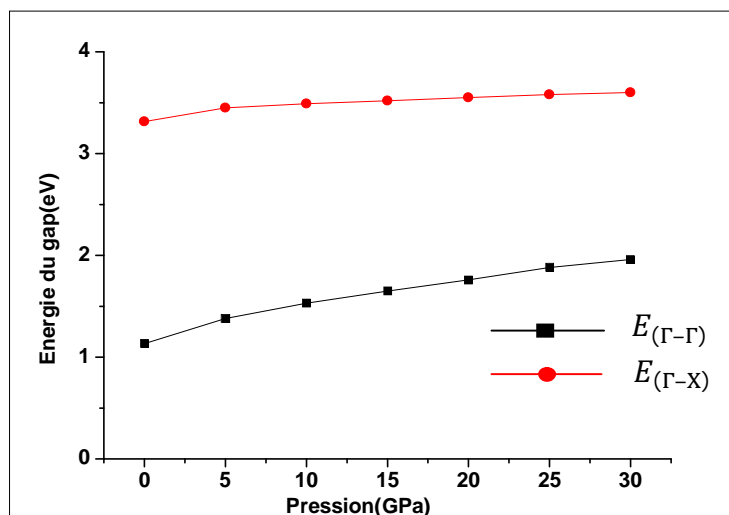


Figure IV.III.21. La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$ étudiée par GGA.

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 1.156 + 0.04P - 4.775 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap direct}) \quad \text{IV.III.10}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 3.338 + 0.017P - 2.961 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap indirect}) \quad \text{IV.III.11}$$

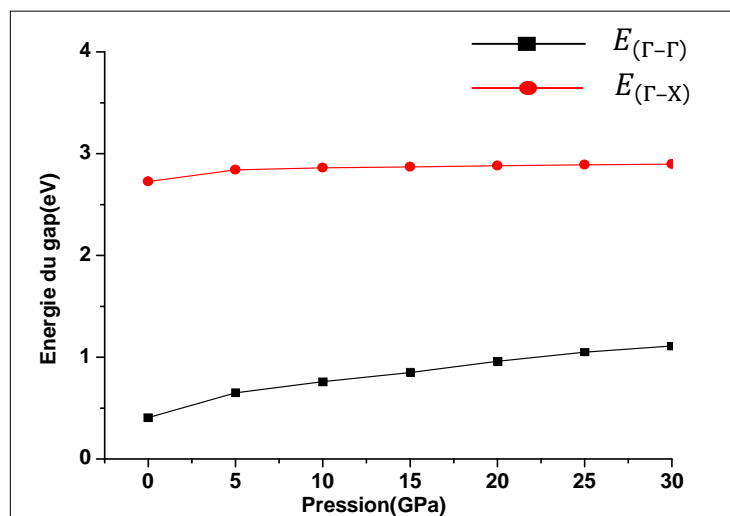


Figure IV.III.22. La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ étudiée par GGA.

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 0.435 + 0.036P - 4.652 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap direct}) \quad \text{IV.III.12}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 2.748 + 0.012P - 2.805 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap indirect}) \quad \text{IV.III.13}$$

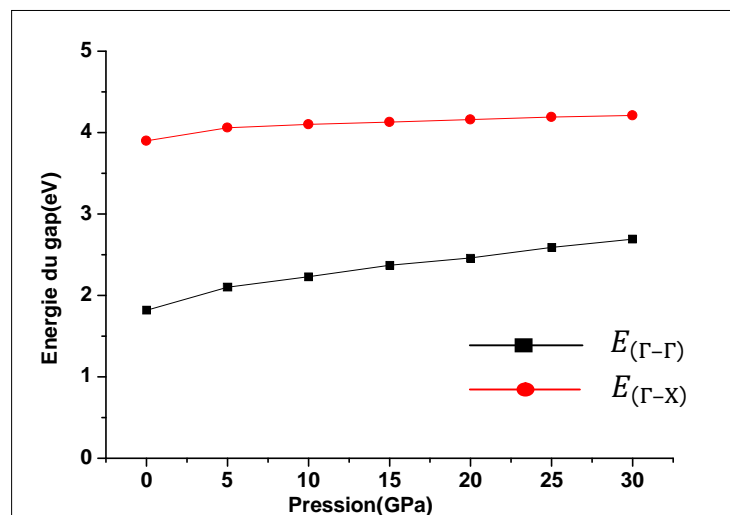


Figure IV.III.23. La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ étudiée par GGA.

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 1.852 + 0.041P - 4.809 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap direct}) \quad \text{IV.III.14}$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 3.928 + 0.019P - 3.588 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{gap indirect}) \quad \text{IV.III.15}$$

On constate que tous les gaps énergétiques augmentent avec l'augmentation de la pression hydrostatique et que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont toujours situés sur le point $\Gamma-\Gamma$ (gap direct).

Pour le calcul des coefficients de pression, on a ajusté $E_g(P)$ avec une fonction quadratique :

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha \cdot P + \beta \cdot P^2 \quad \text{IV.III.16}$$

Où E_g est en eV, P la pression en GPa, α et β les dérivées de la pression respectivement du premier et du deuxième ordre pour $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ avec différentes concentrations x et y . Les coefficients sont donnés par : $\alpha = dE_g/dP$ en (eV/GPa) et $\beta = d^2E_g/d^2P$ (eV/GPa). Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau (IV.III.4).

D'après les grandeurs des coefficients de pression α et β on peut remarquer que les valeurs des coefficients quadratiques (β) sont très faibles devant les valeurs des coefficients linéaires (α), on peut donc considérer que la variation des gaps énergétiques est presque linéaire, ce qui explique les valeurs positives du coefficient linéaire α dans le cas d'une croissance et deviennent négatives dans le cas d'une décroissance. Il est intéressant de noter que la nature du gap fondamental reste directe pour tous les composés quaternaires.

Tableau IV.III.4. Coefficients de pression calculées par GGA pour $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ avec différentes concentrations.

Composés	Energies (eV)	Nos calculs	
		$\alpha(10^{-2}eV/GPa)$	$\beta(10^{-4}eV/GPa)$
$B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$	$E_{(r-r)}$	5.4	-0.121
	$E_{(r-x)}$	2.6	-3.97
$B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$	$E_{(r-r)}$	1.6	-3.752
	$E_{(r-x)}$	2.8	-3.849
$B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$	$E_{(r-r)}$	1.7	-4.006
	$E_{(r-x)}$	2.6	-3.904
$B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$	$E_{(r-r)}$	4.0	-4.775
	$E_{(r-x)}$	1.7	-2.961
$B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$	$E_{(r-r)}$	3.6	-4.652
	$E_{(r-x)}$	1.2	-2.805
$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	$E_{(r-r)}$	4.1	-4.809
	$E_{(r-x)}$	1.9	-3.588

IV.III.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide décrivent l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. Nous avons étudié et déterminé dans cette section les propriétés optiques des composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ pour la compréhension de la nature de ces composés et pour donner une idée claire de ses applications dans des dispositifs optoélectroniques.

Les propriétés optiques peuvent être déduites à partir de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{IV.III.17}$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est reliée à la polarisation, et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. Les deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique peuvent être obtenues à partir des relations de **Kramers-Kronig** [53, 54] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{IV.III.18}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{IV.III.19}$$

Où ω est la fréquence légère et P la valeur principale de l'intégrale de **Cauchy**.

