

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

Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par :

Melle : khiter Ahlem

Melle : Zouira Fatima Zohra

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: technologie et physique des couches minces
nano - structurées

Sujet :

Etude des propriétés structurales électroniques et optiques du ternaire cubique $Al_xIn_{1-x}N$

Soutenu le : 05 juin 2016

Devant le jury:

- | | |
|------------------------|------------------|
| • Mr : Riane Rabe | <u>Président</u> |
| • Mr : Gammou M'hammed | <u>Examineur</u> |
| • Mr : Abdiche Ahmed | <u>Encadreur</u> |

Promotion 2016

œ Remerciements œ

Je remercie mon grand dieu-ALLAH le Tout-Puissant-de m'avoir donné la santé, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur Pr Abdiche Ahmed pour m'avoir constamment guidé tout long de mon projet et pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés, et pour leurs serviabilités, leurs disponibilités et leurs conseils constructifs.

Je tiens à remercier, le président de jury, Dr Rain .R, et l'examineur, Gamou .M, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Enfin je remercie infiniment tous mes amis, mes collègues et surtout ma famille qui m'a toujours aidée et encouragée pour poursuivre mes travaux.

DÉDICACE

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " Ya Kayoum" .

A ma famille, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les gardes et les protège.

A mon encadreur Abdiche .A.

A ma mère

A mes frères Mohamed, Bouziane, Rahim.

A mes sœurs.

A mes amies.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

Ahlem

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------|-----|
| Remerciement | |
| Dédicace | |
| Sommaire..... | I |
| Liste des figures..... | III |
| Liste des tableaux..... | V |
| Introduction générale..... | 1 |

Chapitre I

Généralités sur les propriétés physiques des semi conducteurs III-V

| | |
|---|--|
| I.1 Introduction..... | |
| I.2 Définition Des Semi-conducteurs III-V..... | |
| I.3 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III/V..... | |
| I.3.1 Les composés binaires..... | |
| I.3.2 Les composés ternaires et quaternaires | |
| I.4 Les Propriété Structurale..... | |
| I.4.1 Structure Cristalline | |
| I.4.2 Réseau Réciproque. La Zone De Brillouin | |
| I.5 Les Propriétés Electroniques..... | |
| I.5.1 Structure De Bande D'énergie Electronique..... | |
| I.5.2 Gap Direct – Gap Indirect..... | |
| I.6 Les nitrides d'éléments III (III-N)..... | |
| I.7 Les Avantages Des Semi-conducteurs III-V..... | |
| I.8 Conclusion..... | |
| Références I | |

Chapitre II

La théorie de DFT et méthodes de calcul

| | |
|---|--|
| II.1 Introduction..... | |
| II.2 Equation de Schrödinger..... | |
| II.3 Approximation de Born-Oppenheimer..... | |
| II.4 Approximation de Hartree- Fock | |
| II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | |
| II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Khon..... | |
| II.5.2 Les équations de Khon et Sham | |
| II.5.3 Approximation de la densité locale (LDA)..... | |
| II.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)..... | |
| II.5.5 Approximation EVGGA..... | |
| II.5.6 Approximation MBJ..... | |
| II.5.7 Résolution numérique des équations de Khon et Sham..... | |
| II.6 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW | |
| II.6.1 Introduction..... | |
| II.6.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)..... | |
| II .6.2. 1 La méthode des ondes planes augmentées (LAPW)..... | |
| II.6.2.2 Principe de la méthode FP-LAPW..... | |
| II.6.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation (El)..... | |
| II.6.2.4 Le développement en orbitales locales..... | |
| II.6.2.5 La méthode LAPW+LO..... | |

| | |
|--|-------|
| II.6.2.6 La méthode APW+lo..... | |
| II.6.2.7 Le concept de la méthode FP-LAPW..... | |
| II .6.3 Le code WIEN2k | |
| II.6.3.1 Initialisation..... | |
| II.6. 3.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)..... | |
| II .6.3.3 Détermination des propriétés..... | |
| II.7.conclusion..... | |
| Références II | |

Chapitre III

Résultats et discussions

| | |
|--|-------|
| III.1 Introduction..... | |
| III.2 Détails de calcul..... | |
| III.3 Propriétés structurales..... | |
| III.4 Propriétés électronique..... | |
| III.5Propriétés optiques | |
| Rappel Théorique | |
| III.5.2. Interaction Rayonnement Matière | |
| III.5 .3. La Réflexion Des Ondes Planes | |
| III.5.4 Propriétés Diélectriques | |
| III.6Conclusion..... | |
| III.7 Références | |
| Conclusion générale..... | |

Liste des figures

| Figure | Titre | Page |
|---------------|--------------|-------------|
|---------------|--------------|-------------|

| | | |
|----------------------|---|--|
| | CHAPITRE :01 | |
| Figure I-1 | Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende. | |
| Figure I .2 | Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende. | |
| Figure I.3 | les bandes d'énergie d'un semi-conducteur. | |
| Figure I.4 | Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct. | |
| | CHAPITRE : 02 | |
| Figure II.1 | Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. | |
| Figure II.2 | Potentiel « Muffin-Tin » (MT). | |
| Figure II.3 | L'organigramme du code WIEN2k. | |
| | CHAPITRE : 03 | |
| Figure III.1 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé binaire InN en utilisant l'approximation WC-GGA. | |
| Figure III.2 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé binaire AlIn en utilisant l'approximation WC-GGA. | |
| Figure III.3 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume $Al_{0.25}In_{0.75}N$ en utilisant l'approximation WC-GGA. | |
| Figure III.4 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage ternaire $Al_{0.50}In_{1-0.50}N$ en utilisant l'approximation WC-GGA. | |
| Figure III.5 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage $Al_{0.75}In_{0.25}N$ en utilisant l'approximation WC-GGA. | |
| Figure III.6 | Structure de bandes du composé AlN en utilisant l'approximation (mBJ). | |
| Figure III.7 | Structure de bandes du composé InN en utilisant l'approximation (mBJ). | |
| Figure III.8 | Structure de bandes de l'alliage $Al_{0.25}In_{0.75}N$ en utilisant l'approximation (mBJ). | |
| Figure III.9 | Structure de bandes de l'alliage $Al_{0.50}In_{0.50}N$ en utilisant l'approximation (mBJ). | |
| Figure III.10 | Structure de bandes de l'alliage $Al_{0.75}In_{0.25}N$ en utilisant l'approximation (mBJ). | |

| | | |
|-------------------------------|--|--|
| <p>Figure III-11-1</p> | <p>La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon du composé $Al_xIn_{1-x}N$. en utilisant l'approximation WC- GGA</p> | |
| <p>Figure III-11-2</p> | <p>La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon du composé $Al_xIn_{1-x}N$. en utilisant l'approximation WC- GGA</p> | |
| <p>Figure III-12-2</p> | <p>La variation de l'indice de réfraction $n(w)$ en fonction de l'énergie du photon de composé ternaire $Al_xIn_{1-x}N$</p> | |
| <p>Figure III-13-1</p> | <p>La variation de réflectivité $R(w)$ en fonction de l'énergie du photon du composé AlN et InN</p> | |
| <p>Figure III-13-2</p> | <p>La variation de réflectivité $R(w)$ en fonction de l'énergie du photon de composé ternaire $Al_xIn_{1-x}N$</p> | |
| <p>Figure III-14-1</p> | <p>Courbe du coefficient d'absorption d'AlN et InN en fonction de hvpour l'approximation WC- GGA</p> | |
| <p>Figure III-14-2</p> | <p>Courbe du coefficient d'absorption de $Al_xIn_{1-x}N$ en fonction de hvpour l'approximation WC- GGA</p> | |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|----------------------|--|------|
| | CHAPITRE : 01 | |
| Tableau I-1 | Extrait de la classification périodique des éléments. | |
| | CHAPITRE : 03 | |
| Tableau III-1 | Les positions atomiques pour l'alliage. $Al_xIn_{1-x}N$. | |
| Tableau III.2 | Paramètre du réseau a (Å) et module de compressibilité B (Gpa) et sa dérivée B' calculés par les méthodes WC-GGA et PBE-GGA comparés à d'autres données expérimentales et théoriques de l'alliage $Al_xIn_{1-x}N$. | |
| Tableau III.3 | Valeurs des différents gaps énergétiques des transitions $\Gamma - \Gamma$, $\Gamma - X$, d'alliage $Al_xIn_{1-x}N$ en utilisant WC-GGA, PBE-GGA et mBJ (en eV) comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentaux. | |
| Tableau III-4 | Les valeurs la partie réelle pour composé $Al_xIn_{1-x}N$. | |
| Tableau III-5 | Les valeurs de l'indice de réfraction $n(w)$ pour composé $Al_xIn_{1-x}N$ | |

Introduction générale

I.1 Introduction

Des perspectives très prometteuses s'offrent aux semi-conducteurs composés III-V, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Ils sont en effet dotés d'une forte mobilité électronique et le plus souvent, d'une bande interdite directe permettant l'émission de lumière. Ces propriétés leur offrent un large champ d'applications nouvelles dans des domaines très divers incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance hyperfréquence et l'optoélectronique intégrée.

En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera par exemple quelques composés binaires et ternaires, AlN, InN, AlInN, Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques, Les nano cristaux de ces semi-conducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des applications en micro nano électronique, optoélectronique, ou même photovoltaïque.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux semi-conducteurs III-V et théorie des Alliages Semi-conducteurs suivis par un rappel sur leurs propriétés structurales, puis les propriétés de la structure de bande et les propriétés optiques. On le terminera par une conclusion.

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

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés. [3]

On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons. [4].

Les semi-conducteurs III-V à base de nitrure se sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la I^{ème} ligne de la V^{ème} colonne et d'un élément de la III^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev , par exemple AlN.

| III | IV | V |
|--|---|--|
| $B_{10.811}^5$ Bore | $C_{12.011}^6$ Carbone | $N_{14.007}^7$ Azote |
| $Al_{26.982}^{13}$ Aluminium | $Si_{28.086}^{14}$ Silicium | $P_{30.974}^{15}$ Phosphore |
| $In_{114.82}^{49}$ Indium | $Sn_{118.71}^{50}$ Etain | $Sb_{121.76}^{51}$ Antimoine |

Tableau I-1. Extrait de la classification périodique des éléments.

Le tableau I-1 montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et alliages possible.

I.3 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III/V:

I.3.1 Les composés binaires :

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel.

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

Les composés contenant du bore, de l'aluminium ou de l'azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [5], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique ou une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [6].

I.3.2 Les composés ternaires et quaternaires :

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

Ternaires : S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit,

A_xB_{1-x} . Exemple: $Al_xIn_{1-x}N$ lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court.

Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux soit : $A_xB_{1-x}C_{1-x-y}$. Exemple $Ga_xIn_{1-x}Al_{1-x-y}As$.

Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit $A_xB_{(1-x)}D_yF_{(1-y)}$. Exemple $Ga_xIn_{(1-x)}P_yAs_{(1-y)}$.

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

I.4 Les propriétés structurales

I.4.1 Structure cristalline :

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure I-1. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [6, 7, 8, 9,10].

Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

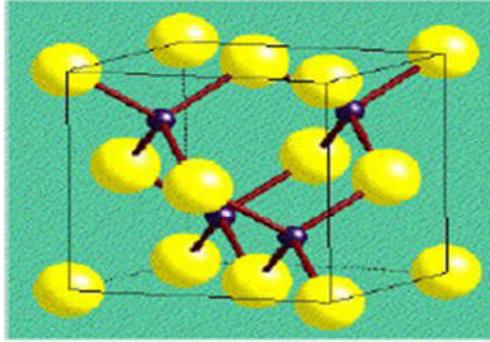


Figure I-1: Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende.

De ce fait dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (semi-conducteur polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante, elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde, au même titre qu'il y a interaction entre les cristaux ioniques et la lumière infrarouge [11].

I.4.2 Réseau réciproque. La zone de Brillouin :

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

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Figure I-2.

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

Les axes de haute symétrie

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

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

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

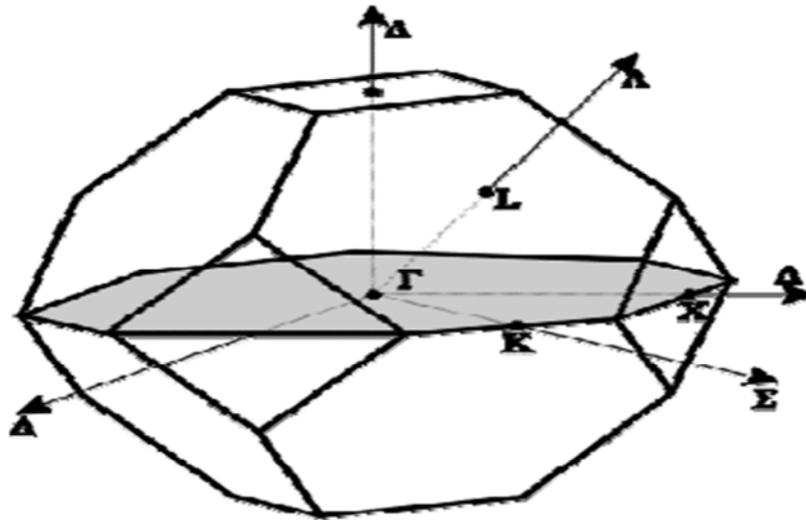


Figure I-2- : Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende [7, 8, 9,10].

