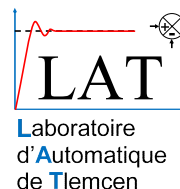




REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN



MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

M. ABDELLAOUI Mohamed Imad Eddine

Sur le thème

Modélisation et simulation des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs. Étude comparative entre les composés à base de nitrure

Soutenu publiquement le 04 juillet 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

M. Bachir CHIKH-BLED	MCA	Université de Tlemcen	Président
M. Lotfi Ibrahim KARAOUZENE	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant
M. Badre-eddine Nabil BRAHM	MCA	Université de Tlemcen	Examineur

Laboratoire Automatique Tlemcen(LAT)

Année Universitaire : 2021~ 2022

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ce travail et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadrant, enseignant au département de physique à l'université de Tlemcen, Mr.Lotfi Ibrahim KARAOUZENE, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de l'université de Tlemcen et les intervenants professionnels responsables de ma formation, pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci. Je remercie aussi :

- Le Président du jury : Mr. Bachir CHIKH-BLED
- L' Examineur : Mr. Badr-Eddine Nabil BRAHMI

De m'avoir honorer par leur présence et pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce modeste travail.

À la mémoire de mes parents
et à ma chère Assia

Table des matières

Table des figures	5
Liste des tableaux	6
INTRODUCTION GÉNÉRALE	7
1 LES SEMI-CONDUCTEURS III-N	8
1.1 Introduction	9
1.2 Propriétés physiques	10
1.2.1 Propriétés structurales	10
1.2.2 Propriétés optiques	11
1.2.3 Propriétés électroniques	13
1.2.4 Propriétés élastiques	16
1.3 Technique de dopage et de croissance :	17
1.3.1 HVPE	17
1.3.2 MOVPE	18
1.3.3 MBE	19
1.4 Applications	19
1.5 Conclusion	20
Bibliographie	21
2 MÉTHODES DE CALCULS	23
2.1 Introduction :	24
2.2 $\mathcal{H}\psi = E\psi$	25
2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	25
2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	26
2.4.1 Théorèmes de Kohn et Sham	26
2.4.2 L'approximation de la densité locale LDA	28
2.4.3 Approximations du gradient généralisé GGA	29
2.4.4 L'approche mBJ	29
2.4.5 Le cycle DFT	30
2.4.6 Le Code Wien2K	32
2.5 Conclusion	33

Bibliographie	34
3 RÉSULTATS	35
3.1 Introduction	36
3.2 Optimisations	36
3.2.1 Optimisation de structure	36
3.2.2 Les courbes $E(V)$	37
3.3 Propriétés électroniques	39
3.3.1 Structures de bandes	39
3.4 Conclusion	46
Bibliographie	47
CONCLUSION GÉNÉRALE	48
Bibliographie	49

Table des figures

1.1	Structure cristalline de la zinc-blende (a) et de la wurtzite (b) GaN [4] . Les projections montrent les différentes séquences d'empilement des plans compacts d'atomes	11
1.2	Diagramme de bande d'énergie des semi-conducteurs à Gap direct / indirect [5]	14
1.3	Zones de Brillouin en zinc-blende et wurtzite, indiquant des points k équivalents [9].	15
1.4	Structures de bande des cristaux de GaN : (a) GaN wurtzite; et (b) GaN zinc-blende. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne rouge). [4].	16
2.1	D'un Système à multi-corps vers la densité d'électrons	27
2.2	Organigramme du schéma d'itération DFT. Au début, une estimation initiale de la densité électronique est supposée, ce qui est nécessaire pour le calcul de, la diagonalisation des équations de Kohn-Sham, et l'évaluation ultérieure de $\rho(r)$ avec E_{tot} . Tant que le critère de convergence n'est pas satisfait, la procédure numérique se poursuit avec le dernier $\rho(r)$ au lieu de l'estimation initiale.	31
3.1	Courbe $E(V)$ du composé BN obtenue par optimisation(Wien2K) . .	37
3.2	Courbe $E(V)$ du composé AlN , obtenue par optimisation(Wien2K) .	38
3.3	Courbe $E(V)$ du composé GaN obtenue par optimisation(Wien2K) .	38
3.4	Courbe $E(V)$ du composé InN obtenue par optimisation(Wien2K) .	39
3.5	Première zone de Brillouin pour les réseaux cubiques à faces centrées, notamment la structure zinc-Blende, avec les points de haute symétrie marqués.[7]	40
3.6	Structures de bandes et DOS calculées du composé BN zinc-blende .	41
3.7	Structures de bandes et DOS calculées du composé AlN zinc-blende .	42
3.8	Structures de bandes et DOS calculées du composé GaN zinc-blende .	43
3.9	Structures de bandes et DOS calculées du composé InN zinc-blende .	44

Liste des tableaux

3.1	Résultats calculés des paramètres de maille à l'équilibre $a_0(\text{\AA})^{exp}$: Expérimentales sont issues de la Réf [6].	37
3.2	Comparaison entre les Gap d'énergies théorique en utilisant LDA, mBJ-LDA, et les Gap d'énergies expérimentales.	45

INTRODUCTION GÉNÉRALE

À l'heure actuelle, les semi-conducteurs des composés à base de nitrure en particulier les III-N constituent la base matérielle d'un certain nombre de produits commerciaux bien établis, ainsi que de nouvelles classes de dispositifs électroniques et optoélectroniques de pointe. Parmi les exemples, on peut citer les transistors bipolaires à haute mobilité électronique et les lasers à diode, etc.

Pour exploiter pleinement cette flexibilité, il est évident qu'on a besoin d'une base de données de paramètres de bande fiable, et à jour, pour alimenter les calculs de structures électroniques et les simulations de dispositifs. L'objectif du présent travail est la modélisation et simulation des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs à base de nitrure plus précisément III-N (BN , AlN , GaN et InN). Ce mémoire va être réparti en trois chapitres :

- Les semi-conducteurs III-N.
- Méthodes de calculs.
- Résultats.

Le premier chapitre va être consacré aux généralités sur les semi-conducteurs III-N tel leurs propriétés structurales , électroniques ect ...

Au deuxième chapitre nous allons passer en revue les méthodes de modélisation et de calculs des propriétés de ces semi-conducteurs, notamment les méthodes dites de premier principe et ab initio dont la DFT et les différentes approximation qu'y on drivent telle la LDA, GGA, mbj-LDA ect

Finalement, nous allons exploiter ces méthodes de calculs pour déterminer quelques propriétés structurales et électroniques tel que le paramètres de maille, la structure de bande et la densité d'états (DOS).

Chapitre 1

LES SEMI-CONDUCTEURS III-N

1.1 Introduction :

Les matériaux semi-conducteurs du groupe III-Nitrures, tels que GaN , InN , AlN , $InGaN$, $AlGaN$ et $AlInGaN$, sont d'excellents semi-conducteurs, couvrant une large gamme spectrale, de l'infrarouge 0.70 eV (InN) [1] à l'ultra violet (UV) 6.28 eV (AlN) [1], en passant par le visible, avec des propriétés uniques très adaptées à l'électronique moderne et les applications optoélectroniques.

Des percées remarquables ont été réalisées à la recherche et le développement dans ces matériaux et dispositifs, telles que la haute puissance, la haute luminosité, diodes électroluminescentes bleu-vert-blanc et diodes laser bleues (LD) ainsi que d'autres appareils optoélectroniques et électroniques et applications.

Les développements dans le domaine des semi-conducteurs du type III-N ont été spectaculaires en raison de leurs très attrayantes propriétés.

Les réalisations exceptionnelles dans le développement de LED bleues/ultraviolettes (UV) et transistors à hautes fréquences fonctionnant à hautes puissances et températures [3] ont prouvé les avantages remarquables des semi-conducteurs du type III-N. La large bande d'énergie d'une partie de ces semi-conducteurs rend ces matériaux de bons candidats pour l'absorbeur en couches dans les cellules solaires. La limite d'absorption de ces matériaux peut être variée pour optimiser l'efficacité de la cellule solaire.

Les dispositifs électroniques à base des III-N sont également plus respectueux de l'environnement parce qu'ils ne contiennent pas d'éléments toxiques tels que l'arsenic qui est utilisé pour fabriquer d'autres semi-conducteurs composés comme l'arséniure de gallium (GaAs) [3]. Au cours des dernières années, la recherche fondée sur les III-N a attiré une attention remarquable et une position importante dans la science et la technologie de ces semi-conducteurs en raison d'un grand nombre d'applications possibles.

Le GaN et ses alliages sont devenus des matériaux dominants pour la production de LED à haute luminosité et les LED qui émettent de la lumière dans la région verte/bleue du spectre visible.

Toutes ces applications ont démontré la pertinence technologique des composés du type III-N et la raison de ces matériaux devant faire l'objet d'un domaine de recherche actif.

1.2 Propriétés physiques :

1.2.1 Propriétés structurales :

Le groupe des matériaux binaires du type III-N tels que, AlN, GaN et InN peut cristalliser en trois phases structurales , wurtzite, zinc-blende et (NaCl).

Toutefois, la structure wurtzite est une structure thermodynamiquement stable aux conditions ambiantes. La structure zinc-blende est métastable et peut être stabilisée par la croissance hétéroépitaxiale de films minces sur les plans cristallins (001) de structures cubiques.

Une transition de phase vers la structure *NaCl* peut avoir lieu à haute pression.

Les structures wurtzite et zinc-blende sont similaires à bien des égards. Dans les deux cas, un élément du groupe III est entouré par quatre atomes d'un élément du groupe V, qui sont disposés sur les bords d'un tétraèdre.

De même, l'atome d'azote est entouré de quatre atomes d'éléments du groupe III.

De même, les douze voisins les plus proches sont à la même distance dans les deux structures.

La principale différence entre la structure wurtzite et la structure zinc-blende ne se trouve qu'au niveau des trois plus proches voisins, c'est-à-dire qu'elles ont des séquences d'empilement différentes (figure 1.1).

La séquence d'empilement de la structure wurtzite le long de la direction [001] est ABAB, tandis que celle de la structure zinc-blende le long de la direction [001] est ABCABC, où A, B et C font référence aux sites autorisés des paires III-N. Un défaut dans la séquence d'empilement peut transformer une structure en une autre ou créer un défaut structurel.

La structure wurtzite peut se transformer en structure de *NaCl* à haute pression. Lors de cette transformation, le caractère des liaisons change principalement de covalent à ionique et la coordination des atomes passe de quatre à six. La transition de phase structurale a été observée expérimentalement à des pressions de 22,9 GPa, 52,2 GPa et 12,1 GPa pour AlN, GaN et InN, respectivement [2].

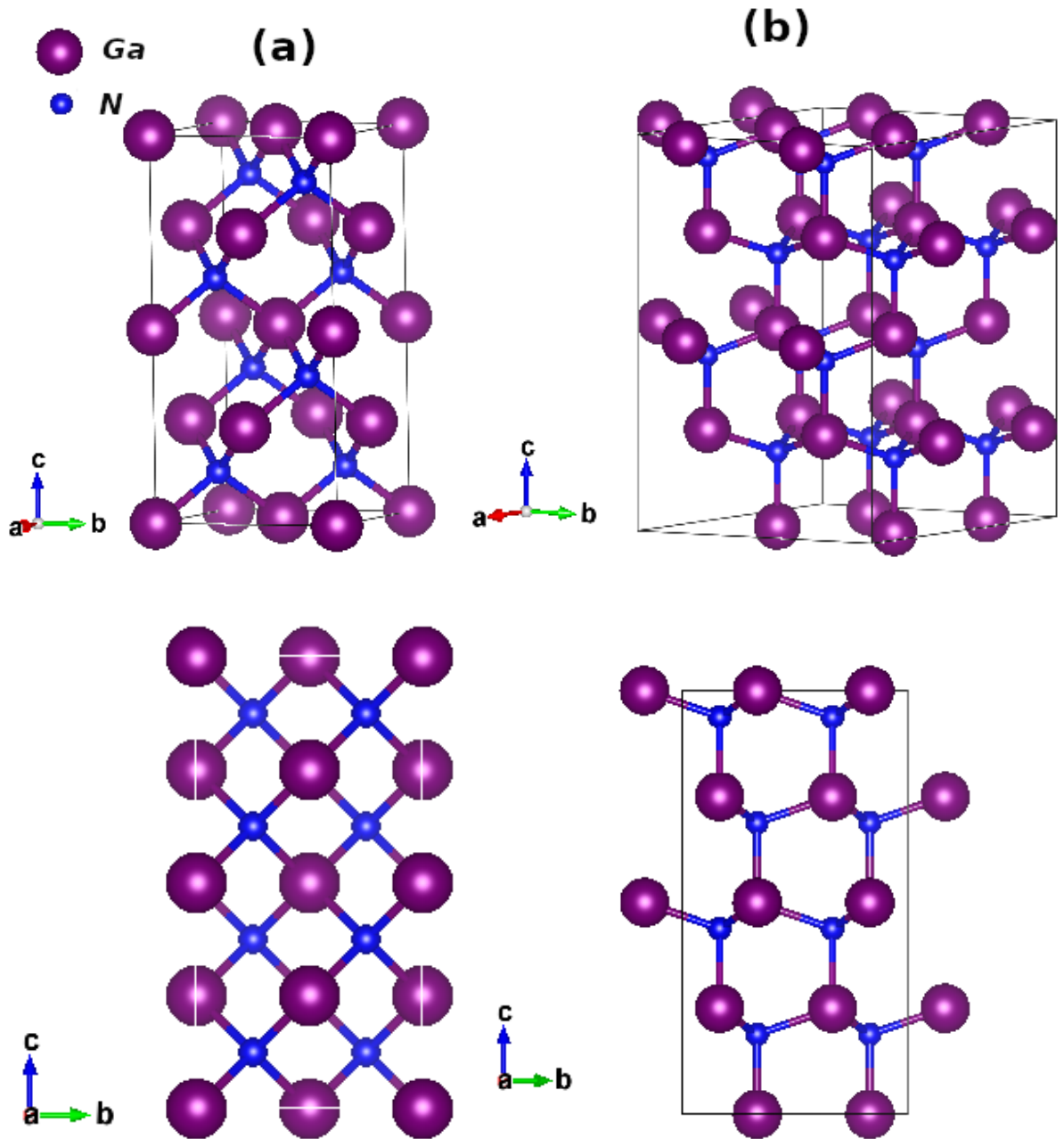


FIGURE 1.1 – Structure cristalline de la zinc-blende (a) et de la wurtzite (b) GaN [4] . Les projections montrent les différentes séquences d'empilement des plans compacts d'atomes

1.2.2 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des matériaux du type III-N sont d'une importance directe pour les applications optoélectroniques et électroniques .