Parmi les propriétés optiques qui décrivent l'interaction de la lumière avec le milieu, on trouve l'indice de réfraction complexe. La connaissance de l'indice de réfraction des semi-conducteurs est importante dans la conception et l'analyse des lasers à hétéro-structure et autres dispositifs semi-conducteurs de guidage d'ondes [55]. Cette quantité $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ peut être obtenue à partir de la connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, et ces dernières peuvent être écrites en fonction de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k comme suivant :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad \text{IV.III.20}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad \text{IV.III.21}$$

Où l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation $k(\omega)$ peuvent être donnés par les deux relations suivantes [56, 57] :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad \text{IV.III.22}$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad \text{IV.III.23}$$

A basse fréquence ($\omega = 0$) et à partir de la relation IV.III.6, nous obtenons la relation suivante :

$$n(0) = \varepsilon_2^{\frac{1}{2}}(0) \quad \text{IV.III.24}$$

Nous avons également calculé l'indice de réfraction en utilisant d'autres modèles empiriques :

$$(1) \text{ Le modèle de Moss basé sur le modèle atomique [58]: } E_g n^4 = K \quad \text{IV.III.25}$$

$$(2) \text{ Le modèle de Herve et Vandamme [59]: } n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad \text{IV.III.26}$$

avec $A=13.6$ eV et $B=3.4$ eV

$$(3) \text{ Le modèle de Ravindra [60]: } n = \alpha + \beta E_g \quad \text{IV.III.27}$$

avec $\alpha= 4.084$ et $\beta= -0.62$ eV⁻¹

La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ en utilisant les relations suivantes [61]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \text{ relié à } \varepsilon_2 \text{ comme suit } \alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2 \omega}{c n} \quad \text{IV.III.28}$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{IV.III.29}$$

IV.III.3.1. La fonction diélectrique et le coefficient d'absorption

Dans les calculs des propriétés optiques des composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ par l'approximation (GGA), nous avons utilisé le paramètre de maille d'équilibre et un nombre de 450 de points k dans la zone de Brillouin. Nous montrons également sur les figures (IV.III.24, IV.III.25, IV.III.26 et IV.III.27), les variations de $\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$ pour les alliages étudiés et cela pour les concentrations ($x = 0.25, y=0.25$; $x = 0.25, y=0.50$ et $x = 0.50, y=0.25$). La partie imaginaire de la fonction diélectrique reflète l'absorption, les pics qui apparaissent dans les graphes donnant sa variation en fonction de l'énergie sont reliés à des transitions optiques. Les seuils d'absorption correspondent aux gaps optiques. Les résultats de calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie allant de 0 à 40 eV pour les deux composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ sont illustrés dans les figures (IV.III.24 et IV.III.26). L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour les composés quaternaires, et les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspond aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 2.79, 3.30 et 3.42 eV pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement et 1.05, 0.44 et 1.77 eV pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, alors les valeurs des points

critiques correspondent la transition ($\Gamma_v - \Gamma_c$) pour les composés quaternaires. Ainsi, nous remarquons à côté du pic fondamental les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés 7.70, 6.80 et 7.86 eV pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement et 6.45, 6.37 et 7.70 eV pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement. Les figures (IV.III.25 et IV.III.27) montrent les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. On constate que le passage à zéro de $\varepsilon_1(\omega)$ c.-à-d. ou $\varepsilon_1 = 0$ et qui reflète l'absence de la dispersion, coïncide parfaitement avec le maximum d'absorption $\alpha(\omega)$. Nous avons remarqué que pour les deux composés la fonction $\varepsilon_1(0)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes : 9.19, 9.42 et 9.73 eV pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement et 8.13, 7.46 et 8.64 eV pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

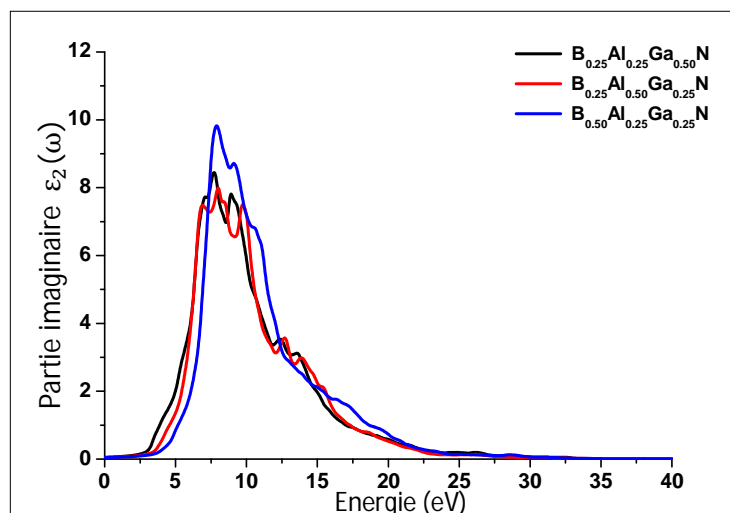


Figure IV.III.24. Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.

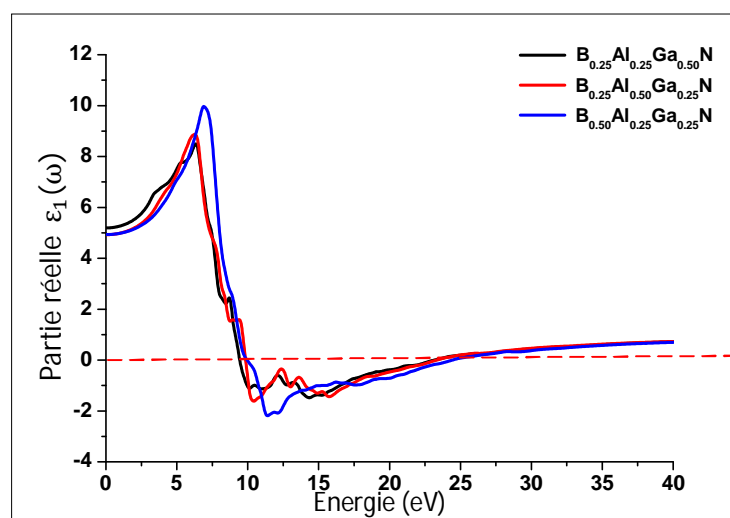


Figure IV.III.25. Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.

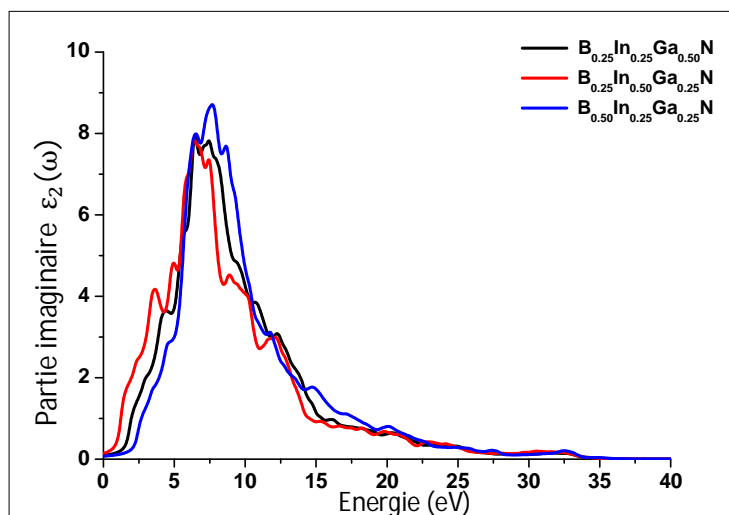


Figure IV.III.26. Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.