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

Les points de haute symétrie :

Points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.

Points L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.

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

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque

d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [10,11].

I.5 Les Propriétés électroniques:

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 Figure I-3 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. [12]

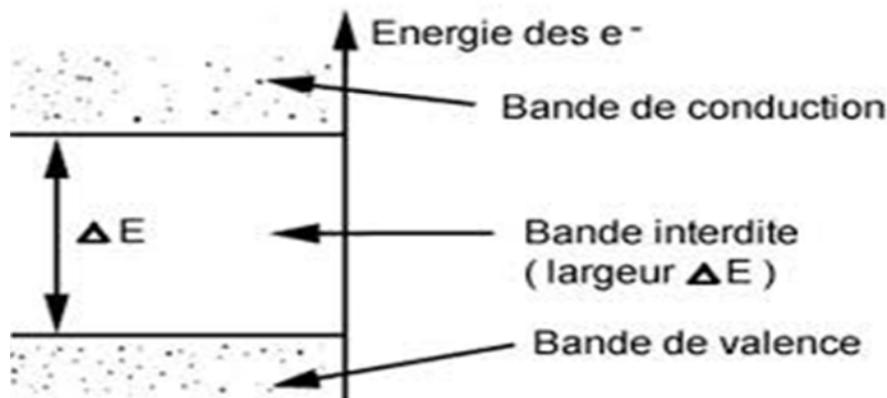


Figure I-3- les bandes d'énergie d'un semi-conducteur.

I.5.1 Structure de bande d'énergie électronique :

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

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0K$, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une

bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [13] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ .

I.5.2 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 structures de bande représentées dans la figure I.4 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

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

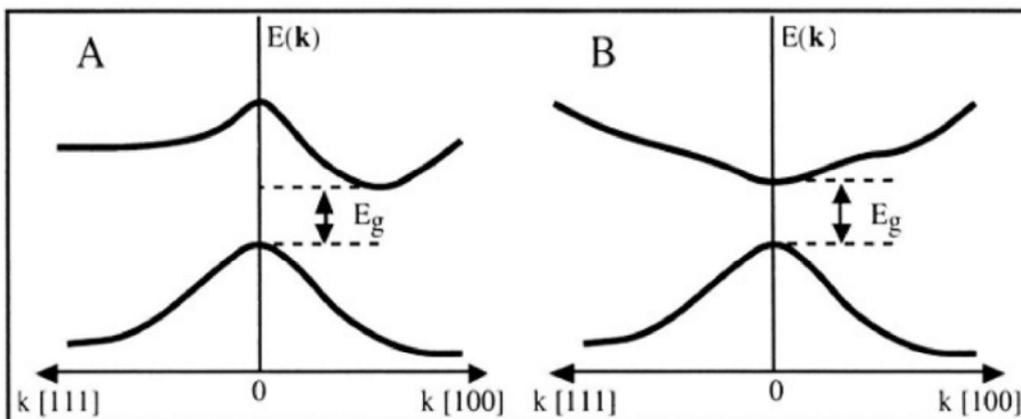


Figure I.4 Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [13]

I.6 Les nitrures d'éléments III (III-N):

Les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) forment une famille de

Semi-conducteurs aux propriétés remarquables. Leur énergie de bande interdite couvre une gamme spectrale très large allant du proche-infrarouge à l'ultraviolet profond. Ils sont aussi le siège d'une polarisation interne d'origine spontanée et piézoélectrique qui donne lieu à un champ interne très élevé (qqc MV/cm) qui peut être exploité pour accorder la longueur d'onde d'émission via l'effet Stark quantique. De plus, ces matériaux présentent des propriétés exceptionnelles en termes de stabilité à haute température, résistance mécanique et insensibilité aux radiations. Parmi les applications majeures des semi-conducteurs nitrures, on peut citer : les dispositifs d'éclairage en lumière blanche destinés à remplacer les sources incandescentes ou fluorescentes actuelles ; les diodes lasers UV pour l'enregistrement numérique à haute densité ; les transistors rapides de puissance ; les capteurs biochimiques, etc... Néanmoins, contrairement aux semi-conducteurs usuels (silicium, arséniure de gallium) ces matériaux souffrent de la présence de défauts (dislocations traversantes) en densité gigantesque. Cette particularité n'empêche pourtant pas la réalisation de diodes luminescentes de très haute performance.

Les nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zinc blende (cubique) qui nous voulons étudier.

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

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

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

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [14].

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit 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 [15].

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les propriétés physiques des matériaux III-V, ainsi que les structures cristallines, les bandes d'énergies.

L'utilisation des matériaux composés apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications. La combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs étude et l'intérêt de plusieurs chercheurs

Références I :

- [1] CASTAGNE, R., DUCHEMIN, J.P., GLOANNEC, M., RUMELHARD, Ch., Circuits Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989)
- [2] PANKOVE, J.L., Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971)
- [3] N.BAGHDADLI, Thèse de Magister “ ETUDE DES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS III-V A BASE DE GALIUM “. Université Abou-BakrBelkaid –Tlemcen, (2010).
- [4] K.BENATMANE, Thèse de Magister “ Etude de lasers à base de semi-conducteur III-V ” Université El-HadjLakhder – Batna.(2011)
- [5] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [6] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).
- [7] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, Paris, (1988).
- [8] Peter Y.YU, Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [9] C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [10] J.S.Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. J.Appl.phys.53 (10) .October (1982).
- [11] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des Semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995)
- [12] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunode, ISBN 210 005654 9, paris, 2001
- [13] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976) S (URA 022)?Bat, 220. Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France.
- [14] 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)
- [15] W.T.Anderson “ simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms”, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)

II.1 Introduction

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps.

II.2 Equation de Schrödinger

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde satisfaisant à l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\psi = E\psi \tag{II-1}$$

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \tag{II-2}$$

Dans cette expression \hat{T}_e et \hat{T}_n sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles:

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \tag{II-3}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} \tag{II-4}$$

Les opérateurs énergie potentielle : noyau-noyau, électron-noyau électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \tag{II-5}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-6})$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-7})$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes mais dans la plupart de cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] considère que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Les noyaux apparaissent comme immobiles. Dans cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II-8})$$

II.4 Approximation de Hartree-Fock

La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [4] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{II-9})$$

Une solution à $H\psi = E\psi$ est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{II-10})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

Chapitre II

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-11})$$

Où V_{ext} est le potentiel des noyaux et Φ le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons donnée par l'équation de Poisson

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j|^2 \quad (\text{II-12})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. En 1930, Fock [5] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. On obtient ainsi les équations de Hartree Fock:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(r) + V_{ext} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-13})$$

Où $V_{ext} \psi_i(r)$ est le terme non-local d'échange rajouté :

$$V_{ext} \psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|r-r'|} \psi_i(r) \quad (\text{II-14})$$

Où * dénote un complexe conjugué. Le système d'équations (II-11), se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules.

Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle est difficile à appliquer [6]. Néanmoins, elle reste malgré tout un point de repère indispensable.

II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [9] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9] :

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \tag{II-15}$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{II-16}$$

ρ_0 La densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext} \rho(r) dr + F[\rho] \tag{II-17}$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules.

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe de variation pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Chapitre II

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $[\rho(r)]$.

II.5.2 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [10] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \tag{II-18}$$

Où :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{XC} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{xc}(r) \right] = \varepsilon_i \psi_i(r) \tag{II-19}$$

Où

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \tag{II-20}$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-21})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I-19), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.5.3 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-22})$$

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

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II-23})$$

Où : $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [11], Ceperly et Alder [12], Perdew et Zunger [13], Kohn et Sham [10], Hedin et Lundqvist [14] et Perdew et Wang [15].

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

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}; \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r); \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II-24})$$

II.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.25})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (II.25) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r f[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad (\text{II.26})$$

II.5.5 Approximation EV-GGA

La lacune majeure dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [20], 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 au terme de corrélation, on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite (EVGGA) [20] s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales.

II.5.6 Approximation MBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [21] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [10] et GGA [17]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [22], sous la forme :

$$v_{x;\sigma}^{MBJ} = cv_{x;\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{II-27})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \text{ La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \text{ La densité d'énergie cinétique}$$

$$v_{x;\sigma}^{BR}(r) \text{ Le potentiel de Becke-Roussel.}$$

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [22] Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$

$$\text{La forme proposée pour } c \text{ est la suivante : } c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 \hat{r} \right)^{1/2}$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

II.5.7 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{II-28})$$

Où les $\Phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II-29})$$

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \rho_{out}^i \quad (\text{II-30})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

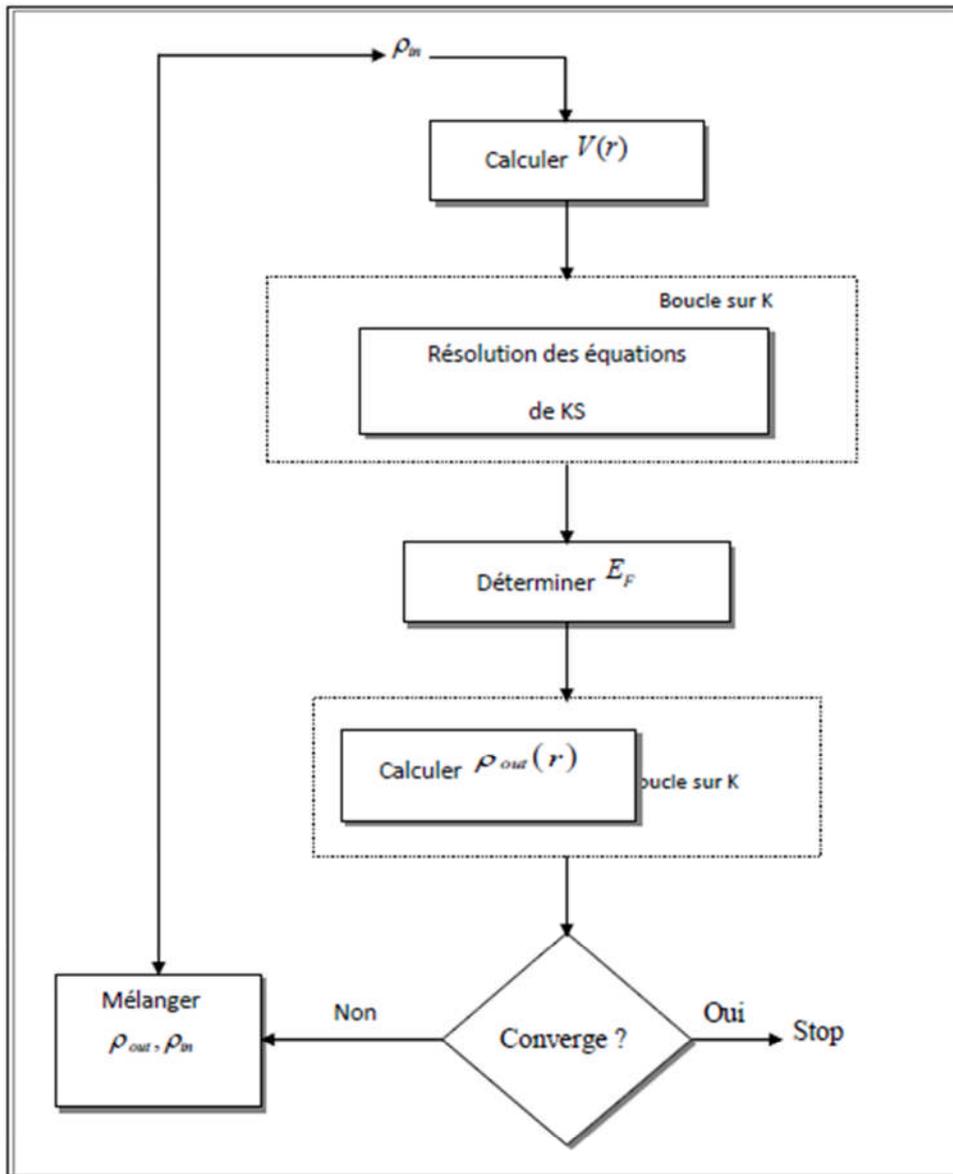


Figure II.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.6 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW

II.6.1 Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques des matériaux, plusieurs méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste :

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

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [23, 24], Utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités(OPW) [24, 25] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [26] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [27, 28] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [29] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.6.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized augmented plane wave), développée par Andersen [29], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [26, 30]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.6.2.1 La méthode des ondes planes augmentées(APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (augmented plane Wave) dans son article [26]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

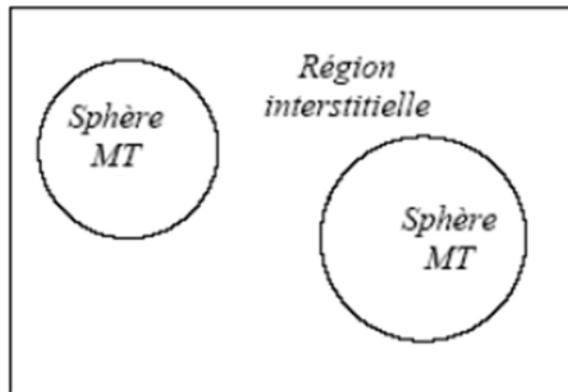


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Alors la fonction d'onde $\varphi(r)$ est de la forme:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Chapitre II

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.32})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.32) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.33})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.33) et en l'intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.34})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnel de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.34). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [31] et par Andersen [29]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.6.2.2 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.2) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.35})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r)B_{lm}(r)\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 36})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les

zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères. Les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + (\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)\dot{U}_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) + \mathbf{O}((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2) \quad (\text{II.37})$$

Où: $\mathbf{O}((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère de MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FPLAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque ceci n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se pose pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler [32] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.6.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de 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 problème n'est pas traité par la méthode APW alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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

II.6.2.4 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [32], Smrcka [34], Petru [35] et Schanghnessy [36]. Récemment Singh [37] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{\ell m} = [A_{\ell m} U_{\ell}(r; E_{1;\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(r; E_{1;\ell}) + C_{\ell m} U_{\ell}(r; E_{2;\ell})] Y_{\ell m} \quad (\text{II.38})$$

Où les coefficients $C_{\ell m}$ sont de la même nature que les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.6.2.5 La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes

Chapitre II

avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [37] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\phi_{\ell m} = [A_{\ell m} U_{\ell}(r; E_{1;\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(r; E_{1;\ell}) + C_{\ell m} U_{\ell}(r; E_{2;\ell})] Y_{\ell m} r > R_{\alpha} \quad (\text{II.39})$$

Où les coefficients $C_{\ell m}$ sont de la même nature que les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.6.2.6 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+Lo, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted *et al* [38] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies $l E$ fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) B_{lm}(r) \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [39].

