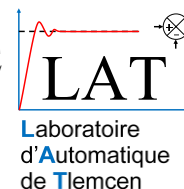




REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN



MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

ZAIR Asma

Sur le thème

Modélisation et simulation des propriétés optoélectroniques d'alliage à base de nitrures : applications dans le photovoltaïque

Soutenue publiquement le 29/06/2019 devant le jury composé de :

Mr Smaine Bekhechi	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Mr Lotfi Ibrahim Karaouzène	MCB à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Mr Badr-eddine Nabil Brahmi	MCA à l'Université de Tlemcen	Examineur
Mr Laarej Merad	MCA à l'Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire Automatique Tlemcen(LAT)
Tlemcen - Algérie*

Remerciements :

Je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à remercier mon encadrant : Lotfi Ibrahim Karaouzene pour son soutien, sa grande patience et sa disponibilité totale durant l'élaboration de ce travail.

Je remercie aussi :

- ❖ Le Président du jury : Mr Smaine Bekhechi*
- ❖ Les Examineurs : Badr-Eddine Nabil Brahmi & Laarej Merad*

D'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.

Enfin, je remercie tous les enseignants de l'Université Abou becker Belkaid qui ont contribué à notre formation en physique surtout notre regretté professeur Tayeb Benouaz ALLAH Yerrahmou.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A l'âme de ma mère

A mon père

A mes sœurs

A mon cher frère

A tous mes amis

A tous ceux que j'aime

Table des matières

Liste des Figures.....	iii
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale.....	2
Références.....	4
chapitre I: Les nitrures d'élément III.....	5
I.1 Propriétés structurales des semi-conducteurs à base de nitrure :.....	7
I.1.1 La structure wurtzite :	7
I.1.2 La structure zinc blende :	8
I.2 Propriétés électroniques des semi-conducteurs à base de nitrure :.....	9
I.2.1 Le dopage intentionnel :	10
I.2.2 Le dopage résiduel :	10
I.2.3 La concentration des porteurs de charge :	10
I.2.4 La mobilité des porteurs de charge :	10
I.2.5 Structure de bande des semi-conducteurs à base de nitrure :.....	11
I.2.6 Structure de bande des binaires :.....	11
I.2.7 La variation du gap d'énergie en fonction de la température :.....	13
I.2.8 Masses effectives des binaires des nitrures III (Ga,Al,In,B)N :.....	13
I.3 Propriétés optiques :	14
I.3.1 L'indice de réfraction :	14
I.3.2 Coefficients d'absorption :	15
I.4 Les alliages ternaires :	16
Références	18
chapitre II: Méthodes de calculs.	20
II.1 Equation de Schrödinger :	21
II.2 L'approximation de Born-Oppenheimer :	23
II.3 L'approximation de Hartree :	23
II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :.....	24
II.5 Equation de kohn et sham:.....	25
II.6 L'approximation de la densité locale :	26
II.7 L'approximation LSDA :.....	27
II.8 L'approximation du gradient généralisé :.....	27

II.9	L'approche mBJ :	28
II.10	La méthode des ondes plane augmentée (APW) :	28
II.11	Ondes planes augmentée Linéarisées (LAPW) :	30
II.12	Le code WIEN2K :	31
II.13	Python :	33
	Références	34
chapitre III: Résultats et discussions.		35
III.1	Propriétés structurales :	37
III.2	Propriétés électroniques :	40
III.2.1	L'alliage ternaire $B_xIn_{1-x}N$:	40
III.2.2	L'alliage ternaire $Al_xIn_{1-x}N$:	47
III.2.3	L'alliage ternaire $Ga_xIn_{1-x}N$:	52
III.2.4	L'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}N$:	57
III.3	Propriétés optiques :	62
	Références :	73

Liste des Figures

I.1 : tableau périodique des éléments.....	6
I-2: structure wurtzite.....	7
I-3 : la structure cubique.....	9
I-4 : gap direct et gap indirecte.....	11
I-5 : les structures de bande pour GaN en phase wurtzite et zinc blende.....	12
I-6 : les structures de bande pour AlN en phase wurtzite et zinc blende	12
I.7 : absorption d'un pseudo substrat de GaN.....	16
I-8: Diagramme d'énergie de gap en fonction du paramètre de maille des alliages ternaires à base de nitrures (III-N).....	17
II-1 : La cellule unitaire selon la méthode PAW.....	29
Figure II-2: Organigramme de code Wien2k....	32
III.1 : La première zone de Brillouin d'un réseau de FCC.....	40
III.2: Structure de bande du composé $B_xIn_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$, (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$	46
III.3 : Variation de l'énergie de gap en fonction de x par la méthode LDA.....	47
III.4 : Variation de l'énergie de gap en fonction de X par la méthode LDA+mBJ.....	47
III.5: Structure de bande du composé $Al_xIn_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$, (c) $x=0.50$ (d) $x=0.75$, (e) $x=1$	51
III.6 : Variation de l'énergie de gap en fonction de x par la méthode LDA.....	52
III.7 : Variation de l'énergie de gap en fonction de X par la méthode LDA+mBJ.....	52
III.8: Structure de bande du composé $Ga_xIn_{1-x}N$: (a) InN , (b) $Ga_{0.25}In_{0.75}N$, (c) $Ga_{0.50}In_{0.50}N$, (d) $Ga_{0.75}In_{0.25}N$, (e) GaN.....	56
III.9 : Variation de l'énergie de gap en fonction de x par la méthode LDA.....	57

III.10:Variation de l'énergie de gap en fonction de X parla méthode LDA+mBJ.....	57
III.11: Structure de bande du composé $Al_xGa_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$	61
III.12 : Variation de l'énergie de gap en fonction de X parla méthode LDA.....	62
III.13:Variation de l'énergie de gap en fonction de X parla méthode LDA+mBJ.....	62
III.14 : spectre du coefficient d'absorption du composé $Al_xIn_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$	66
III.15 : spectre du coefficient d'absorption du composé $Ga_xIn_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$	69
III.16 : les indices de réfraction du composé $Al_xIn_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$	71
III.17 : les indices de réfraction du composé $Ga_xIn_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$	72

Liste des tableaux

I-1: Paramètres de maille des binaires(GaN, AlN et InN) dans la phase wurtzite.....	8
I.2: Paramètres de maille des binaires (GaN, AlN et InN) de la phase zinc blende.....	9
I-3:énergie de gap pour GaN et ALN en phase wurtzite.....	13
I-4: l'énergie de gaps à 0 K et les coefficients de Varshni des binaires dans la phase wurtzite.....	13
I-5: Masses effectives des électrons et des trous pour GaN, AlN et InN.....	14
I.6 : Coefficients de Sellmeier (a,b,c)de GaN et AlN en phase hexagonale.....	15
III.1: paramètres structuraux pour les binaires InN, BN,GaN et AlN	38
III.2: paramètres structuraux pour les alliages ternaires ($B_xIn_{1-x}N$, $Ga_xIn_{1-x}N$ $Al_xIn_{1-x}N$, $Ga_xAl_{1-x}N$)	39
III.3 : Largeur de la bande interdite directe et indirecte d'InN, BN et leurs alliages dans la phase zinc blende.....	42
III.4 : Largeur des bandes interdites directe et indirecte de $Al_xIn_{1-x}N$	48
III.5 : Largeur des bandes interdites directe et indirecte d'InN, GaN et leurs alliages dans la phase zinc blende.....	53
III.6 :Largeur de bandes interdites directe et indirecte de GaN, AlN et leurs alliages dans la phase zincblende.....	58
III.7:indices de réfraction du composé $Al_xIn_{1-x}N$	70
III.8:indices de réfraction du composé Ga_xIn_{1-x}	70

Introduction générale

Introduction générale

Les semi-conducteurs représentent la base de l'industrie électronique et optique actuelle, où l'utilisation de semi-conducteurs a amélioré la qualité des dispositifs optoélectroniques et a également réduit leur taille [1].

Depuis les années 1970, les semi-conducteurs III-V sont considérés comme des matériaux très prometteurs pour le développement des dispositifs photoniques et optoélectroniques à haute puissance et haute fréquence [2]. Les nitrures d'élément III et leurs alliages ont une conductivité thermique élevée, de grands modules de compression, de champ de claquage élevés, de bonne stabilité mécanique et de grandes variations dans leurs bandes interdites, c'est-à-dire des ultraviolets (UV) à l'IR [3]. En raison de ses propriétés, ces semi-conducteurs sont aujourd'hui la base de nombreuses applications telles que les émetteurs dans le bleu et UV, les transistors de puissance, les diodes électroluminescentes à haute fréquence, les détecteurs optiques et les diodes laser[4,5].

En raison du temps, de l'argent et de nombreuses difficultés rencontrées lors de la caractérisation des solides, il est nécessaire d'utiliser des techniques moins coûteuses, plus faciles et qui prennent moins de temps pour prédire les propriétés physiques propices pour leurs applications possibles. Pour ces raisons, les méthodes ab-initio sont devenues des outils plutôt essentiels pour la recherche et l'étude de nombreuses propriétés physiques des semi-conducteurs.

Nous allons présenter dans ce travail les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs à base de nitrure. Toutes nos propriétés sont calculées de manière théorique en utilisant des méthodes ab-initio. Dans la première partie, nous rappellerons quelques propriétés physiques des nitrures. Ensuite, nous allons présenter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) et ses approximations : l'approximation de la densité locale, l'approximation de densité de spin LSDA, l'approximation du gradient généralisé ainsi que l'approche à base du potentiel mBJ (modified Becke Johnson). Nous présenterons aussi les méthodes APW et LAPW, et nous donnerons des informations concernant le code wien2k et le programme python.

Nous consacrerons le troisième chapitre pour la présentation et la discussion des résultats obtenus en étudiant, d'une part les propriétés structurales et électroniques des ternaires cubiques $B_xIn_{1-x}N$, $Ga_xAl_{1-x}N$, $Ga_xIn_{1-x}N$ et $Al_xIn_{1-x}N$, à savoir : Structure de bande, le paramètre de maille, le module de compression et sa première dérivée pour les constituants binaires et leurs composés ternaires. D'autre part l'étude sera portée sur les propriétés

Introduction générale

optiques des ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ dans leur phase cubique où le coefficient d'absorption et l'indices de réfraction seront calculés.

References:

- [1] R. De Paiva, and R.A. Nogueira, Electronic structure and magnetic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ alloys," J. Appl. Phys. 96, 6565 (2004).
- [2] J. I. Pankove, E. A. Miller, et J. E. Berkeyheiser, RCA Review 32, 383 (1971).
- [3] T. Dietl, J. König and A. H. MacDonald, Magnetic domains in III-V magnetic semiconductors, Phys. Rev. B 64, 241201-1-4 (2001).
- [4] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996).
- [5] S. Nakamura, et G. Fasol, "The blue laser diode", Springer-Verlag, Berlin (1997).

chapitre I: Les nitrures d'élément III

Les nitrure couplés aux éléments III sont aujourd’hui largement utilisés dans tous les domaines de l’optoélectronique où ils trouvent un champ d’application très vaste (lasers, photodétecteurs et LEDs)[1].

89 ²²⁷	90 ^{232.04}	91 ^{231.04}	92 ^{238.03}	93 ²³⁷	94 ²⁴⁴	95 ²⁴³	96 ²⁴⁷	97 ²⁴⁷	98 ²⁵¹	99 ²⁵²	100 ²⁵⁷	101 ²⁵⁸	102 ²⁵⁹	103 ²⁶²
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lutetium

9 1 1 1 1

I.1 Propriétés structurales des semi-conducteurs à base de nitrure :

Les éléments III à base de nitrure peuvent essentiellement cristalliser sous deux formes cristallines différentes : phase zinc blende ou encore appelée cubique et phase wurtzite ou hexagonale. La phase hexagonale est très étudiée par rapport à la phase zinc blende, la métastabilité de la phase cubique rend difficile l'obtention d'un matériau de bonne qualité sans l'inclusion d'une phase hexagonale.

I.1.1 La structure wurtzite :

La plupart des éléments de nitrure sont présentés sur la phase wurtzite. Généralement la structure wurtzite est stable thermodynamiquement, les binaires InN, AlN et GaN possèdent une grande stabilité à température ambiante. Notons aussi que la réalisation des diodes électroluminescentes et des diodes laser à base de nitrure a plus attiré l'attention vers le type de structures hexagonales.

Cette phase correspond à deux réseaux hexagonaux compacts, l'un est occupé par le nitrogène et l'autre est occupé par l'élément III-b, décalés de $\frac{5}{8}$ suivant la direction (111) de la maille élémentaire. Les deux sous-réseaux forment une succession de couches selon cette direction. Les paramètres de maille pour les binaires dans la phase hexagonale d'après la référence [4] sont récapitulés dans le tableau I-1.

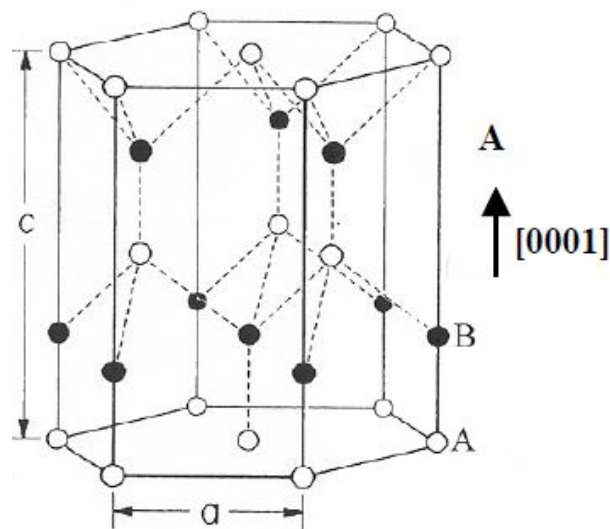


Figure I-2:structure wurtzite[5]

Tableau I-1: Paramètres de maille des binaires (GaN, AlN et InN) dans la phase wurtzite [5].

	GaN	AlN	InN
a(Å)	3.189	3.112	3.545
c(Å)	5.185	4.982	5.703
c/a	1.626	1.601	1.608

Le paramètre (c/a) représente la mesure de la séparation relative des deux réseaux hexagonaux qui forment la structure wurtzite.

I.1.2 La structure zinc blende :

La structure zinc blende correspond a deux réseaux cubiques à face centrée l'un est occupé par les atomes du nitrogène, l'autre par les atomes des éléments III du tableau de Mendeleïev, décalés suivant la diagonale principale de la maille par $(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$.

Les masses effectives des porteurs de charge sont plus faibles dans la structure zinc blende, ce qui permet d'obtenir des mobilités supérieures à celles obtenues par la structure wurtzite et d'améliorer ainsi les propriétés de transport électrique dans ce type de semi-conducteurs.