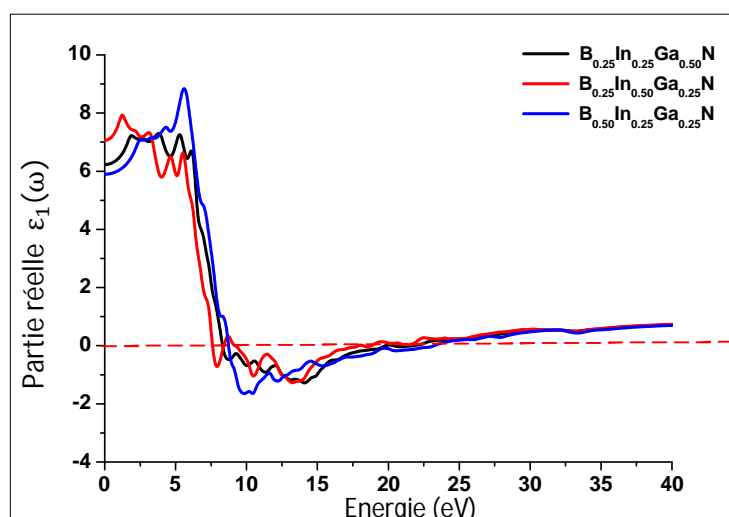


Figure IV.III.27. Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.

Dans les figures (IV.III.28 et IV.III.29) nous allons montrer le spectre du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour les deux composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ avec les concentrations ($x = 0.25, y=0.25$; $x = 0.25, y=0.50$ et $x = 0.50, y=0.25$). La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 7.5 et 20 eV, dans cet intervalle, l'absorption est très forte. Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.III.5. Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 pour les deux composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

Composés	Coefficients d'absorption α_0 (10^4 cm^{-1})	Composés	Coefficients d'absorption α_0 (10^4 cm^{-1})
$B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$	215.02	$B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$	190.58
$B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$	219.38	$B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$	183.56
$B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$	229.91	$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	187.07

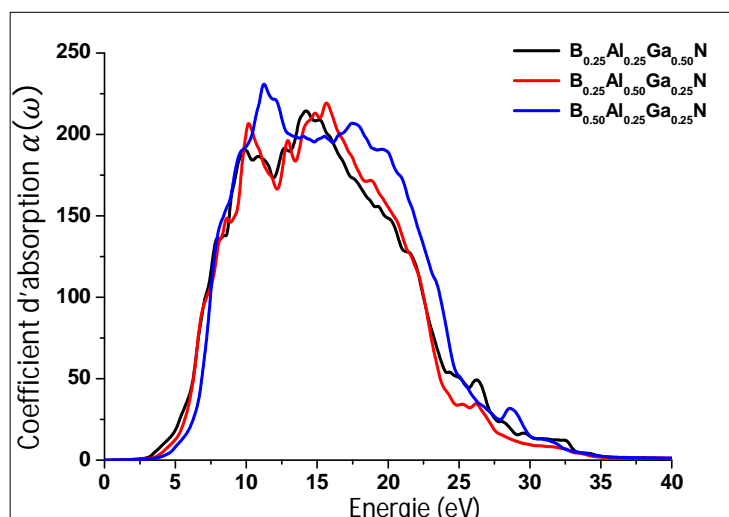


Figure IV.III.28. Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (10^4 cm^{-1}) en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.

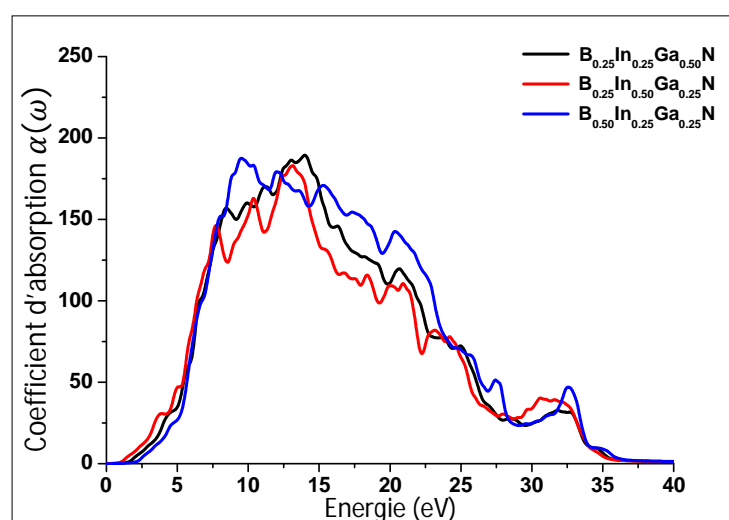


Figure IV.III.29. Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (10^4 cm^{-1}) en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.

IV.III.3.2. L'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité

La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et le coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les six composés quaternaires sont présentée sur les figures (IV.III.24, IV.III.25, IV.III.26, IV.III.27, IV.III.28 et V.III.29). Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ présentent plusieurs pics dont le plus intense est situé à 9.61, 10.12, 11.16 eV pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement, 8.35, 7.83 et 8.75 eV pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement. Ces énergies coïncident avec les valeurs d'énergie qui annulent le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique.

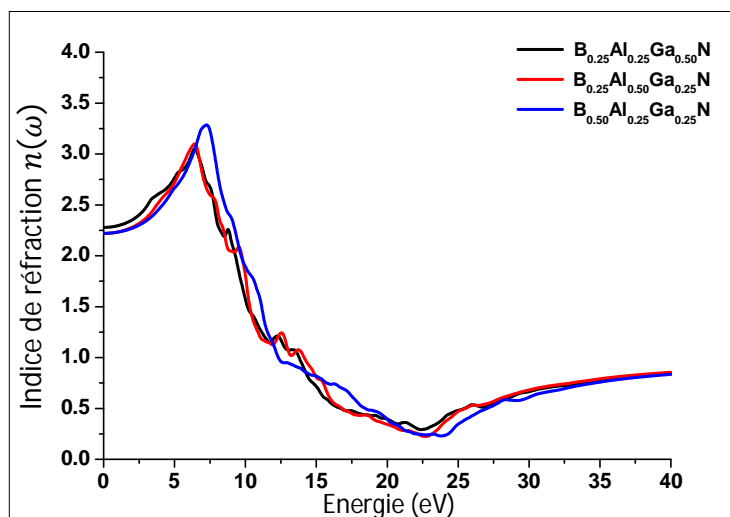


Figure IV.III.30. Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.

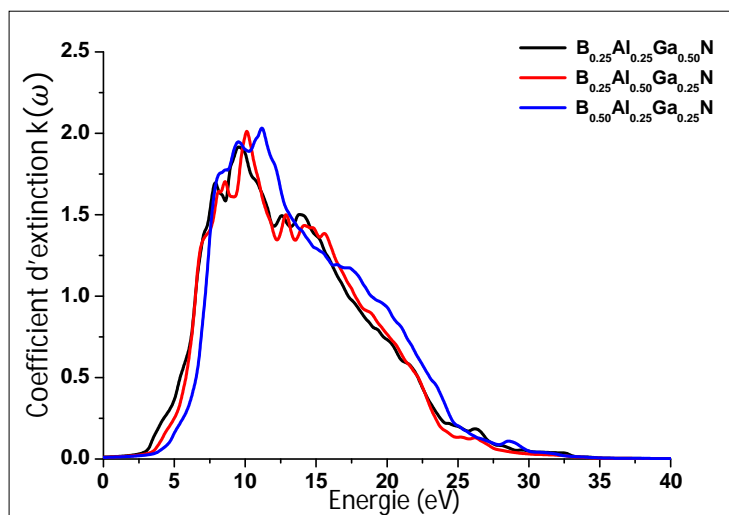


Figure IV.III.31. Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.