II.6.2.7 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [40] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

II.6.3 Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [41]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [42], les minéraux [43], les surfaces des métaux de transition [44], les oxydes non ferromagnétiques [45], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [46].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [47], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [48]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.3). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II .6.3.1 Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEM : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.6. 3.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II .6.3.3 Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

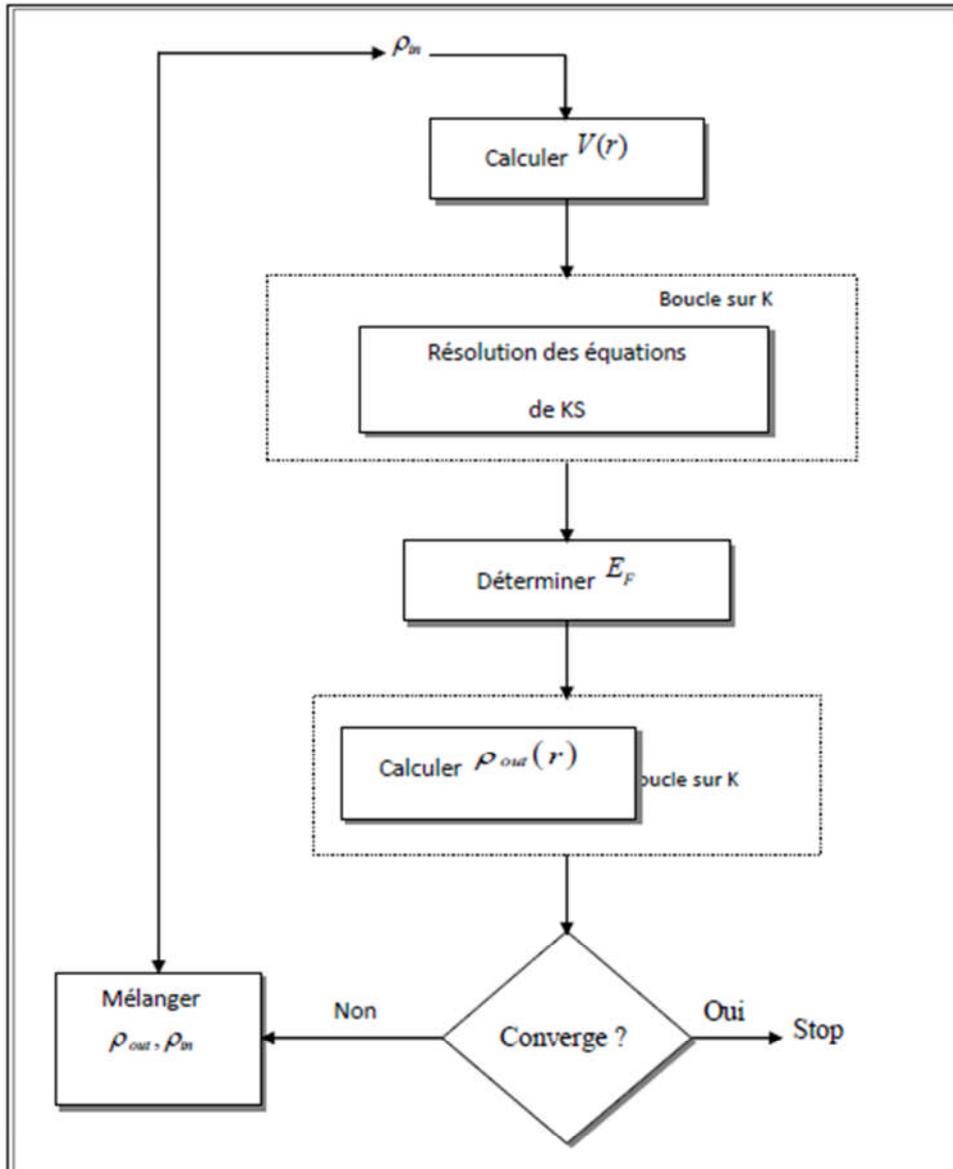


Figure II.3 : L'organigramme du code WIEN2k.

I.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn,Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très

répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part.

Références: II

- [1]. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B 136**, 864 (1964).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 89 (1928)
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [6] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [7] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn , *Phys. Rev.* **B 136**, 864 (1964).
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [11] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [12] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [13] J.P. Perdew and A. Zunger , *Phys. Rev.* **B 23**, 5048 (1981).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [19] J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Akademie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [20] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 13164.
- [21] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [22] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [23] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [24] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [25] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).

Chapitre II

- [26] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [27] J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [28] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [29] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [30] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [31] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [33] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [34] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [35] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [36] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671 (1987).
- [37] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method* » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [38] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [39] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64**, 195134 (2001).
- [40] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University
- [42] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field-gradients in YBaCuO”, *Phys. Rev. B*, **42**, 2051 (1990).
- [43] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite”, *Am. Mineralogist*, **81**, 545 (1996).
- [44] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1387 (1995).
- [45] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry”, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1038 (1998).
- [46] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe”, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3545 (1995).
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, **WIEN97**, Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre II

[48] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universityat Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les principales propriétés des composés binaires InN et AlIn et leurs alliages $Al_xIn_{1-x}N$. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline, en déterminant les paramètres de réseau pour chaque concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) et leurs grandeurs structurales (paramètre de maille a et module de compressibilité B et sa dérivée B'). Par la suite, nous passerons à l'étude de leurs propriétés électroniques, à savoir structures de bandes. Enfin nous présenterons l'étude des propriétés optiques qui englobe le calcul de fonction diélectrique ϵ (la partie réelle ϵ_1 et la partie imaginaire ϵ_2), l'indice de réfraction n et le coefficient de réflexion R , le coefficient d'absorption α et l'énergie loss.

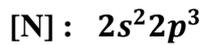
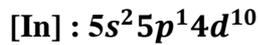
III.2 Détails de calculs

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1] qui est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3]. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K [4], ce dernier est actuellement très utilisé dans les calculs des structures électroniques des matériaux car ses résultats sont dans la plupart des cas comparables à ceux de l'expérience. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé sous sa nouvelle forme proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) [5] qui a donné des résultats concordant mieux avec les résultats expérimentaux que ceux obtenus par la PBE-GGA (Perdew-Burk-Ernzerhof GGA) [6].

Ce pendant pour le calcul des propriétés électroniques, en plus de l'approximation WC-GGA, l'approximation récemment développée par Becke et Johnson (mBJ modifié Becke-Jonson) [7, 8] a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques et par conséquent résoudre le problème de la défaillance de la DFT pour les états excités. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons R_{MT} (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II). Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max} = 10$, par contre dans la région II, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure $R_{MT}K_{max} = 8$. (R_{MT} est le plus petit rayon Muffin Tin dans la cellule unitaire). Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) ont été pris égaux à 2.2, 1.8 et 1.4 u.a pour les atomes In, Al et N respectivement. Le nombre des points spéciaux dans la première zone de

Brillouin est 47 pour les binaire et 35 pour les alliages .On considère que les calculs auto cohérents (self-consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 mRy.

Les configurations électroniques pour les composés Al, In et N sont :



Le tableau III. 1 résume les positions atomiques de l'alliage $Al_xIn_{1-x}N$.

| X | Atome | Positions atomiques |
|-------------|--------------|---|
| 0 | In | (0.0.0) |
| | N | (1/4 .1/4 .1/4) |
| 0.25 | Al | (0.0.0) |
| | In | (1/2 .1/2 .1/2) (1/2 .1/2 .1/2) (1/2 .1/2 .1/2) |
| | N | (3/4 .3/4 .1/4) (3/4 .1/4 .3/4) (1/4 .3/4 .3/4) (1/4 .1/4 .1/4) |
| 0.50 | Al | (0.0.0) (1/2.1/2.0) |
| | In | (1/2 .0.1/2) (0 .1/2.1/2) |
| | N | (3/4 .3/4 .1/4) (3/4 .1/4 .3/4) (1/4 .3/4 .3/4) (1/4 .1/4 .1/4) |
| 0.75 | Al | (0.0.0) (1/2.1/2.0) (1/2.0.1/2) |
| | In | (0.1/2.1/2) |
| | N | (3/4.3/4.1/4) (3/4.1/4.3/4) (1/4.3/4.3/4) (1/4.1/4.1/4) |
| 1 | Al | (0.0.0) |
| | N | (1/4.1/4.1/4) |

Tableau III.1 : Les positions atomiques pour l'alliage. $Al_xIn_{1-x}N$.

III.3Propriétés structurales

L'optimisation de la structure de l'alliage $Al_xIn_{1-x}N$ consiste à étudier la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Pour déterminer les paramètres d'équilibre à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , on

effectue un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau. Ces paramètres sont pris au voisinage du paramètre du réseau expérimental. Le paramètre du réseau à l'équilibre est calculé en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par

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

où E_0, V_0, B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

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

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III-3})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe $E_{Tot}(V)$, tandis que le module de compressibilité B est déterminé de la courbure de Cette courbe.

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe $E_{Tot}(V)$, tandis que le module de compressibilité B est déterminé de la courbure de Cette courbe.

La variation de l'énergie en fonction du volume pour les différentes concentrations de l'alliage $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ est représentée sur les figures (III-1, III-5). On voit clairement la similitude des courbes. Les résultats numériques obtenus pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité et son dérivé calculé par les méthodes WC-GGA et PBE-GGA sont portés dans le tableau III-2, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

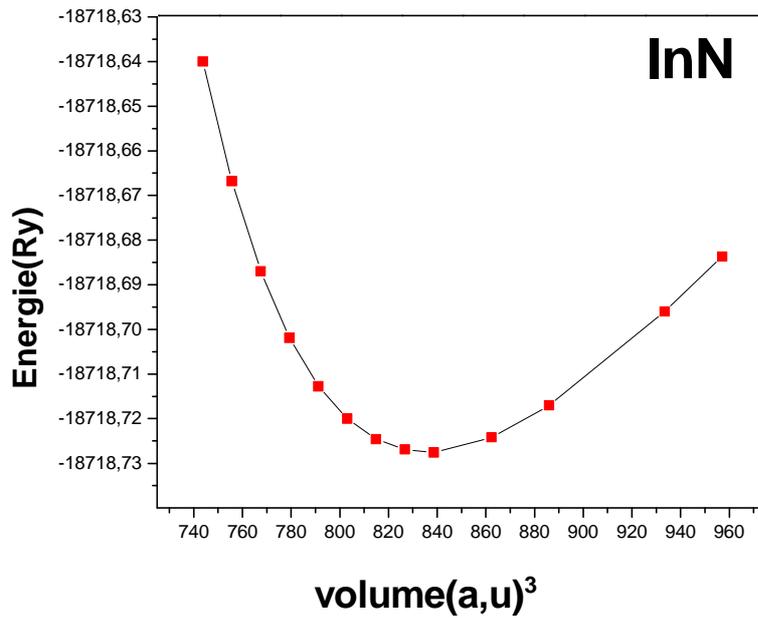


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé binaire InN en utilisant l'approximation WC-GGA.

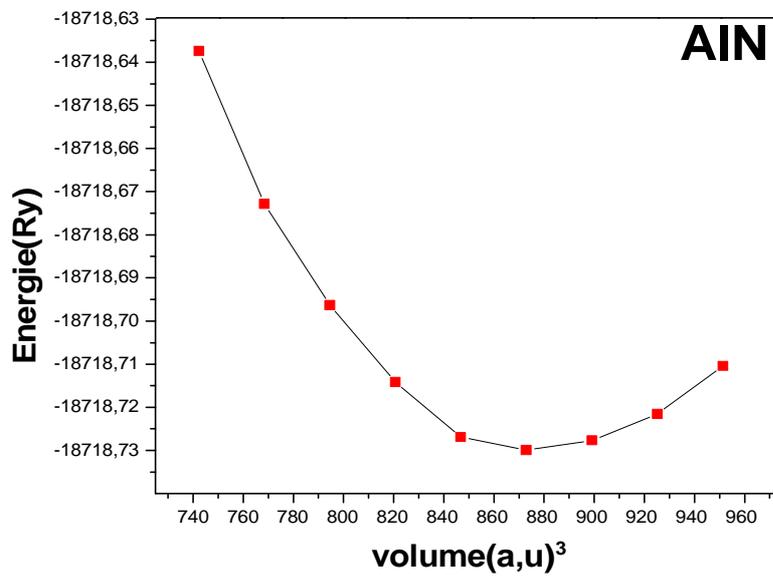


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé binaire AlN en utilisant l'approximation WC-GGA.