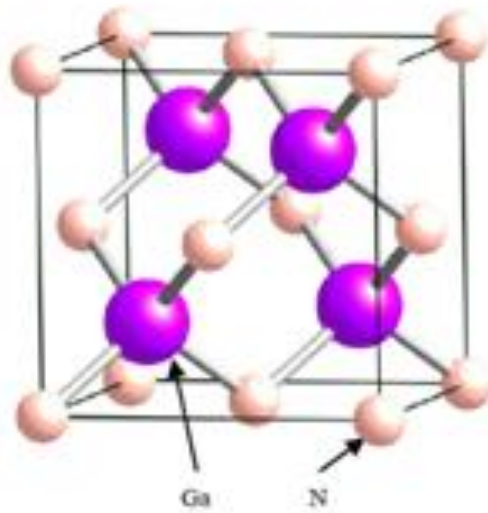


Figure I-3 : la structure cubique [6]

Tableau I.1: Paramètres de maille des binaires (GaN, AlN et InN) de la phase zinc blende[7]

	GaN	AlN	InN
$a(\text{\AA})$	4.5	4.38	4.98

I.2 Propriétés électroniques des semi-conducteurs à base de nitrure :

Les propriétés électroniques sont intimement liées avec la détermination de la concentration des porteurs libres : les trous et les électrons, ainsi que leur mobilité dans le semi-conducteur.

La meilleure façon de déterminer la concentration de charge est le dopage intentionnel, mais il est difficile de contrôler les semi-conducteurs III-N à cause des défauts structuraux et la présence d'impuretés. Notant qu'il existe un autre type de dopage non intentionnel lié à la présence d'impuretés et de défauts structuraux, appelé le dopage résiduel.

I.2.1 Le dopage intentionnel :

La fabrication des dispositifs de nitrure est basée sur le contrôle de la concentration des porteurs libres dans le matériau et l'incorporation d'impuretés.

En général, le dopage est l'effet d'ajouter une petite quantité d'impuretés à une substance afin de modifier ses propriétés. Nous distinguons deux types de dopage des semi-conducteurs :

- Dopage de type N : produire des porteurs chargés négativement. Les éléments III-N ont un dopage résiduel de type N à laquelle correspond une concentration en porteurs libres de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} [6]. Il est réalisé en y introduisant un dopant de la colonne qui suit la colonne de l'atome remplacé.
- Dopage de type P : les trous sont produits par une carence en électrons. Ce type de dopage est particulièrement complexe pour les nitrures.

I.2.2 Le dopage résiduel :

Il existe de nombreuses théories permettant de déterminer ce dopage résiduel qui sont liées aux défauts structuraux. Nous citons ici les plus importants [5] :

- Atomes en site interstitiel.
- Lacunes de composante d'azote N.
- Les atomes d'impuretés en site substitutionnel.

I.2.3 La concentration des porteurs de charge :

Un porteur de charge est une particule mobile avec une charge électrique qui est ou bien négative (électron) ou bien positive (trou). La concentration des porteurs est directement liée à la résistivité de la couche.

I.2.4 La mobilité des porteurs de charge :

La mobilité est un facteur déterminant pour les dispositifs d'optoélectronique. Elle dépend de deux paramètres :

- La masse effective des porteurs.
- La fréquence des interactions avec le réseau cristallin.

Pour les nitrures d'éléments III, la mobilité résulte principalement de l'interaction élastique de porteurs libres avec les impuretés ionisées.

I.2.5 Structure de bande des semi-conducteurs à base de nitrure :

Les électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, ces valeurs sont séparées par des "bandes" d'énergie appelées bandes interdites. L'énergie de bande est l'écartement entre la dernière couche électronique dite la bande de valence et la bande de conduction. Dans la bande de conduction les électrons perdent toute attache avec leurs atomes, pouvant circuler librement dans le solide.

Il existe deux types de bandes interdites : directe et indirecte. Dans le cas du gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction possèdent le même vecteur d'onde. Dans le cas contraire il est dit indirect. Ceci est schématisé sur la figure I.4.

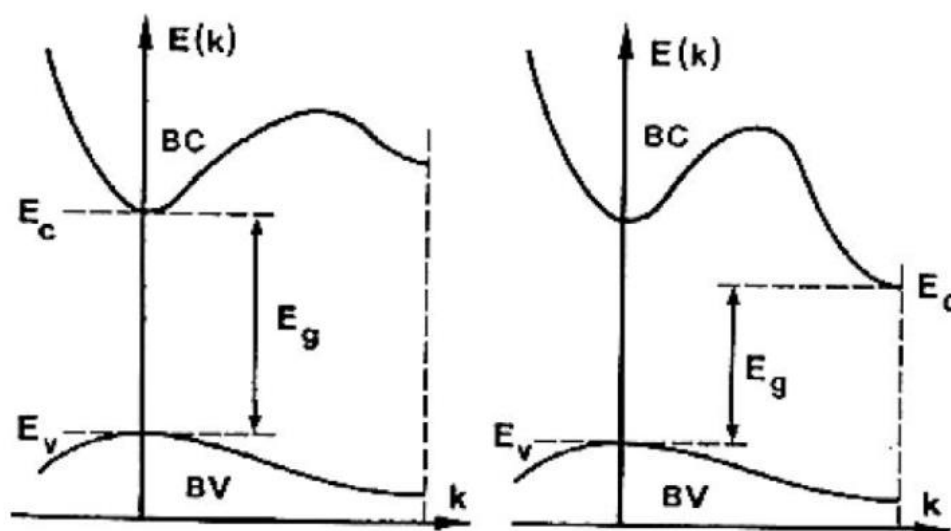


Figure I-4 : gap direct et gap indirecte [8].

I.2.6 Structure de bande des binaires :

En général les binaires du type III-N (GaN, AlN et InN) possèdent un gap direct. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent alignés dans l'espace des $\mathbf{K}$ au centre de la zone de Brillouin.

Les nitrures d'élément III

Il existe plusieurs méthodes qui sont réalisées pour la détermination de la structure de bande de ces binaires, la meilleure méthode pour déterminer l'énergie de gap est la méthode empirique des pseudo-potentiels.

Les figures I-5 et I-6 représentent les structures de bande pour le nitrure de gallium GaN et AlN dans la phase de wurtzite et zinc blende, obtenues par la méthode empirique des pseudo-potentiels.

Le tableau I.3 représente les valeurs expérimentales des largeurs des bandes interdites pour les binaires AlN et GaN dans la phase hexagonale à température 300K. Ces gaps directs correspondent à des longueurs d'onde de 200 nm pour l'AlN et 364 nm pour le GaN[9]. Ces résultats permettent de concevoir de nouvelles générations des dispositifs optoélectroniques dans la gamme spectrale de l'ultraviolet, LEDs, Photodétecteurs, Lasers.

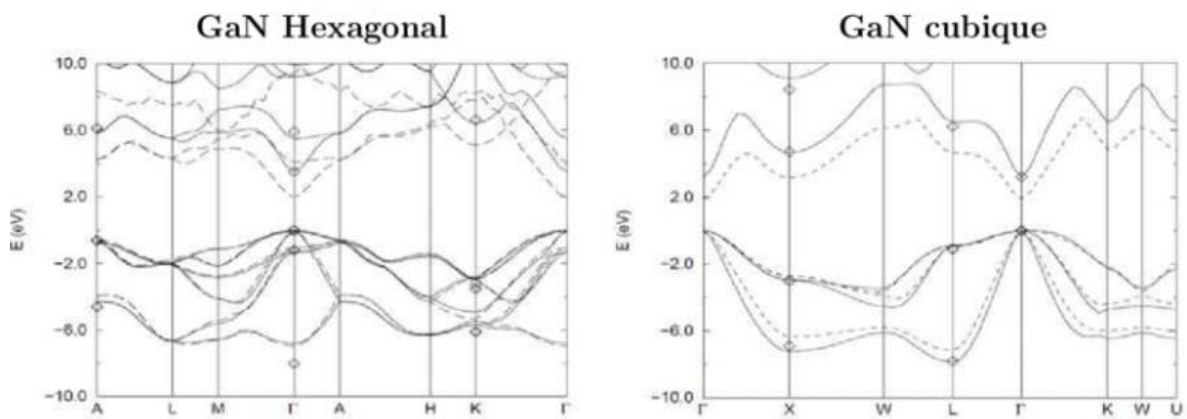


Figure I-5 : les structures de bande pour GaN en phase wurtzite et zinc blende[10].

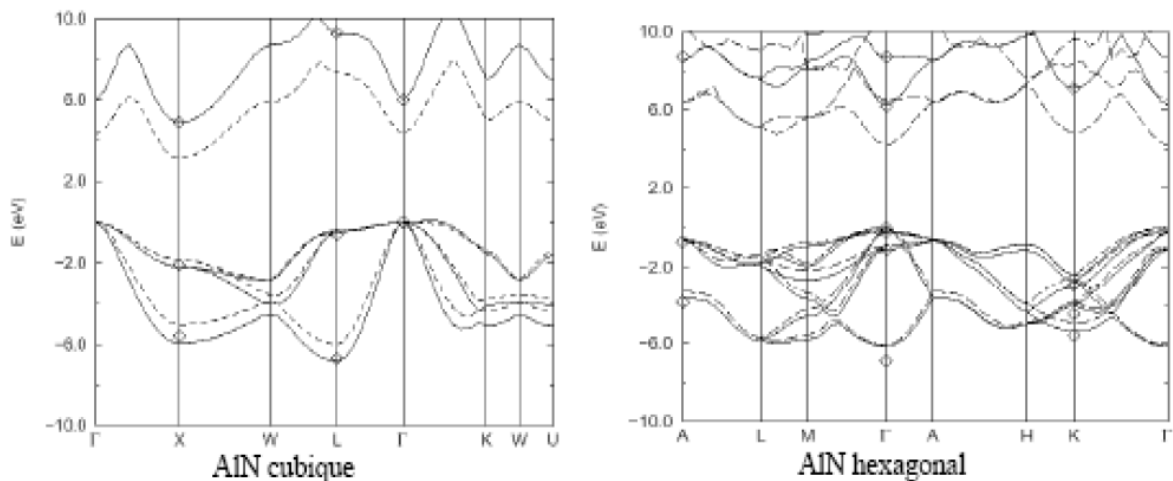


Figure I-6 : les structures de bande pour AlN en phase wurtzite et zinc blende [7].

Tableau I-3: énergie de gap pour GaN et AlN en phase wurtzite[9].

	$E_g (ev)$ à 300K
AlN	6.2
GaN	3.505

I.2.7 La variation du gap d'énergie en fonction de la température :

La variation de l'énergie de gap E_g en fonction de la température (T) est décrite par la formule de Varshni [11]:

$$E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (I-1)$$

Avec α et β sont les coefficients de la formule de Varshni.

L'équation de Varshni doit être considérée comme une approximation simple car Il existe d'autres modèles plus complexes.

Tableau I-4: l'énergie de gaps à 0 K et les coefficients de Varshni des binaires dans la phase wurtzite [11].

	GaN	AlN	InN
$E_g(0K)ev$	3.510	6.25	0.78
$\alpha(mev/k)$	0.909	1.799	0.245
$\beta(K)$	830	1462	624

I.2.8 Masses effectives des binaires des nitrures III (Ga,Al,In,B)N :

Les masses effectives des porteurs de charge dans un semi-conducteur sont directement reliées à la structure de bande. Elles sont proportionnelles à l'inverse de l'énergie de bande. Il est intéressant de noter que la masse effective des porteurs dans un semi-conducteur est fortement dépendante de la direction cristallographique. Donc elle représente une valeur moyenne suivant les différentes directions.

Théoriquement il existe plusieurs mesures expérimentales de masses effectives du nitrure de galium GaN en phase hexagonal. Les données théoriques du GaN en phase zinc

blende sont beaucoup moins nombreuses que pour la phase hexagonale. Les deux phases ne disposent pas de mesure de la masse effective des porteurs de charges pour le binaire AlN. Il existe des calculs mais les valeurs qu'ils fournissent sont dispersées.

Les valeurs des masses effectives des trous sont plus compliquées que pour les électrons. En effet ; la masse effective varie avec la direction cristallographique. Les résultats expérimentaux dans le GaN sous sa phase hexagonale sont très dispersés. Cette incertitude est due à la proximité énergétique des trois bandes de trou, l'effet de contrainte sur la structure la bande ainsi que la non parabolicité du haut de la bande de valence.

Tableau I-5: Masses effectives des électrons et des trous pour GaN, AlN et InN[11].

	Masse effective des Electrons	Masse effective des Trous
GaN	0.2	0.61
AlN	0.3	1.14
InN	0.07	1.63

I.3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des nitrures III-N sont directement reliées à l'indice de réfraction et au coefficient d'absorption. Ces propriétés sont essentielles pour les composants optoélectroniques car il contrôle le déplacement de la lumière. Cette propriété est très importante pour les applications des cellules solaires afin d'augmenter l'efficacité d'absorption de la lumière.

I.3.1 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction n est le rapport de la vitesse c de la lumière dans le vide sur la vitesse V de la lumière dans le matériau :

$$n = \frac{c}{V} \quad (\text{I-2})$$

Les nitrures d'élément III

Le paramètre V n'est pas constant. Il change avec la longueur d'onde λ . L'indice de réfraction n est égal à 2,3 pour le GaN, tandis que pour l'InN, il est égal à 2,9 d'où les applications en infrarouge [11]. La figure I-9 illustre la variation des alliages de nitrures d'éléments III en fonction du paramètre x .

Anani et al ont étudié la variation de l'indice de réfraction des alliages de nitrures III en fonction de l'énergie d'un photon absorbé par le matériau E_g [12].

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (I-3)$$

La variation de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de transparence est définie par la relation de Sellmeier[13].

$$n(\lambda) = \sqrt{a + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - c^2}} \quad (I-4)$$

Tableau I.6 : Coefficients de Sellmeier (a,b,c) de GaN et AlN en phase hexagonale[14].

	GaN	AlN
Domaine de longueurs d'onde λ	364-600nm	300-600nm
a	5.15	1.00
b	0.35	3.12
c	339.8	138

I.3.2 Coefficients d'absorption :

La connaissance du coefficient d'absorption est un outil très important lorsqu'on étudie les cellules solaires. Il détermine la quantité de photons absorbée par le matériau. L'équation I-5 décrit l'intensité transmise à travers une couche de semi-conducteur d'épaisseur d [15].

$$I_t(\lambda) = I_i(\lambda) \times \exp \alpha(\lambda)d \quad (I.5)$$

I_i : L'intensité incidente.

λ : La longueur d'onde.

$\alpha(\lambda)$: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ [cm^{-1}].

La courbe I.7 représente l'absorption d'un pseudo substrat de GaN en fonction de la longueur d'onde λ . le seuil d'absorption situé autour de 360nm au gap d'énergie du matériau.

L'étude expérimentale du pic caractéristique au gap d'absorption optique du matériau est une indication de bonne qualité structurale et morphologique de ce matériau. Ce gap d'émission optique peut fournir des informations sur les propriétés optiques en utilisant des techniques telles que la photoluminescence ou cathodoluminescence.