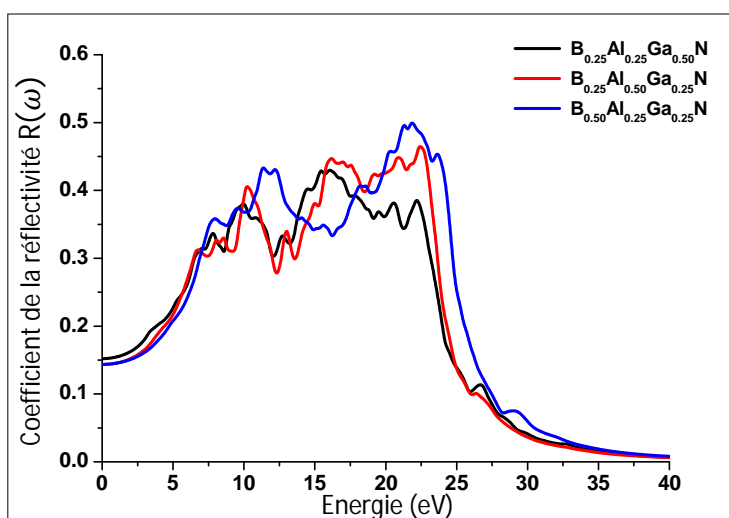


Figure IV.III.32. Variation du coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$.

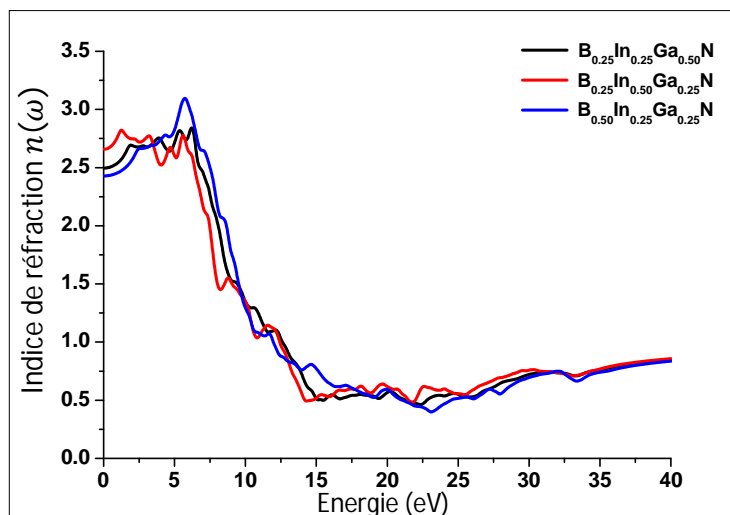


Figure IV.III.33. Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.

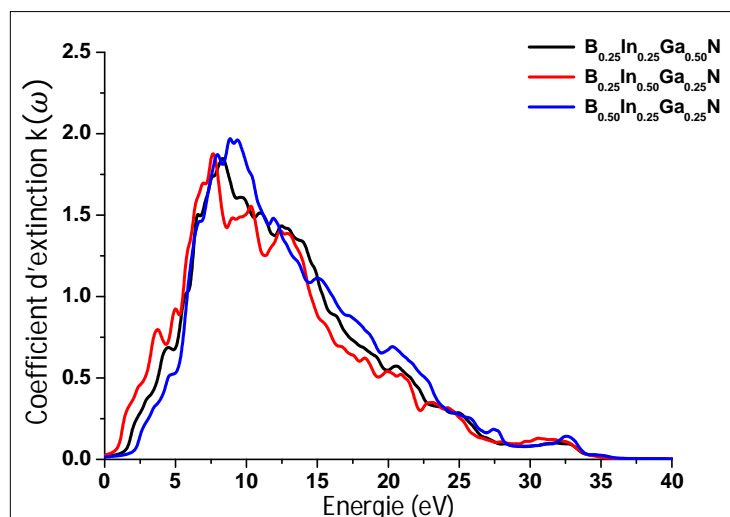


Figure IV.III.34. Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.

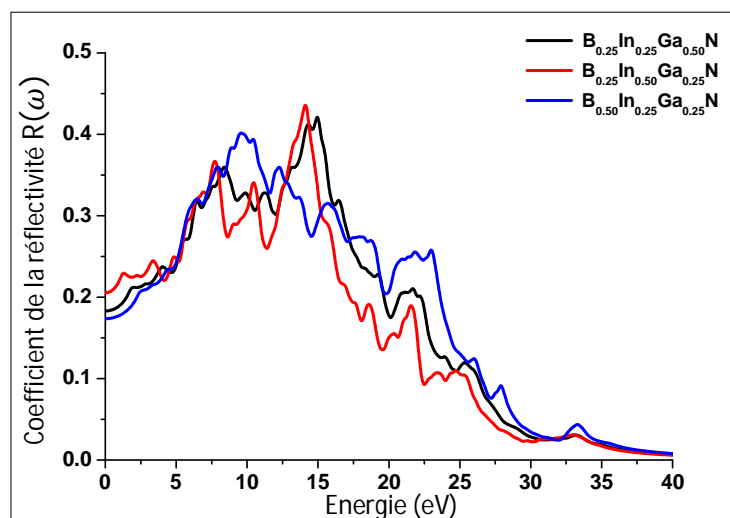


Figure IV.III.35. Variation du coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$.

La réflectivité maximale se produit autour de 15.32, 22.31 et 21.79 eV pour $B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement 14.91, 14.07 et 9.61 eV pour $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement. Donc nos matériaux étudiés sont à priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultraviolet.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction et le coefficient de la réflectivité de nos alliages sont illustrées dans le tableau (IV.III.6). Ce tableau contient également les résultats obtenus par nos calculs en utilisant la méthode (GGA).

Tableau IV.III.6. Les valeurs de la partie réelle $\varepsilon(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et le coefficient de la réflectivité $R(0)$ calculés pour les deux composés $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

composition		Notre travail			
		FP-LAPW	Herve (relation IV.III.26)	Ravindra (relation IV.III.27)	la réflectivité $R(0)$
$B_{0.25}Al_{0.25}Ga_{0.50}N$	$\varepsilon(0)$	5.22	5.66	5.29	0.152
	$n(0)$	2.28	2.38	2.30	
$B_{0.25}Al_{0.50}Ga_{0.25}N$	$\varepsilon(0)$	4.94	5.15	4.16	0.143
	$n(0)$	2.22	2.27	2.04	
$B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$	$\varepsilon(0)$	4.97	5.01	3.29	0.145
	$n(0)$	2.21	2.24	1.98	
$B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$	$\varepsilon(0)$	6.22	9.98	11.42	0.182
	$n(0)$	2.49	3.16	3.38	
$B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$	$\varepsilon(0)$	7.05	13.83	14.74	0.204
	$n(0)$	2.65	3.72	3.84	
$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	$\varepsilon(0)$	5.93	7.84	8.76	0.173
	$n(0)$	2.43	2.80	2.96	

IV.III.3.3. Effet de la pression sur les propriétés optiques

Pour étudier l'effet de la pression sur les propriétés optiques des composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ par l'approximation GGA dans la phase zincblende, nous avons choisi les deux composés $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ pour une concentration de ($x = 0.50$, $y=0.25$) où l'énergie de gap est plus élevée. Nous avons calculés la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité et ceux-ci pour une pression qui varie de 0 à 30 GPa.

IV.III.3.3.1. La fonction diélectrique

L'effet de la pression sur la fonction diélectrique a également été étudié. Les figures (IV.III.36, IV.III.37, IV.III.38 et IV.III.39) montrent les parties imaginaires et réelles calculées de la fonction diélectrique pour les deux alliages $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous différentes valeurs de pression égale à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa. Les résultats de calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dans l'intervalle 0 à 40 eV pour les deux composés quaternaires sont présentés par les figures (IV.III.36 et IV.III.38). L'analyse de ces spectres montre que sous la pression, les positions de tous les pics se déplacent vers des énergies plus élevées. La raison réside dans l'augmentation des énergies de gap sous pression.