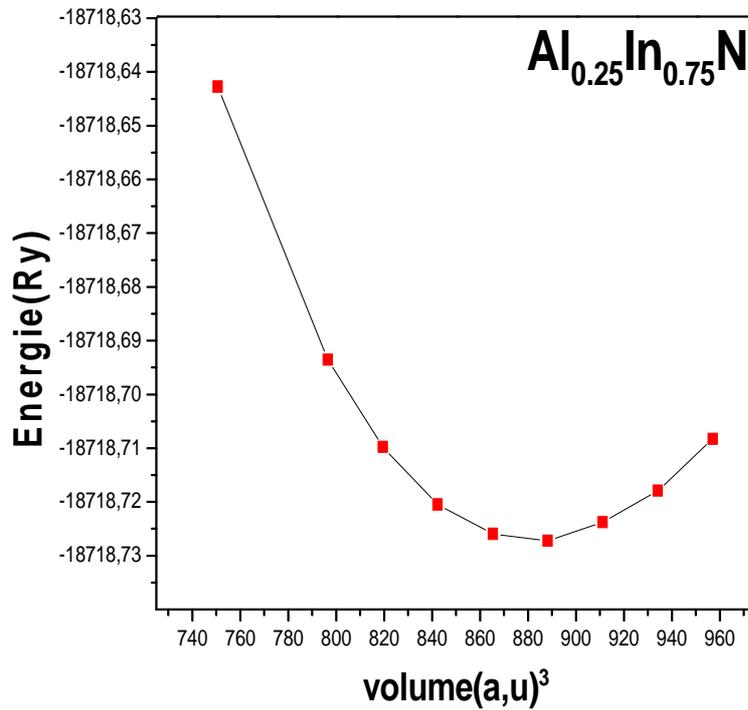


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliages Al_{0.25}In_{0.75}N en utilisant l'approximation WC-GGA.

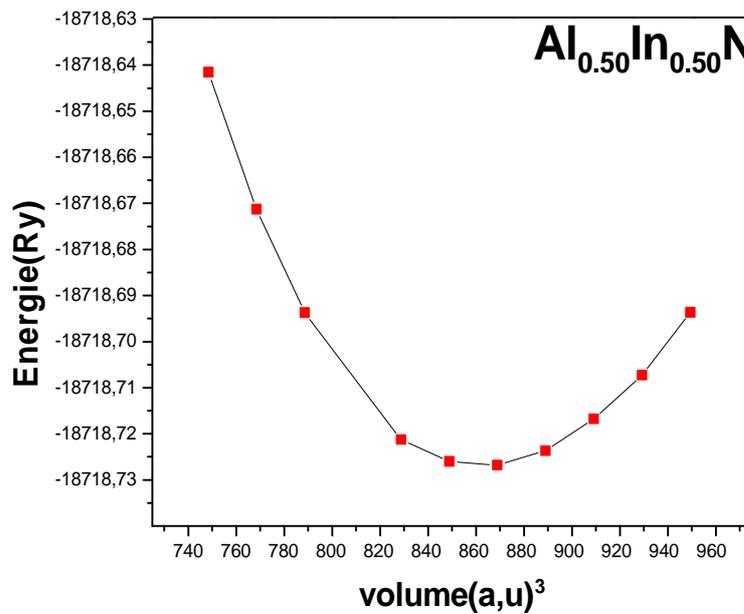


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage ternaire Al_{0.50}In_{0.50}N en utilisant l'approximation WC-GGA.

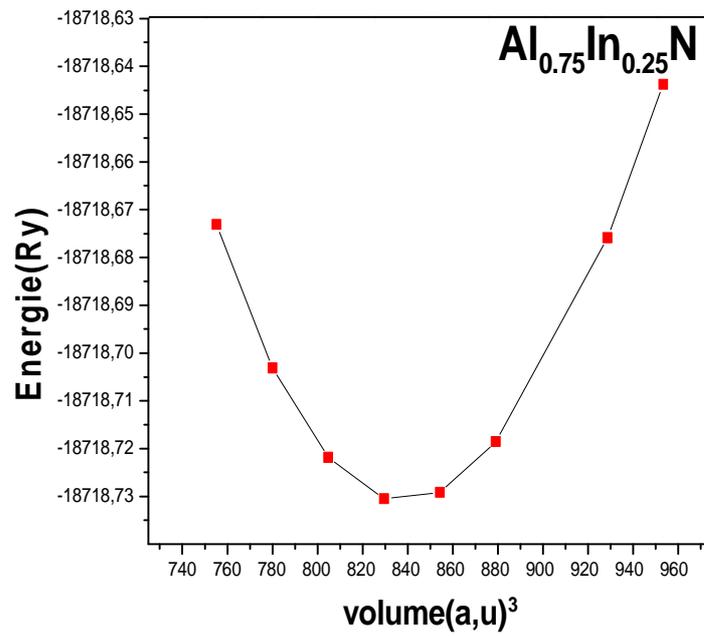


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage Al_{0.75}In_{0.25}N en utilisant l'approximation WC-GGA.

| Alliage $Al_xIn_{1-x}N$ | La composition X | Paramètre | Nos calculs | | Autres calculs | Valeur Exp |
|----------------------------|---------------------|-----------|-------------|----------|---------------------|-------------------|
| | | | WC-GGA | PBE-GGA | | |
| InN | 0 | a (Å) | 5.0007 | 5.0650 | 4.0334 ^c | 4.98 ^a |
| | | B (GPa) | 134.9116 | 123.6760 | 153.67 ^c | 137 ^b |
| | | B' | 4.7055 | 4.7040 | 4.52 ^c | |
| $Al_{0.25}In_{0.75}N$ | 0.25 | a (Å) | 4.88 | 4.9274 | – | – |
| | | B (GPa) | 145.10 | 135.6864 | – | – |
| | | B' | 4.5126 | 4.3852 | – | – |
| $Al_{0.50}In_{0.50}N$ | 0.50 | a (Å) | 4.7403 | 4.7825 | – | – |
| | | B (GPa) | 164.1138 | 151.4085 | – | – |
| | | B' | 4.6178 | 4.8352 | – | – |
| $Al_{0.75}In_{0.25}N$ | 0.75 | a (Å) | 4.5808 | 4.6131 | – | – |
| | | B (GPa) | 181.1031 | 171.0351 | – | – |
| | | B' | 3.5904 | 4.4054 | – | – |
| AlN | 1 | a (Å) | 4.3811 | 4.4079 | 4.31 ^d | 4.38 ^a |
| | | B (GPa) | 202.8206 | 194.2852 | 213 ^d | 190 ^b |
| | | B' | 4.0412 | 3.9516 | 3.2 ^d | |

^aRef [10], ^bRef [11], ^cRef [12], ^d Ref [13]

Tableau III.2: Paramètre du réseau a (Å) et module de compressibilité B (Gpa) et sa dérivée B' calculés par les méthodes WC-GGA et PBE-GGA comparés à d'autres données expérimentales et théoriques de l'alliage $Al_xIn_{1-x}N$.

Les résultats obtenus des propriétés structurales de nos composés peuvent être discutés comme suit :

- Une concordance du paramètre de maille avec les valeurs expérimentales, avec un léger écart de l'ordre de 0.2% pour les deux composés AlN et InN.
- le module de compressibilité B pour les deux composés (AlN, InN) adopte un comportement contraire au paramètre du réseau à savoir une sous-estimation par rapport à les autres résultats mais une bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

- A notre connaissance, il n'existe aucun résultat expérimental concernant les propriétés structurales de les alliages ternaires, ce qui nous permet de dire que nos résultats peuvent servir comme référence.
- Finalement, on peut dire que nos résultats pour les composés binaires s'accordent bien avec ceux obtenus expérimentalement que théoriquement, tout en considérant le comportement de la GGA (la surestimation du paramètre de réseau et la sous-estimation du module de compressibilité).

Notons enfin que le paramètre du réseau croît avec la croissance du numéro atomique de l'atome X de la colonne V. Par contre le module de compressibilité adopte un comportement contraire, il diminue lorsque le numéro atomique de l'atome X de la colonne V augmente.

Concernant la dépendance en composition du paramètre du réseau, la loi de Végard [14] indique que pour des solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique; cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité.

En effet pour un alliage :

$AB_{1-x}C_x$, le paramètre du réseau s'écrit :

$$a(AB_{1-x}C_x) = x a_{AC} + (1-x) a_{AB} \quad (\text{III-4})$$

Où a_{AC} et a_{AB} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et AB respectivement.

La variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x des alliages considérés est représentée sur la figure (III.6). Notons que dans plusieurs travaux expérimentaux et théoriques [10], cette loi a été violée pour des alliages semi-conducteurs où il a été observé un non linéarité de la variation du paramètre du réseau avec la concentration.

Pour l'alliage $Al_xIn_{1-x}N$ la constante du réseau varie presque linéairement avec la composition et donc obéit à la loi de Végard, nous constatons une concordance entre les calculs DFT et ceux de Végard.

Les écarts à la linéarité ou "bowings" sont faibles et sont égaux à -0.6259, -0.6571 Å pour les approximations WC-GGA et PBE-GGA respectivement.

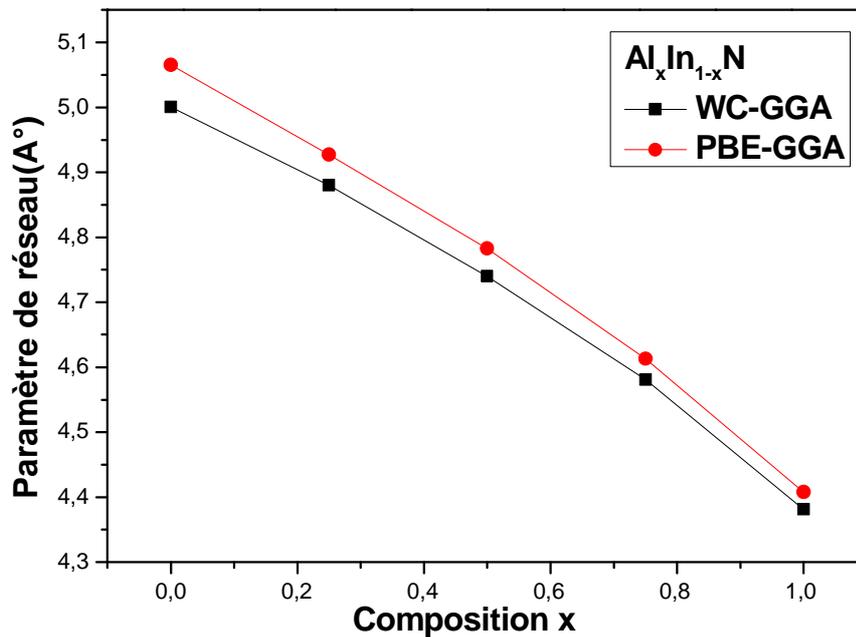


Figure III.6 : Variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ en utilisant l'approximation WC-GGA et PBE-GGA.

Concernant la dépendance en composition du module de compressibilité d'alliages étudié, celle-ci est représentée sur la figure(III.7). Nous remarquons que le module de compressibilité augmente en fonction de la composition x pour l'alliage $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$. Nous observons une importante déviation de la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD : Linear Concentration Dependence). Des valeurs importantes ont été trouvées pour les paramètres de "bowings" et qui sont égales à 67.2944, et 70.6092 GPa pour les approximations WC-GGA et PBE-GGA, respectivement. Ces grandes valeurs des "bowings" sont attribuées aux grandes différences des modules de compressibilités des composés binaires parents. Il est bien clair d'après la figure, que lorsque la composition augmente, le module de compressibilité augmente, cela suggère que lorsque la concentration x augmente de

$x = 0$ (AlN) à $x = 1$ (InN), ce matériau devient moins compressible. Une comparaison plus précise du comportement d'alliages ternaire $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ montre qu'une diminution de la constante du réseau est accompagnée d'une augmentation du module de compressibilité.