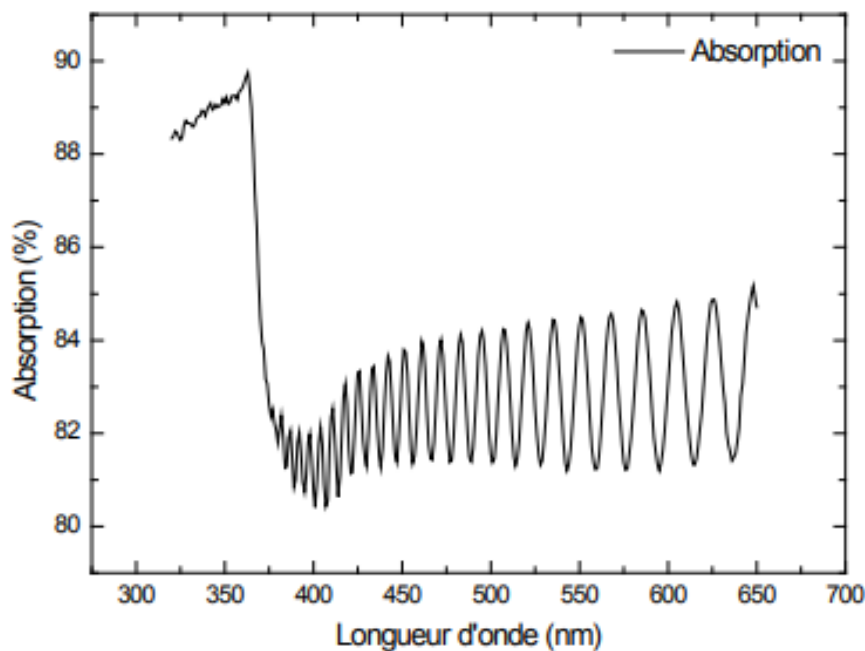


Figure I.7 : absorption d'un pseudo substrat de GaN[15].

I.4 Les alliages ternaires :

Les nitrures III-b possèdent un gap électronique qui balaye le spectre visible, de l'infrarouge à l'ultraviolet, alors les alliages à base de nitrure se présentent comme un très bon candidat pour la réalisation de cellules photovoltaïques multi jonction à très haut rendement.

Les nitrures d'élément III

Les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ sont utilisés comme une barrière de confinement dans les structures optoélectroniques des nitrures d'éléments III.

Les paramètres de maille des $Al_xGa_{1-x}N$ sont décrits par une interpolation linéaire des coefficients de AlN et GaN à partir de la loi de Vegard [9] :

$$C_{Al_xGa_{1-x}N} = xC_{AlN} + (1-x)C_{GaN}$$

Et I.6

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

L'énergie de bande interdite des alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ est non linéaire en fonction de la composition, Un facteur de non linéarité est introduit: le coefficient bowing notée b, pour AlGaN b=1eV [11].

$$E_g_{Al_xGa_{1-x}N} = xE_g_{AlN} + (1-x)E_g_{GaN} - x(1-x)b \quad \text{I.7}$$

La figure I.8 représente les énergies de gap des binaires AlN ,BN et GaN et leur paramètre de maille. Cette figure montre que les alliages AlGaN et B GaN permettent de concevoir des composants optoélectronique fonctionnant dans la gamme spectrale de 200nm à 364nm[16].

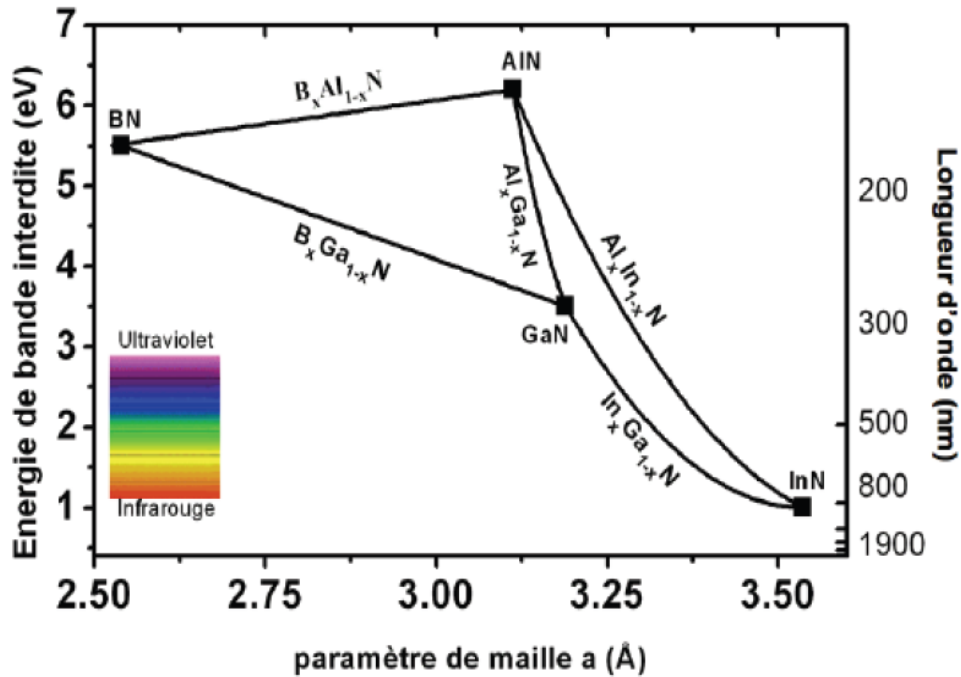


Figure I-8: Diagramme d'énergie de gap en fonction du paramètre de maille des alliages ternaires à base de nitrures (III-N) [7].

Références

- [1] H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, F. Hici, M. Ozawa, K.Akimot, Electron. Lett 28.1798 (1992).
- [2]Y. K. Kuo, MC. Tsai, S.H.Yen,numerical simulation of blue InGaN light-emitting diodes with polarization-matched AlGaInN electron-blocking Layer and barrier layer, Opt. Commun. 282(2009)4252-4255).
- [3] Scerri, Eric R.the periodic table :its story and its significance. Oxford University press QD467.S345(2006).
- [4] I.Vurgaftam ,J.R.Meyer and L.R Ram-Mohan,J.Appl.Phys89,5815(2001).
- [5] T.Baghdadli, Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectroniques, thèse de doctorat université de Tlemcen 2009.
- [6] L.Karaouzene, Etude ab initio des propriétés physiques des semi-conducteurs à base de Nitrure à hétérointerfaces, thèse de doctorat. Université de Tlemcen.
- [7]J.P.Perdew,J.A.Chevory,S.H.Vosko,K.A.Jackson,M.A.Perderson,D.J.SinghandC.Fiolhais, Phys Rev.B46(1992)6671.
- [8] A.Philippon,thèse de doctorat.université de limoges 2007.
- [9]Feng Yun ,Michael, A.Reshchikov, Lei He,Thomasking.andHadisMorko.Energy band gap bowing in algan alloys J.Appl.Phys2002.
- [10] Hadis.Morkoc,handbook of nitride semiconductors and devices:GaN Based optical and electronic devices, volume3.Germany.(2009).378-3-527-40837-5.
- [11] I.Vurgaftman,J.R.Meyer. Band parameters for nitrogen-contain ing semiconductors J.App.Phys.94,3675(2003).
- [12]M.Anani, H.Abid, Z.Chama, C.Mathieu, A.Sayede and B.Khelifa. refractive index calculations. Microelectronics journal 38(2);262-266,2007.
- [13]S. L. Chuang and C. S Chang . phys. Rev. B54. 2451 (1996).
- [14]N.Antoine, F.Natali, M.Mihailovic, A.Vasson, J.Leymarie, P.Disseix, D.Byrne, F.Semond, J.Massies. Journal of applied physics:93,5222(2003).

[15] V.George. caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base de nitrures des élément III. université Paris-Sud.

[16]S.L.Chung and C.S. chang, phys.Rev.B54,2491(1996).

chapitre II: Méthodes de calculs.

La description des propriétés physique (propriétés électronique, optique, structurales) d'un système cristallin ou moléculaire est basée sur les lois de la mécanique quantique. Le problème réside dans le fait de comment dériver les propriétés optoélectroniques et structurales des interactions entre les particules (ions+électrons) à partir de la mécanique moderne.

Il existe plusieurs types des méthodes théoriques pour déterminer les propriétés physiques des matériaux nous citons :

- Les méthodes empiriques qui nécessitent des données expérimentales.
- Les méthodes semi-empiriques qui basée sur la connaissance de paramètre atomique et de donnée expérimentales.
- les méthodes ab-initio qui nécessitent uniquement de constante atomique.

II.1 Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par les ions lourds et les électrons légers. On peut déterminer les propriétés de ces particules à l'aide de l'équation fondamentale de la mécanique quantique établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1995 [1]), appelée l'équation de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.2.1}) \quad [1]$$

E : représente l'énergie d'état fondamental du solide décrit par la fonction d'onde Ψ .

H : est l'hamiltonien du système qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion et attraction).

$$H_{tot} = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2.2}) \quad [2]$$

Avec : T_N :Est L'énergie cinétique des N nucléide de masse m_N (noyaux).

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \sum_k^N \Delta_k \quad (\text{II.2.3})$$

T_e : Représente l'énergie cinétique des Z électrons de masse m .

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^Z \Delta_i \quad (\text{II.2.4})$$

V_{N-N} : Représente l'énergie potentielle de l'interaction entre noyau-noyau.

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_k^{m_N} \sum_{l \neq k}^{m_N} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II.2.5})$$

V_{e-e} : Représente l'énergie potentielle de l'interaction entre électron-électron.

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.2.6})$$

V_{e-N} : Représente l'énergie potentielle de l'interaction entre noyau-électron.

$$V_{e-N} = - \sum_k^{m_N} \sum_{i \neq k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.2.7})$$

e : Représente la charge d'électron.

m : Représente la masse d'électron.

m_N : Représente la masse de noyau.

r_j, r_i : Les positions des électrons (j) et (i) respectivement.

R_l, R_k : Les positions des noyaux(h) et (k) respectivement.

Z_k, Z_l : Définissent les nombres atomiques des noyaux (k) et (l) respectivement.

L'équation (II-1) devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_N} \sum_k^N \Delta_k - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^Z \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_k^{m_N} \sum_{l \neq k}^{m_N} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_k^{m_N} \sum_{i \neq k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \right] = E\Psi \quad (\text{II.2.8})$$

Malheureusement, les ions et les électrons constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des systèmes avec grande nombres de particules ceci rend la résolution de l'équation (II.2.8) plus complexe. Pour résoudre ce problème on décompose l'équation (II.2.8) en un système à plusieurs équations. Chaque équation dépend que de mouvement d'une seule particule, donc il faut faire des approximations.

II.2 L'approximation de Born-Oppenheimer :

Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une nouvelle approximation pour pouvoir être résolue l'équation de Schrödinger [3]. La masse des noyaux est très lourde par rapport à la masse des électrons. d'après Oppenheimer et Born [4] la position des noyaux atomique considère comme fixée alors on peut négliger leurs énergies cinétique T_N et on ne prend en considération que le mouvement des électrons. L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau V_{N-N} peut être considéré comme une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies. L'équation à résoudre s'écrit sous la forme suivant :

$$H_{tot} = H_{el} = T_{el} + V_{nu-el} + V_{el-el} \quad (II.3.1) \quad [5]$$

$$H_{el}\Psi = E_{el}\Psi \quad (II.3.2)$$

H_{el} : l'hamiltonien électrique.

L'équation (II.3.2) est très simple par rapport à l'origine. Mais elle représente un problème de N corps dont la résolution ne peut pas être obtenue analytiquement. Il faut introduire l'approximation de Hartree-Fock.

II.3 L'approximation de Hartree :

La méthode de Hartree-Fock est une approche basée sur l'approximation des électrons libres. C'est-à-dire que l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres est remplacé par un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons[6].

$$H = \sum_k H_k \quad (II.4.1) \quad [2]$$

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_k + U_k(r_k) + V_k(r_k) \quad (II.4.2)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} U_k(r_k) = -\sum_i \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_k - R_i^0|} : \text{L'énergie potentielle de chaque électron créée par tous les noyaux.} \\ R_i^0 : \text{La position des noyaux considérés comme fixée.} \\ V_k(r_k) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_k - r_j|} : \text{Le champ de Hartree.} \end{array} \right.$$

Alors on peut écrire la fonction d'onde à la forme d'un produit de fonction d'onde de chaque électron. Et l'énergie de système à la forme a la forme d'une sommation des énergies de système.

$$\Phi_{\text{approchée}} = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)\dots\dots\dots\Phi_n(r_n) \quad (\text{II.4.3}) \quad [7]$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots\dots\dots + E_n \quad (\text{II.4.4}) \quad [2]$$

L'équation à résoudre d'un seul électron :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{M} \Delta_k + U_k(r_k) + V_k(r_k) \right] \Phi_k(r) = E_k \Phi(r) \quad (\text{II.4.5})$$

L'équation (II.4.5) reste difficile, alors on est obligé de passer par une nouvelle approximation.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

En 1964, Kohn et Hohenberg ont montré que l'énergie totale E d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité d'électron $\rho(\vec{r})$ [8] :

$$E = E[\rho] \quad (\text{II-5-1}) \quad [7]$$

Autrement dit la connaissance de la densité électronique est suffisante pour déterminer toutes les fonctions d'ondes.

$$E_{V_{\text{ext}}} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II-5-2}) \quad [2]$$

$$E_{V_{\text{ext}}} = \langle \Psi | T_{\text{el}} + V_{\text{ext}} + V_{\text{el-el}} | \Psi \rangle \quad (\text{II-5-3})$$

$$E_{V_{\text{ext}}} = \langle \Psi | T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (\text{II-5-4})$$

$$E_{T_{ext}} = F + \int P(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II-5-5)$$

Où V_{ext} : le potentiel extérieur fixe.

D'après kohn et Hohenberg la densité de l'état fondamentale est la densité minimale de la fonctionnelle de l'énergie :

$$E(\rho_F) = \min E(\rho) \quad (II-5-6)$$

Alors toutes les propriétés sont aussi fonctionnelles de cette densité. Il reste à déterminer $F(\rho)$.

$$F = V_{el-el}[\rho(r)] + T[\rho(r)] \quad (II-5-7)$$

$T[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique de système.

$V_{el-el}[\rho(\vec{r})]$: représente l'interaction entre électrons-électron.

II.5 Equation de kohn et sham:

Kohn et sham ont montré que l'énergie exacte de l'état fondamentale d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe dépend seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [9].

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (II-6-1) \quad [7]$$

Tels que :

$T_s[\rho(\vec{r})]$ Représente l'énergie cinétique de système.

$\int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ Est l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$.

$\int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$: L'énergie de répulsion entre les électrons.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: La fonctionnelle de l'échange et de corrélation.

Il nous reste maintenant de résoudre le système d'équation auto-cohérent suivant :

$$\begin{cases} H\Psi_i = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{II-6-2})$$

Avec : ε_i sont les valeurs propres mono-électroniques.

$\Psi_i(\vec{r})$ Sont les fonctions d'ondes propres mono-électroniques.

$V_{eff}(\vec{r})$ Représente le potentiel efficace, peut être écrit sous la forme :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-6-3})$$

$$\text{tel que : } V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II-6-4})$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-6-5})$$

L'équation (II-6-1) devient :

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) - \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-6-6})$$

A partir de l'équation de kohn-sham on peut éliminer tous les termes d'énergie et leur potentiel associé à l'exception du potentiel d'échange-corrélation alors on a besoin d'une nouvelle approximation.

II.6 L'approximation de la densité locale :

En 1965 kohn et sham ont proposé une nouvelle approximation dite l'approximation de la densité locale (LDA : local density approximation) pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un gaz d'électron faiblement homogène [10].

La méthode LDA consiste à remplacer un système inhomogène comme étant localement homogène. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-7-1}) \quad [11]$$

Où ε_{xc} représente l'énergie d'échange et de corrélation par électrons dans le cas d'un gaz électronique uniforme de densité $\rho(r)$.

II.7 L'approximation LSDA :

L'approximation locale de densité de spin (LSDA : local spin-density approximation) est une généralisation du l'approximation LDA ou l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow dr^3 \quad (\text{II-8-1}) \quad [2]$$

Avec : ρ est la densité électronique.