Les premiers points de la fonction diélectrique qui correspond aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 3.48, 3.75, 4.27, 4.40, 4.65 et 4.89 eV pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et 1.93, 2.43, 2.56, 2.70, 2.83 et 2.96 eV pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$, sous pression égale à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa respectivement. Nous observons aussi que les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés 8.03, 8.30, 8.43, 8.56, 8.70 et 8.83 eV pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et 7.78, 7.91, 8.03, 8.16, 8.28 et 8.42 eV pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$, sous même pression.

Les résultats de calcul de la constante diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ sont représentés par les figures (IV.III.37 et IV.III.39). La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique près des fréquences nulles. Les valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$ de $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ s'annule aux valeurs suivantes : 4.86, 4.81, 4.73, 4.73, 4.73 et 4.62 et pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ s'annule aussi aux 5.72, 5.61, 5.59, 5.46, 5.38 et 5.32 sous pression égal à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa respectivement, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

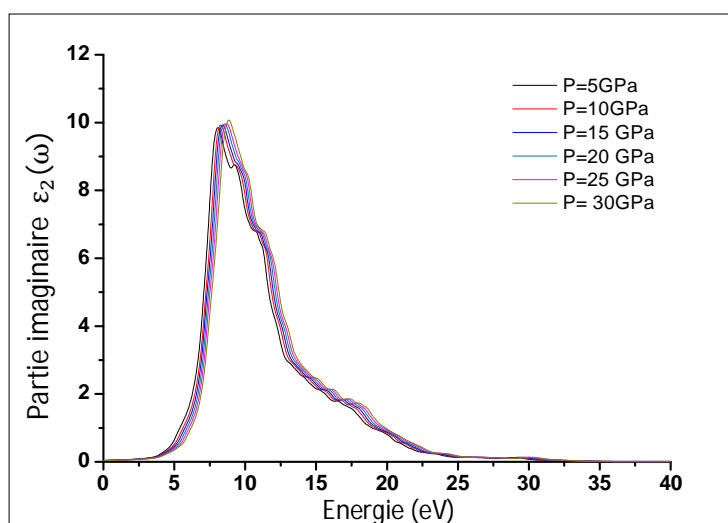


Figure IV.III.36. Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

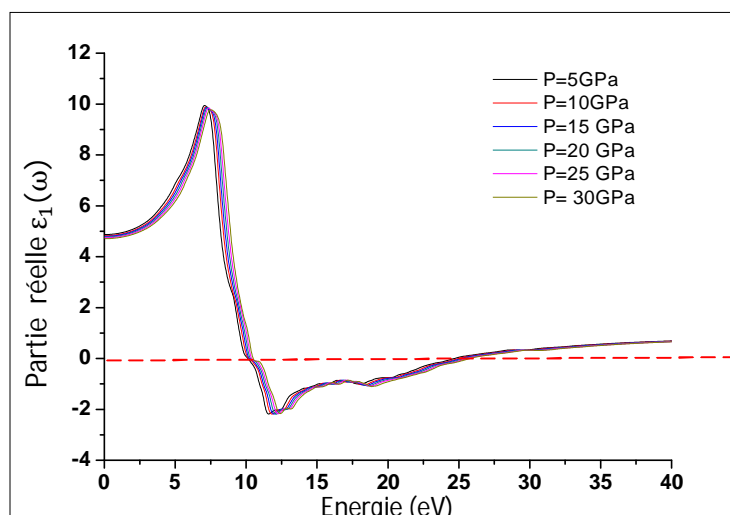


Figure IV.III.37. Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

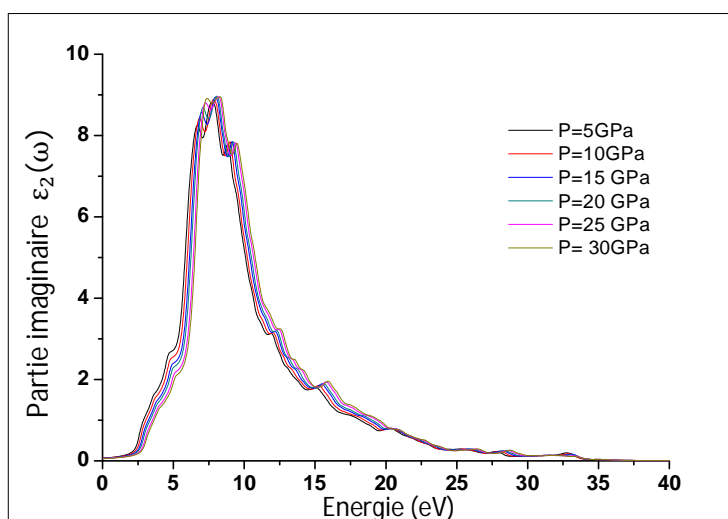


Figure IV.III.38. Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

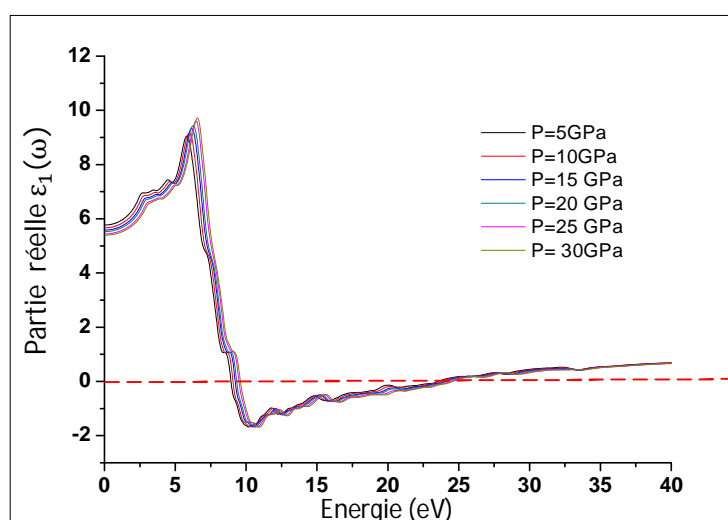


Figure IV.III.39. Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

IV.III.3.3.2. Coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Il est défini comme la fraction de la puissance absorbée dans une unité de longueur du milieu. La variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour les deux composés quaternaires $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ en fonction de l'énergie et sous pression égale à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa sont représentées par les figures (IV.III.40 et IV.III.41). On peut remarquer qu'il n'y a pas d'absorption dans la région de faible énergie. L'absorption commence d'environ 3.87, 2.62 eV pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ respectivement et la valeur maximale se situe dans l'intervalle de 7.5 et 20 eV pour les deux composés quaternaires, l'absorption est très forte dans cet intervalle. Le coefficient d'absorption diminue dans la région de haute énergie où l'absorption est très faible pour l'énergie supérieure à 33 eV. Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.III.7. Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 pour les deux composés $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

Coefficients d'absorption α_0 (10^4 cm^{-1}) sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.						
Composés	5	10	15	20	25	30
$B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$	233.59	237.24	240.44	242.47	244.49	246.68
$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	190.87	194.52	197.05	199.71	201.40	203.23