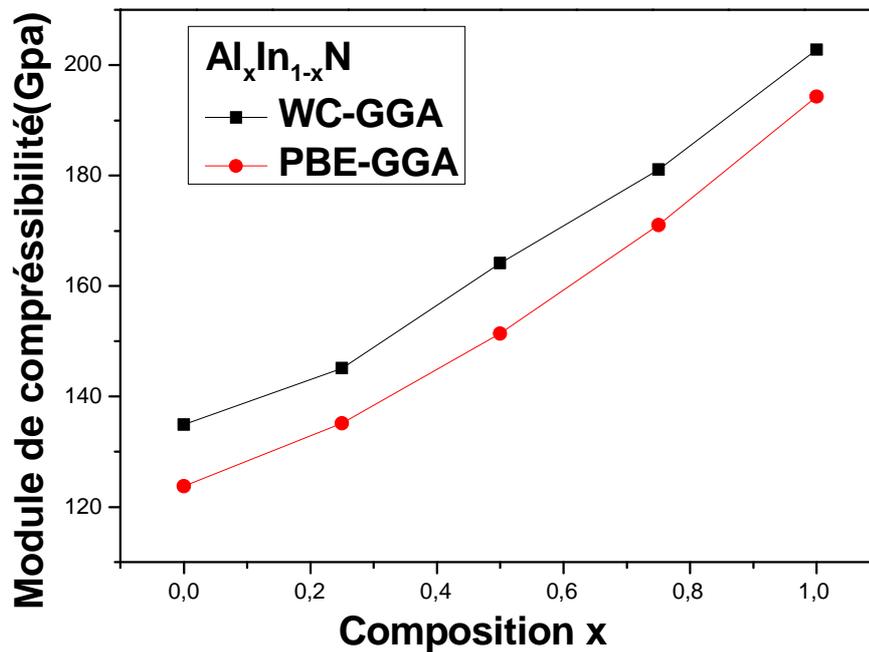


Figure III.7 : Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $Al_xIn_{1-x}N$ en utilisant l'approximation WC-GGA et PBE-GGA.

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Structure de bandes :

Dans cette partie, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des composés binaires AlN, InN, et des alliages ternaires $Al_{0.25}In_{0.75}N$, $Al_{0.50}In_{0.50}N$ et $Al_{0.75}In_{0.25}N$ en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Afin d'améliorer les valeurs des gaps, en plus de l'approximation WC-GGA, PBE-GGA, l'approximation mBJ [15] a été également utilisée. Cette dernière est utilisée pour améliorer les résultats des gaps énergétiques, pour être comparables à l'expérience. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés par le calcul auto cohérent réalisé précédemment.

Les figures (III.8 - III.12) montrent les structures de bandes des composés binaires InN, AlN et les alliages $\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$, $\text{Al}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$ et $\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$ se calculées à l'aide de l'approximation mBJ.

Les résultats obtenus pour les concentrations x ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) pour nos alliages, ainsi que des données théoriques concernant les composés binaires sont rassemblés dans le tableau III. 3. Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

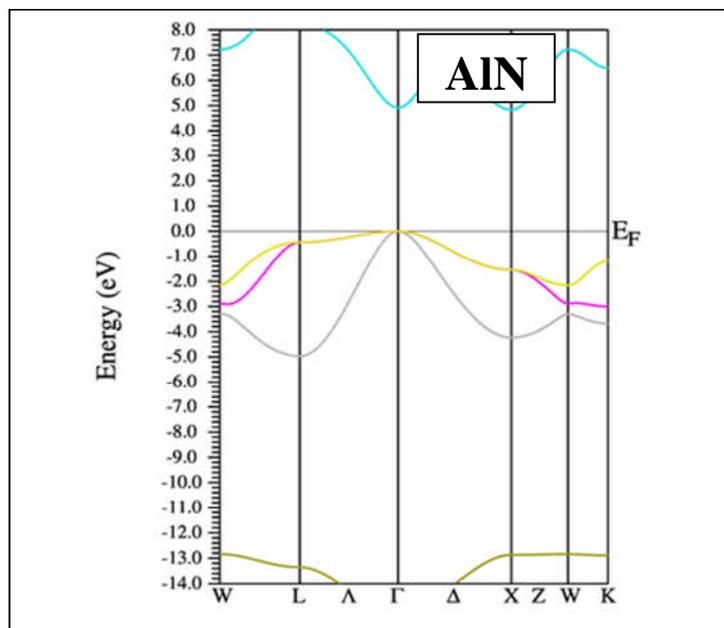


Figure III.8 : Structure de bandes du composé AlN en utilisant l'approximation (mBJ).

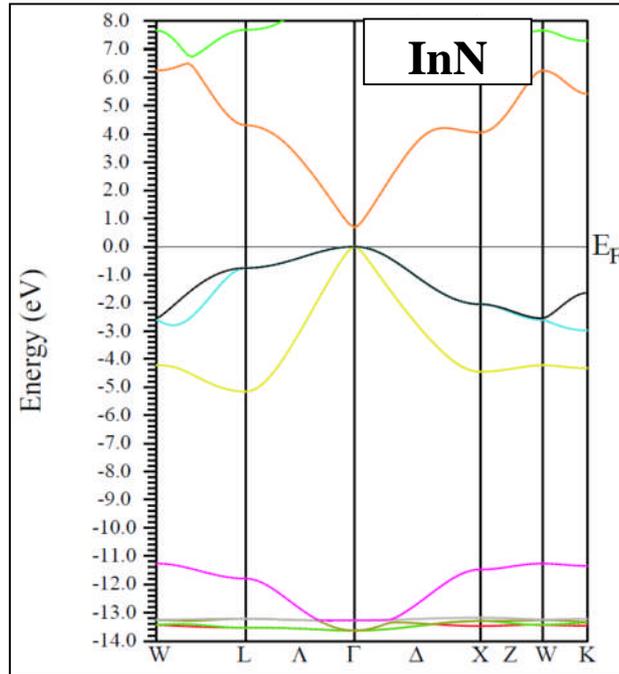


Figure III.9 : Structure de bandes du composé InN en utilisant l'approximation (mBJ).

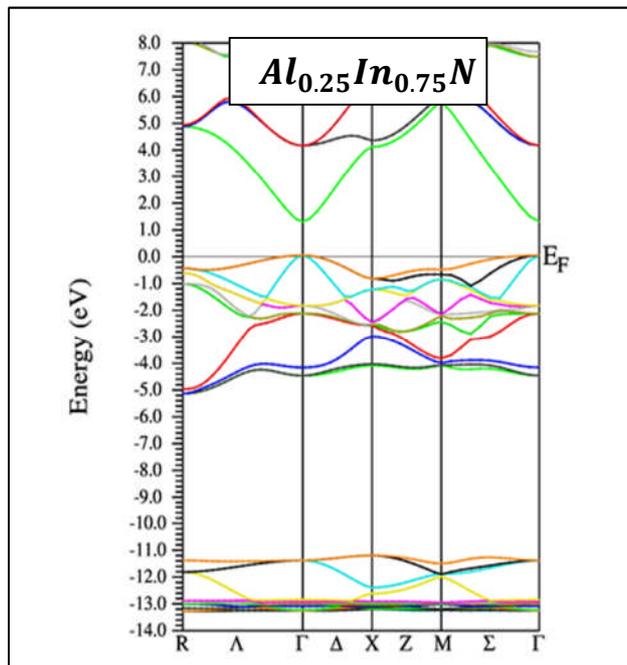


Figure III.10 : Structure de bandes de l'alliage Al_{0.25}In_{0.75}N en utilisant l'approximation (mBJ).

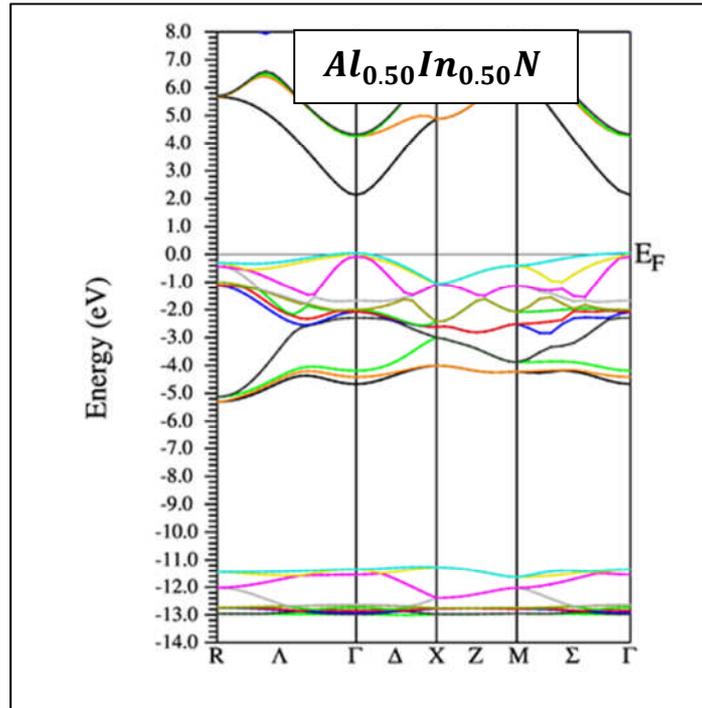


Figure III.11 : Structure de bandes de l'alliage $Al_{0.50}In_{0.50}N$ en utilisant l'approximation (mBJ).

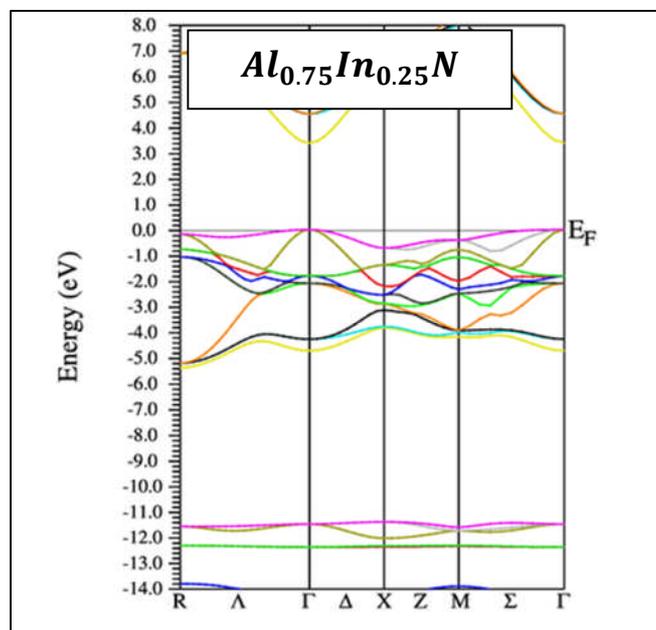


Figure III.12 : Structure de bandes de l'alliage $Al_{0.75}In_{0.25}N$ en utilisant l'approximation (mBJ).

| Alliages $Al_xIn_{1-x}N$ | Concentration X | Transition | Nos calculs Energie du gap (eV) | | | Autres Calcul | Valeur exp |
|---|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| | | | WC- GGA | PBE- GGA | Mbj | | |
| InN | 0 | Γ - Γ Γ -x | 0.000 2.76349 | 0.0000 2.88717 | 0.68278 4.04606 | 0.00 ^f | 0.6 ^f |
| Al _{0.25} In _{0.75} N | 0.25 | Γ - Γ Γ -x | 0.22539 3.14790 | 0.19081 3.15706 | 1.31406 4.50 | - - - | - - - |
| Al _{0.50} In _{0.50} N | 0.5 | Γ - Γ Γ -x | 1.02958 3.82705 | 1.09673 3.90150 | 2.13286 4.87745 | - - - | - - - |
| Al _{0.75} In _{0.25} N | 0.75 | Γ - Γ Γ -x | 2.36614 4.62937 | 2.18589 4.51112 | 3.42562 5.69058 | - - - | - - - |
| AlN | 1 | Γ - Γ Γ -x | 3.94077 3.21011 | 3.94365 3.30623 | 4.92058 4.83882 | 3.21 ^e | 4.9 ^a |

^a Ref [10], ^eRef [16], ^f Ref [17]

Tableau III-3: Valeurs des différents gaps énergétiques de transition Γ - Γ , Γ -x d'alliage $Al_xIn_{1-x}N$ en utilisant WC-GGA, PBE-GGA et mBJ (en eV) comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentaux.

D'après nos résultats, nous constatons que le composé binaire InN et tous les alliages ternaires présentent un gap direct suivant la direction $\Gamma - \Gamma$, ou le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident au même point Γ ($\vec{k} = 0$). Par contre le composé binaire AlN présente un gap indirect ou le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situe dans deux point différent X et Γ .

Nous remarquons que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par les approximations WC-GGA et PBE-GGA sont sous-estimées par rapport à l'expérimental et sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques calculées. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT. La DFT étant une théorie appropriée à l'état fondamental, elle décrit mal les états excités. Cependant, une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé l'approximation mBJ, ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec la WC-GGA et PBE-GGA. Cette approximation (mBJ) proposée par Tran et Blaha a montré des résultats concordant parfaitement avec l'expérience [10,17].

Cette approche a conduit à de bons résultats pour les propriétés qui dépendent de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. La concordance des gaps obtenus par l'approximation mBJ avec l'expérimental est du même ordre que celle utilisant les méthodes hybrides telle que GW.

Concernant les autres travaux théoriques, nous constatons que ces derniers sont bien comparables à nos résultats, ceci est dû probablement à l'utilisation des mêmes approximations, les faibles différences sont. Dues aux paramètres utilisés dans les calculs.

La variation du gap énergétique en fonction de la composition x de l'alliage étudié est montrée sur la **figure (III.13)** et ce pour l'approximation mBJ quand la cellule unitaire est définie par le paramètre du réseau d'équilibre calculé à l'aide de l'approximation WC-GGA.

Il est clairement visible que les deux courbes des gaps en fonction de la concentration ont presque la même allure, c'est à dire une variation non linéaire.

En effet d'une manière générale, le gap d'un alliage AB_xC_{1-x} est décrit en termes de gaps des composés binaires AB et AC , E_{AB} et E_{AC} par la formule:

$$E_g = xE_{AB} + (1-x)E_{AC} - x(1-x)b \quad (\text{III-5})$$

Où la courbure b est généralement connue sous le nom de "paramètre de bowing".