ε_{xc} : représente l'énergie d'échange et de corrélation.

L'énergie de corrélation du gaz à électrons homogène (HEG) est obtenue à partir de la formule suivant [12] :

$$\varepsilon = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[\rho_{\uparrow}^{4/3} + \rho_{\downarrow}^{4/3} \right] \quad (\text{II-8-2}) \quad [7]$$

II.8 L'approximation du gradient généralisé :

Les deux approximations LDA et LSDA ont basé sur le modèle du gaz d'électron avec une densité électronique uniforme mais expérimentalement il est difficile de trouver des solides avec une densité électronique uniforme. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit. Autrement dite la méthode de le gradient généralisé (GGA : Generalized gradient approximation) est une fonction de la densité d'électron et son gradient. L'énergie E_{xc} est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = \int f[\rho(r) \cdot \nabla \rho(r)] d^3r \quad (\text{II-9-1}) \quad [5]$$

$$E_{xc}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] = f_{xc}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow, \nabla(\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow)] d^3r \quad (\text{II-9-2})$$

Il existe plusieurs versions de l'approximation GGA comme celles de perdew et ces collaborations [2].

II.9 L'approche mBJ :

mBJ ou modified Becke-Johnson est une nouvelle approche très efficace pour le calcul des propriétés optiques et électroniques. Les résultats de cette approche sont très proches aux résultats expérimentaux. Le potentiel d'échange-corrélation est donné par l'équation suivante :

$$V_{x\sigma}(r) = c \left(V_{x\sigma}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{10t_{\sigma}(r)}{3\rho_{\sigma}(r)}} - \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{10t_{\sigma}(r)}{3\rho_{\sigma}(r)}} \right) \quad (\text{II-10-1}) [7]$$

Où : $t_{\sigma}(r)$ représente la densité de l'énergie cinétique.

$V_{x\sigma}$ Représente le potentiel de Becke-Rousul

II.10 La méthode des ondes plane augmentée (APW) :

La méthode des ondes plane augmentée (APW : Augmented plane wave method APW) est une approche ab-initio ont été élaborées pour résoudre les équations de kohn et sham, développée par slater dans son article en 1937[13]. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin », le potentiel et les fonctions d'ondes présentant une symétrie à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . dans cette approximation La cellule est divisée en deux régions (voir la figure):

- Les sphères « Muffin-tin »
- Régions interstitielle.

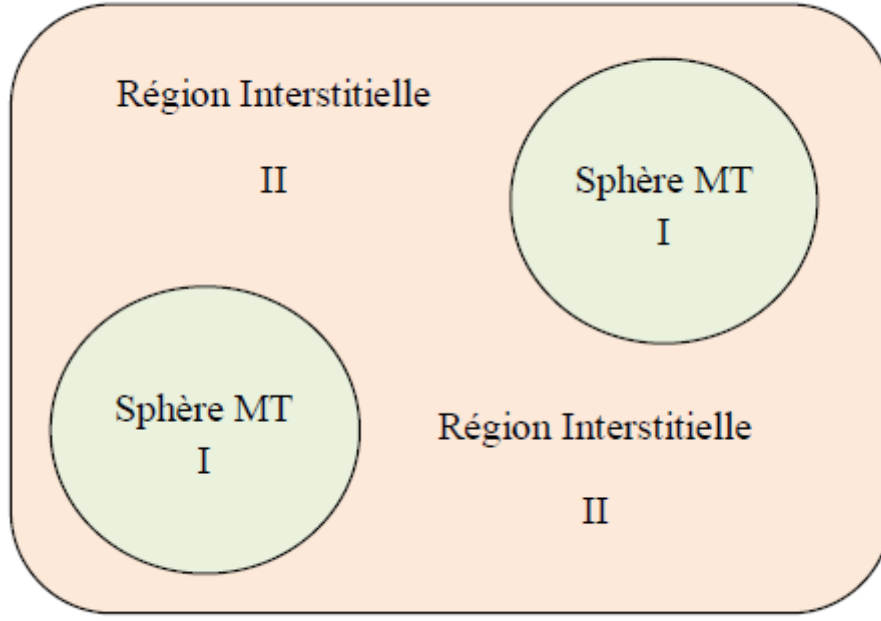


Figure II-1 : La cellule unitaire selon la méthode PAW.

Selon cette approximation la fonction d'onde est de forme :

$$\Phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \text{ (II)} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \text{ (I)} \end{cases} \quad \text{(II-11-1) [7]}$$

R_{α} : Le rayon de la sphère MT Ω : le volume de la cellule unitaire U_l : la fonction radiale

Y_{lm} : L'harmonique sphérique A_{lm} et $C_{\vec{G}}$: sont les coefficients de développement

K : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin.

La fonction radiale $U_l(r, E)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger, dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme suivant :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad \text{(II-11-2) [14]}$$

V , E_l représente respectivement l'énergie de linéarisation et la composante sphérique du potentiel. Les équations (II-11-2) sont orthogonales à tous état propre de cœur [15], mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère Muffin-tin comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-11-3}) \quad [7]$$

U_1, U_2 sont les solutions radiale pour E_1, E_2 .

Slater a montré l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas où le potentiel est constant. Par conséquent, les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique tel que E_l est une valeur propre [14].

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de sphère MT, Les coefficient A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_K à partir du développement des harmoniques sphériques des ondes planes existantes dans les régions interstitielles (II). Ainsi après les calculs les coefficients A_{lm} sont décrits par la formule :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi_i^l}{\Omega^2 U_l^\alpha(R_\alpha)} \sum C_G j_L \left(\left| \vec{K} + \vec{G} \right| \vec{R}_\alpha \right) Y_{lm}(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II-11-4}) \quad [5]$$

j_L : représente la fonction de Bessel.

En raison de certaines limitations de la méthode des ondes plane augmentée, plusieurs méthode de calcul ont été développées notamment les méthodes LAPW+lo, APW+lo et LAPW.

II.11 Ondes planes augmentée Linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave method) les fonctions de bases dans les sphères Muffin-tin sont des combinaisons linéaire des fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie E_l [16]. Les fonctions de base sont écrites sous la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-12-1}) \quad [5]$$

Avec : B_{lm} les coefficients correspondant à la fonction U_l .

Dans cette méthode on utilise les ondes planes dans la région interstitielles(II), donc on utilise Les ondes planes augmentées linéarisées dans la région des sphères MT.

II.12 Le code WIEN2K :

Le code de calcul Wien2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été développé par Blaha et leurs collaborateurs [17] ; il est écrit en fortran 90 et nécessite un système d'exploitation UNIX, dans lequel les programmes sont reliés entre eux par l'intermédiaire des scripts de C-Shell. Ce programme est composé de plusieurs sous programmes [7], on peut citer :

NN : C'est un sous-programme qui donne les distances entre les plus proches voisins et le rayon atomique des sphères atomiques.

LSTART : Il génère le potentiel atomique au rayon MT.

SYMMETRY : C'est un programme qui génère les opérations de symétrie d'un groupe d'espace et détermine le groupe ponctuel des sites atomique individuel.

KGEN : Il permet de générer le nombre de point spéciaux dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère la densité de départ dans le cycle auto-cohérent(SCF) par la superposition des densités atomique.

LAPW0 : calcule le potentiel à partir des densités calculées par le sous-programme LSTART.

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

LAPW2 : calcule la densité de valence à partir de vecteurs propres.

LCORE : détermine les états de cœur et les densités.

MIXER : ce programme permet de mélanger les densités initiales et finales et vérifie le critère de convergence.

Méthodes de calculs

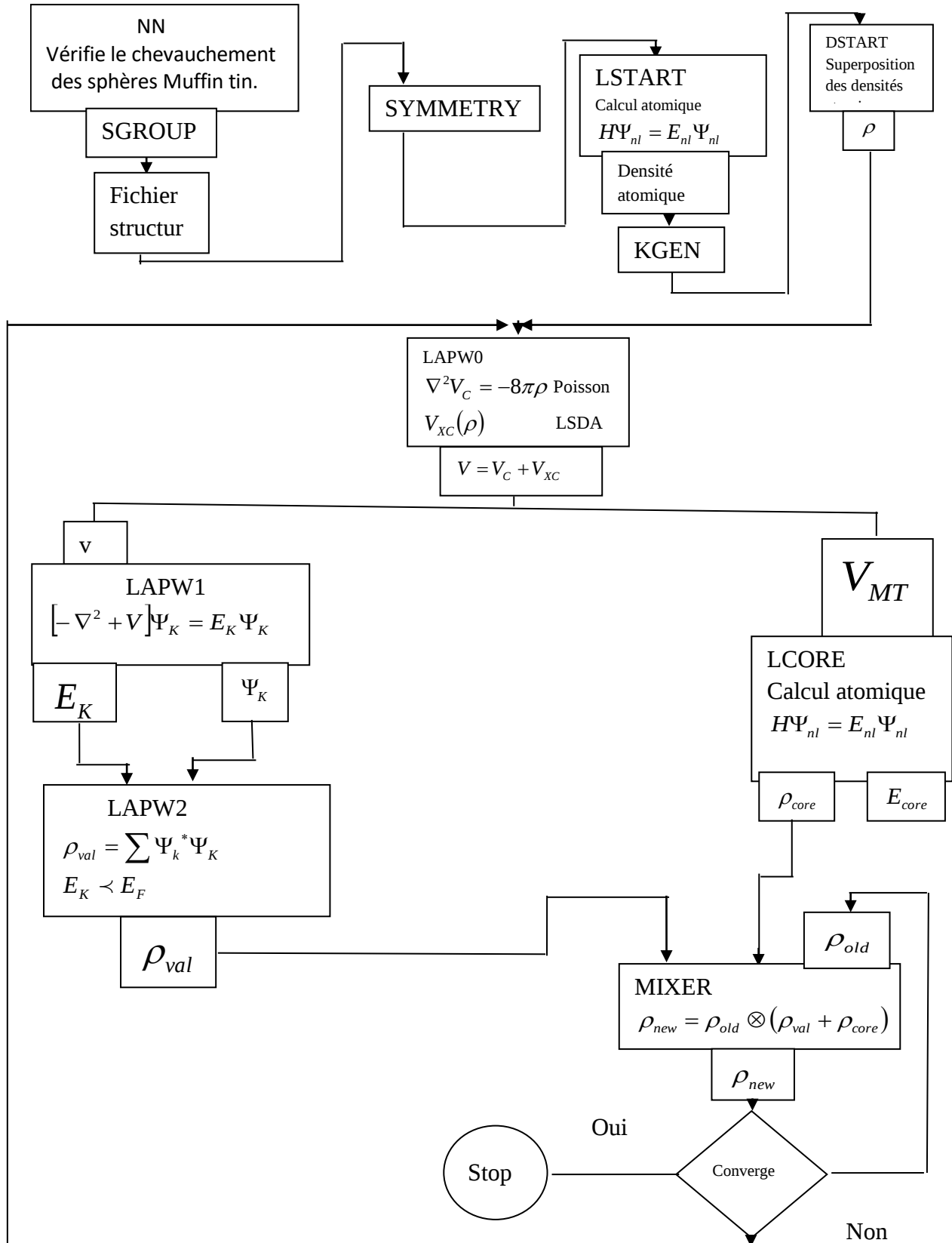


Figure II-2: Organigramme de code Wien2k

II.13 Python :

Le python a été créé en 1989 par Guido van Russun [18]. Ce langage de programmation présente de nombreuses caractéristiques : Il est multiplateforme, gratuit et interprété ; il est facile à apprendre et produite au code plus lisible par rapport aux autres langages. D'autre plus, il est associé par des bibliothèques importance parmi les quelle :

Numpy : La bibliothèque numpy est un package fondamental du calcul scientifique, elle est très utilisée dans la manipulation des tableaux (vecteur, matrices).

Scipy : Il est utilisé dans de nombreux travaux scientifiques. Par exemple intégration numérique, matrices creuses, optimisation, et résolution d'équation différentielle.

Matplotlib : Il permet de généré des graphes de haute quantité, ce module possède un module dite pylab utilisant une syntaxe proche de Matlab pour l'affichage.

Références

- [1] E. Schrödinger,phys.Rev.28. (1926). 1049.
- [2] H.Benzaghoul. Etude ab initio des Propriétés Structurales et Electronique des Semi-conducteurs Chalcopyrites $CuGaX_2$ ($X = S, Se$),Magister, Université de Tlemcen.2012
- [3]. M.Born and R.Oppenheimer.Annphy 389.457(1927).
- [4] L.H.Thomas .proc.Cambridge.Phil.roy.Soc.23.542. (1927).
- [5] Ms. Bouayed born N.Kanoun.Density functional theory study of physical properties of nitrides,rare-earth dioxides and silicon-germanium oxynitrides.
- [6] D.R.Hartree,Proc.Combridge philos.Soc.24,89(1928).
- [7] L.Karaouzene, Etude ab initio des Propriétés Physiques des Semi-conducteurs à Base de Nitrure à Hétérointerfaces, thèse de doctorat. , Université de Tlemcen.
- [8] p.hohenberg and W.kohn,phys.rv.B136(1964)664.
- [9]W.Kohn L. J.sham,phys.rev-140(1965)1133.
- [10]sham,W.kohn,phys.Rev.145(1966)561.
- [11] A Boudali.Habilitation à diriger les recherches.
- [12] J.P.Perdew,S.Burke and M.Ernzerhof,Phys.Rev.Let.77(1996)3865.
- [13] J.C.Slater,phys.Rev,51 :846,1937.
- [14] T.Ouahrani, Calcul des propriétés structurales thermiques et optiques des composée chalcopyrites par la méthode FP-(L) APW.
- [15] D.D.Kelling,g.O,Arbman,J.Phys.F5(1975)2041.
- [16] O.K.Anderson,Phys.Rev.B12(1975)3060.
- [17] P.Blaho,K.Schwarz and R.Augastyns computer code wien 93 .
- [18] Numérical Methods in engineering with python 3.Jann Kiusalaas.

chapitre III: Résultats et discussions.

Résultats et discussions

La famille des nitrures du groupe III et leurs alliages ont fait l'objet d'une attention considérable, en particulier, dans les dispositifs à semi-conducteurs, les Laser, les photo-détecteurs et dans les diodes électroluminescentes et les dispositifs électriques à base de nitrure (LED). La compréhension des bandes énergétiques interdites et des propriétés optiques est essentielle pour la conception et l'analyse de divers systèmes optoélectroniques. Il est nécessaire de connaître les propriétés optiques d'un matériau dans une large longueur d'onde. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées dans la structure wurtzite. Mais il y a peu d'études faites sur la structure zinc blende. Lee et Wang ont étudié la structure électronique d'alliage ternaire $Al_{1-x}Ga_xN$ dans la structure zinc blende par la méthode de l'approximation de la densité locale (LDA) [1]. B. Kanoun et al ont étudié les propriétés structurales et électroniques des alliages $Al_{1-x}Ga_xN$ et $Al_xGa_{1-x}N$ dans la phase zinc blende par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) et de la densité locale (LDA) [2]. Abdiche *et al.* ont présenté, en se basant sur une étude des premiers principes, les propriétés structurales et électroniques du binaire BN et de l'InN et de leurs ternaires $B_xIn_{1-x}N$ pour des concentrations $x = 0.25, 0.5$, et 0.75 [3].