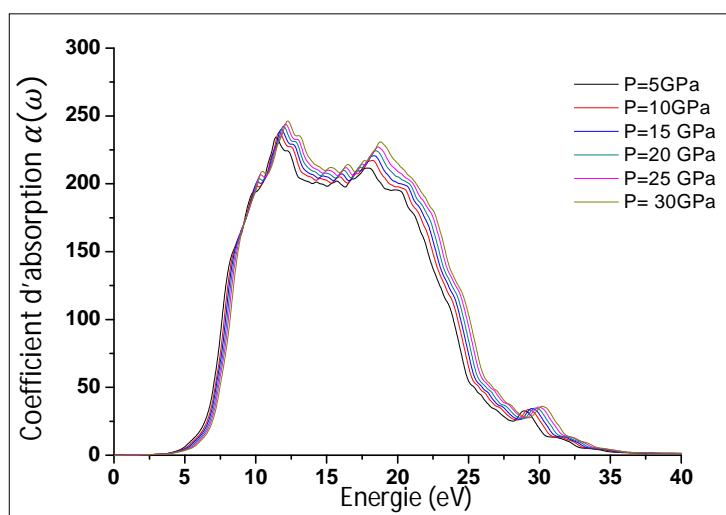


Figure IV.III.40. Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (10^4 cm^{-1}) en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

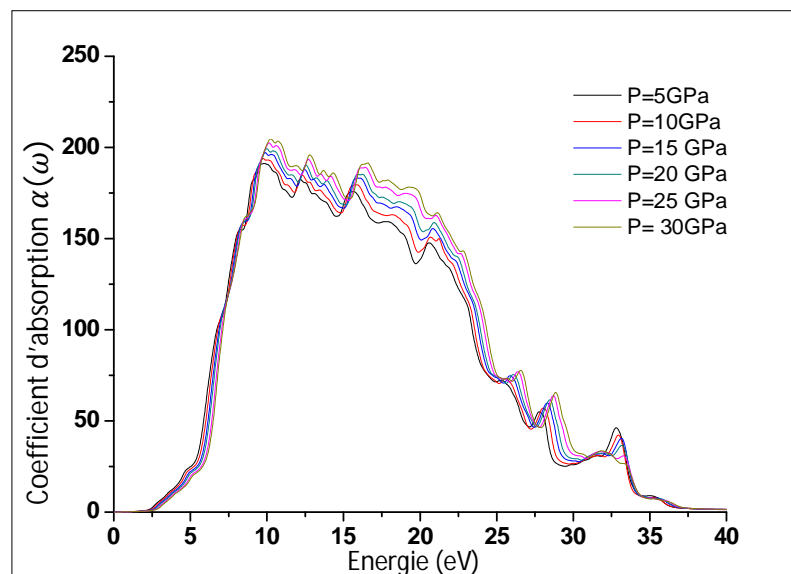


Figure IV.III.41. Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (10^4 cm^{-1}) en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

IV.III.3.3.3. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

Les résultats obtenus de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour les deux composés quaternaires $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression égale à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa sont présentés dans la figure (IV.III.42, IV.III.43, IV.III.44 et IV.III.45). Les valeurs statiques de l'indice de réfraction de nos alliages sont illustrées dans le tableau (IV.III.8). Le coefficient d'extinction k caractérise l'absorption de la lumière. Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ présentent plusieurs pics dont le plus intense est situé à 11.29, 11.56, 11.81, 11.96, 12.09 et 12.21 eV pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et 9.20, 9.33, 9.48, 9.60, 9.87 et 10.01 eV pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa respectivement.