Les gaps énergétiques varient d'une manière non linéaire avec la concentration donnant un facteur de bowing positif dans les cas où le potentiel d'échange et corrélation est traité par le mBJ ou le WC-GGA.

Nous avons calculé le paramètre de "bowing" en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique.

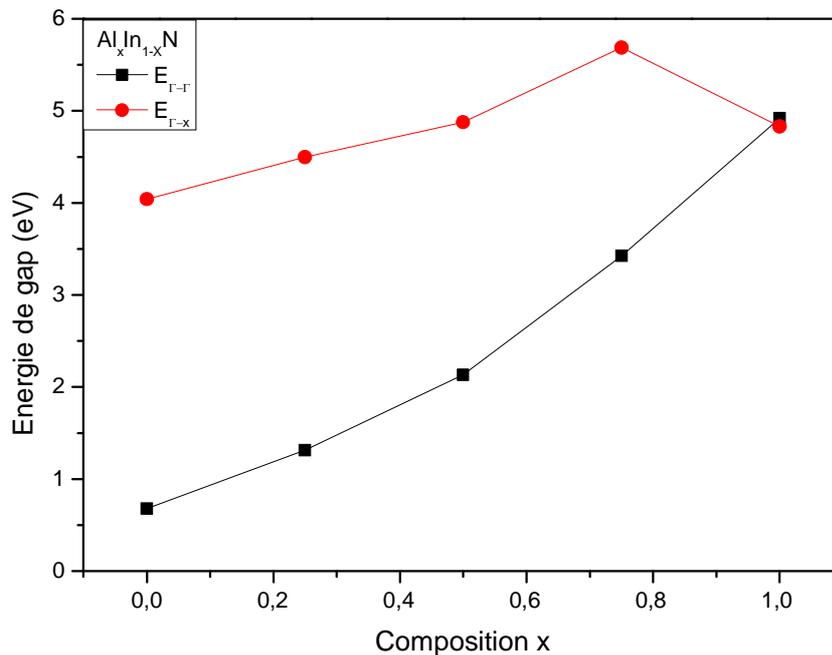


figure (III-13) :La variation du gap énergétique en fonction de la composition x de l'alliages $Al_xIn_{1-x}N$ en utilisant mBJ.

III-5-Les propriétés optiques :

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière [18].

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [19].

III-5-1-Interaction rayonnement matière :

Les interactions rayonnement-matière, et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se

propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [20] :

$$E = h \nu = \hbar \omega \quad (\text{III-6})$$

III-5-2 La réflexion des ondes planes :

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (\text{III-7})$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$K(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-8})$$

Pour $k = 0$ n est réel le coefficient de réflexion deviennent:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{III-9})$$

III-6-Propriétés diélectriques:

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par le constant diélectrique complexe $\epsilon(\vec{K}, \omega)$, qui relie le vecteur champ électrique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D} . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [21].

Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelées relations de Kramers-Kroning. Le constant diélectrique complexe est donné par (22-23)

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_1 + i\boldsymbol{\varepsilon}_2 \quad (\text{III-10})$$

Elle relie le vecteur champ électrique \vec{E} au déplacement dans le solide \vec{D} par la relation.

$$\vec{D}(\vec{K}, \omega) = \boldsymbol{\varepsilon}(\omega)\vec{E}(\vec{K}, \omega) \quad (\text{III-11})$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire $\boldsymbol{\varepsilon}_2$ traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle $\boldsymbol{\varepsilon}_1$ est liée à la polarisation du milieu. La partie imaginaire $\boldsymbol{\varepsilon}_2$ pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ (24-25)

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_i) \delta(E_f-E_i-\hbar\omega) d^3k \quad (\text{III-12})$$

où les $\langle i|M|j\rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final respectivement, 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 $|\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_i) = P_{VC}$ 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 représentée par la fonction de Dirac: $\delta(E_f-E_i-\hbar\omega)$

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kroning (26, 27)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1(\omega) = \mathbf{1} + \frac{2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \boldsymbol{\varepsilon}_2(\omega')}{(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega' \quad (\text{III-13})$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega}) = -\frac{2\boldsymbol{\omega}}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\boldsymbol{\omega}')-1}{(\boldsymbol{\omega}'^2-\boldsymbol{\omega}_{12})} d\boldsymbol{\omega}' \quad (\text{III-14})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe

$$\mathbf{N}(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{n}(\boldsymbol{\omega}) + i\mathbf{K}(\boldsymbol{\omega}) \quad (\text{III-15})$$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation: $\varepsilon = N^2$

Avec

$$\varepsilon_1(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{n}^2 - k^2 \quad (\text{III-16})$$

$$\varepsilon_2(\boldsymbol{\omega}) = 2\mathbf{n}k \quad (\text{III-17})$$

Les grandeurs $\mathbf{n}(\boldsymbol{\omega})$ et $\mathbf{K}(\boldsymbol{\omega})$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes (28-29)

$$\mathbf{n}(\boldsymbol{\omega}) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\boldsymbol{\omega})}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\boldsymbol{\omega}) + \varepsilon_2^2(\boldsymbol{\omega})}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-18})$$

$$k(\boldsymbol{\omega}) = \left\{ + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\boldsymbol{\omega}) + \varepsilon_2^2(\boldsymbol{\omega})}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\boldsymbol{\omega})}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-19})$$

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{III-20})$$

α est relié à ϵ_2 par la relation:

$$\alpha = \frac{\epsilon_2 \omega}{c n} \quad (\text{III-21})$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

III-7- Résultats :

III-7-1-Fonction diélectrique les composés :

Les figures (III-14-1), (III-14-2) reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\epsilon_1(\omega)$ respectivement pour le composé $Al_xIn_{1-x}N$ calculée dans la direction A à partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique et sont regroupées dans le tableau III-4.

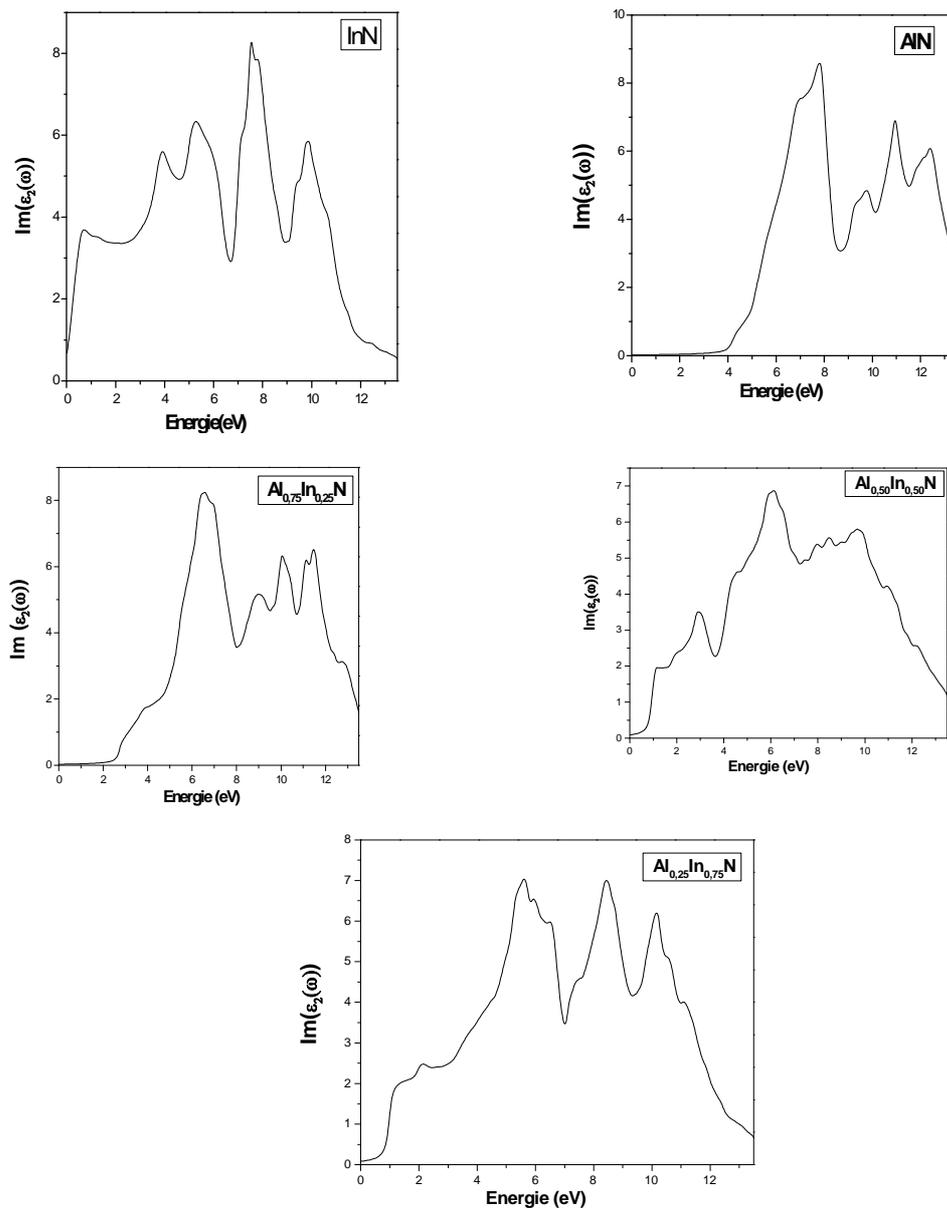
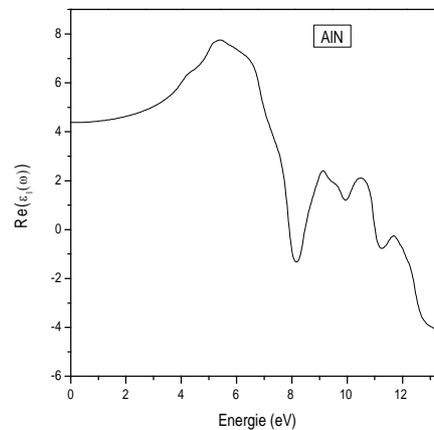
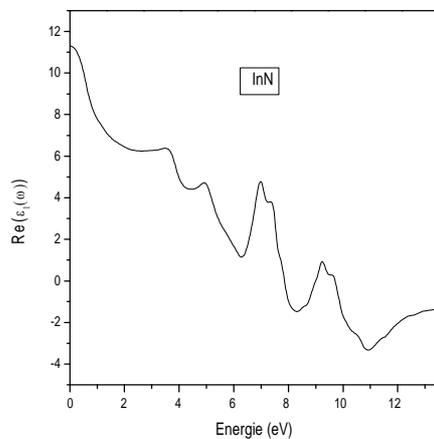


Figure III-14-1 : La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon du composé $Al_xIn_{1-x}N$. en utilisant l'approximation WC- GGA

Les résultats de calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie allant de 0 à 13 eV pour ces composés sont illustrés dans le **Figure(III-14-1)**. L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les Cinq composés, et les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspond aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 0.05, 0.58, 0.50, 2.5 et 3.95 eV pour InN, Al_{0.25}In_{0.75}N, Al_{0.50}In_{0.50}N, Al_{0.75}In_{0.25}N et AlN respectivement. L'origine de ces points est due à la transition (Γ - Γ) pour In et l'alliage et (Γ - X) pour AlN optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Ainsi, nous remarquons à côté du pic fondamental les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés 7.54, 5.65, 6.16, 6.57 et 7.8 eV. Ces pics caractérisent les transitions (Lv-Lc).