Les expériences mesurant les propriétés optiques donnent également des informations sur une série de propriétés électroniques.

Il existe déjà une grande quantité de données dans la littérature sur les propriétés

optiques des semi-conducteurs du groupe III-nitride [4]. Si l'on considère la situation actuelle des applications techniques de ces matériaux, l'accent a été mis sur le GaN, l'InGaN et l'AlGaN au cours des dernières décennies.

Les matériaux AlGaN sont importants pour les émetteurs d'ultraviolets (UV) et les structures de transistors à haute mobilité électronique (HEMT).

Les propriétés optiques de l'AlGaN ont donc été étudiées sur toute la gamme de concentration de l'aluminium.

1.2.2.1 Dispersion Optique :

Les semi-conducteurs III-N deviennent de plus en plus intéressants quand ils sont utilisés comme sources lumineuses et détecteurs pour les systèmes de communication par fibre optique dans la région de longueur d'onde $1.4 - 1.7 \mu m$ [3]. La connaissance des propriétés optiques devient donc très importante dans la conception et l'analyse de tels dispositifs optoélectroniques.

La fonction diélectrique complexe est donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i.\epsilon_2(\omega) \quad (1.1)$$

Ce paramètre est connu pour décrire les propriétés optiques du milieu à toutes les énergies de photons $E = \hbar\nu$. Les parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique sont reliées par les relations bien connues de Kramers-Kronig [6] :

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 + \omega^2} d\omega' \quad (1.2)$$

$$\epsilon_2 = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 + \omega^2} d\omega' \quad (1.3)$$

L'indice de réfraction complexe $n^*(\omega) = n(\omega) + i.k(\omega)$ est donné par :

$$n^*(\omega) = n(\omega) + i.k(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega) + i.\epsilon_2(\omega)} \quad (1.4)$$

Où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction réel et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction, également appelé indice d'atténuation.

Les constantes $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont réelles et positives et peuvent être déterminées par des mesures optiques.

1.2.2.2 Spectre de rayonnement :

Le mécanisme physique de la luminescence des LED III-N est la recombinaison des électrons et des trous dans la région active avec un rayonnement spontané.

L'énergie des photons émis dans la région active du semi-conducteur n'est pas simplement égale à l'énergie de bande interdite (Gap) E_g de ces matériaux, car la distribution de l'énergie des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence, suit certaines règles déduite de la théorie de base de la physique des semi-conducteurs [7]. Supposons que la bande de conduction et la bande de valence correspondent respectivement à l'énergie de E_{Ck} et E_{Vk} au vecteur d'onde k dans l'espace K .

$$E_{Ck} = E_C + \frac{\hbar^2}{2.m_C^*}k^2 \quad (1.5a)$$

$$E_{Vk} = E_V - \frac{\hbar^2}{2.m_V^*}k^2 \quad (1.5b)$$

Où m_C^* et m_V^* représentent respectivement les masses effectives de l'électron et du trou tandis que E_C et E_V représentent respectivement l'énergie inférieure de la bande de conduction et l'énergie supérieure de la bande de valence.

1.2.3 Propriétés électroniques :

Les matériaux semi-conducteurs III-N peuvent être divisés en deux classes différentes de structure de bande, bande interdite directe ou indirecte dites aussi Gap direct ou indirect .

Dans un semi-conducteur à bande interdite directe les électrons dans les minima de la bande de conduction et les trous dans les maxima de la bande de valence ont la même quantité de mouvement, comme le montre la figure : 1.2.

La probabilité d'une transition radiative de bande à bande pour le semi-conducteur à bande interdite directe est élevée, car le moment sera conservé lors de la transition, puisque la quantité de mouvement sera conservée lors de la recombinaison.

En revanche, dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte, un électron doit changer de moment avant de se recombiner avec un trou.

Un troisième composant, le phonon, est nécessaire pour participer à la recombinaison pour que l'électron change de moment et qu'une transition se produise dans la structure de l'électron. Une probabilité de recombinaison nettement plus faible pour qu'une transition de bande à bande se produise dans le semi-conducteur à Gap indirect.

Ce fait est particulièrement évident lorsqu'on fait la comparaison entre les LED GaN à bande interdite directe et les LED à bande interdite indirecte. Les LED en GaN présentent des rendements quantiques de 12%, ce qui est nettement plus élevé que les 0,02% observés dans les LED à bande interdite indirecte [5].

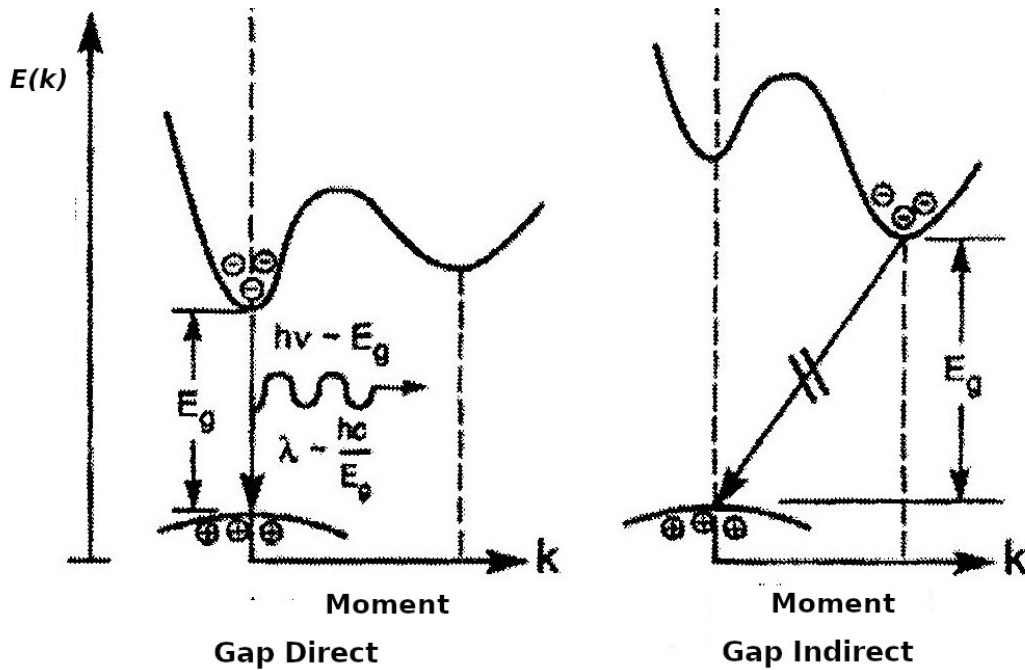


FIGURE 1.2 – Diagramme de bande d'énergie des semi-conducteurs à Gap direct / indirect [5]

Dans les semi-conducteurs à Gap direct, le minimum de la bande de conduction correspond à des électrons de faibles masses effectives tandis que ceux à Gap indirect, la bande de conduction correspond à des électrons de grandes masses effectives. Les semi-conducteurs à base de matériaux du type III-nitride et leurs alliages sont des semi-conducteurs à bande interdite directe.

L'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur est un paramètre important qui détermine ses propriétés de transport et optiques ainsi que de nombreux autres phénomènes. Le principal avantage technologique des systèmes à bases des composés du type III-nitride est qu'en alliant le GaN avec l'InN et/ou l'AlN, la bande interdite peut être réglée de manière contrôlable et couvrir une large gamme spectrale .

1.2.3.1 Structure de bandes :

Nous avons vu en section 1.2.1 que les III-N peuvent cristalliser en wurtzite et zinc-blende.

Les structures zinc-blende et wurtzite (figure 1.1) sont toutes les deux structurées de façon tétraédrique et sont donc étroitement liées.

Le plan basal 001 de la structure wurtzite correspond à l'un des plans 111 de la structure zinc-blende. Dans ce dernier plan, la structure est formée d'anneaux hexagonaux décalés. Lorsque les hexagones dans le plan sont alignés dans la wurtzite et

la zinc-blende, les directions suivantes sont parallèles :

$$\text{wurtzite } [0001] \parallel \text{zinc-blende } [111]$$

$$\text{wurtzite } [11\bar{2}0] \parallel \text{zinc-blende } [10\bar{1}]$$

$$\text{wurtzite } [1\bar{1}00] \parallel \text{zinc-blende } [121]$$

Ceci conduit aux relations entre les directions de symétrie et les points k dans les réseaux réciproques pour les deux structures. Il est donc utile de comparer les bandes de la zone de Brillouin de la phase wurtzite avec celles de la cellule unitaire de la structure zinc-blende (figure 1.3).

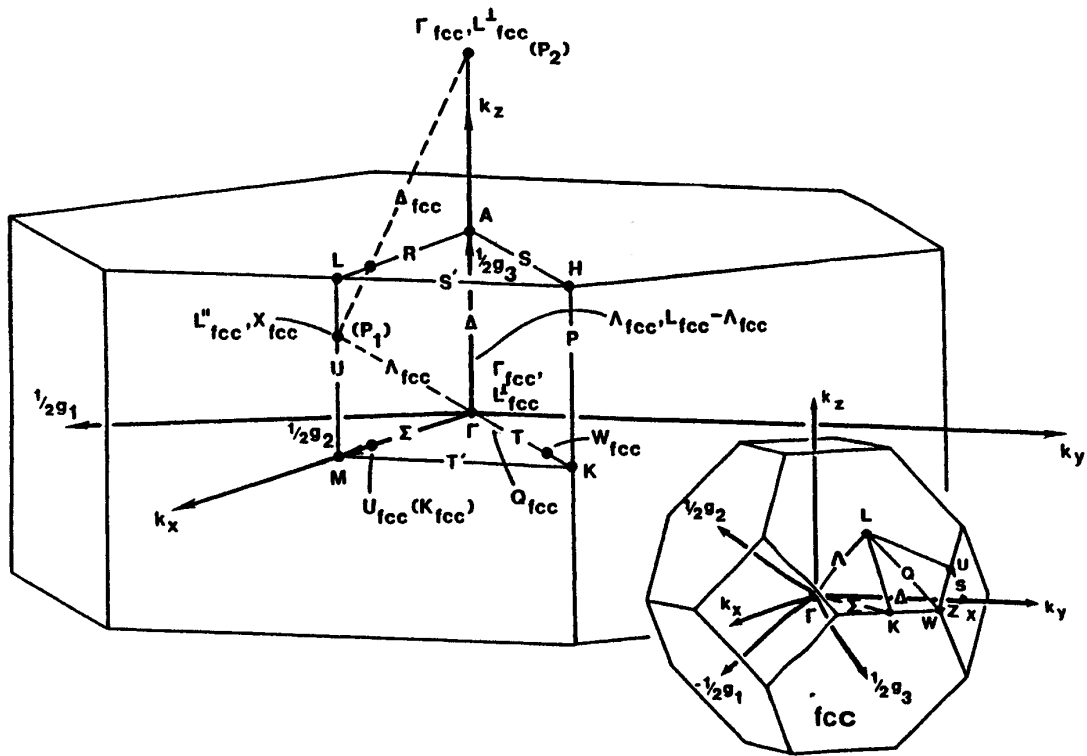


FIGURE 1.3 – Zones de Brillouin en zinc-blende et wurtzite, indiquant des points k équivalents [9].