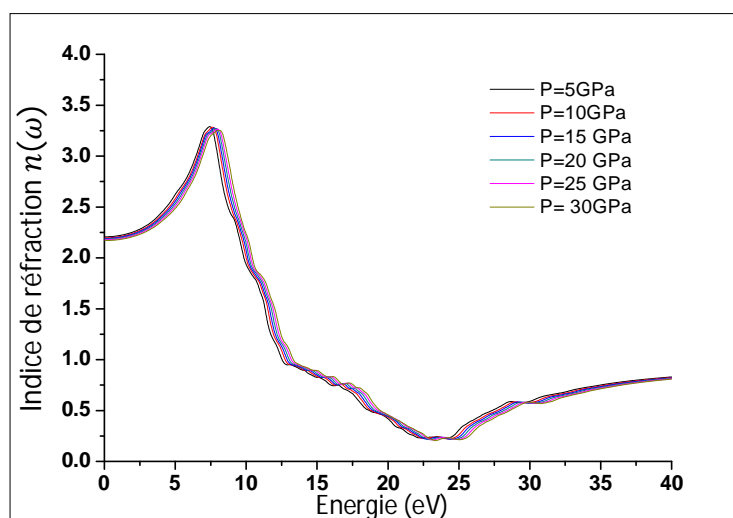


Figure IV.III.42. Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

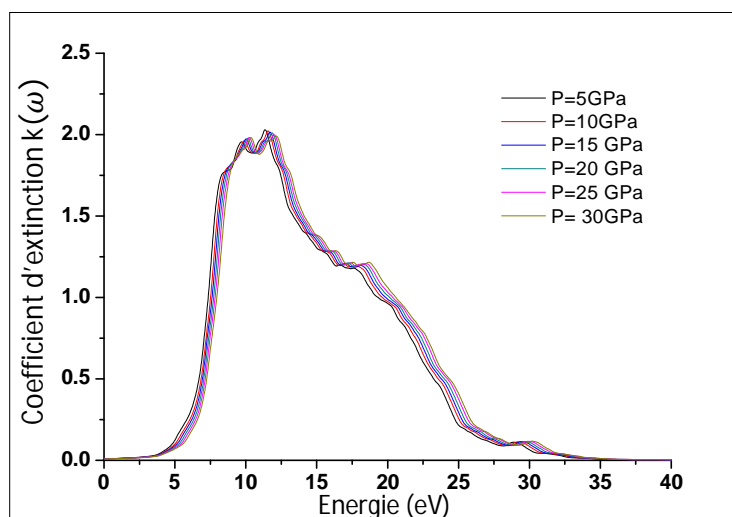


Figure IV.III.43. Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

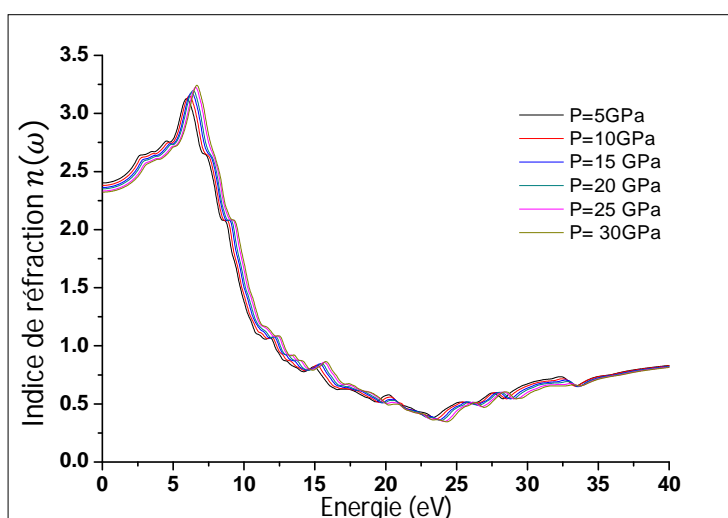


Figure IV.III.44. Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

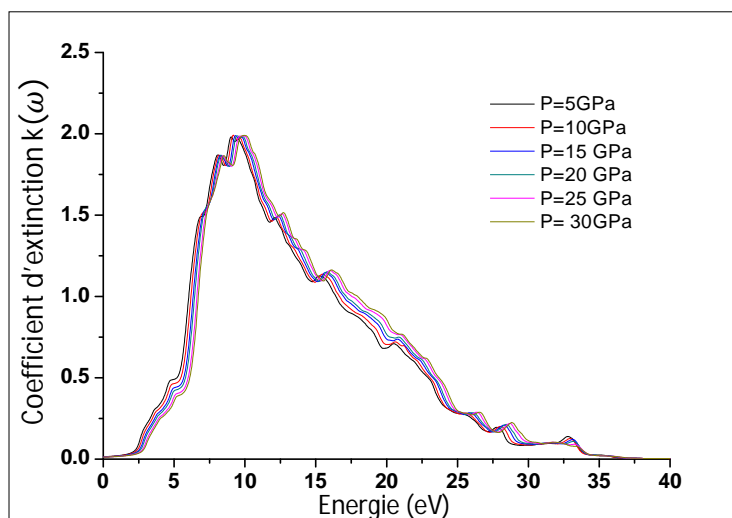


Figure IV.III.45. Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

IV.III.3.3.4. La réflectivité

La réflectivité $R(\omega)$ est calculée à partir de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$. Les Figures (IV.III.46 et IV.III.47) montrent la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les deux composés quaternaires $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$. La réflectivité calculée possède une valeur maximale d'environ 22.09, 22.37, 22.49, 22.76, 23.01 et 23.26 eV pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et 9.87, 10.12, 10.25, 10.35, 10.46 et 10.50 eV pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression égale à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa respectivement. Elle a une valeur maximale reste élevé pour une large gamme d'énergies jusqu'à ce qu'elle diminue fortement à environ 34 eV.

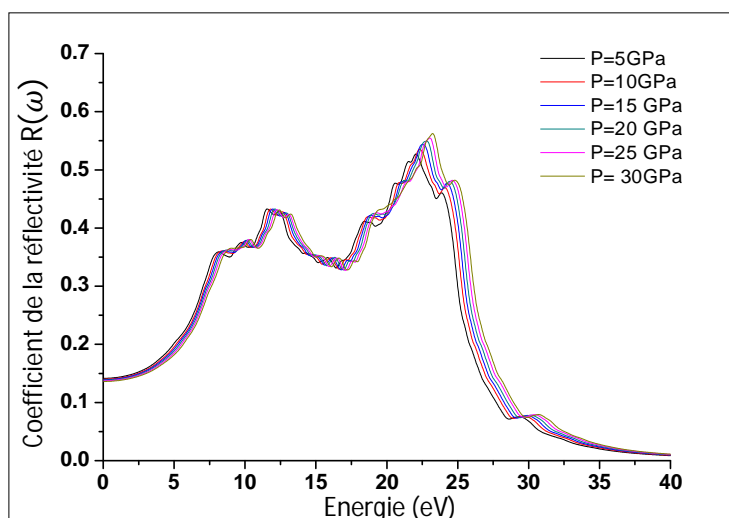


Figure IV.III.46. Variation du coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

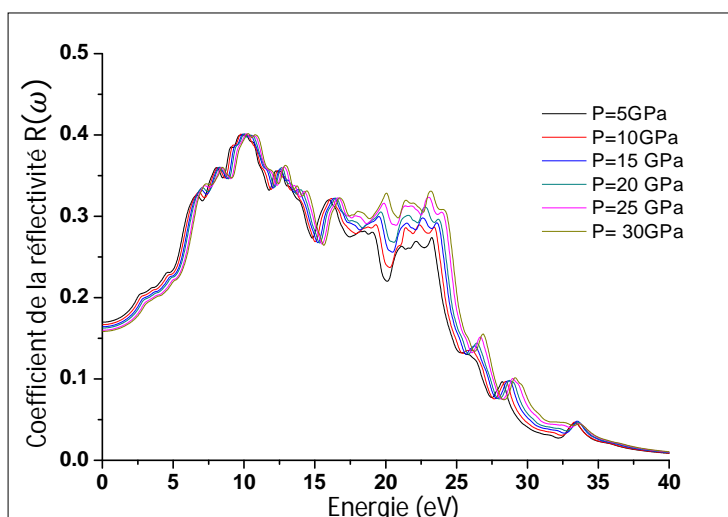


Figure IV.III.47. Variation du coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction et le coefficient de la réflectivité de nos alliages sont illustrées dans le tableau (IV.III.6). Ce tableau contient également les résultats obtenus par nos calculs en utilisant la méthode (GGA).

Tableau IV.III.8. Les valeurs de la partie réelle $\varepsilon(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et le coefficient de la réflectivité $R(0)$ calculés pour les deux composés $B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$ et $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.

composition		Notre travail (FP-LAPW) sous pression 5, 10, 15, 20, 25 et 30 GPa.					
		5	10	15	20	25	30
$B_{0.50}Al_{0.25}Ga_{0.25}N$	$\varepsilon(0)$	4.86	4.81	4.73	4.71	4.68	4.62
	$n(0)$	2.21	2.20	2.185	2.181	2.17	2.16
	$R(0)$	0.142	0.140	0.138	0.137	0.136	0.134
$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	$\varepsilon(0)$	5.72	5.61	5.59	5.46	5.38	5.32
	$n(0)$	2.40	2.38	2.37	2.34	2.33	2.32
	$R(0)$	0.169	0.166	0.165	0.160	0.159	0.158

Bibliographie chapitre IV

- [1] Akila BOUMAZA, Mémoire de doctorat, «Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI», Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
- [2] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13 244 ,(1992).
- [3] S.H. Jhi and J. Ihm, phys.stat.sol. (b) 191, 387 (1995).
- [4] H. J . Monkhorst and J . D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 ,5390, (1944)
- [6] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys Rev. B 2011, 83, 195134
- [7] C. Stampft, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B 59 ,5529,(1999).
- [8] M.B. Kanoun, A.E. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Solid-State Electron. 48 1601et 1606, (2004).
- [9] Kwiseon Kim, Walter R.L. Lambrecht, Benjamin Segall, Phys. Rev. B 5 16316,(1996)
- [10] Angel Rubio, Jennifer L. Corkill, Marvin L. Cohen, Eric L. Shirley, Steven G. Louie,Phys. Rev. B 48 ,11814, (1993
- [11] 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
- [12] V. L. Solozhenko in Properties of Group III Nitrides, Electronics (Ed.: J. H. Edgar), INSPEC Publications, London, 1994, p. 43.
- [13] A. Trampert, O. Brandt, K. H. Ploog in Gallium Nitride I, Semiconductors and Semimetals, Vol. 50 (Eds.: J. I. Pankove, T. D. Moustakas), Academic Press, San Diego, 1998, p. 167.
- [14] R. Riane, Z. Boussahla, A. Zaoui, L. Hammerelaine, S. F. Matar, Solid State Sci. 2009, 11, 200.
- [15] C. Stamp, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 1999, 59, 5521. Materials Information Service (EMIS) Data Reviews Series (Ed.: J. H. Edgar), Institution of Electrical Engineers, London, 1994, p. 10.
- [16] M. E. Sherwin, T. J. Drummond, J. Appl. Phys. 1987, 69, 8423.
- [17] Z. Boussahla, B. Abbar, B. Bouhafs, A. Tadjer, J. Solid State Chem. 2005, 178, 2117.
- [18] Fang Liu, Li Huang, Ranga Kamaladasa, Yoosuf N. Picard, Journal of Crystal Growth. 387(2014)16-22.
- [19] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, J. Appl. Phys. 69,8425 (1991).
- [20] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, J. Phys. Condens. Matter 2001, 13, 253.
- [21] M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, A. Polian, J. Appl. Phys. 1994,
- [22] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Muñoz, and A. Mujica, Phys. Rev., B, 62, 16, (2000), 612.
- [23] H.C. Hwang and J. Henkel, Phys. Rev. B, **17**, 4100,(1978).
- [24] D. Stocker, Proc. R. Soc. London, Ser. A **270**, 397 ,(1962).
- [25] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, S. J. Berkowitz, J. Appl. Phys. 1992, 71, 4933.