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés électroniques et optiques des ternaires ($B_xIn_{1-x}N$, $Ga_xAl_{1-x}N$, $Ga_xIn_{1-x}N$, $Al_xIn_{1-x}N$) dans la phase zinc-blende. Et pour se rapprocher des résultats du gap expérimental, nous utiliserons une correction par le potentiel mBJ. Ce dernier est emprunté dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) lorsque la concentration x varie entre 0 à 1. Et pour représenter nos résultats nous avons interfacé le code wien2k avec un programme python en suivant cet algorithme :

- Importer les fichiers output.
- Convertir les fichiers en tableaux.
- Déterminer avec précision les points de haute symétrie.
- Représentation des figures.

III.1 Propriétés structurales :

Maintenant nous allons étudier les propriétés structurales par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées qui est implémentée dans le code Wien2k. Les calculs sont basés sur l'approximation de la densité locale LDA. L'énergie totale du système a été calculée pour des structures qui varient autour de la valeur d'équilibre. Les structures optimisées ont été relaxées par des algorithmes à base de force de Hellmann-Feynman. Les paramètres de maille, le module de compression et sa première dérivée sont extrapolés à l'aide de l'équation de Murnaghan [4].

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{1}{(B' - 1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Avec :

E : l'énergie totale du système.

E_0 : L'énergie de l'état fondamentale.

B_0 : représente le module de compression.

B' : La dérivée première du B_0 .

V : volume de maille.

V_0 : Volume initial de maille.

Les tableaux III.1, III.2 résument les résultats obtenus à l'état d'équilibre des paramètres structuraux (le paramètre de maille, le module de compression et sa première dérivée) dans la structure Zinc blende des alliages ternaires ($B_x In_{1-x} N$, $Ga_x In_{1-x} N$, $Al_x In_{1-x} N$, $Ga_x Al_{1-x} N$) pour différentes concentrations ($x=0$, $x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$, $x=1$) avec quelques valeurs expérimentales et théoriques. On remarque que les résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux ainsi que les résultats trouvés par d'autres recherches.

Pour $B_x In_{1-x} N$, $Ga_x In_{1-x} N$, $Al_x In_{1-x} N$, Les valeurs du module de compression augmentent avec l'augmentation de la concentration x . Cela signifie que lorsque la concentration de l'atome In diminue, l'alliage devient moins compressible. Dans l'alliage $Ga_x Al_{1-x} N$, le

Résultats et discussions

module de compression diminue avec la concentration du Galium. Ceci suggère que le binaire AlN est moins compressible que le GaN.

En générale, Les résultats obtenus pour le module de compression sont élevés (GPa). On peut dire que les matériaux à base de nitrure ont une forte rigidité.

Tableau III.1: paramètres structuraux pour les binaires InN, BN, GaN et AlN .

	a(Å)	B(GPa)	B'
InN			
Ce travail	4.94	147.21	6.51
Autres études	5.04[3] ,4.92[5]	146[7] , 144[2]	-
Valeurs expérimentales	4.98[6]	137[8]	-
BN			
Ce travail	3.58	399.96	3.60
Autres études	3.64[9]	397[3] ,386[11]	3.97[9] , 3.6[9]
Valeurs expérimentales	3.61[10]	369[10]	-
GaN			
Ce travail	4.46	204.63	4.04
Autres études	4.494[12]	202[14]	4.14 [16]
Valeurs expérimentales	4.50 [13]	190 [15]	
AlN			
Ce travail	4.34	216.46	4.40
Autres études	4.494[12]	206[17]	3.66[12]
Valeurs expérimentales	4.38[6]	202[8]	-

Résultats et discussions

Tableau III.2: paramètres structuraux pour les alliages ternaires ($B_xIn_{1-x}N$, $Ga_xIn_{1-x}N$, $Al_xIn_{1-x}N$, $Ga_xAl_{1-x}N$) .

	a(Å)	B(GPa)	B'
$B_{0.25}In_{0.75}N$	4.75,4.83 ^a , 4.75 ^b	164.19,173.85 ^a ,166 ^b	4.10,3.65 ^a ,4.24 ^b
$B_{0.5}In_{0.5}N$	4.49,4.56 ^a , 4.51 ^b	194.73,199.56 ^a , 201 ^b	3.92,3.51 ^a ,3.61 ^b
$B_{0.75}In_{0.25}N$	4.14,4.21 ^a , 4.14 ^b	254.98,403.86 ^a ,255 ^b	3.70,3.42 ^a ,3.88 ^b
$Ga_{0.25}In_{0.75}N$	4.84	153.42	4.65
$Ga_{0.5}In_{0.5}N$	4.73	166.20	4.21
$Ga_{0.75}In_{0.25}N$	4.60	179.62	4.60
$Al_{0.25}In_{0.75}N$	4.82	157.67	4.32
$Al_{0.50}In_{0.50}N$	4.69	171.23	4.14
$Al_{0.75}In_{0.25}N$	4.53	187.36	3.98
$Ga_{0.25}Al_{0.75}N$	4.37,4.409 ^d	209.18,196 ^d	4.27,4.50 ^d
$Ga_{0.50}Al_{0.50}N$	4.40,4.44 ^c ,4.44 ^d	203.32,196.8 ^c ,196 ^d	3.95,4.24 ^c ,4.81 ^d
$Ga_{0.75}Al_{0.25}N$	4.43,4.23 ^d	205.74,219 ^d	4.57,4.52 ^d

^aAutres études [3]

^bAutres études [18]

^cAutres études [19]

^dAutres études [12]

III.2 Propriétés électroniques :

La compréhension de la répartition des bandes énergétiques et leurs caractères est essentielle pour étudier les propriétés électroniques des matériaux. Pour ce faire, on peut empreinter la théorie des bandes qui est une modélisation quantique des valeurs d'énergie dans la physique du solide. Dans cette approche, les électrons dans un solide ne peuvent occuper que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, qui sont séparées par des « bandes » appelées bandes d'énergie ou structures de bandes. Cette approche explique clairement la différence de comportement entre les différents matériaux et elle permet de comprendre les propriétés électroniques. Ces états énergétiques sont représentés sur la zone de Brillouin de chaque solide. La première zone de Brillouin d'un réseau FCC est illustré dans la figure III.1 où nous avons noté les points de haute symétrie par les lettres Γ , X, L, W,....

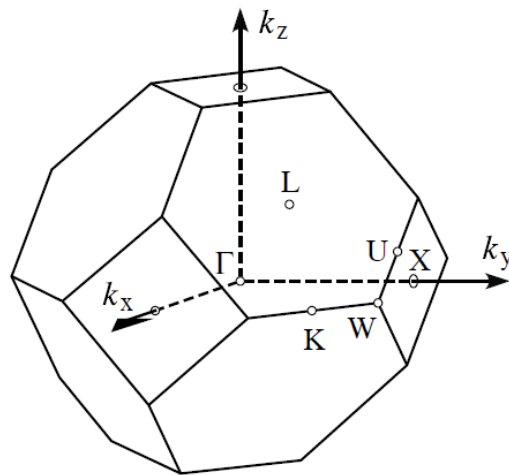


Figure III.1 :La première zone de Brillouin d'un réseau de FCC

III.2.1 L'alliage ternaire $B_xIn_{1-x}N$:

En étudiant un alliage à base de Bore comme pour le $B_xIn_{1-x}N$, on peut voir que la substitution de l'atome d'indium provoque un changement dans la largeur de la bande interdite. En effet, les résultats montrent que la largeur de la bande interdite du $B_xIn_{1-x}N$ varie en fonction du paramètre x en raison de la différence de concentration de l'alliage en Bore et/ou en Indium. Cela est dû essentiellement au phénomène de transfert de charge qui diffère selon ces substitutions. Ici, les électrons des plus hauts niveaux énergétiques de la bande de

Résultats et discussions

valence et les plus bas de la bande de conduction sont interchangés. Et plus spécialement celles avec un caractère de l'atome de Bore et les états p et d de l'Indium, influencés par celles de l'anion (états s-p du nitrogène). Autrement dit, on peut attribuer cette différence dans le transfert de charge à l'hybridation s et p--d dominante dans les deux liaisons atomiques (B--N) et (Al--N). Cette dernière est à l'origine de la différence de la largeur de la bande interdite (gap). À de fortes concentrations du Bore, la largeur de la bande interdite du matériau résultant se rapproche de la valeur du gap du BN. De même, à une concentration plus élevée de l'Indium, la largeur de la bande interdite de $B_xIn_{1-x}N$ est plus proche de celle de l'InN.

Il est à noter que la variation de la concentration de l'atome substitué modifie non seulement la valeur de la largeur de bande mais également la nature du gap (direct et indirect). D'après la figure III.2(a et e), l'énergie de gap prend une valeur minimale pour $x = 0$ (InN). Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point Γ donnant un gap direct au binaire InN. Alors que le BN ($x=1$), le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point x . Le gap du BN est alors de nature indirecte. Le point important est qu'en modifiant la concentration x du Bore dans le composé $B_xIn_{1-x}N$, le gap est modulé d'une utilisation à gap direct à une utilisation à gap indirect, c'est-à-dire d'une application en optoélectronique à une application dans le domaine des Laser. Les figures III.3 et III.4 représentent la variation d'énergie de la bande interdite directe et indirecte avec la concentration x par les deux méthodes LDA et LDA+mBJ. L'écart $E_{\Gamma-\Gamma}$ croît considérablement avec l'augmentation de la concentration en Bore contrairement au gap indirect $E_{\Gamma-x}$ qui montre une faible augmentation de sa valeur. Ces deux figures montrent clairement que la nature du gap change (direct vers indirect) lorsqu'on a 85% de Bore dans l'alliage, ceci est dû au fait que la masse de l'indium est beaucoup plus grande que celle du Bore, ce qui provoque une polarisation intense entre les deux atomes.

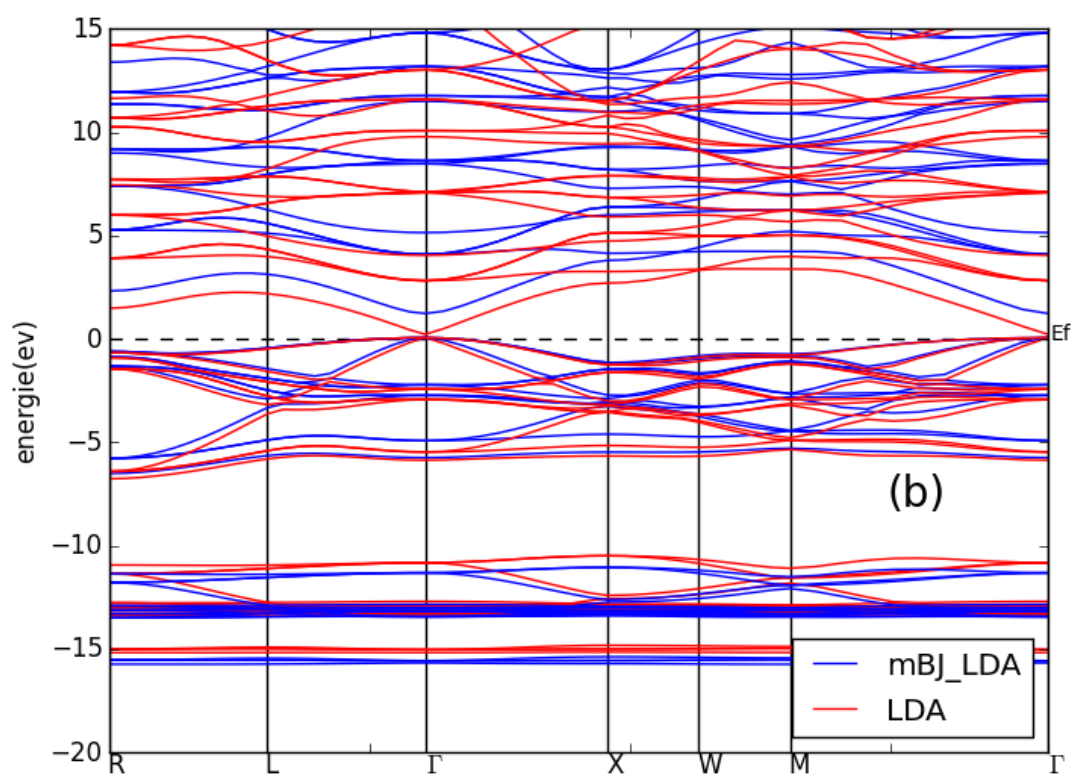
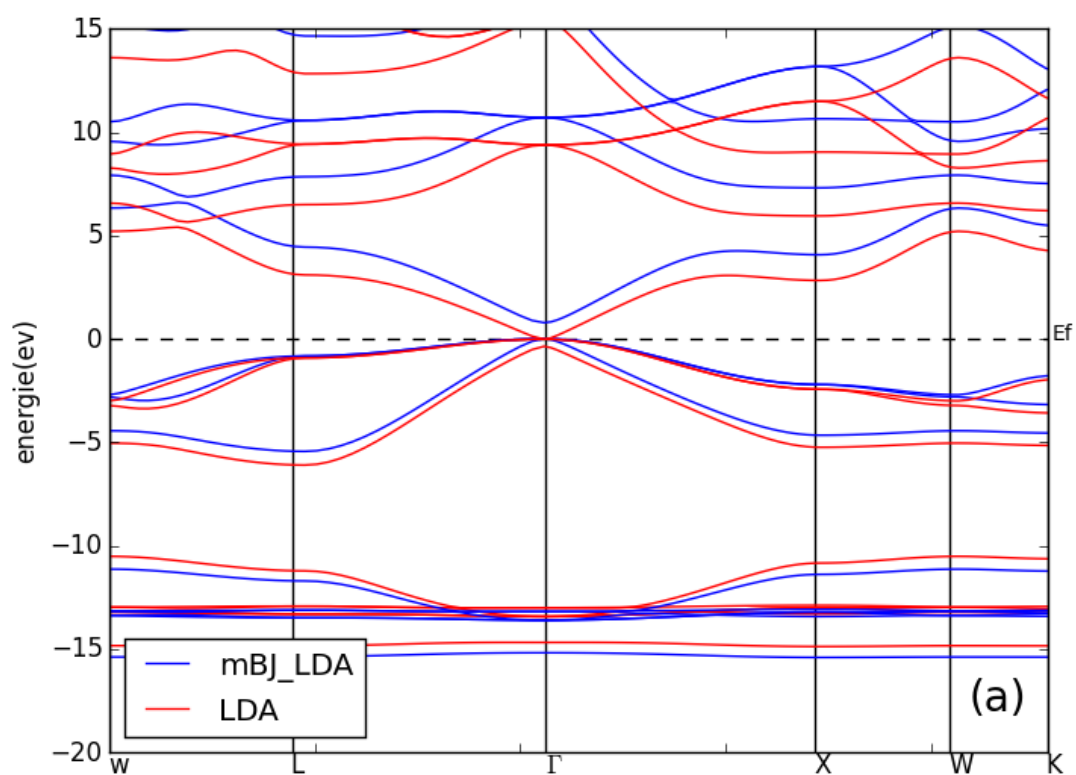
On a utilisé l'approximation LDA et le potentiel mBJ pour calculer les bandes interdites. Les énergies du gap sont données dans le tableau III.1, ainsi qu'une comparaison avec des valeurs théoriques et expérimentales disponibles. Les valeurs de la largeur des bandes interdites résultantes sont globalement sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. Cette sous-estimation des gaps est principalement due au fait que la forme simple de la LDA ne prend pas correctement en compte l'énergie des quasi-particules qui ne le rendent pas suffisamment souple pour reproduire avec précision l'énergie d'échange-corrélation et sa