La propriété qui distingue les semi-conducteurs des autres matériaux concerne le comportement de leurs structures de bandes, en particulier l'existence de bandes interdites dans leurs spectres d'excitation électronique et de manière plus pratique en termes de structure de bande électronique :

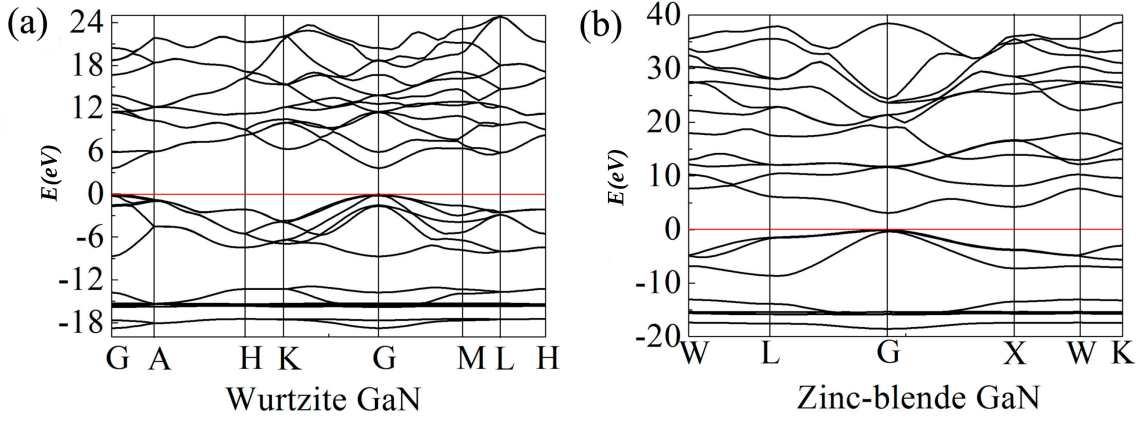


FIGURE 1.4 – Structures de bande des cristaux de GaN : (a) GaN wurtzite ; et (b) GaN zinc-blende. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne rouge). [4].

1.2.4 Propriétés élastiques :

Le module volumique (B) est un paramètre qui permet de mesurer le degré d'incompressibilité/résistance à la compression des matériaux.

B est défini comme le rapport entre l'augmentation de la pression et le changement de volume relatif qui en résulte. Il peut être prédit à partir des constantes élastiques calculées dans le cadre du schéma de Voigt-Reuss :

$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2 (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (1.6a)$$

$$B_R = ([S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2 (S_{12} + S_{13} + S_{23})])^{-1} \quad (1.6b)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3 (C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (1.6c)$$

$$G_R = 15 ([4 (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4 (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3 (S_{44} + S_{55} + S_{66})])^{-1} \quad (1.6d)$$

Où B_V , B_R , G_V et G_R représentent, respectivement, les limites supérieures, inférieures des modules volumiques et des modules de cisaillement de l'agrégat polycristallin. De plus, le module volumique effectif (B) et le module de cisaillement effectif (G) peuvent être calculés en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [10], qui sont considérés comme des moyennes arithmétiques :

$$B = (B_V + B_R)/2 \quad (1.7a)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (1.7b)$$

Le module élastique effectif (E) et le coefficient de Poisson (ν) de l'agrégat polycristallin peuvent être exprimés comme suit [11] :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (1.8)$$

$$\nu = \frac{2B - 3G}{6B + 2G} \quad (1.9)$$

La température élastique de Debye Θ_E [19] peut être estimée à partir de la vitesse moyenne V_m du son :

$$\Theta_E = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{NA \cdot \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.10)$$

Où $\hbar$ est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, NA est le nombre d'Avogadro, n est le nombre d'atomes par unité de volume, ρ est la masse volumique, M est la masse moléculaire.

1.3 Technique de dopage et de croissance :

Il existe fondamentalement trois techniques différentes d'épitaxie qui peuvent être utilisées pour produire des matériaux monocristallins du type III-nitride : L'épitaxie en phase vapeur des hydrures (HVPE), l'épitaxie en phase vapeur métal-organique (MOVPE) et l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE).

Les méthodes (HVPE) et (MOVPE) sont toutes deux des méthodes de dépôt chimique qui ne diffèrent que par le mode de transport des éléments du groupe III vers le réacteur et la chimie de croissance qui en résulte, tandis que la dernière est une technique sous vide dans laquelle les atomes précurseurs sont évaporés et se déplacent vers le substrat sous forme de " faisceau " en raison du long libre parcours moyen pour l'interaction des atomes dans la chambre de croissance.

Une analyse complète des techniques de croissance des matériaux du type III-nitride dépasse le cadre de ce travail, et dans cette section nous ne fournirons qu'une brève description des trois méthodes, en nous concentrant en particulier sur les aspects qui sont pertinents pour le dopage. De plus amples détails peuvent être trouvés dans des articles de synthèse spéciaux tels que [11, 13].

1.3.1 L'épitaxie en phase vapeur (HVPE) :

La première technique utilisée pour faire croître le GaN était la HVPE, à l'origine développée pour l'épitaxie du silicium et du germanium, puis pour les matériaux III-V classiques tels que l'arséniure de gallium ($GaAs$) et le phosphure de gallium (GaP). Dans la croissance HVPE, les atomes du groupe III sont introduits dans le réacteur

sous forme d'halogénures (d'où le nom d'épitaxie en phase vapeur aux halogénures parfois utilisé comme synonyme), et les atomes du groupe V sont introduits sous forme d'hydrures. Dans le cas de la croissance du GaN , le précurseur d'halogénure se présente généralement sous la forme de chlorure de gallium, produit lorsque du gallium métallique pur, fondu dans un creuset chauffé, est exposé à du chlorure d'hydrogène. Ces molécules sont ensuite transportées par un flux d'hydrogène gazeux dans le réacteur où elles réagissent avec l'ammoniac, l'hydruire porteur d'azote, pour former du GaN avec des sous-produits de réaction gazeux (H_2 , HCl).

En utilisant cette technique en 1969, Markusa et Tietjen [14] ont pu démontrer, pour la première fois, la croissance du GaN monocristallin ; et peu de temps après, Pankove et al [15] ont produit la première LED à base de GaN . Suite à ces résultats, plusieurs groupes de recherche aux États-Unis et au Japon ont construit leurs propres réacteurs HVPE et cette approche est devenue assez populaire pendant un certain temps.

1.3.2 L'épitaxie en phase vapeur métal-organique(MOVPE) :

Dans la croissance MOVPE, les précurseurs métalliques sont des composés organiques tels que le triméthylgallium, le triméthylaluminium et le triméthylindium, tandis que l'ammoniac reste la source d'azote.

Dans la chambre du réacteur, l'ammoniac et les précurseurs transportés par un gaz porteur, généralement l'hydrogène ou l'azote, se décomposent en raison de la température élevée à laquelle le substrat est maintenu (généralement 1 000 °C ou plus). Les atomes du groupe III et de l'azote sont alors adsorbés dans le substrat et, pour certains d'entre eux, sont finalement incorporés dans le film épitaxial. Les réactions chimiques qu'on trouve dans ce processus sont plus compliquées que dans le processus HVPE. Il faut faire très attention, au niveau de la conception du réacteur en minimisant toute pré-réaction en dehors de la surface du substrat qui pourrait conduire à la formation de composés non volatils.

Au cours des premières années de développement, les films développés par MOVPE n'ont pas montré d'amélioration majeure de la qualité par rapport au système HVPE, mais en 1986, Amano et al. [16] ont proposé l'utilisation d'une fine couche de AlN qui a amélioré de façon significative la qualité cristalline et l'uniformité des couches du GaN développés par la suite.

À l'heure actuelle, pratiquement toutes les croissances MOVPE de couches épitaxiales de nitrure III sont basées sur une certaine évolution de cette approche [17].

1.3.3 L'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE)

Dans la croissance par MBE, les atomes de métal du groupe III et de dopant proviennent de sources solides de grande pureté contenues dans des cellules de diffusion de Knudsen qui, chauffées dans des chambres à vide poussé, produisent un flux de particules sans interaction qui frappent le substrat chauffé à une température d'environ 800 °C. Les flux des différentes espèces atomiques peuvent être contrôlés en faisant varier les températures des cellules de Knudsen, et peuvent également être rapidement arrêtés au moyen d'obturateurs mécaniques, une caractéristique qui permet aux dispositifs obtenus par MBE d'avoir des structures avec des interfaces très nettes. L'azote doit provenir de réactifs capables d'être effectivement incorporés dans la couche épitaxiale [18].

1.4 Applications :

Ces dernières années, les semi-conducteurs à base de matériaux du type III-nitride ont acquis une position importante dans le domaine de la science et de la technologie en raison de leur potentiel pour de nombreuses applications de dispositifs.

La majorité de ces dispositifs peuvent être divisés en deux catégories : les dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Les semi-conducteurs à base des III-nitride, en particulier AlN et GaN , ont un point de fusion très élevé.

Grâce à cette propriété, ils peuvent être utilisés dans des dispositifs électroniques à haute puissance et à haute température, notamment dans les industries automobile, aérospatiale et énergétique. L'électronique haute température permet un contrôle direct dans des environnements difficiles, comme dans les moteurs, ce qui la rend importante dans les industries automobile et aérospatiale. Étant donné que les semi-conducteurs à base des III-nitride peuvent fonctionner de manière adéquate tout en supportant une température élevée.

Ces appareils électroniques peuvent être exploités à haute température sans utiliser de système de refroidissement. Cela permet de minimiser le coût ainsi que le poids et la taille des systèmes. Les photodétecteurs UV à base des III-nitride sont sensibles au rayonnement UV tout en étant insensibles au rayonnement de plus grande longueur d'onde.

Les applications de ces dispositifs se trouvent dans les domaines où il est nécessaire de détecter ou de contrôler la source de rayonnement UV dans un contexte existant de rayonnement visible ou infrarouge [8].

1.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, certaines des propriétés et applications importantes des semi-conducteurs à base de III-nitride ont été abordées.

Les semi-conducteurs de type III-nitride ont des propriétés physiques uniques telles qu'une mobilité électronique élevée, une vitesse de saturation élevée, une bande interdite directe accordable, un coefficient d'absorption élevé, une stabilité thermique et une conductivité élevées.

En raison de ces propriétés physiques exceptionnelles, les semi-conducteurs à base des III-nitride, sont des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications électroniques et optoélectroniques telles que les LED, les cellules solaires, les transistors à haute mobilité électronique, les capteurs, les dispositifs térahertz et les dispositifs thermoélectriques à haute température. Cependant, de nombreux défis scientifiques et technologiques doivent encore être relevés. Par exemple, il est difficile de contrôler les défauts en raison de l'absence de substrats natifs.

L'incorporation d'une concentration élevée d'indium dans les alliages $In_xGa_{1-x}N$ reste un défi en raison de la séparation des phases et du décalage de réseau entre GaN et InN . Cependant, malgré ces défis, l'importance scientifique de poursuivre le développement de dispositifs à base des III-nitrides est évidente et les perspectives sont prometteuses.

Bibliographie

- [1] DF. Tran, P. Blaha, Accurate bandgaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett. 102 (22) (2009) 5–8
- [2] Q. Xia, H. Xia, A. L. Ruoff, J. Appl. Phys. 73, 8198 (1993).
- [3] III-Nitride Semiconductor Materials, Ath Zhe Chuan Feng **ISBN : 1-86094-636-4**
- [4] materialsproject.org mp-804 , mp830
- [5] Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes Edited by Shuji Nakamura and Shigefusa F. Chichibu **ISBN : 0-7484-0836-3**
- [6] Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds. Sadao Adachi Copyright © 1992 by John Wiley & Sons, Inc. **ISBN : 0-471-57329-9**
- [7] Morko H. Optical Processes. Nitride Semiconductor Devices (Wiley, KGaA, 2013)
- [8] M. Razeghi and A. Rogalski, J. Appl. Phys. 79, 7433 (1996).
- [9] M.R. Salehpour, S. Satpathy [Phys. Rev. B (USA) vol. 41 (1990) p. 3048]
- [10] Hill, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. Proc. Phys. Soc. Sect. A 1952, 65, 349–354.
- [11] Kanoun, M.B. ; Goumri-Said, S. ; Reshak, A.H. Theoretical study of mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of Ti₂SnC, Zr₂SnC, Hf₂SnC and Nb₂SnC. Comput. Mater. Sci. 2009, 47, 491–500
- [12] O. Ambacher, Growth and applications of group III-nitrides, J. Phys. D : Appl. Phys. 31 (1998) 2653–2710.
- [13] P. Gibart, Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth, Rep. Prog. Phys. 67 (2004) 667–715
- [14] H.P. Maruska, J.J. Tietjen, The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 327–329.
- [15] J.I. Pankove, E.A. Miller, GaN blue light-emitting diodes, J. Lumin. 5 (1972) 84–86.