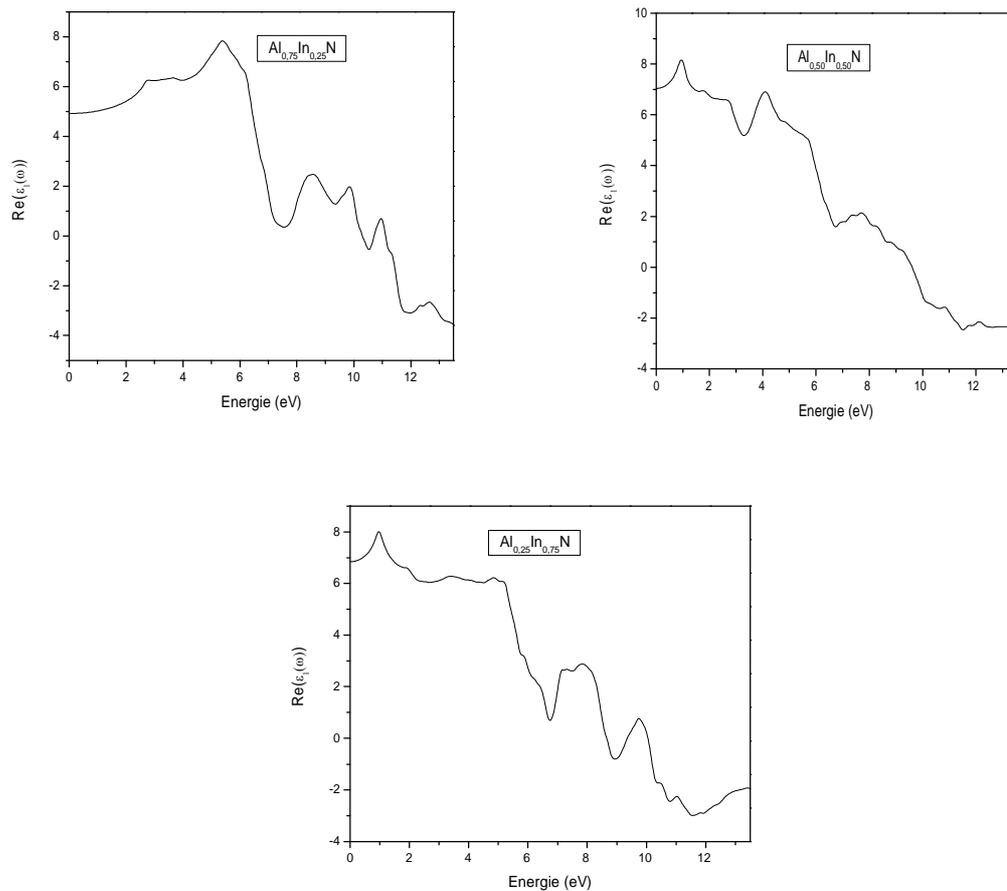


Figure III-14-2 : La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon du composé $Al_xIn_{1-x}N$. en utilisant l'approximation WC- GGA

La figure (III-14-2) montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés InN, $Al_{0.25}In_{0.75}N$, $Al_{0.50}In_{0.50}N$, $Al_{0.75}In_{0.25}N$ et AlN. Le passage à zéro des Cinq spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\epsilon_1(0)$ prend les valeurs maximales aux énergies: 0.16eV, 1.01eV, 0.93, 5.4eV et 5.24eV, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

D'après les résultats calculés de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous avons déterminé la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ qui est une quantité plus importante et donnée par la limite inférieure de l'énergie de $\epsilon(\omega)$. Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction statique $n(0)$ obtenues pour tous les composés sont regroupées dans le tableau (III-4). La comparaison avec les données théoriques disponibles dans la littérature a été également faite. On remarque que les

valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques
 Les valeurs de la fonction diélectrique pour chaque composé sont regroupées dans le tableau suivant :

| Composé x | Nos calculs WC-GGA $\epsilon_1(0)$ | Autres calculs |
|---|---------------------------------------|----------------------|
| InN | 11.318 | 11.8431 ^g |
| Al _{0.25} In _{0.75} N | 6.847 | |
| Al _{0.50} In _{0.50} N | 7.001 | |
| Al _{0.75} In _{0.25} N | 4.991 | |
| AlN | 4.393 | 4.1736 ^g |

^gRéf [30]

Tableau III-4 : Les valeurs la partie réelle $\epsilon_1(0)$ pour composé $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$

III-7-2 L'indice de réfraction et la réflectivité :

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est présenté sur les figures (III-15-1) et (III-15-2) pour le composé étudié. D'après ces courbes, la valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$ regroupées dans le tableau (III-5)

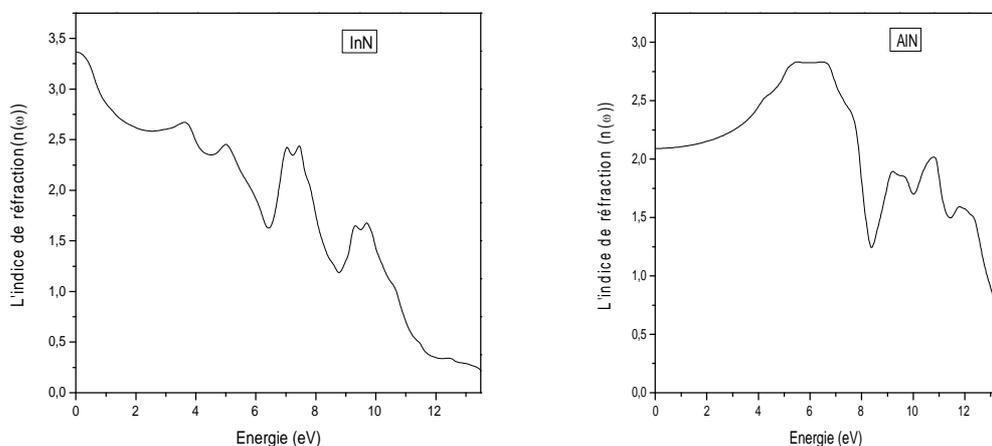


Figure III-15-1 : La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé AlN et InN

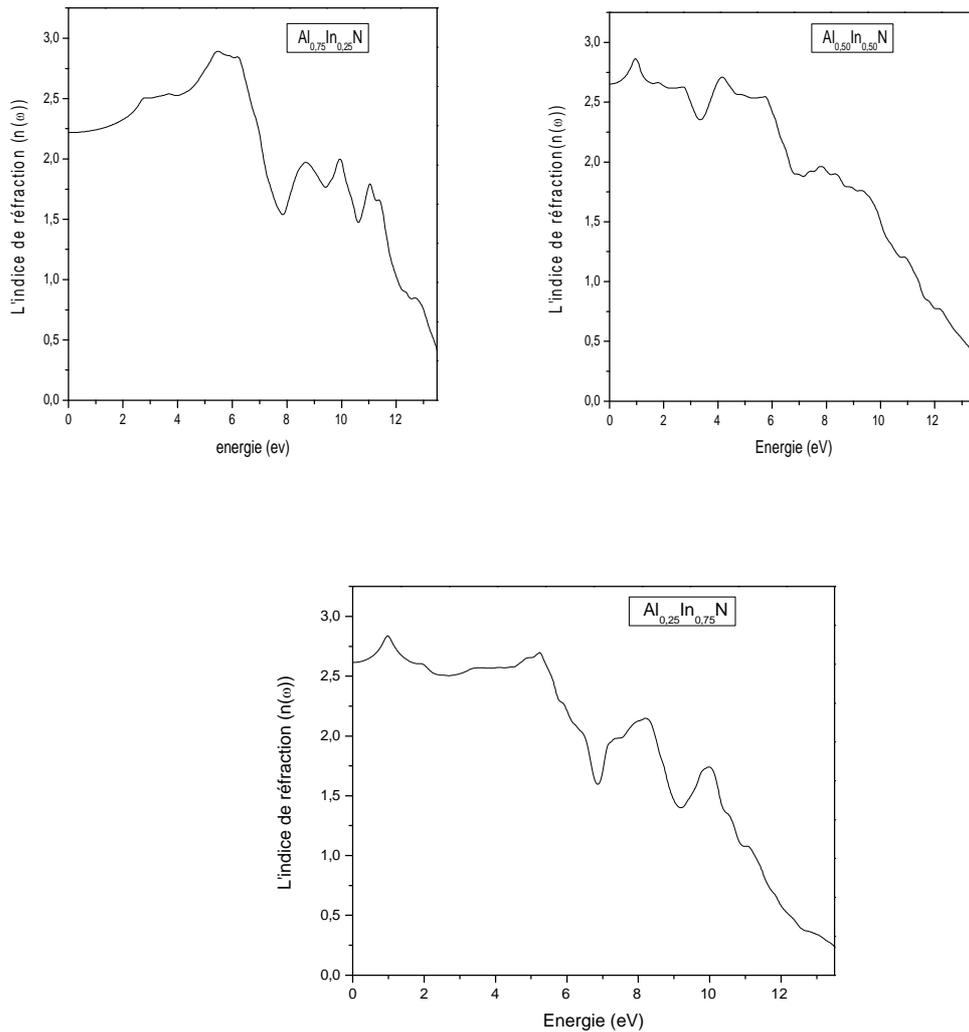


Figure III-15-2 : La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon de composé ternaire $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$

| Composé x | Nos calculs WC-GGA $n(0)$ | Autres calculs |
|---|------------------------------|--------------------|
| InN | 3.362 | 3.441 ^g |
| Al _{0.25} In _{0.75} N | 2.594 | |
| Al _{0.50} In _{0.50} N | 2.628 | |
| Al _{0.75} In _{0.25} N | 2.251 | |
| AlN | 2.067 | 2.042 ^g |

^gRéf [30]

Tableau III-5 : Les valeurs de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour composé $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$

La variation de l'indice de réfraction est donnée par les figures (III.15.1) et (III.15.2) pour l'alliage. On voit clairement, que l'indice de réfraction prend les valeurs maximales aux énergies 0.07eV, 0.98eV, 0.93eV, 5.42 eV et 6.04.eV pour In, Al_{0.25}In_{0.75}N, Al_{0.50}In_{0.50}N, Al_{0.75}In_{0.25}N et AlN respectivement. Nous avons calculé également les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ ($\omega=0$) sont reportées dans le Tableau (III-5) comparées à d'autres travaux théoriques. Une bonne concordance est observée.

Cette variation pour chaque composant est diminué au augmenté de nouveau de façon non monotone en fonction de l'énergie du photon.

III-7-3- La réflectivité :

Les figures (III-16-1) et (III-16-2) montrent la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons incidents. Pour les composé binaire (InN, AlN) $R(\omega)$ indique un maximum de haute énergie, et pour les ternaire (Al_{0.25}In_{0.75}N, Al_{0.50}In_{0.50}N, Al_{0.75}In_{0.25}N), $R(\omega)$ indique deux maximums de 0.98eV, 0.93eV et 5.45 eV. Donc nos matériaux étudiés sont a priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine d'optoélectronique.

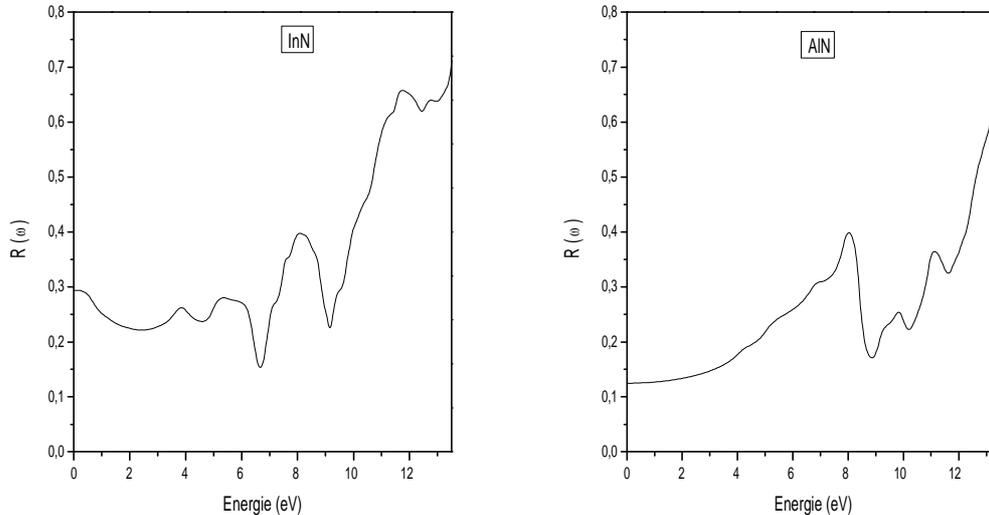


Figure III-15-1 : La variation de réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé AlN et InN

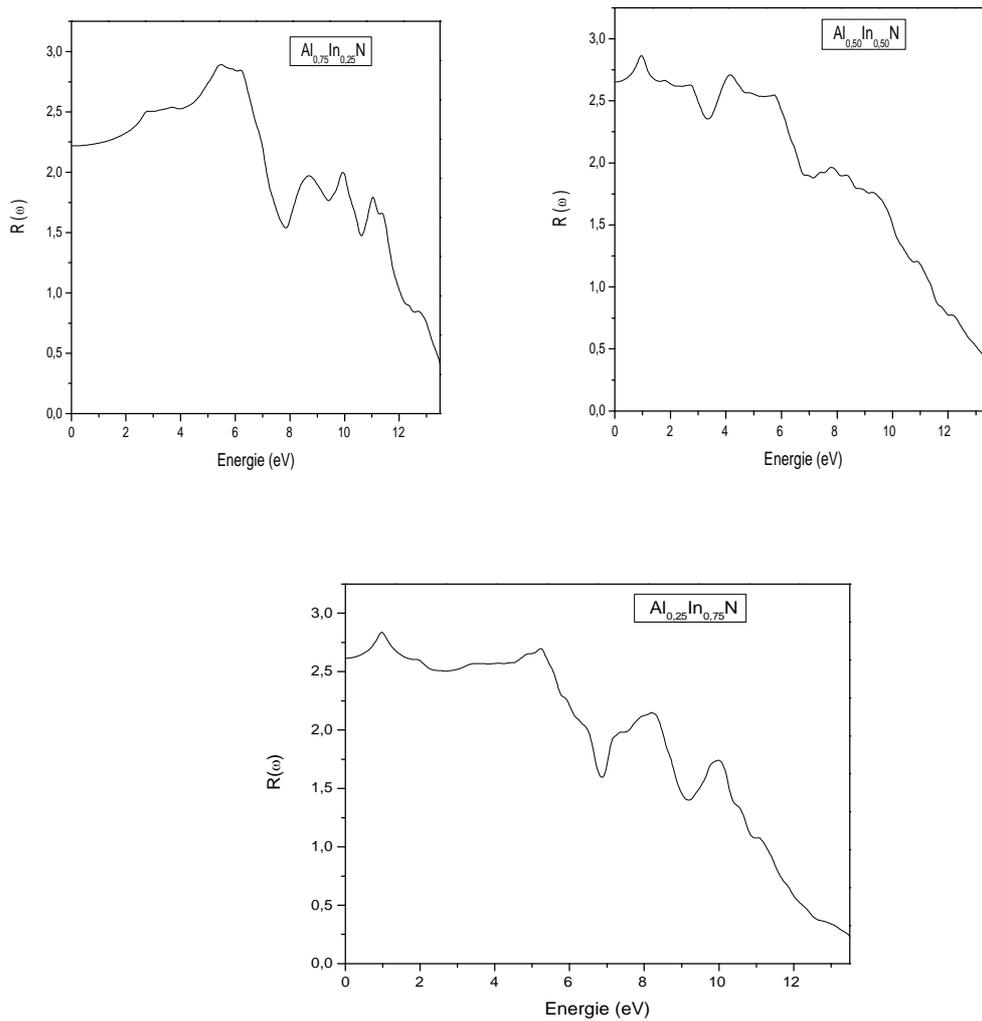


Figure III-15-2 : La variation de réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon de composé ternaire $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$

III-7-4 Le coefficient d'absorption :

Dans la figure III-16, on présente les spectres du coefficient d'absorption (α) de composé $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$.