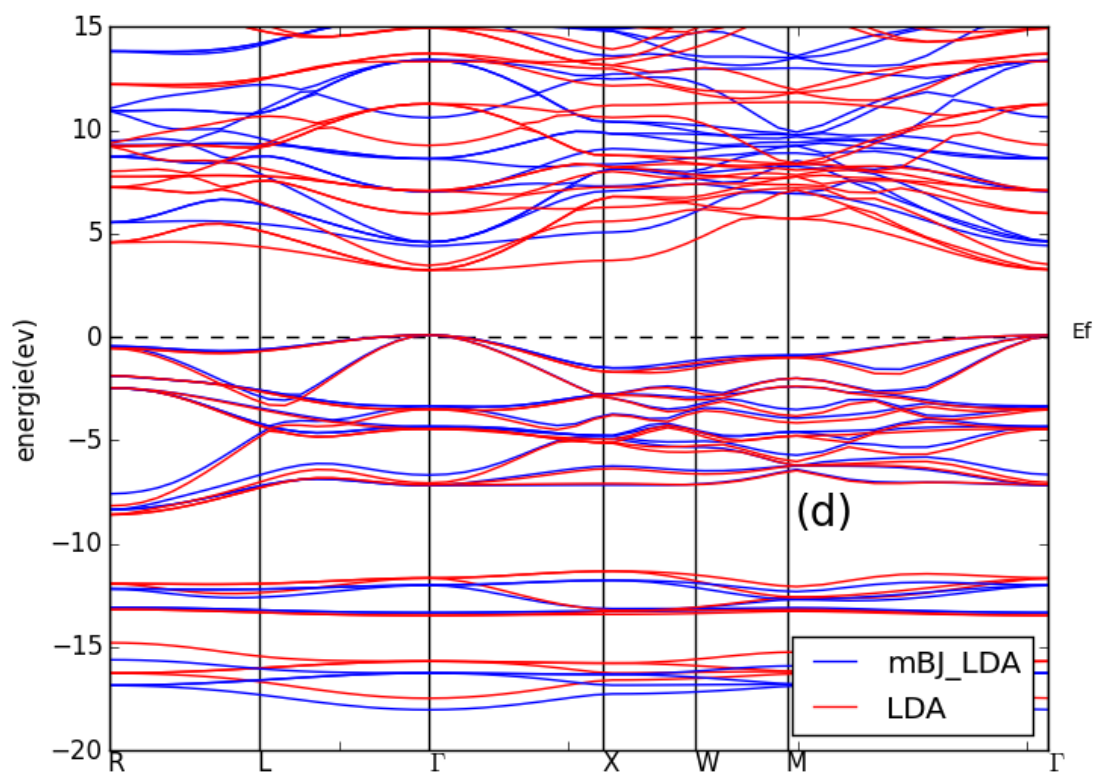
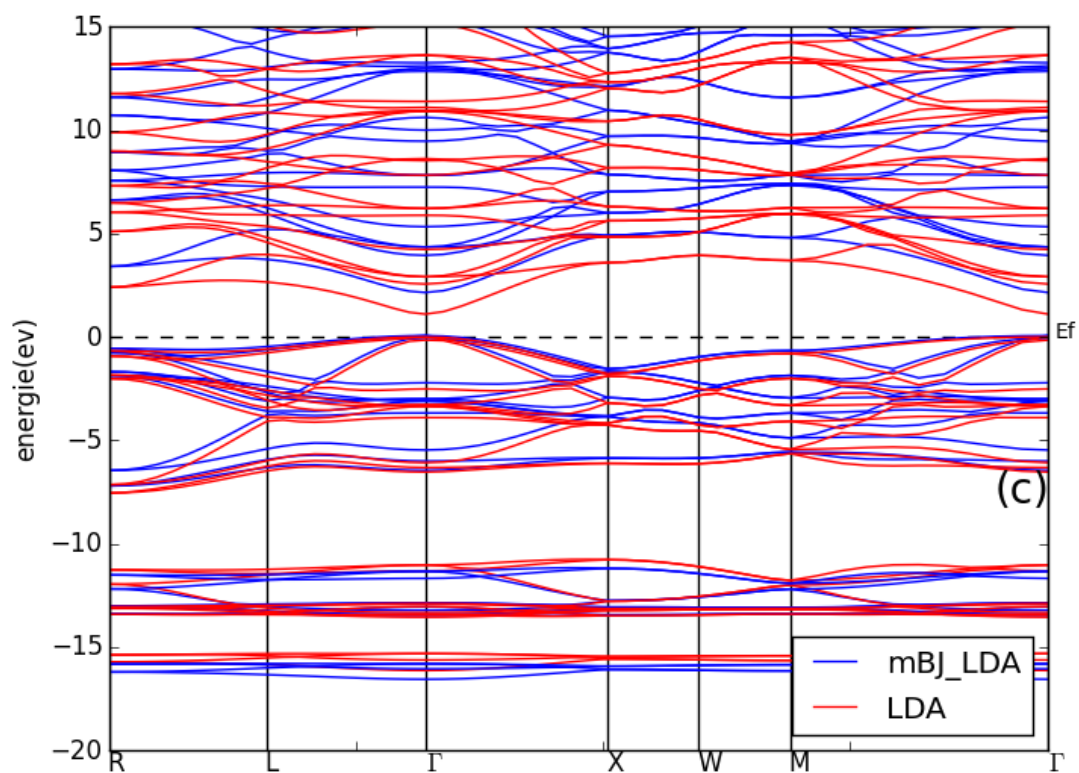
Résultats et discussions

dérivée de charge. Il est important de noter que la méthode LDA est limitée et que la structure de bande résultante ne peut pas être directement utilisée pour la comparaison avec l'expérience. Le potentiel mBJ nous donne de meilleurs résultats comparables à l'expérience.

Tableaux III.3 : Largeur de la bande interdite directe et indirecte d'InN, BN et leurs alliages dans la phase zinc blende.

composition	LDA		mBJ		Valeur expérimentale	Autres études	
	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$		$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$
InN	0	2.84	0.78	4.06	0.66 [19]	0.69[6] 0[3]	5.16[8] 2.765[3]
$B_{0.25}In_{0.75}N$	0.16	2.64	1.17	3.74	-	0.16[8] 0.0208[3]	4.52[8] 2.597[3]
$B_{0.5}In_{0.5}N$	1.10	3.59	2.08	4.84	-	1.1[8] 0.855[3]	5.37[8] 2.362[3]
$B_{75}In_{25}N$	3.14	3.60	4.31	4.97	-	3.15[8] 2.716[3]	5.4[8] 3.582[3]
BN	8.81	4.38	10.51	5.84	5.85 [20], 6[21]	8.81[8] 8.677[3]	4.45[14] 3.955[3]





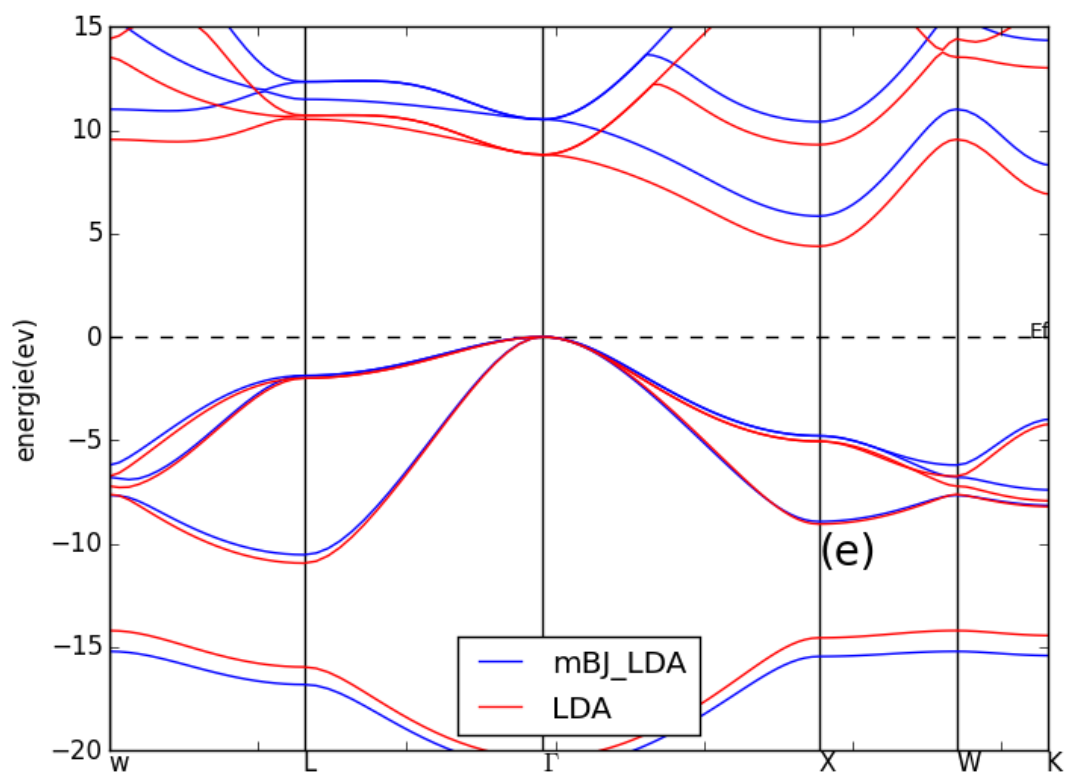


Figure III.2: Structure de bande du composé $B_xIn_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$,
(c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$.

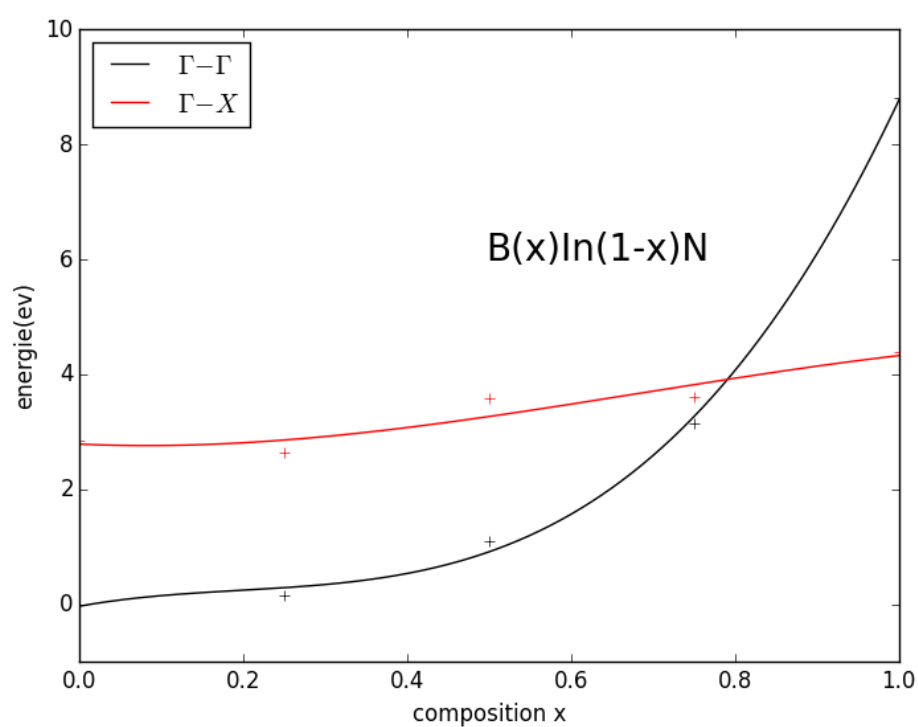


Figure III.3 : Variation de l'énergie de gap en fonction de x par la méthode LDA.

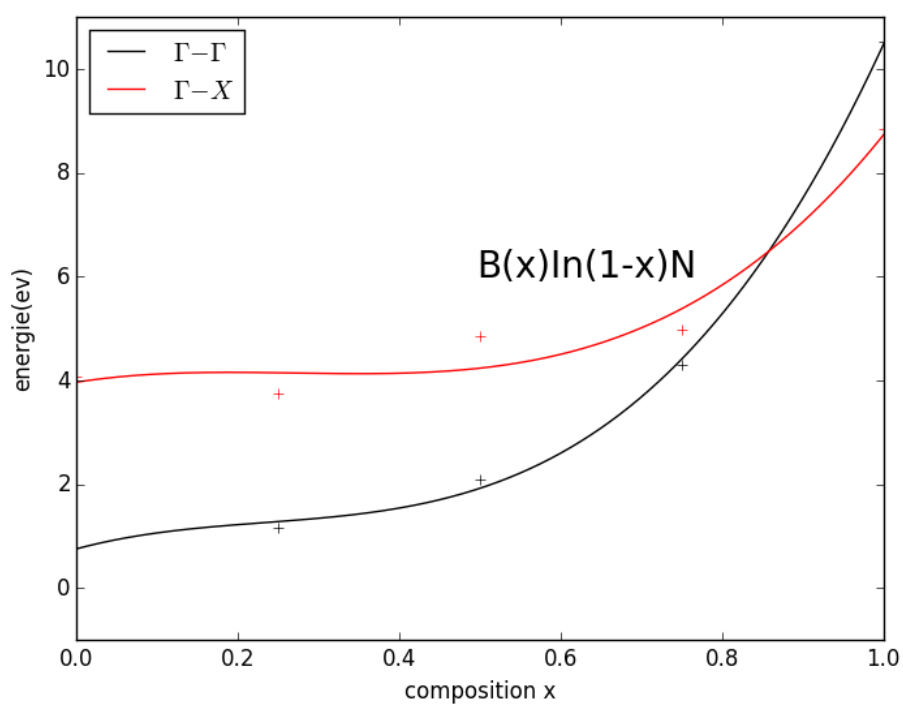


Figure III.4 : Variation de l'énergie de gap en fonction de X par la méthode LDA+mBJ.