- [16] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 353–355
- [17] M. Lada, A.G. Cullis, P.J. Parbrook, Effect of anneal temperature on GaN nucleation layer transformation, *J. Cryst. Growth* 258 (2003) 89–99.
- [18] X. Wang, A. Yoshikawa, Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 48–49 (2004) 42–103.
- [19] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963)

Chapitre 2

MÉTHODES DE CALCULS

2.1 Introduction :

En physique de l'état solide en général, et en physique des semi-conducteurs en particulier, la modélisation des propriétés physiques (structurales, électroniques, optiques etc ...) a toujours été une tâche assez ardue . ceci est dû à la complexité des interactions des systèmes quantiques multi-corps.

En effet les électrons d'un solide interagissent fortement à la fois avec les noyaux ioniques constituant la structure cristalline et entre eux, ce qui est trop complexe pour un traitement analytique ou numérique direct. Il est donc de la plus haute importance de réduire la complexité et de dériver des descriptions efficaces.

L'image théorique la plus courante des systèmes à l'état solide implique un gaz d'électrons hétérogène : un ensemble d'électrons ponctuels en interaction se déplaçant de façon quantique et mécanique dans le champ d'un ensemble de noyaux atomiques, qui sont considérés comme statiques (approximation de Born-Oppenheimer). La solution de tels modèles nécessite généralement l'utilisation de schémas d'approximation, telle l'approximation de l'électron indépendant, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock. Cependant il existe une autre approche, la théorie de la fonctionnelle de la densité, la DFT qui, au cours des 4 dernières décennies, est devenue une méthode de choix pour la résolution de ces problèmes, et elle a connu une expansion et un développement rapides. Ceci est dû à des implémentations importantes qui ont rendu les approches de la DFT très précises et compétitives avec les méthodes les plus avancées de fonctions d'onde à plusieurs électrons, mais avec des faibles temps de calcul. La combinaison des approches de la DFT avec les ordinateurs modernes permet d'effectuer des calculs précis en un temps raisonnable pour des systèmes moléculaires plus réalistes et, par conséquent, plus efficaces et intéressants pour les chercheurs dans divers domaines telle que la physique, la chimie, la biochimie et la biologie etc D'autre part, il y a presque soixante ans, Hohenberg et Kohn [1] ont prouvé un théorème qui a rapidement fourni une autre façon de résoudre l'équation de Schrödinger. Depuis son introduction en 1926, la résolution de l'équation de Schrödinger a fait l'objet d'une grande attention. Deux ans plus tard, dans son article sur la mécanique de la quantique des systèmes à plusieurs électrons, Dirac déclarait [3] :

Les lois physiques de base nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la chimie sont ainsi complètement connues et la difficulté réside seulement dans le fait que l'application exacte de ces lois conduit à des équations beaucoup trop compliquées pour être solubles.

Malgré ce constat quelque peu décourageant, le grand défi que constitue la résolution

de l'équation de Schrödinger dans des situations réalistes a ouvert un tout nouveau domaine de la physique et la chimie : la théorie *ab initio*, qui englobe toutes les méthodes essentiellement non empiriques.

Une étude typique utilisant les méthodes *ab initio* commence par une structure moléculaire provisoire pour un système connu ou non. Grâce à une recherche de géométrie utilisant une procédure de minimisation de l'énergie, un système stable est obtenu. Ensuite, tous ses paramètres énergétiques.

2.2 L'équation de Schrödinger :

Une des plus simple formes de l'équation de Schrödinger, plus précisément, l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste, qui nous est familière est : $\mathcal{H}\psi = E\psi$. Cette équation a une forme agréable à mettre sur un T-shirt ou une tasse de café, mais pour mieux la comprendre, nous devons définir les quantités qui y apparaissent. Dans cette équation, $\mathcal{H}$ est l'opérateur hamiltonien et ψ est un ensemble de solutions, ou états propres, de l'hamiltonien. Chacune de ces solutions, ψ_n a une valeur propre associée, E_n .

La définition détaillée de l'hamiltonien dépend du système physique décrit par l'équation de Schrödinger. La situation qui nous intéresse, celle où plusieurs électrons interagissent avec plusieurs noyaux, est plus compliquée. Dans ce cas, une description plus complète de l'équation de Schrödinger est :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(r_i, r_j) \right] \psi = E\psi \quad (2.1)$$

Ici, m est la masse de l'électron. Les trois termes entre crochets de cette équation représentent, respectivement, l'énergie cinétique de chaque électron, l'énergie d'interaction entre chaque électron et l'ensemble des noyaux atomiques et l'énergie d'interaction entre différents électrons.

2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer[1] :

Il existe une grande différence entre les masses des électrons et des noyaux. Le rapport entre les masses des proton et des électrons est d'environ 2000. De ce fait, il existe une grande différence dans les échelles de temps du mouvement électronique et nucléaire. C'est ce qui motive l'approximation de Born-Oppenheimer. La différence entre les masses permet aux électrons de répondre presque instantanément au mouvement des noyaux. Cela permet de séparer l'hamiltonien en deux parties : la partie nucléaire $\mathcal{H}_n$ et la partie électronique $\mathcal{H}_e$.

$$\mathcal{H}(r, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \mathcal{H}_n(R_1, \dots, R_N) + \mathcal{H}_e(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) \quad (2.2)$$

où $\mathbf{r}_i$ sont les coordonnées des électrons et $\mathbf{R}_I$ sont les coordonnées nucléaires. La fonction d'onde dépend de façon paramétrique des coordonnées nucléaires. La fonction d'onde peut alors être considérée comme le produit des parties électronique et nucléaire :

$$\Psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \Psi_e(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) + \Psi_n(R_1, \dots, R_N) \quad (2.3)$$

Cette séparation de l'hamiltonien de la fonction d'onde en une somme de parties nucléaire et électronique en un produit de parties nucléaire et électronique permet de séparer l'équation de Schrödinger. Les calculs de la structure électronique visent à résoudre l'équation de Schrödinger électronique en fonction des coordonnées nucléaires.

L'image qui résulte de l'approximation de Born-Oppenheimer est celle des noyaux se déplaçant sur une surface d'énergie potentielle qui est une solution à la structure électronique. En principe, bien qu'il soit impossible de construire ces potentiels globaux à partir des calculs, en raison du grand nombre de calculs nécessaires. Au lieu de cela, on a tendance à se limiter aux zones proches des minima potentiels.

2.4 De la fonction d'onde à la densité électronique :

2.4.1 Théorèmes de Kohn et Sham [2] :

L'ensemble du domaine de la théorie de la fonction de la densité repose sur deux théorèmes mathématiques fondamentaux prouvés par Kohn et Hohenberg et sur la dérivation d'un ensemble d'équations par Kohn et Sham au milieu des années 1960. le premier théorème, prouvé par Hohenberg et Kohn, est le suivant :

Théorème 1. *L'énergie de l'état fondamental de l'équation de Schrödinger est une fonction unique de la densité électronique.*

Ce théorème stipule qu'il existe une correspondance biunivoque entre la fonction d'onde de l'état fondamental et la densité électronique de l'état fondamental. On peut donc reformuler le résultat de Hohenberg et Kohn en disant que l'énergie E de l'état fondamental peut être exprimée comme $E[\rho(\vec{r})]$, où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique.

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i \Psi_i(\vec{r})^* \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.4)$$

C'est pour cette raison que ce domaine est connu sous le nom de la fonctionnelle de

la densité.

Une autre façon de formuler le résultat de Hohenberg et Kohn est que la densité électronique de l'état fondamental détermine de manière unique toutes les propriétés, y compris l'énergie et la fonction d'onde.

Pourquoi ce résultat est-il important ? Il signifie que nous pouvons envisager de résoudre l'équation de Schrödinger en trouvant une fonction de trois variables spatiales, la densité électronique, plutôt qu'une fonction de $3N$ variables. Ainsi, pour un nano-cluster de 100 atomes de Pd le théorème réduit le problème de plus de 23 000 dimensions à un problème avec seulement 3 dimensions.

Malheureusement, bien que le premier théorème de Hohenberg-Kohn prouve rigoureusement qu'il existe une fonctionnelle de la densité électronique qui peut être utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger, le théorème ne dit rien sur ce qu'est réellement cette fonctionnelle. Le second théorème de Hohenberg - Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle :

Théorème 2. *La densité électronique qui minimise l'énergie de la fonctionnelle globale est la véritable densité électronique correspondant à la solution complète de l'équation de Schrödinger.*

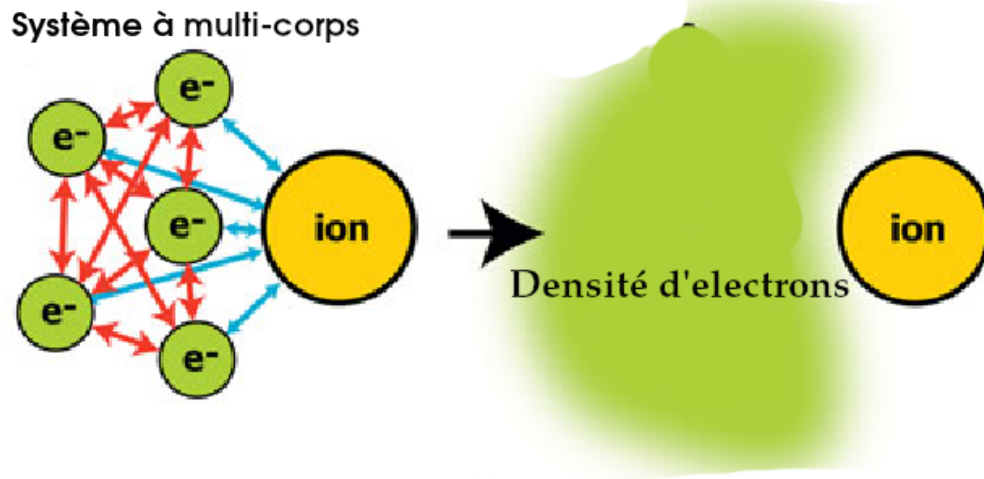


FIGURE 2.1 – D'un Système à multi-corps vers la densité d'électrons

Une façon utile d'écrire la fonction décrite par le théorème de Hohenberg et de Kohn est en terme de fonctions d'onde d'un seul électron, $\Psi_i(r)$. l'équation 2.4 montre que ces fonctions définissent collectivement la densité électronique, $\rho(\vec{r})$. La fonction

d'énergie peut être écrite comme suit :

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{connu}[\{\Psi_i\}] + E_{ec}[\{\Psi_i\}] \quad (2.5)$$

Où nous avons divisé la fonctionnelle en une collection de termes que nous pouvons écrire sous une forme analytique simple, $E_{connu}[\{\Psi_i\}]$ et tout le reste, $E_{ec}[\{\Psi_i\}]$. Les termes "connu" comprennent quatre contributions :

$$E_{connu}[\{\Psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3 \vec{r} + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' + E_{ions} \quad (2.6)$$

Les termes à droite sont, dans l'ordre, les énergies cinétiques des électrons, les interactions de Coulomb entre les électrons et les noyaux, les interactions de Coulomb entre les paires d'électrons, et les interactions de Coulomb entre les paires de noyaux. $E_{ec}[\{\Psi_i\}]$ est la fonction d'échange et de corrélation. elle est définie pour inclure tous les effets mécaniques quantiques qui ne sont pas inclus dans le terme "connu".

2.4.2 L'approximation de la densité locale LDA :

Comme expression approximative pratique pour $E_{xc}[n]$, Kohn et Sham [2] ont proposé ce qui est connu dans le contexte de la DFT comme l'approximation de la densité locale LDA. L'approximation (**LDA**) suppose que les variations de la densité sont lentes et traite la densité locale comme un gaz d'électrons uniforme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

Où $\epsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons uniforme de densité n . Cette quantité est connue avec précision dans la limite de la haute densité.

Il est à noter que la seule différence entre le schéma de simulation résultant et l'approche naïve du champ moyen est l'ajout du potentiel [3] :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{d(n\epsilon_{xc}(n))}{dn} \right|_{n=\rho(\vec{r})} \quad (2.8)$$

V est le potentiel électrostatique à l'étape appropriée dans la boucle de self-consistance [3]. L'expression correspondante pour l'énergie de l'état fondamental est :

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - E_{es}[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) (\epsilon_{xc} - V_{xc}) \quad (2.9)$$

Où le premier terme est l'énergie de non-interaction, le second terme soustrait la moitié du double calcul de l'énergie électrostatique, comme dans le schéma de Hartree, et le dernier terme est une soustraction similaire pour l'énergie d'échange-corrélation. Il a été démontré que la LDA donne de très bons résultats pour de nombreux systèmes atomiques, moléculaires et cristallins à électrons même si, dans ces systèmes, la densité d'électrons ne varie pas lentement.