- [26] K. Karch, F. Bachstedt, Phys. Rev. B 1997, 56, 7404.
- [27] F. Bassani, M. Yochimine, Phys. Rev. B 1963, 130, 20.
- [28] M. Buongiorno Nardelli, K. Rapcewicz, E. L. Briggs, C. Bungaro, J. Bernholc in III–V Nitrides (Eds.: F. A. Ponce, T. D. Moustakas, I. Akasaki, B. A. Monemar), Materials Research Society Proceedings No. 449, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1997, p. 893.
- [29] V.A. Fomichev, M.A. Rumsh, J. Chem. Phys. 48 (1968) 555 and; V.A. Fomichev, M.A. Rumsh, J. Phys. Chem. Solids 29, 1015. (1968).
- [30] A. Abdiche, A. Abid, R. Riane, A. Bouaza, Acta Phys. Pol. A 2010, 117, 921.
- [31] S. Q. Wang and H. Q. Ye, Condens. Matter., 14, (2002), 9579.
- [32] R. M. Wentzcovitch, R. J. Chang, N. L. Cohen, Phys. Rev. B 1986, 34, 1071.
- [33] X. M. Meng Chan, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 1344.
- [34] M. Goiran, M. Millot, J.-M. Poumirol, et al, Appl. Phys. Lett. 96, 052117 (2010).
- [35] J. R. Chelikowsky and A. Jin, Phys. Rev. B 40, 96644 (1989).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria (2001) ISBN 3-9501031-1-2.
- [37] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [38] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffer, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [39] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffer, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun. 94, 31 (1996).
- [40] D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann, Phys. Rev. B 1997, 55, 12836.
- [41] A. Lachebi, H. Abid, Turk. J. Phys. 2008, 32, 157.
- [42] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 11777.
- [43] R. Riane, Z. Boussahla, S. F. Matar, A. Zaoui, Z. Naturforsch. 2008, 63b, 1069.
- [44] V. V. Ilyasov, T. P. Zhdanova, I. Ya. Nikiforov, Phys. Solid State 2005, 47, 1618.
- [45] Abdelhadi LACHEBI, Mohamed SEHIL and Hamza ABID, Turk J Phys 33 (2009), 325–332.
- [46] B-T. Liou, Appl. Phys. A 2007, 86, 539.
- [47] D. Li, X. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang, Solid State Sci. 2011, 13, 1731.
- [48] A. Laref, A. Altujar, and S.J. Luo, Eur. Phys. J. B (2013) 86: 475
- [49] Bo-Ting LIOU, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 5, 2008, pp. 3350–3353.
- [50] J.-C. Zheng, H.-Q. Wang, C. H. A. Huan, A. T. S. Wee, J. Phys. Condens. Matter 2001, 13, 5295.
- [51] T. Takano, M. Kurimoto, J. Yamamoto, H. Kawanishi, *J. Cryst. Growth* **2002**, 237–239, 972.

- [52] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [53] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [54] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [55] A.Pourghazi, M. Dadsetani, Physica B 370 (2005) 35.
- [56] S. M. Hosseini. Physica B 403 (2008) 1907.
- [57] D. Lee, A.M. Johnson, J.E. Zucker, C.A. Burrus, R.D. Feldman, R.F. Austin, IEEE Photon. Technol. Lett. 4 (1992) 949.
- [58] T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. London B 63 (1950) 167.
- [59] P.J.L. Herve, L.K.J. Vandamme, J. Appl. Phys. 77 (1995) 5476.
- [60] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, Phys. Status Solidi B 93 (1979) K155.
- [61] F. Wooten, optical properties of solids, Academic New York, 1972.



Conclusion générale



Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques de la phase zinc blende des alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées implantée dans le cadre théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ce formalisme théorique (DFT) est implémenté dans le code de calcul WIEN2k.

Notre travail est réparti en trois parties. La première et la deuxième parties concernent une étude détaillée des propriétés structurales et électroniques des composés binaires et ternaires. La troisième partie se rapporte à une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$. Pour les composés binaires et ternaires les résultats structuraux tels que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. Pour les composés quaternaires Nous nous sommes contentés de présenter uniquement nos résultats en raison de manque des travaux de données théoriques et expérimentales relatives à ces quaternaires.

Nos calculs montrent que le paramètre du réseau a_0 est sous-estimé par la (LDA) et surestimé par la (GGA) avec une légère déviation de la loi de *végard*. Un comportement inverse vis à vis de ces deux approximations est observé pour le module de compressibilité B . Le calcul des structures de bandes par GGA, LDA et mBJ confirme la nature direct du gap des composés binaires GaN, AlN et InN au point Γ , tandis que pour le BN, nous avons trouvé un gap indirect ce qui est en accord avec l'expérience et les résultats de calculs ab initio dans d'autres travaux.

Il est à noter également que le $B_xGa_{1-x}N$, $B_xAl_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ sont à gap direct pour les concentrations $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$ et au-delà de $x=0.72$; $x=0.70$ et $x=0.96$ le $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$ deviennent à gap indirect. Il est important de signaler que le $B_xAl_{1-x}N$ est à gap direct pour $x \in [0.05, 0.76]$, pour une concentration $0 \leq x \leq 1$, il en résulte que $In_xGa_{1-x}N$ à un gap direct. Les alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ en fonction des différentes concentrations x du bore et y de l'aluminium sont à gap direct, la plus grande valeur du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) calculée en utilisant l'approximation mBJ est égale 4.96 eV et 2.98 eV pour les alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ respectivement, qui correspond à ($x=0.50$, $y=0.25$).

Concernant les alliages quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, les valeurs des gaps calculées en utilisant mBJ varient de 4.13 à 4.96 eV et de 1.58 à 2.98 eV respectivement. Cette gamme de valeurs nous permet d'obtenir les propriétés optiques désirées pour diverses applications technologiques. Lorsque ces alliages quaternaires sont soumis à des pressions hydrostatiques, on remarque que tous les gaps énergétiques augmentent avec l'élévation de la pression et que la nature du gap fondamental reste directe pour tous composés quaternaires.

Parmi les grandeurs que nous avons aussi calculées, figurent les densités d'états totales et partielles (DOS) des deux quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, nous avons pu remarquer que les courbes des densités d'états obtenues par l'approximation (GGA) présentent les mêmes allures. Ces dernières nous ont permis d'examiner et de connaître les contributions des différentes orbitales. Les densités d'états pour $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$, nous montrent la forte hybridation qui existe entre les états 2p de l'atome B, (3s, 3p) de l'atome Al et avec (4s,4p) de l'atome Ga ainsi que les états 2p de l'atome N, pour les DOS de $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ nous montrent aussi une forte hybridation entre les états 2p de l'atome B, (5s,5p) de l'atome In et avec (4s,4p) de l'atome Ga ainsi que les états 2p de l'atome N

Finalement, nous avons exploré théoriquement les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et le coefficient de réflectivité des deux composés quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), ensuite nous avons étudié l'effet de la pression sur ces propriétés optiques pour une concentration $x=0.5$ du bore et $y=0.25$ de l'aluminium et celle-ci pour une pression qui varie de 0 à 30 GPa. Donc nos matériaux étudiés sont à priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultraviolet.

Pour les binaires et les ternaires, la comparaison avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux montre que nos résultats sont en bon accord avec ces travaux.

L'étude théorique que nous avons utilisée pour caractériser les quaternaires $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ nous a permis d'avoir une idée globale sur les propriétés physiques de ces matériaux. En raison de l'absence de données expérimentales concernant ces alliages, on souhaite que ce travail apportera une contribution modeste dans ce domaine.

Notre travail reste à confirmer par une étude expérimentale en vue de la réalisation des composants pour l'optoélectronique.