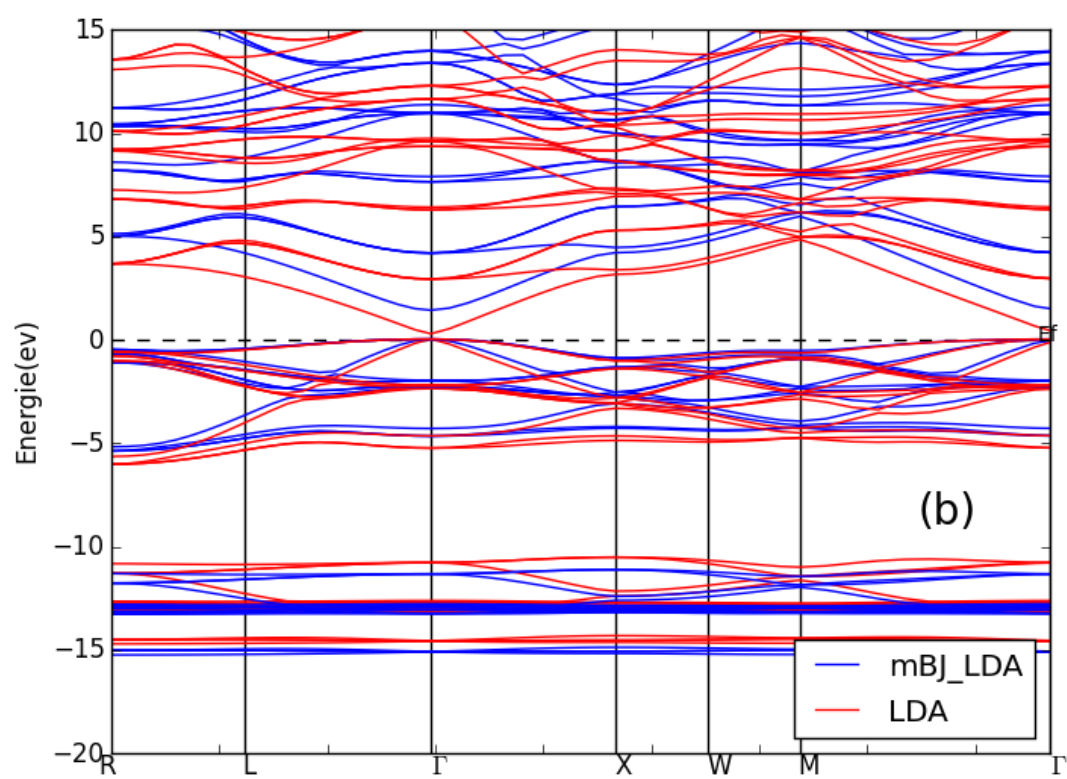
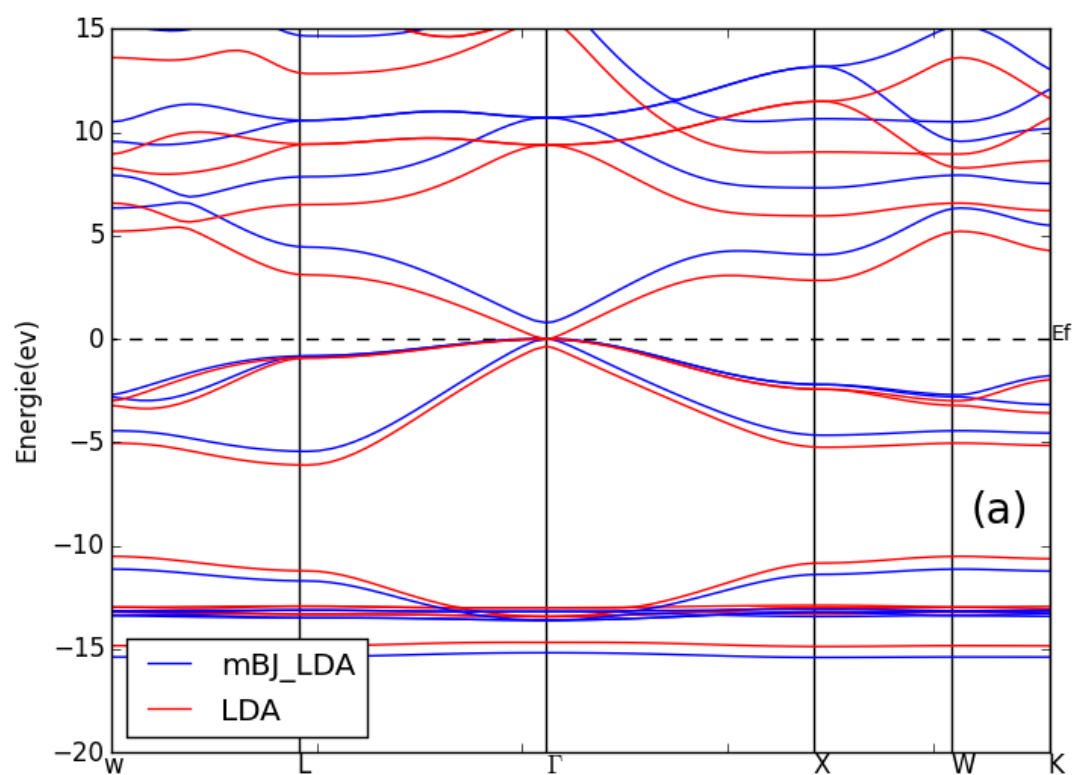
III.2.2L'alliage ternaire $Al_xIn_{1-x}N$:

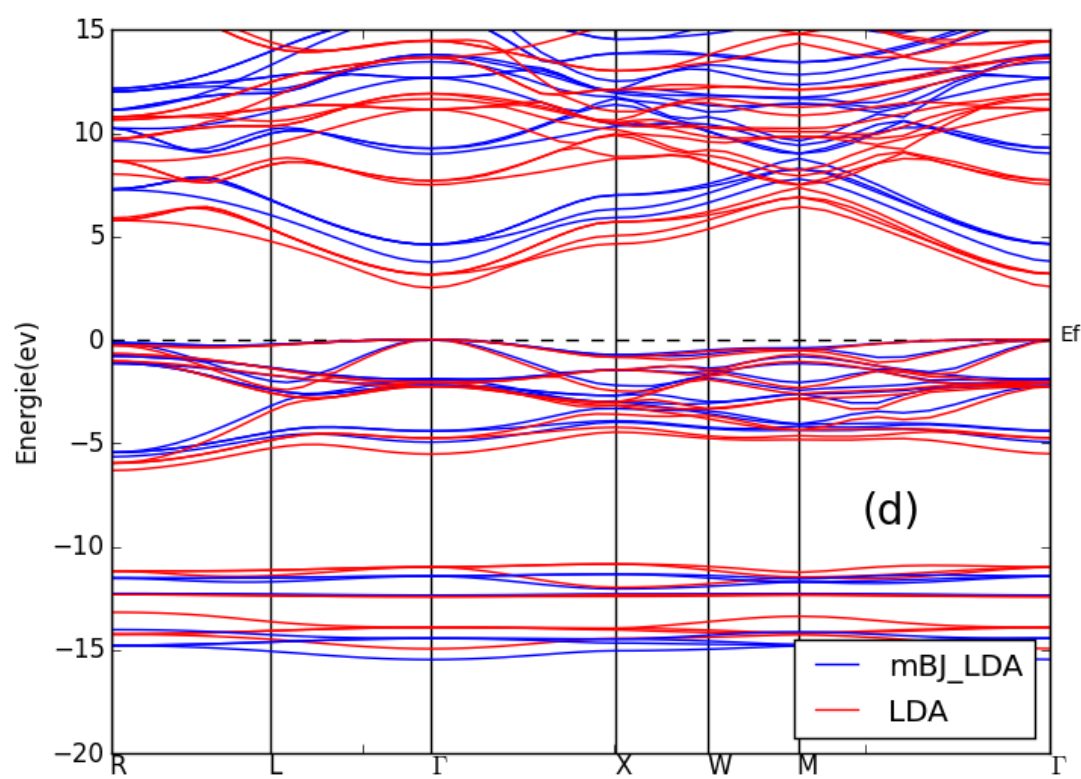
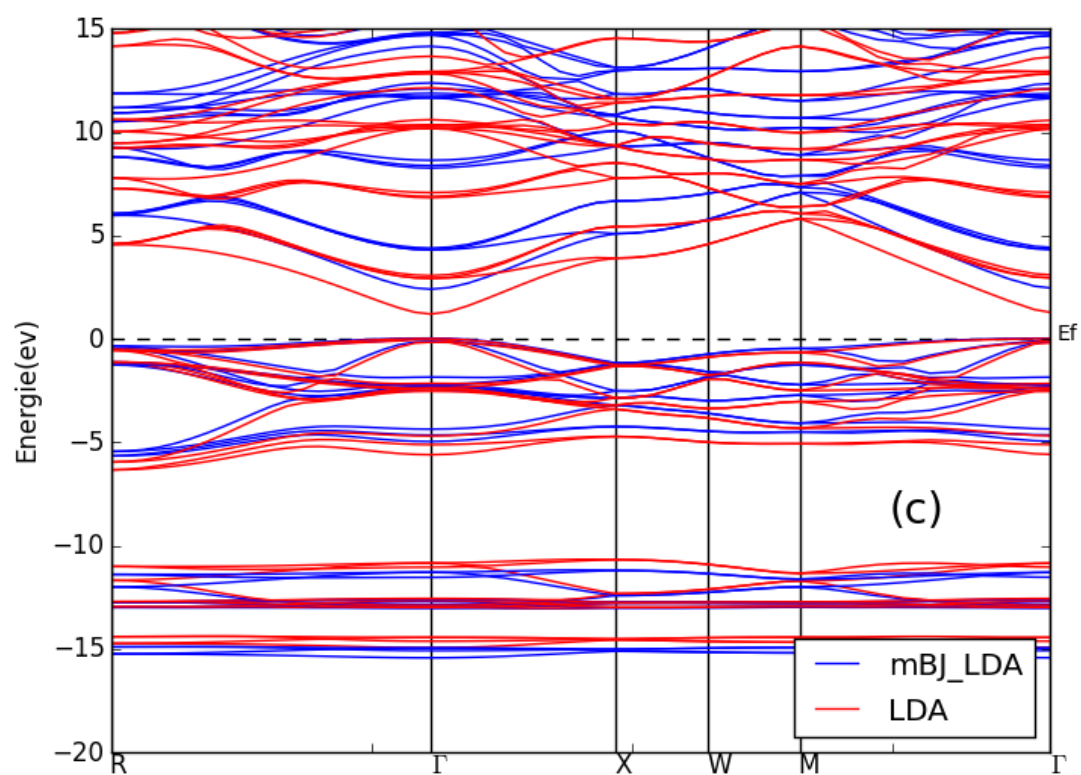
Les structures de bandes électroniques de notre alliage ternaire sont calculées le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin et représentées par la figure III.5. Les figures III.6 et III.7 montrent la variation des valeurs des bandes interdites en fonction de la concentration x dans $Al_xIn_{1-x}N$. Elles nous montrent aussi que la nature du gap change (direct à indirect) pour une concentration de 95% de l'Aluminium au sein de l'alliage à cause de la grande différence de masse entre l'Aluminium et l'Indium. Pour une concentration $x = 0$ de l'Aluminium, la bande interdite du binaire InN est déterminée par une valeur de 0.78 eV. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situées aux points Γ - Γ . On voit que plus la valeur de concentration x (en Al) est élevée, plus l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction est important. Cette augmentation s'arrête à la valeur maximale de x ($x=1$) où la bande interdite acquiert une valeur de 5.71 eV pour l'AlN. Les bandes interdites directes et indirectes sont données dans le tableau III.4, ainsi que les valeurs expérimentales disponibles pour ces alliages.

Tableau III.4 : Largeur des bandes interdites directe et indirecte de $Al_xIn_{1-x}N$

composition	LDA		mBJ		Valeur Expérimentale
	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$	
InN	0	2.84	0.78	4.06	0.63 ^a
$Al_{0.25}In_{0.75}N$	0.98	3.65	1.39	4.17	-
$Al_{0.50}In_{0.5}N$	1.02	4.37	2.37	5.05	-
$Al_{0.75}In_{0.25}N$	2.55	7.65	3.73	8.88	-
AlN	4.35	3.23	5.71	4.90	4.90 ^b

^a: Valeur expérimental [20] ^b: valeur expérimental [19]





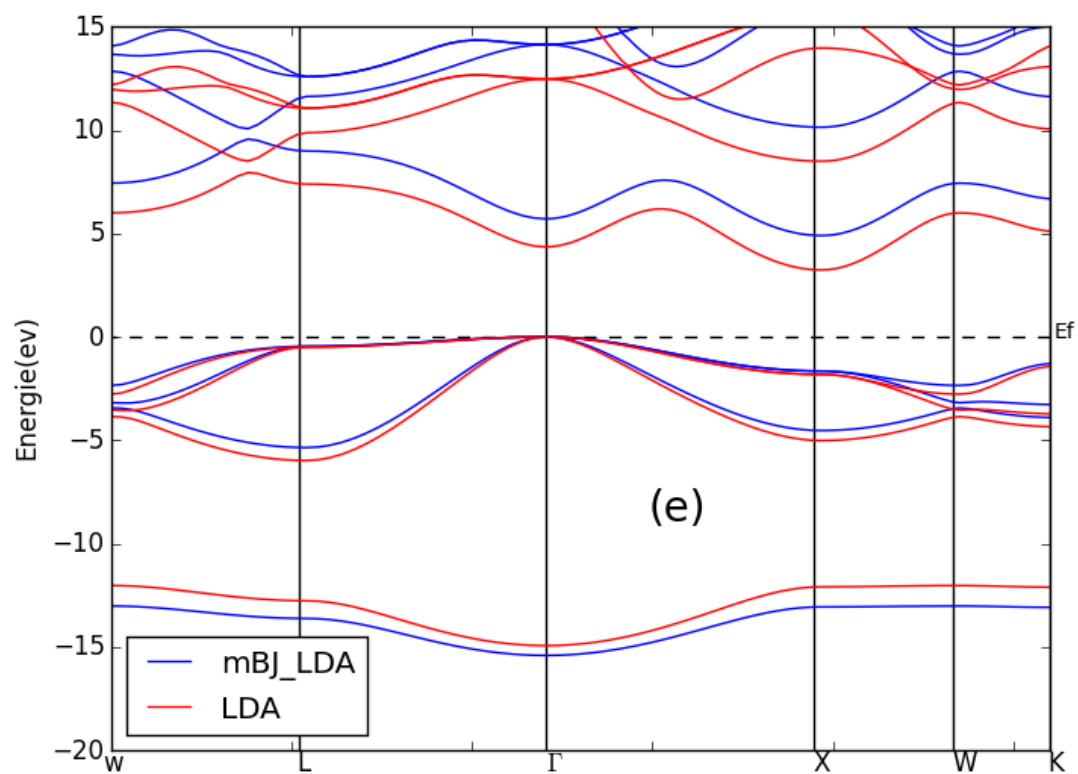


Figure III.5: Structure de bande du composé $Al_xIn_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$, (c) $x=0.50$ (d) $x=0.75$, (e) $x=1$.

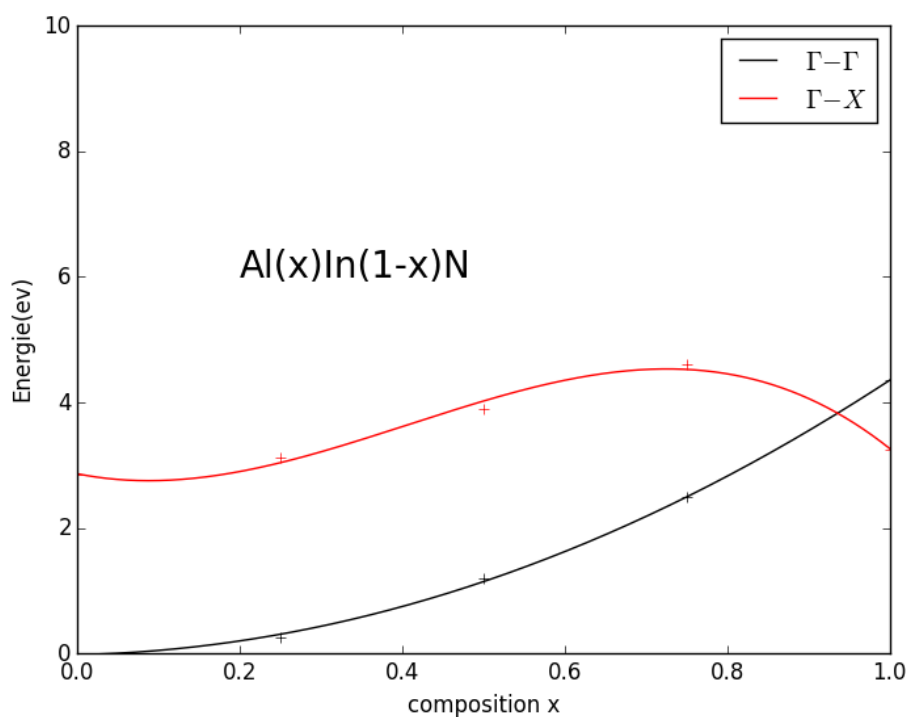


Figure III.6 : Variation de l'énergie de gap en fonction de x par la méthode LDA.