2.4.3 Approximations du gradient généralisé GGA :

La LDA échoue souvent dans les situations où la densité subit des changements rapide. Une amélioration peut être apportée en considérant le gradient de la densité électronique, ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette approximation peut s'écrire symboliquement comme suit [4] :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

Cela peut conduire à une amélioration considérable des résultats de la méthode LDA, avec une précision proche de celle des méthodes à fonction d'onde corrélée. Bien qu'il n'y ait qu'une seule approximation LDA, il existe plusieurs personnalisation différentes de la GGA. Certaines d'entre elles sont semi-empiriques, en ce sens que des données expérimentales (par exemple, les énergies d'atomisation) sont utilisées dans leur dérivation. D'autres sont trouvées entièrement à partir des premiers principes. Une fonctionnelle couramment utilisée est la fonctionnelle *PW91*, de Perdew et Yang [5].

2.4.4 L'approche mBJ (Modified Becke-Johnson Potential) :

Le potentiel d'échange-corrélation de Becke-Johnson modifié a été proposé par Tran et Blaha en 2009 [6]. Il appartient à la famille méta-GGA, et sa partie échange a la forme :

$$V_x^{mBJ}(\vec{r}) = cv_x^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}} \quad (2.11)$$

Où $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$ est la densité de charge et $t(\vec{r}) = \sum_i^N \nabla\Psi_i^* \nabla\Psi_i$ est la densité de l'énergie cinétique et

$$v_x^{BR} = \frac{1}{b(\vec{r})} \left(1 - e^{-x(\vec{r})} - \frac{1}{2} x(\vec{r}) e^{-x(\vec{r})} \right) \quad (2.12)$$

représente le potentiel d'échange de Becke-Russel (BR) [7].

Tran et Blaha [6] ont proposé de déterminer le coefficient c par :

$$c = \alpha + \beta \bar{g}^\varepsilon \quad (2.13)$$

Avec la moyenne $\bar{g}$ est donnée par :

$$\bar{g} = \int_{cellule} d^3r \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} \quad (2.14)$$

À l'origine, l'exposant ε de l'éq 2.13 était fixé à $\frac{1}{2}$, et les coefficients α et β ont été ajustés pour un ensemble de matériaux, afin de minimiser l'erreur par rapport à leurs Gap expérimentaux.

2.4.5 Le cycle DFT :

Jusqu'à présent, la DFT a été présentée comme un cadre formellement exact, cependant, la partie compliquée de la physique, à savoir les interactions d'échange et de corrélation, est incorporée dans $E_{xc}[\rho(r)]$. Le problème des valeurs propres ci-dessus est résolu à l'aide d'une méthode itérative [8]. Une représentation schématique d'une boucle auto-consistante dans cette méthode numérique est illustrée dans la Fig. 2.2. L'énergie d'une configuration peut être minimisée par rapport aux coordonnées atomiques. Mathématiquement, cela correspond à la recherche du point stationnaire d'une fonction dont la forme exacte est généralement inconnue. Cette tâche est résolue en utilisant des méthodes itératives [8], telles que les méthodes quasi-Newton ou la méthode du gradient conjugué par exemple. Les minima d'énergie obtenus correspondent aux configurations stables, qui sont physiquement réalisées et donc importantes pour la détermination des configurations de défauts stables.

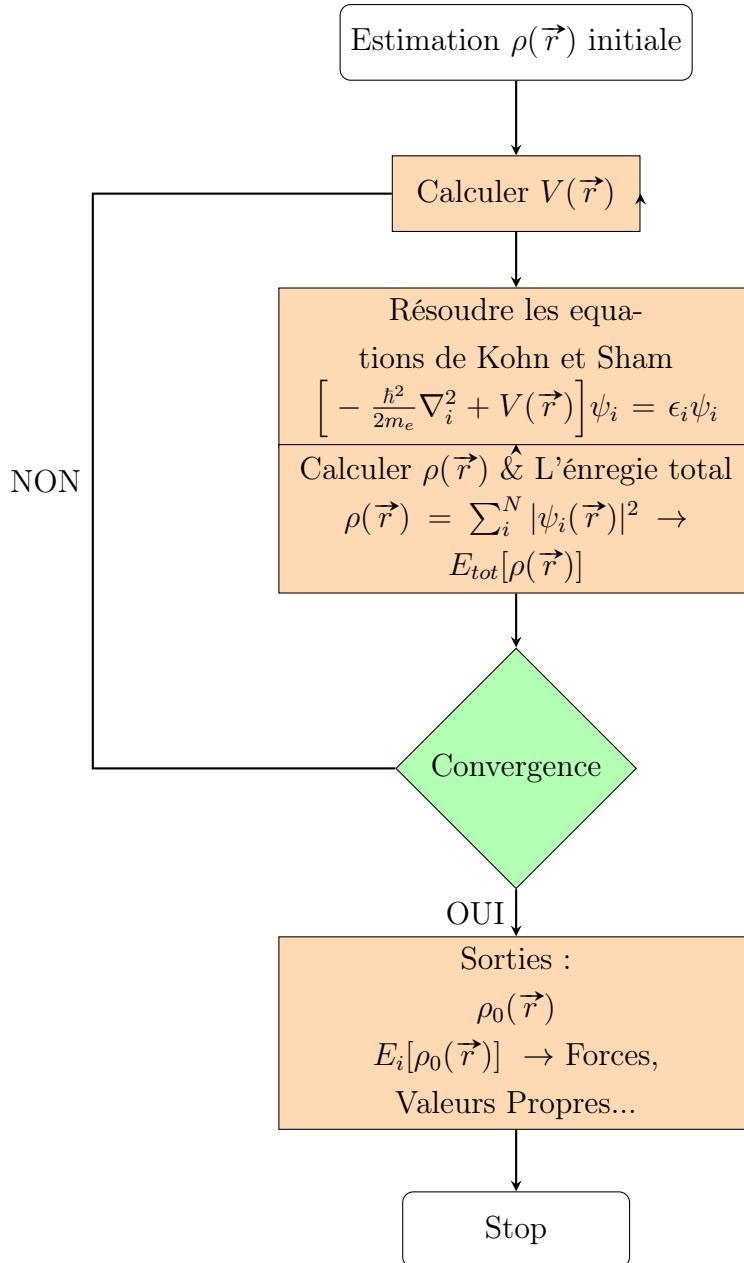


FIGURE 2.2 – Organigramme du schéma d'itération DFT. Au début, une estimation initiale de la densité électronique est supposée, ce qui est nécessaire pour le calcul de, la diagonalisation des équations de Kohn-Sham, et l'évaluation ultérieure de $\rho(r)$ avec E_{tot} . Tant que le critère de convergence n'est pas satisfait, la procédure numérique se poursuit avec le dernier $\rho(r)$ au lieu de l'estimation initiale.

2.4.6 Le Code Wien2K [9] :

Le WIEN2k est un code écrit en Fortran qui effectue des calculs de mécanique quantique sur des solides périodiques. Il utilise l'ensemble de base du potentiel complet des ondes planes augmentées et des orbitales locales [FP-(L)APW+lo] pour résoudre les équations de Kohn-Sham .

WIEN2k a été développé à l'origine par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de chimie des matériaux de l'Université technologique de Vienne. La première version publique du code a été publiée en 1990[10] , suivie des versions WIEN93, WIEN97 et WIEN2k [11]. La dernière version WIEN2k_21.1 a été publiée le 14 avril 2021.

WIEN2k utilise la **DFT** pour calculer la structure électronique d'un solide. Il est basé sur le schéma le plus précis pour le calcul de la structure de liaison : la méthode de l'énergie potentielle totale (linéaire) augmentée par onde plane ((L) APW) + orbitale locale (lo). L'approximation de la densité locale de spin (**LSDA**) ou l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) peuvent être utilisées dans l'information universelle de la densité. WIEN2k utilise une solution entièrement électronique, y compris les influences relativistes.

2.4.6.1 Caractéristiques et propriétés calculées :

- Calcule les propriétés des solides.
- Énergie de liaison et densité d'état.
- densité électronique et densité de spin.
- Facteur de structure aux rayons X.
- Énergie totale, force, structure d'équilibre, optimisation de la structure.
- Dynamique moléculaire, gradient de champ électrique, déplacement des isomères.
- Polarisation du spin (structures ferromagnétiques et antiferromagnétiques).
- calcul des propriétés optiques des solides. Surfaces de Fermi. LDA, GGA, méta-GGA, LDA+U, polarisation orbitale.
- Interface utilisateur graphique et guide de l'utilisateur. L'environnement convivial W2web (WIEN to WEB) peut facilement générer et modifier les fichiers d'entrée. Il peut également aider les utilisateurs à effectuer diverses tâches (comme la densité électronique, la densité d'états, etc.).

2.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue une bref présentation des méthodes de calculs pour déterminer divers propriétés des semi-conducteurs de type III-N, notamment les techniques de la fonctionnelle de la densité qui sont utilisées pour le calcul des structures moléculaires et électroniques des systèmes à l'état fondamental. Avec les fonctionnelles disponibles aujourd'hui, celles-ci rivalisent avec les meilleures méthodes *ab initio*. On s'est concentré sur les aspects théoriques associés à la procédure de fonction de densité et la fonction d'échange-corrélation de Kohn-Sham. Les travaux théoriques dans ces domaines ont contribué de manière significative au développement des méthodes d'approximation de haute fiabilité comme la LDA (Sec. 2.4.2) pour les systèmes à densité uniforme, et la GGA (Sec. 2.4.3) pour les systèmes à densité non uniforme.

Bibliographie

- [1] Max Born et Robert Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln , Annalen der Physik, Wiley, N 20 ,1927, p. 457-484
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Phys. Rev. 140, A1133–1138 1965.
- [3] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," Phys. Rev. B 23, 5048–5079 1981
- [4] A. St-Amant, W. D. Cornell, P. A. Kollman, and T. A. Halgren J. Comput. Chem. 16, 1483 (1995)
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [6] Tran, F. ; Blaha, P. Accurate band Gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 226401.
- [7] Becke, A. D. ; Roussel, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model. Phys. Rev. A : At., Mol., Opt. Phys. 1989, 39.
- [8] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry. **ISBN-13 : 978-0-470-01186-7** 2007
- [9] [http ://www.wien2k.at](http://www.wien2k.at)
- [10] Blaha, P. ; Schwarz, K. ; Sorantin, P. ; Trickey, S.B. (1990). "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems". Computer Physics Communications. 59 (2) : 399–415
- [11] Schwarz, Karlheinz ; Blaha, Peter (2003). "Solid state calculations using WIEN2k". Computational Materials Science. 28 (2) : 259–273. doi :10.1016/S0927-0256(03)00112-5

Chapitre 3

RÉSULTATS

3.1 Introduction :

Dans ce chapitre et afin de déterminer les propriétés électroniques des semi-conducteurs **III-N** Nous utilisons les méthodes de calcul déjà introduites au chapitre 1.5 tel la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** et les approxiamtion qu'y on drive comme l'approximation de la densité locale **LDA** pour la fonction d'échange et de corrélation. Les fonctions d'onde sont développées dans une base d'ondes planes, et nous utilisons un schéma optimisé d'initialisation à liaison étroite pour améliorer la convergence des potentiels forts de *N 2p*, *Ga 3d* et *In 4d*, qui sont inclus comme états de valence. Nous avons lancé les calculs sur Wien2k 12.1 installé sur un I3 4 Go de RAM On aussi écrit quelques scripts python pour extraire les fichiers de structures (CIF) de la base de donné du site " Material Project " [1] et pour tracer divers graphes [2]

3.2 Optimisations :

3.2.1 Optimisation de structure :

L'optimisation d'une structure cristalline peut nécessiter des centaines d'itérations de champs auto-consistants (**SCF**) sur une série de configurations [3]. L'approche la plus robuste de l'optimisation est le calcul d'une équation d'état (**EoS**) pour le matériau, reliant les dimensions de la cellule unitaire à l'énergie et à la pression [4]. Ceci est basé sur une série de calculs à différents volumes, où idéalement la forme et les positions internes sont optimisées à chaque point.

Le cas le plus simple est un réseau cubique Zinc-Blende à haute symétrie interne, où le seul degré de liberté est le volume et où le calcul de l' **EoS** se réduit à une série de calculs en un seul point. nous avons aussi opté pour l'équation d'état de Murnaghan [5] pour fitter les courbe Énergie - Volume :

$$E = E_0 + \frac{B.V}{B_P} \left[\frac{1}{(B_P - 1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_P} + 1 \right] \quad (3.1)$$

Où :

- E : l'énergie totale,
- E_0 : l'énergie de l'état fondamental (Optimale),
- B : le module de compression,
- B_P : la première dérivée du module de compression,
- V : le volume de la maille
- V_0 : le volume initial de la maille.