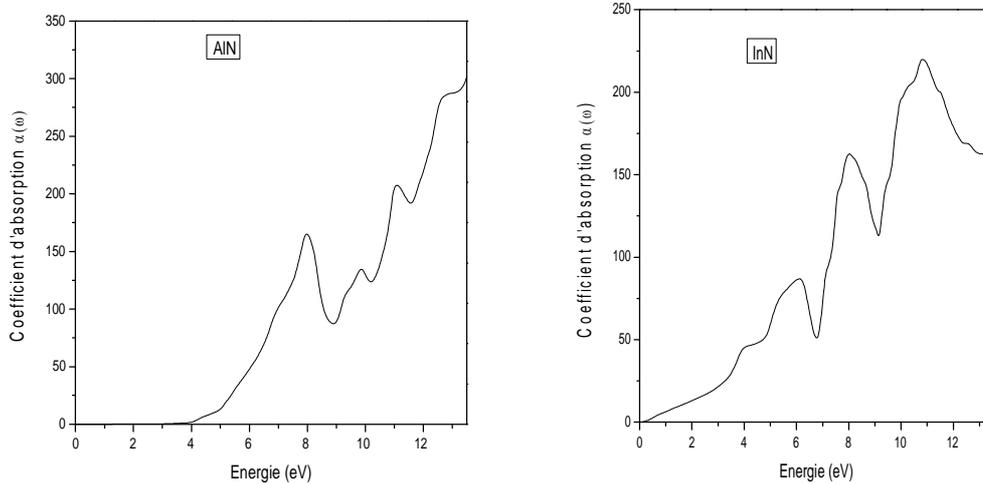
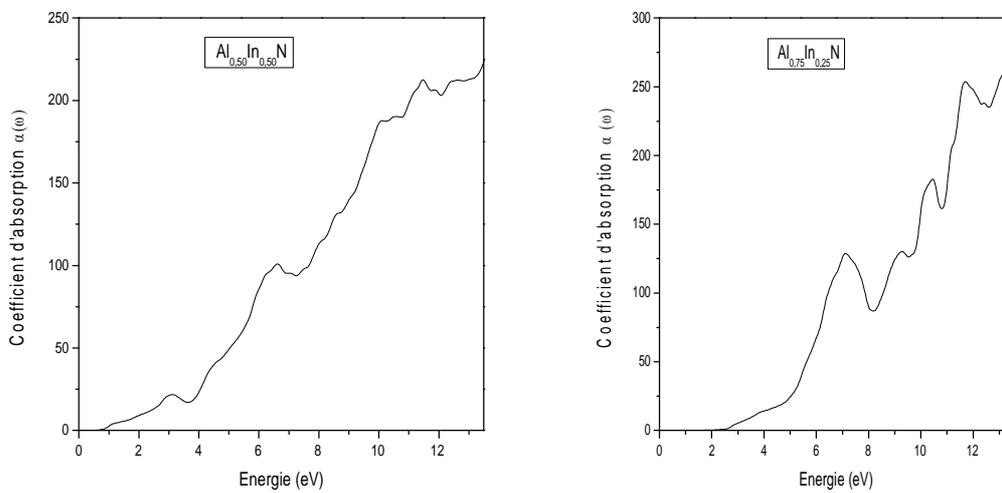


Figure III-16-1: Courbe du coefficient d'absorption d'AlN et InN en fonction de $h\nu$ pour l'approximation WC- GGA



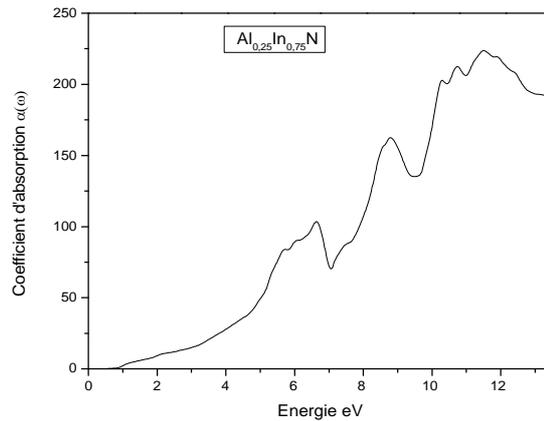


Figure III-16-2 : Courbe du coefficient d'absorption de fonction $Al_xIn_{1-x}N$ en de $h\nu$ pour l'approximation WC- GGA

Les figures [(III.16.1),(III.16.2)]représentent la variation de la coefficient d'absorption . D'après cette figure, on peut constater clairement que $\alpha(\omega)$ présente un très faible énergie au point 0 eV au-delà elle est augment a valeur se situe dans l'énergie 13.43 eV pour AlN, $Al_{0.50}In_{0.50}N$, $Al_{0.75}In_{0.25}N$ et 10.83Ev pour InN et 11.5eV pour $Al_{0.25}In_{0.75}N$ et par conséquent l'absorption est maximale

III-7-5 Pert l'énergie :

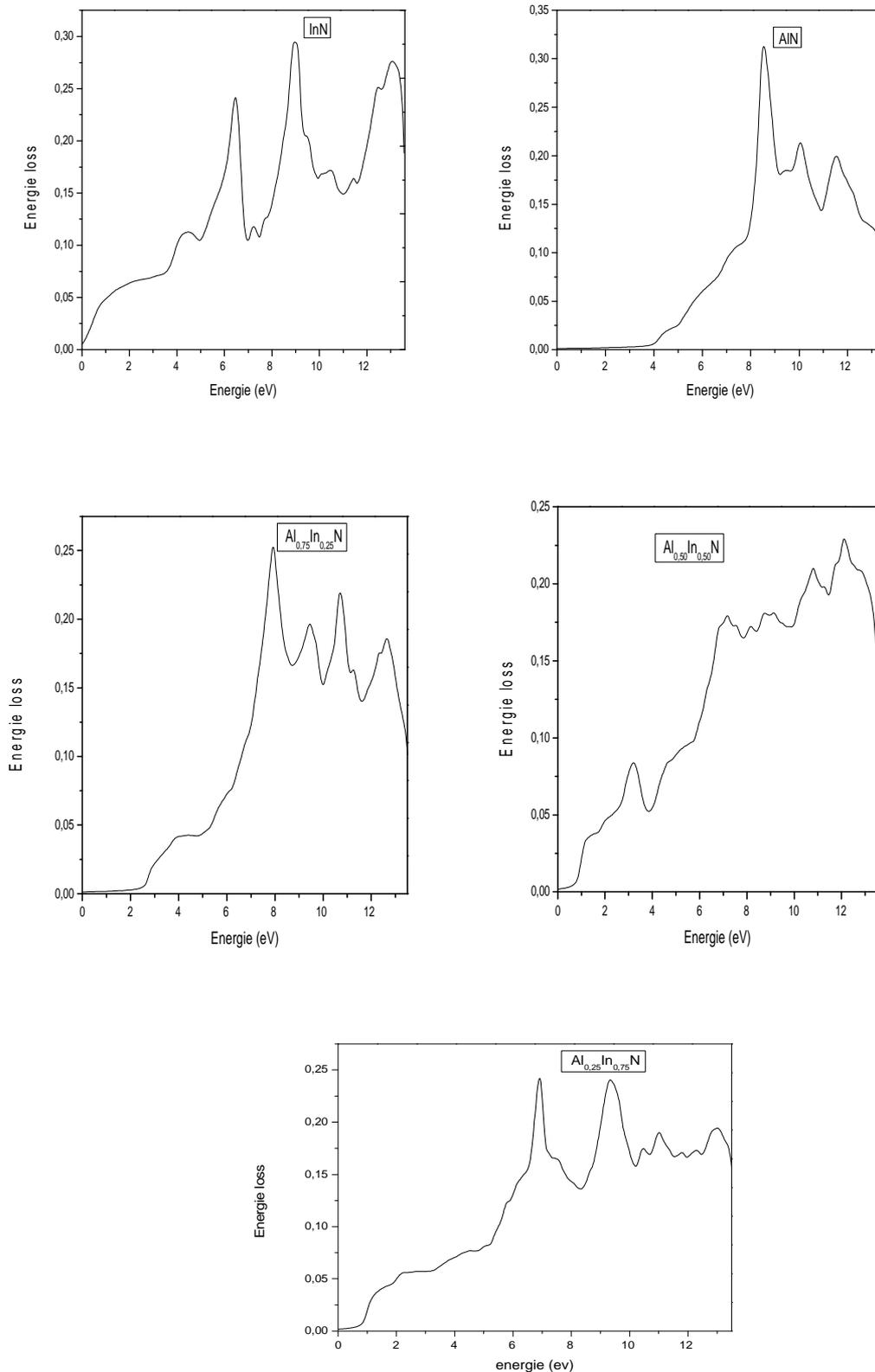


Figure III-17 : L'énergie loss pour l'alliage ternaire $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ avec la concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Nous constatons que l'énergie loss pour les composés binaires AlN et InN est nulle jusqu'à la valeur 4 eV et 0 eV respectivement augmentent à une valeur maximale de 8,55 eV 9,04 eV cette remarque signifie que l'absorption est maximale depuis avec l'augmentation de l'énergie loss donne une réflectivité.

Pour les ternaires, la perte d'énergie commence à valeur 1eV pour $x=0.25$ et 0.5 , 2.5eV pour $x=0.75$ jusqu'à une valeur maximale 6.4 eV, 12.10 eV, 7.94 eV

Alors l'augmentation d'énergie loss accompagne l'augmentation de la réflectivité et la diminution de l'absorption.

Références III :

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 42 (1975) 3060
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2008.
- [5] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [6] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [7] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [8] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [10] I. Vurgaftman, J.R. Ram-Mohan, « band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys » J. Appl. Phys. ; Vol. No. 11 (2001) .
- [11] J.H. Edgrad, « Properties of Group-III Nitrides » Electronic Materials Information Service (EMIS) Data reviews Series, Institution of Electrical Engineers (IEE), London (1994)
- [12] M. Abu-Jafara, A.I. Al-Sharift, A. Qteish, « FP-LAPW and pseudopotential calculations of the structural phase transformations of GaN under high-pressure » Solid Stat. Comm. 116, 389 (2000) .
- [13] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Physical Review ; B 46, 10086 (1992).
- [14] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17.
- [15] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Letters 102 (2009) 226401.
- [16] K. Mohammed Benali, « First-Principle Study of Structural, Elastic and Electronic properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN : Mn and GaN : Mn systems ». Doctor. Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen, 2 (2004) .
- [17] Patrik Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, (accepted at Phys. Rev. B) (2008).
- [18] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.

- [19] H. Mathieu, Physique des Semi-conducteurs et des Composants électronique, 4 Ed. Masson (1998) 21, 23, 24, 25, 33, 419, 420.
- [20] C. Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université (1983) 287, 325.
- [21] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [22] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [23] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [24] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [25] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [26] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B 66 (2002) 165105.
- [27] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, Phys. Rev. B 60 (1999) 8610.
- [28] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [29] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [30] Baghdâd nawel évolution du paramètre exciton de bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V.

Conclusion :

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, électroniques, optiques des composés semi-conducteurs binaires InN, AlN et leurs alliages ternaire : $Al_xIn_{1-x}N$ par la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires a montré une bonne concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental et ceux des autres méthodes théoriques. Comparativement aux autres méthodes de calcul, la WC-GGA s'est révélé une approche efficace dans la détermination des propriétés d'équilibre. Donc, nous pouvons conclure que l'approximation WC-GGA a apporté des améliorations remarquables sur les propriétés structurales. Cependant pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent servir comme référence pour de futurs travaux.

Notre calcul de la structure électronique des composés binaires AlN, InN et les alliages ternaires révèle la présence d'un gap direct Γ - Γ pour l'InN et les trois ternaires, par contre celui du composé binaire AlN est indirect Γ -X. La récente approximation mBJ utilisée dans nos calculs de structure de bande a donné un gap très comparable à celui de l'expérience, ce qui est une correction de taille pour le calcul des gaps déterminés par la DFT qui sont très souvent erronés comparés à ceux de l'expérimental.

Nous nous sommes intéressés aussi aux propriétés optiques de ces matériaux. Nous avons déterminé à partir des schémas de bandes, les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures sur la courbe de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, d'autres grandeurs optiques ont été également étudiées à savoir la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et l'énergie loss.