3.2.2 Les Courbes $E(V)$:

L'optimisation du volume a été faite sur la base de l'équation d'état de Murnaghan eq. 3.1. Les courbes volume vs énergie de nos composés en structures Zinc-Blende sont illustrées sur les Figs.(3.1-3.4). Le volume optimisé V_0 , la pression B , la dérivée de la pression B_P et l'énergie minimale de l'état fondamental E_0 sont calculés et présentés dans le tableau 3.1.

11.3

TABLEAU 3.1 – Résultats calculés des paramètres de maille à l'équilibre $a_0(\text{\AA})^{exp}$: Expérimentales sont issues de la Réf [6].

	$V_0 (\text{\AA}^3)$	$a_0(\text{\AA})^{LDA}$	$a_0(\text{\AA})^{exp}$	$B(\text{GPa})$	B_P	$E_0 (\text{eV})$
<i>BN</i>	79.41	3.58	3.61	383.75	3.53	-159.07
<i>AlN</i>	144.07	4.40	4.38	189.94	5.44	-595.35
<i>GaN</i>	154.16	4.50	4.52	192.41	3.80	-3996.69
<i>InN</i>	210.24	4.99	4.98	134.52	4.40	11874.38

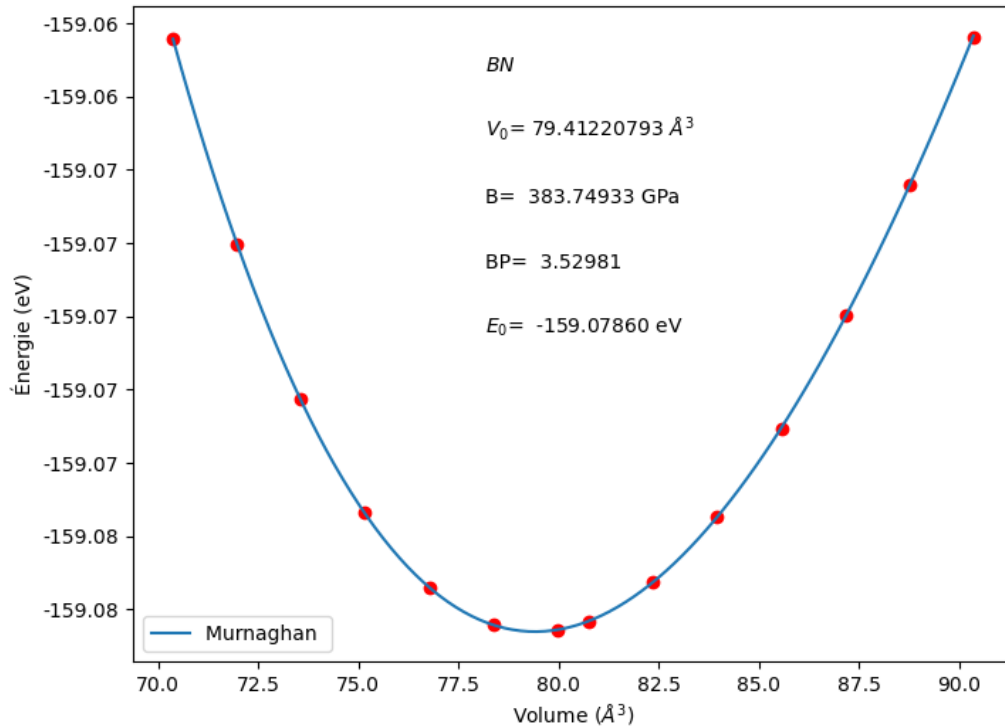


FIGURE 3.1 – Courbe $E(V)$ du composé *BN* obtenue par optimisation(Wien2K)

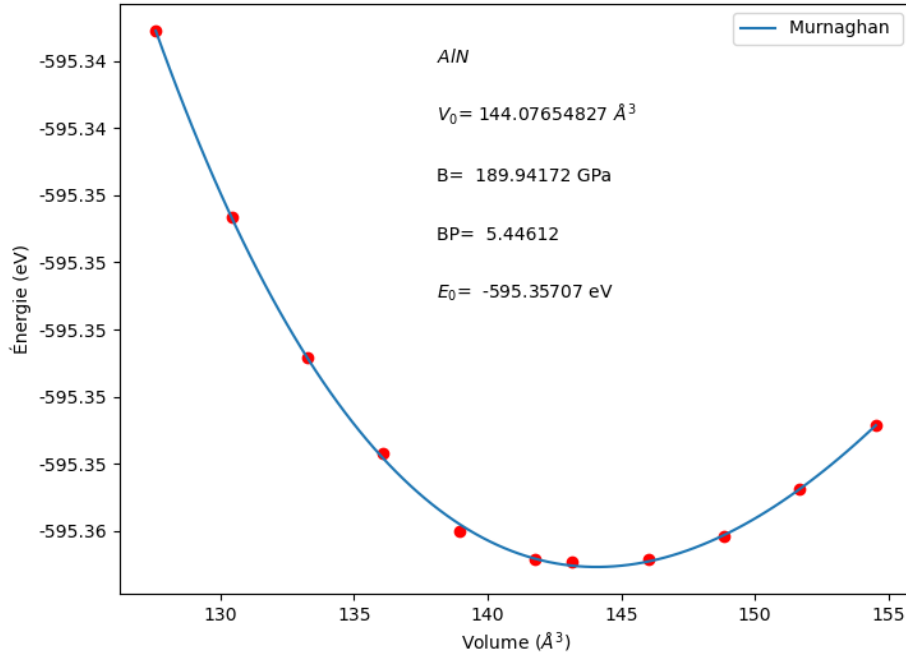


FIGURE 3.2 – Courbe $E(V)$ du composé AlN , obtenue par optimisation(Wien2K)

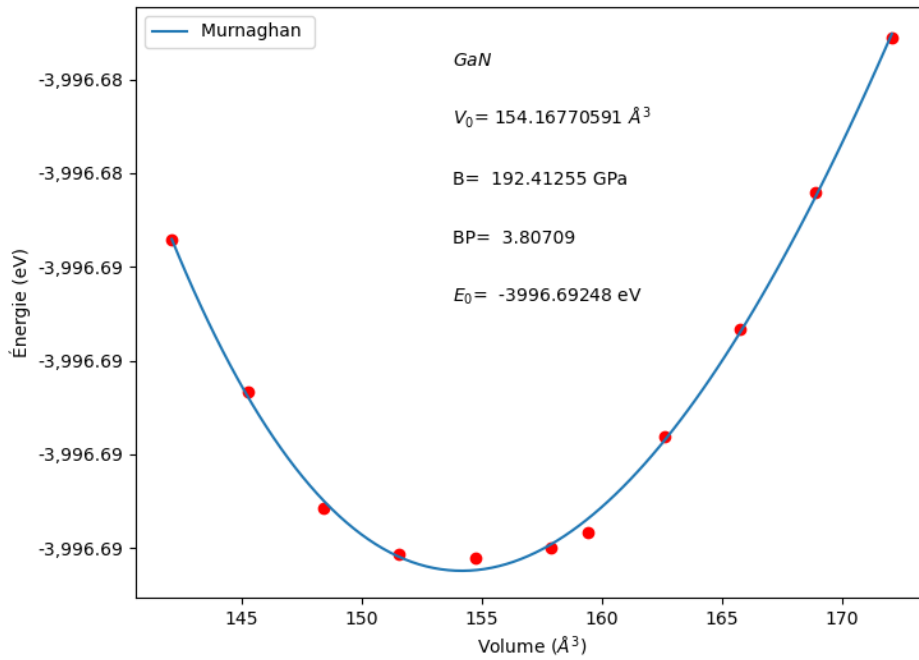


FIGURE 3.3 – Courbe $E(V)$ du composé GaN obtenue par optimisation(Wien2K)

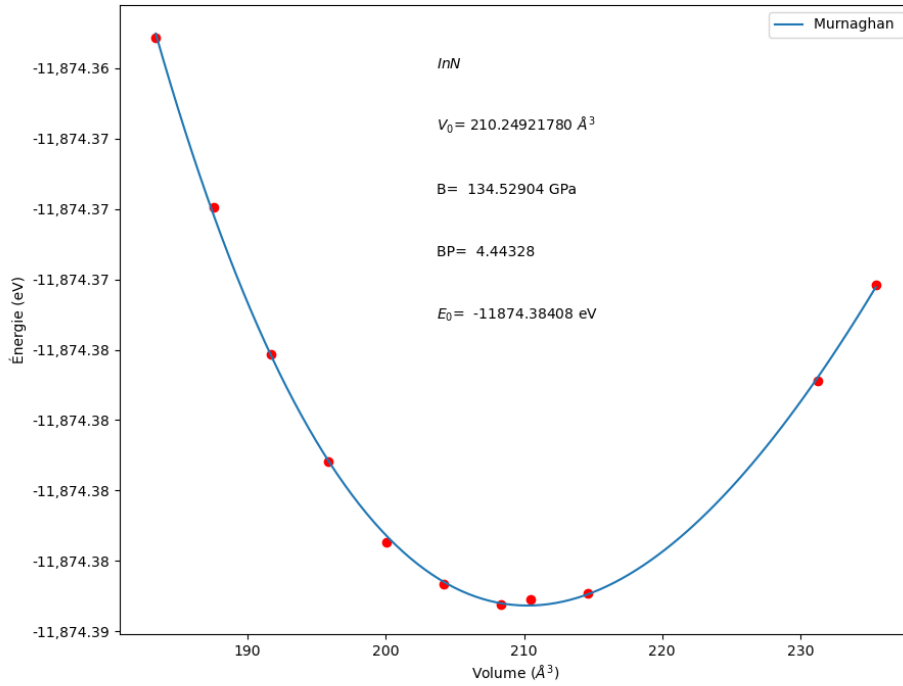


FIGURE 3.4 – Courbe $E(V)$ du composé *InN* obtenue par optimisation(Wien2K)

La valeur théorique du paramètre de la maille (a) des semi-conducteurs III-N étudiés a été calculée en utilisant le volume optimisé. cette valeur de la constante de maille "optimisée" va être utilisée pour les calculs des Densité électroniques d'états (DOS) et des structures de bande afin de déterminer les propriétés électroniques des III-N. On constate, d'après les résultats obtenus, que les paramètres de maille obtenus par l'approximation LDA sont un peu sous-estimés par rapport aux données expérimentales. Pour le module de compression, on remarque que les valeurs données par LDA sont surestimées en comparaison avec l'expérience. On peut aussi noter que le module de compression diminue en allant du *BN* au *InN* en passant par *GaN* et *AlN*. C'est-à-dire que plus le numéro atomique Z des cations augmente, plus le module de compression diminue.

3.3 Propriétés électroniques :

3.3.1 Structures de bandes :

La théorie des bandes en physique du solide décrit l'état quantique que prend un électron à l'intérieur de ce dernier. Chaque molécule comprend plusieurs niveaux d'énergie discrets.

Dans la théorie des bandes des solides, il existe de nombreuses bandes d'énergie, mais les trois bandes d'énergie les plus importantes sont :

- La bande de Valence
- La bande de conduction
- La bande interdite (appelée couramment Gap)

Nous calculons maintenant la structure de bande de Kohn-Sham avec la LDA, comme décrit en 2.4.2, pour les structures BN , AlN , GaN et InN zinc blende. La forme de la première zone de Brillouin pour ces structures est illustrée sur la fig 3.5. La structure de bande complète est une fonction tridimensionnelle, qui est difficile à représenter graphiquement (et coûteuse à calculer en haute résolution). La manière habituelle de présenter les structures de bande est une fonction d'un chemin unidimensionnel dans l'espace réciproque, composé de lignes droites reliant les points de haute symétrie. Ces points sont marqués sur les figures 3.5.

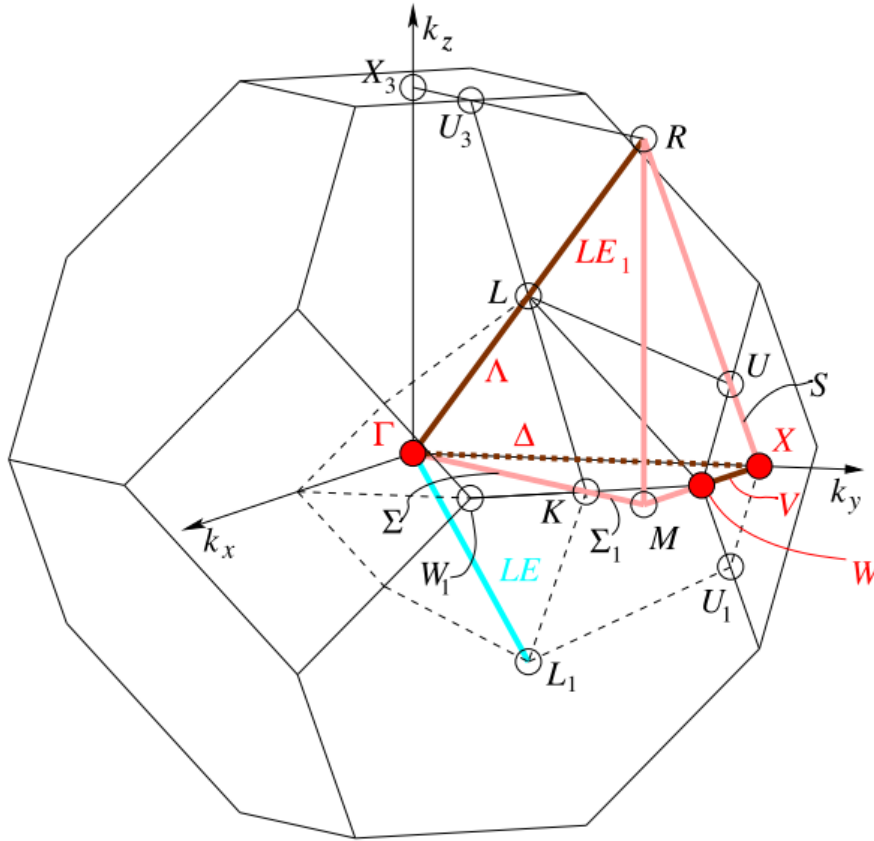


FIGURE 3.5 – Première zone de Brillouin pour les réseaux cubiques à faces centrées, notamment la structure zinc-Blende, avec les points de haute symétrie marqués.[7]

Ci-après les figures(3.6 à 3.9) représentent respectivement les structures de bande et les densités d'états **DOS** des composés *BN*, *AlN*, *GaN* et *InN* zinc blende. Les lignes pleines bleus représentent les calculs avec la fonctionnelle LDA et les lignes rouges représentent les calculs avec la méthode mBJ-LDA. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

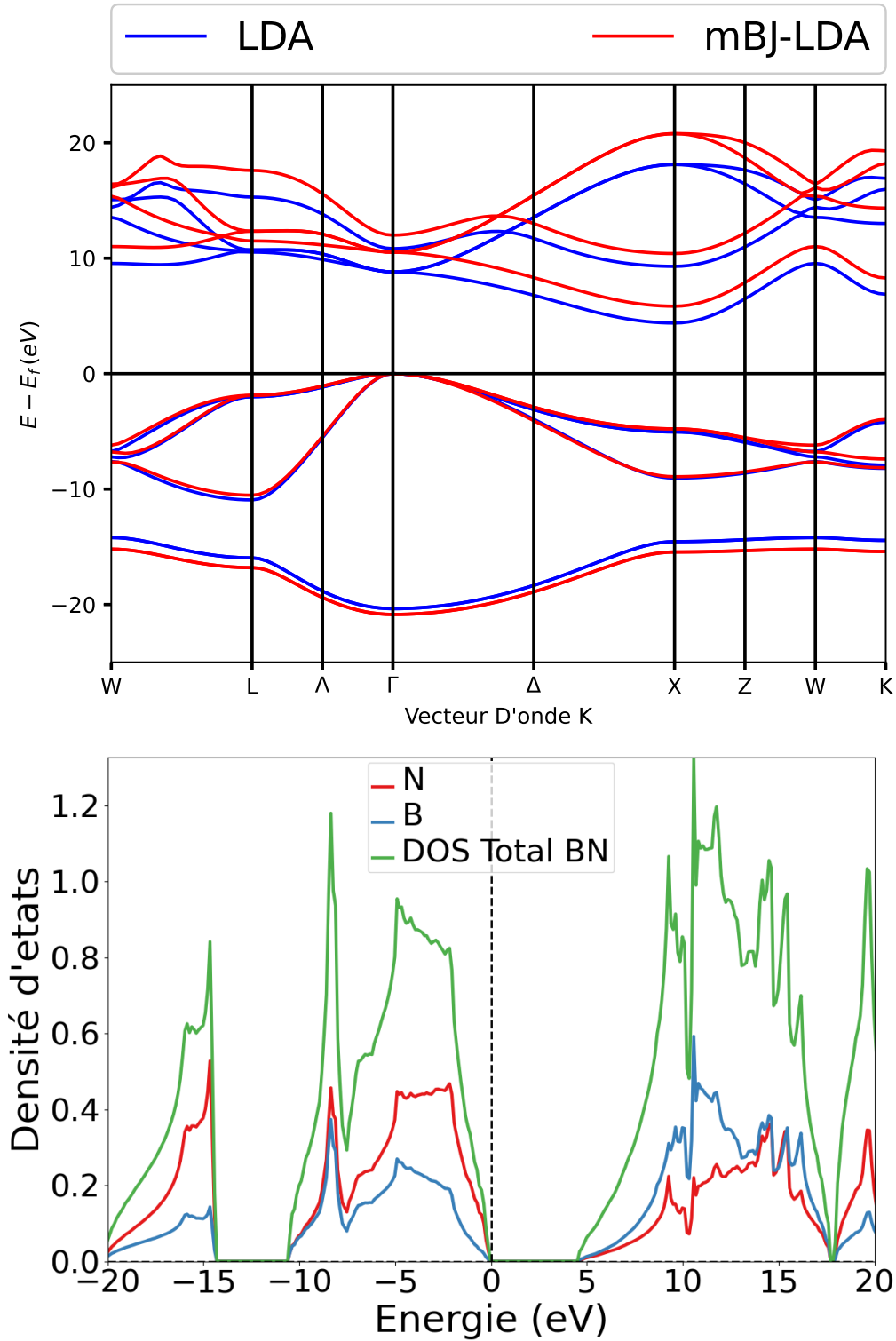


FIGURE 3.6 – Structures de bandes et DOS calculées du composé *BN* zinc-blende .

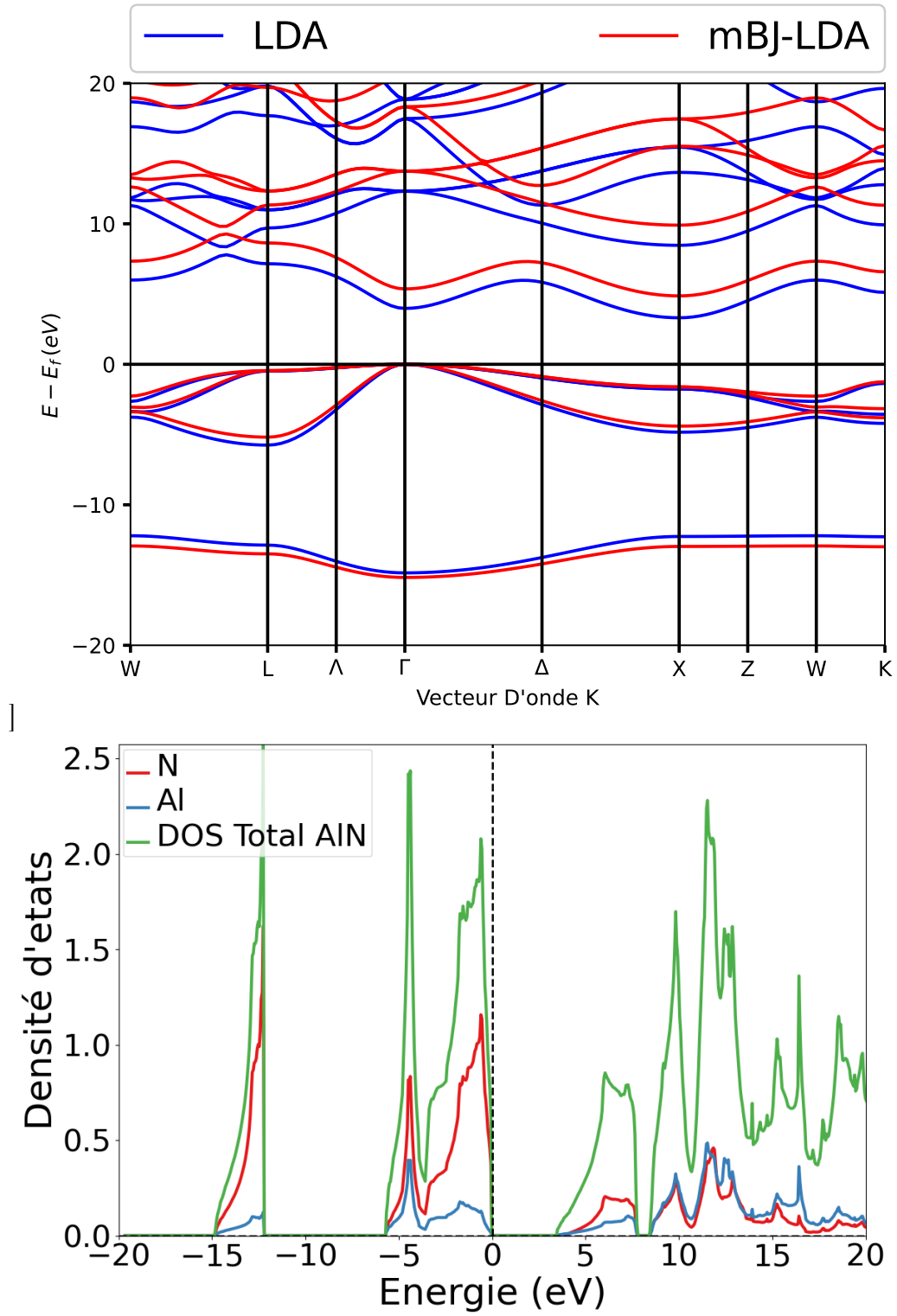


FIGURE 3.7 – Structures de bandes et DOS calculées du composé AlN zinc-blende

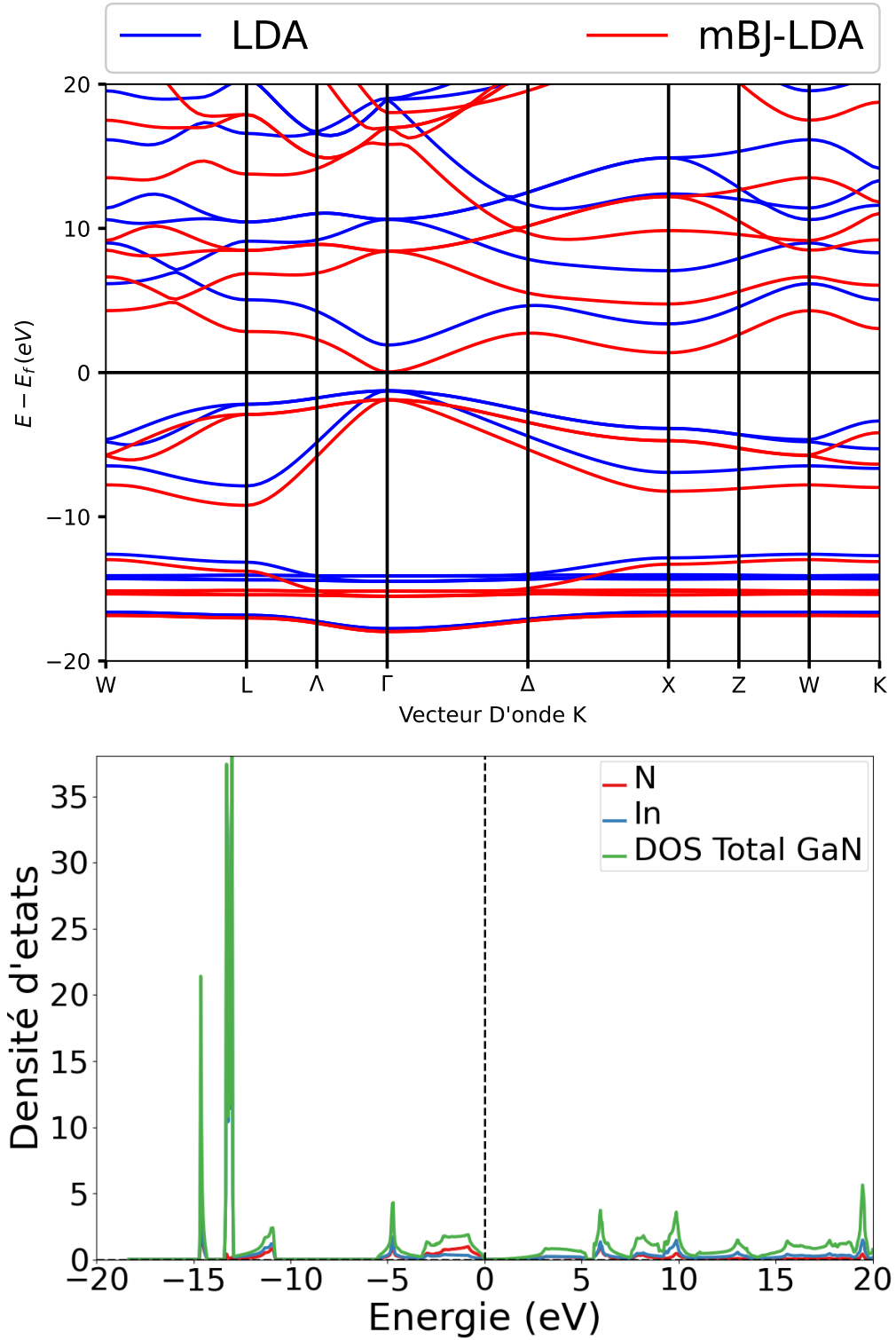


FIGURE 3.8 – Structures de bandes et DOS calculées du composé GaN zinc-blende

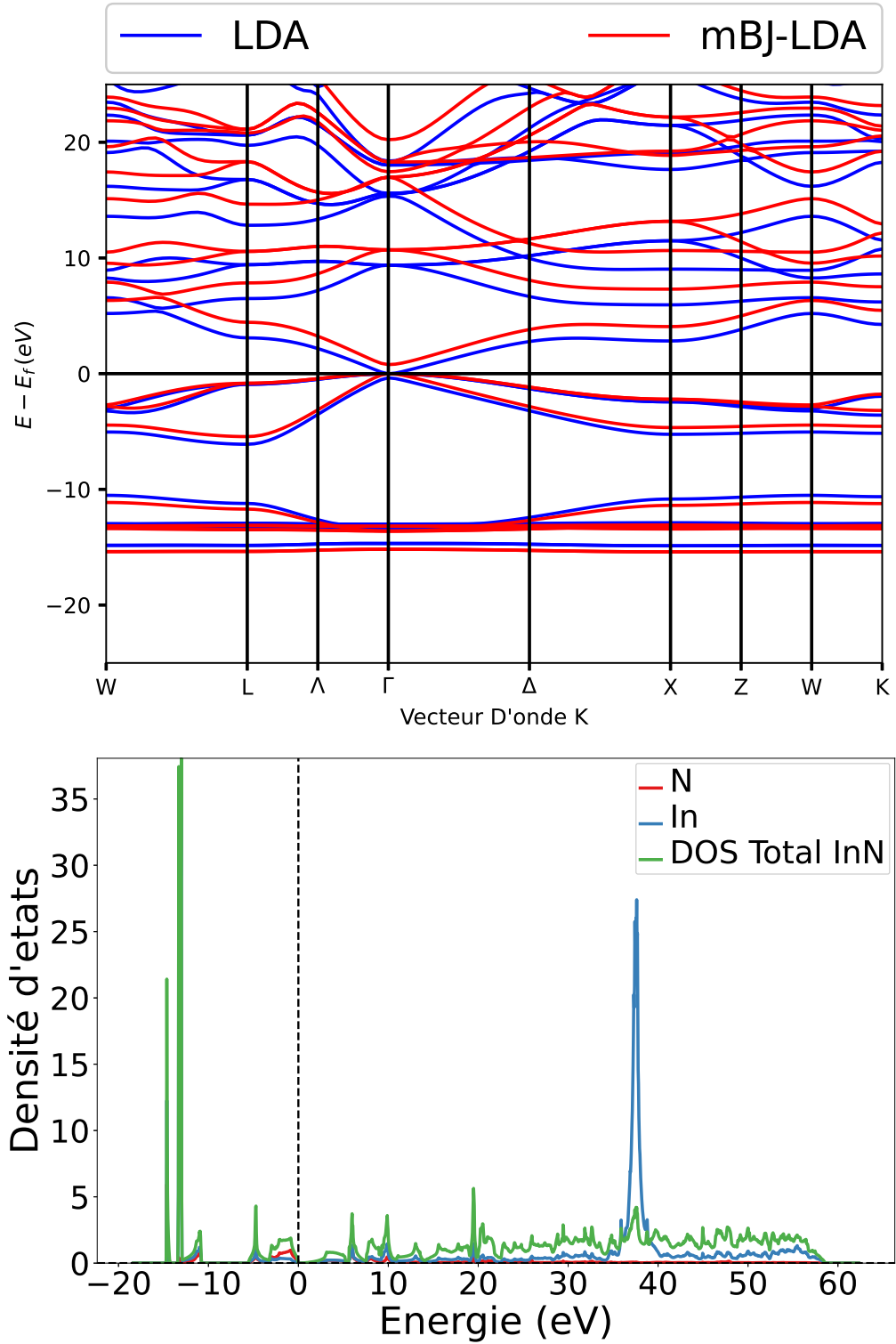


FIGURE 3.9 – Structures de bandes et DOS calculées du composé InN zinc-blende

Les structures de bandes électroniques des composés BN , AlN , GaN et de InN calculées à partir du paramètre de maille (a) théorique pour les structures cristallines de type Zinc-Blende (zb) et (wz) en utilisant l'approximation LDA et mBJ-LDA. Nous avons choisi de fixer le niveau de Fermi à 0 eV et de le faire coïncider avec le sommet de la bande de valence. On observe sur les 3.6-3.9 que les dispersions des bandes de bandes pour tous les composés sont très similaires concernant la méthode utilisée pour traiter le terme d'échange et de corrélation X_C . La principale différence entre les résultats de LDA et mBJ-LDA est un facteur de décalage qui augmente la valeur de la bande d'énergie interdite (**Gap**) systématiquement dans les calculs mBJ-LDA. Comme prévu, dans les calculs LDA, le maximum de la bande de valence apparaît dans centre de la zone de Brillouin au point Γ pour toutes les structures de bandes électroniques. En ce qui concerne le minimum de la bande de conduction, on peut noter que les composés AlN et BN révèlent une bande interdite indirecte avec un minimum de la bande de conduction situé au point X_c . Pour les deux autres composés, une bande interdite directe a été observée. En regardant les Figs (3.6-3.9) il est possible de vérifier que la méthode **mBJ-LDA** décrit correctement les structures électroniques des III-N et qu'elle reproduit le comportement trouvé dans les calculs **LDA**.

Les bandes interdites(**Gap**)de nos composés III-N dans des structures Zinc-Blende sont résumées dans le tableau 3.2. Il est bien connu que l'approche **LDA** sous-estime la valeur du Gap. Nous observons donc une différence de la valeur de la bande interdite calculée dans l'approche **LDA**, d'environ 30% par rapport à la valeur expérimentale. Les calculs **mBJ-LDA** montrent un écart moyen par rapport à la valeur expérimentale qui est inférieur à 10% de la valeur expérimentale.

11.3

TABLEAU 3.2 – Comparaison entre les Gap d'énergies théorique en utilisant LDA, mBJ-LDA, et les Gap d'énergies expérimentales.

	$E_g(\text{eV})^{LDA}$	$E_g(\text{eV})^{mBJ-LDA}$	$E_g(\text{eV})^{Exp}$
BN	4.381	5.839	5.85 [8]
AlN	3.20	4.40	4.38 [9]
GaN	1.67	2.99	3.20 [9]
InN	0.20	0.62	0.61 [9]

3.4 Conclusion :

Le présent chapitre nous a permis de conclure ce qui suit :

- Les valeurs des paramètres de la constante de maille (a) calculées par la méthode LDA pour nos composés binaires III-N sont en accord avec les valeurs expérimentales.
- Les présents calculs ont montré que les bandes interdites sont indirectes pour les composés BN et AlN tandis qu'elles sont directes pour les composés GaN ET InN .
- Les énergies de bande interdite (E_g) dans les calculs LDA ne sont pas assez précises par rapport aux valeurs expérimentales.
- L'introduction de l'approche mBJ-LDA a pu apporter une nette amélioration à cette valeur du Gap E_g .

Bibliographie

- [1] <https://next-gen.materialsproject.org/>
- [2] <https://github.com/imadt1m/memoire2022>
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [4] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith, J. Phys. : Condens. Matter 1, 1941 (1989).
- [5] .L. Anderson, Equations of state of solids for geophysics and ceramic science, Oxford University Press, 1995.
- [6] S. Adachi, Handbook on Physical Properties of Semiconductors (Kluwer, Boston, 2004), Vols. I, II, and III.
- [7] Thèse de doctorat, Lotfi Ibrahim KARAOUZENE, Etude ab initio des Propriétés Physiques des semi-conducteurs à Base de Nitrure à Hétérointerfaces, 2018.
- [8] F. Tran, P. Blaha. Accurate band Gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett. 102, 22 (2009) 5-8.
- [9] B. Amina, A. Lachebi, A. Shuhaimi, S. Abdul Rahman, H. Abid. First-principles calculation of structural, optoelectronic properties of the cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ quaternary alloys matching on AlN substrate, within modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential. Optik 127 (2016) 11577-11587.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail , nous avons étudié les propriétés électroniques des semi-conducteurs à base de nitrure, les III-N, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, y compris les effets d'échange et de corrélations X_c par l'utilisation des méthodes **LDA** et **mBJ-LDA**.

Les structures de bande, les **Gap** d'énergie et les densités d'états **DOS** ont été calculées près du niveau de fermi pour les composés AlN , du GaN et de l' InN dans les structures cristallines Zinc-Blende.

Les bandes interdites **Gap** expérimentales et théoriques présentent une divergence moyenne d'environ 10 % et 30 % en utilisant les méthodes mBJ-LDA et LDA, respectivement. Il est important de souligner que les calculs mBJ-LDA donnent des Gap d'énergies plus précis pour ces composés que les calculs LDA, pour le même coût en temps de calcul.

Nous avons observé que les composé GaN et InN présentent un Gap d'énergie direct ce qui est très avantageux pour les applications impliquant l'émission de photons par recombinaison radiative des électrons et des trous. Cela signifie qu'ils sont très bien adaptés aux lasers, les LED et es cellules solaires à jonctions multiples [1].

Cependant les composés BN et AlN en Zinc-Blende présentent un Gap d'énergie indirect ce qui ne convient pas aux applications qui impliquent l'émission de la lumière. Toutefois, il est à noter selon la littérature que sous certaines conditions, l' AlN peut présenter un Gap d'énergie direct en structure wurtzite. On a aussi observé que le module de compression des composés étudiés est assez élevé. Cette propriété est intimement liée à la valeur de l'électronégativité du composé lui-même ce qui rend ces matériaux plus prometteurs pour réaliser des dispositifs micro-électroniques de puissance. [2].

Bibliographie

- [1] Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes
ISBN 9780429179556
- [2] Angel Rubio, Jennifer L. Corkill, PhysRevB.48.11810 1993

Résumé : La méthode de la densité locale (**LDA**), du potentiel modifier de Becke–Johnson (mBJ) et (en conjonction avec le paquet wien2k) est utilisée pour étudier le paramètre de la constante de réseau (a) et la structure de bande pour les semi-conducteurs III-nitride BN , AlN , GaN et de InN en structure zinc-blende. Le terme d'échange-corrélation X_c de la LDA, le paramétrés de maille (a), l'énergie de la bande interdite (E_g) ont été calculées en utilisant les approximations **LDA** et **LDA-MBJ**. Les résultats du **Gap** d'enregie E_g pour **mBJ-LDA** sont fortement en accord avec les valeurs expérimentales et beaucoup plus précis que les valeurs de la LDA. Les valeurs de dans les deux méthodes méthodes **LDA** et **mbj-LDA** sont bien précises par rapport aux autres travaux théoriques. **Mots-clés :** III-N,LDA, LDA-GGA, Wien2k, Gap d'énergie

Abstract : The local density method (**LDA**), the Becke-Johnson modified potential (mBJ) and (in conjunction with the wien2k package) are used to study the lattice constant parameter (a) and the band structure for III-nitride semiconductors BN , AlN , GaN and InN in zinc-blende structure. The exchange-correlation term X_c of the LDA, the lattice parameter (a), the band Gap energy (E_g) have been calculated using the approximations **LDA** and **LDA-MBJ**. The results of the E_g energy **Gap** for **mBJ-LDA** are in strong agreement with the experimental values and much more accurate than the LDA values. The values of in both methods methods **LDA** and **mbj-LDA** are well accurate compared to other theoretical work.

Keywords : III-N,LDA, LDA-GGA, Wien2k, Energie Gap

ملخص: طريقة الكثافة المحلية (**LDA**) ، الكمون المعدل لبيك-جونسون mBJ و (باستعمال برنامج Wien2k) لدراسة معامل ثابت الشبكة (a) وهيكل النطاق لأشباه الموصلات BN , AlN , GaN , InN في بنية Zinc-Blende تم حساب مصطلح الارتباط التبادلي X_c من LDA ، والمعامل الشبكي (a) ، وطاقة فجوة النطاق (E_g) باستخدام LDA و تستبف ش-اشش. نتائج E_g تستبف Gap لـ mbj-LDA في اتفاق قوي مع القيم التجريبية وأكثر دقة بكثير من قيم LDA. قيم في كلتا الطريقتين الطرق LDA و mbj-LDA دقيقة بشكل جيد مقارنة بالأعمال النظرية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: أشباه الموصلات، فجوة الطاقة LDA, LDA-GGA, Wien2k