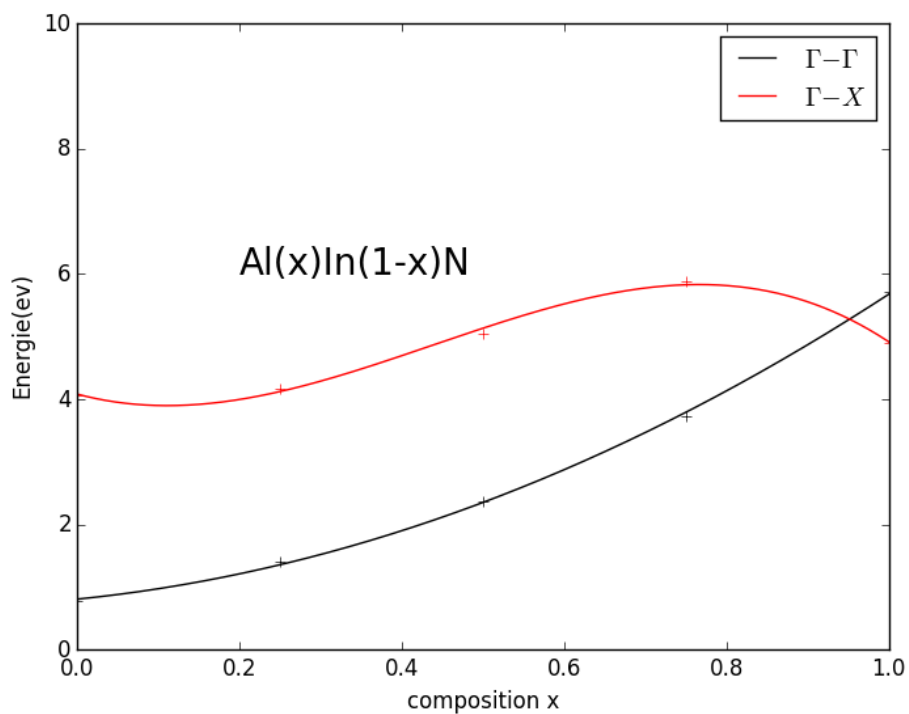


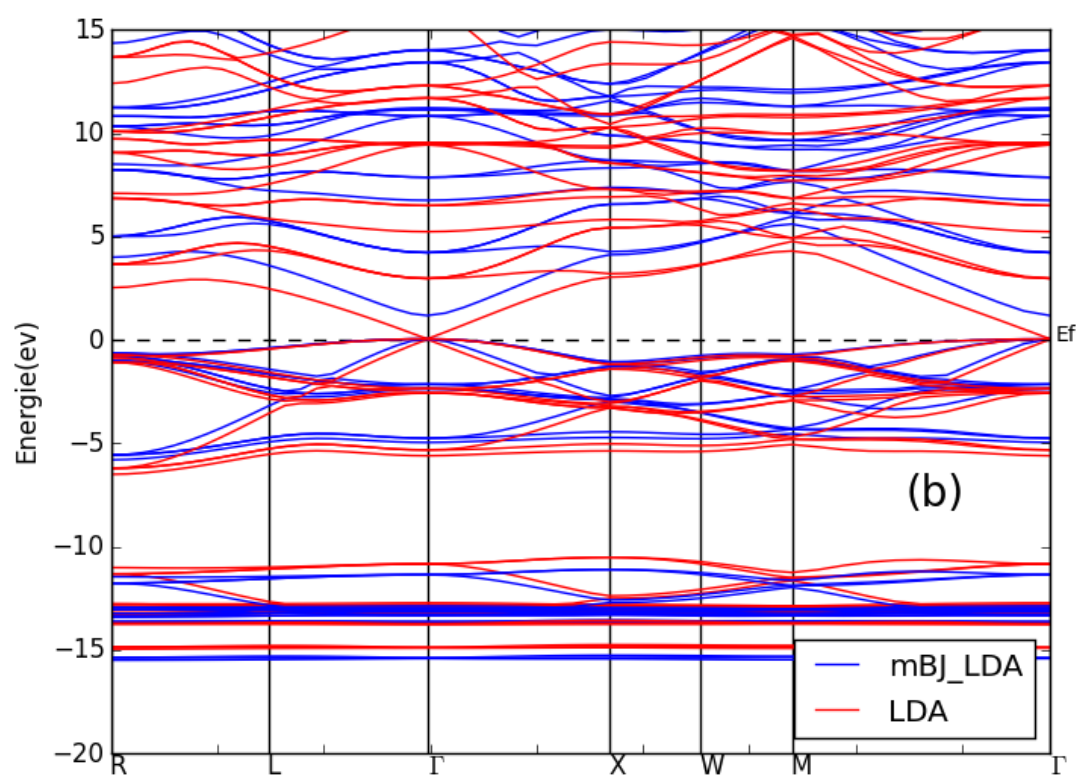
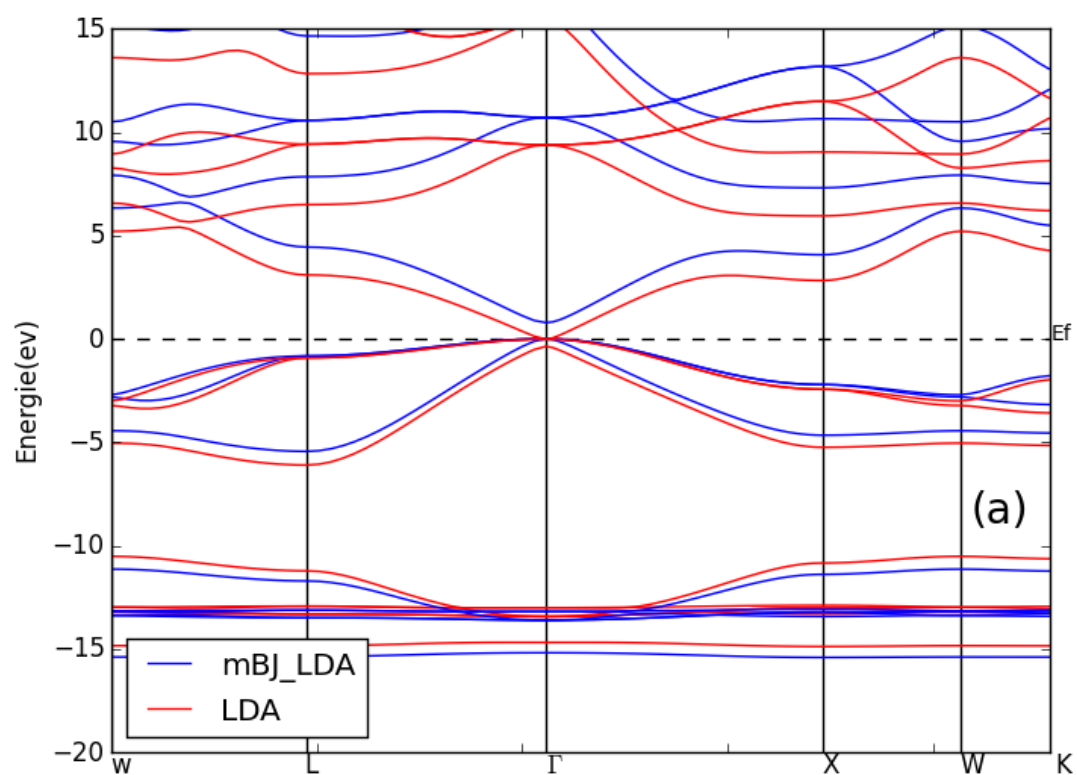
Figure III.7 : Variation de l'énergie de gap en fonction de X parla méthode LDA+mBJ.

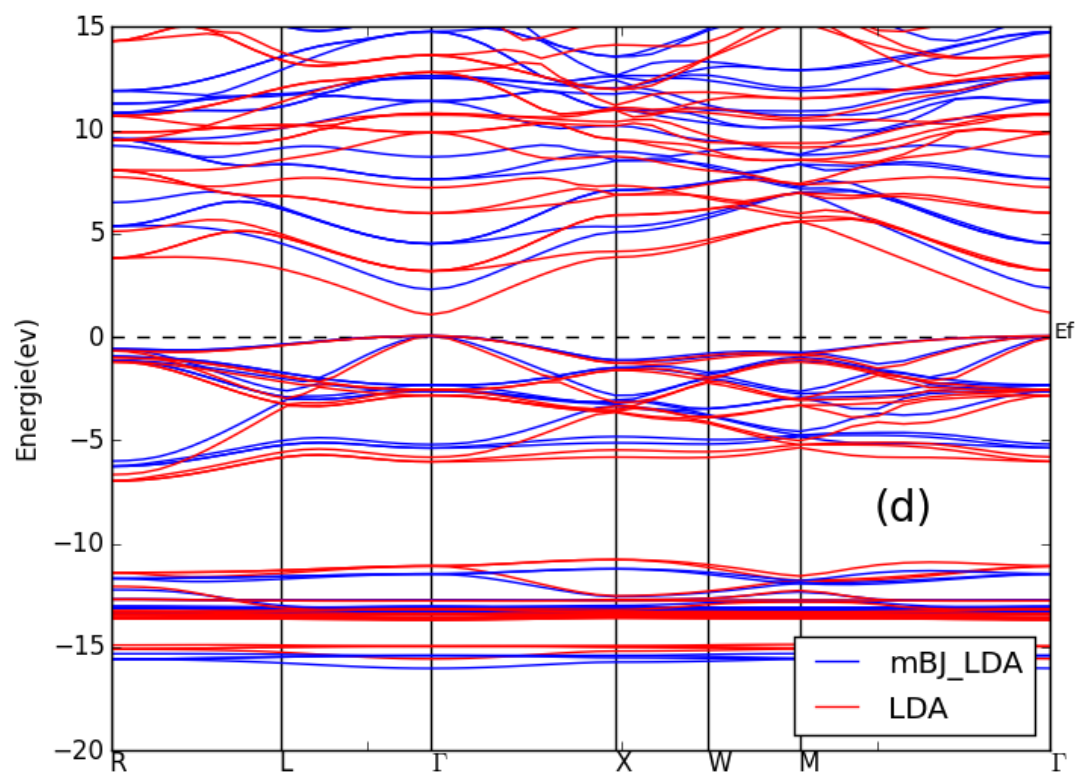
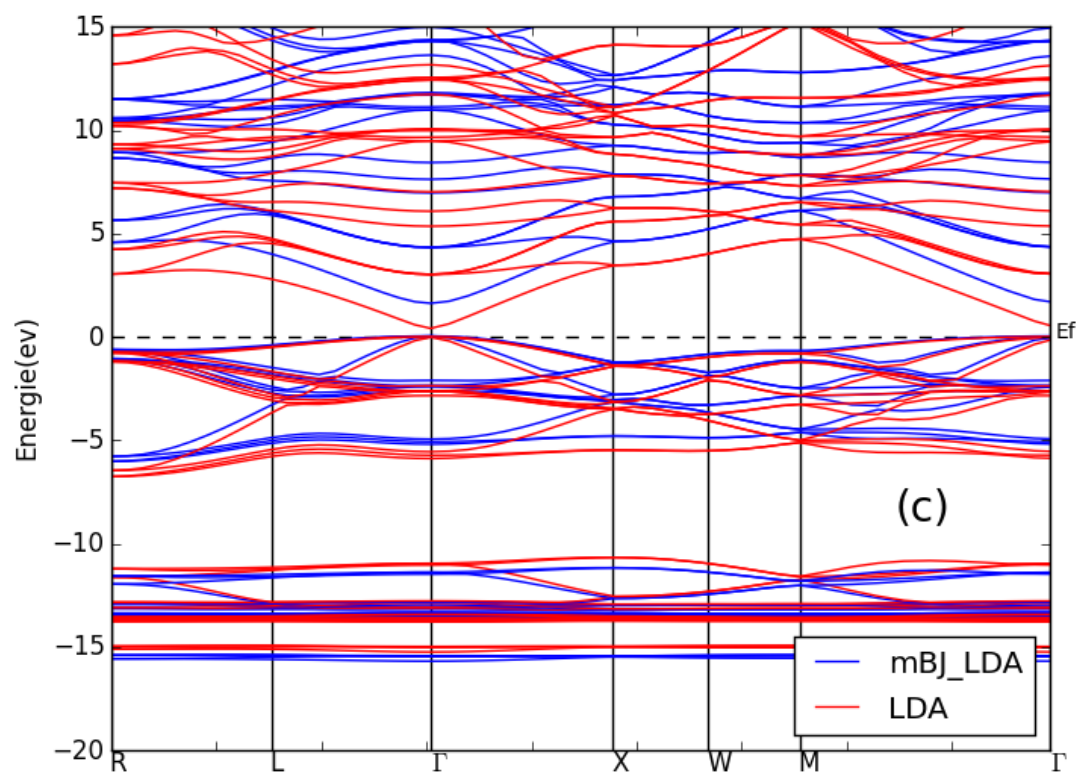
III.2.3L'alliage ternaire $Ga_xIn_{1-x}N$:

La figure III.8 illustre une représentation des structures de bande de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}N$ pour différentes concentrations x ($x=0$, $x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$, $x=1$). La valeur de la largeur de bande interdite de l'InN et du GaN est respectivement 0.78 et 3.17 eV. Et tant que la valeur de x augmente, la valeur de la largeur de la bande interdite des matériaux augmente. Cette variation est illustrée dans les figures III.9 et III.10 où on constate que la nature du gap ne change pas (gap direct) tout au long de la substitution de l'Indium par du Galium. Les figures III.9 et III.10 montrent aussi que la largeur de la bande interdite augmente avec la concentration x du Galium. À une concentration en In plus élevée, la bande interdite du matériau résultant se rapproche de la bande interdite du binaire InN. De manière similaire, à une concentration plus élevée du Galium, la bande interdite de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}N$ est plus proche de celle du GaN.

composition	LDA		mBJ		Valeur expérimentale	Autres études
	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$		
InN	0	2.84	0.78	4.06	0.66 [19]	0.69[6],0.8[22]
$Ga_{0.25}In_{0.75}N$	0	2.98	1.13	4.07	-	-
$Ga_{0.5}In_{0.5}N$	0.39	3.44	1.58	4.57	-	-
$Ga_{0.75}In_{0.25}N$	1.02	3.79	2.24	5.01	-	-
GaN	1.92	3.26	3.17	4.64	2.98 [19]	3.4 [23]

Tableaux III.5 : Largeur des bandes interdites directe et indirecte d'InN, GaN et leurs alliages dans la phase zinc blende.





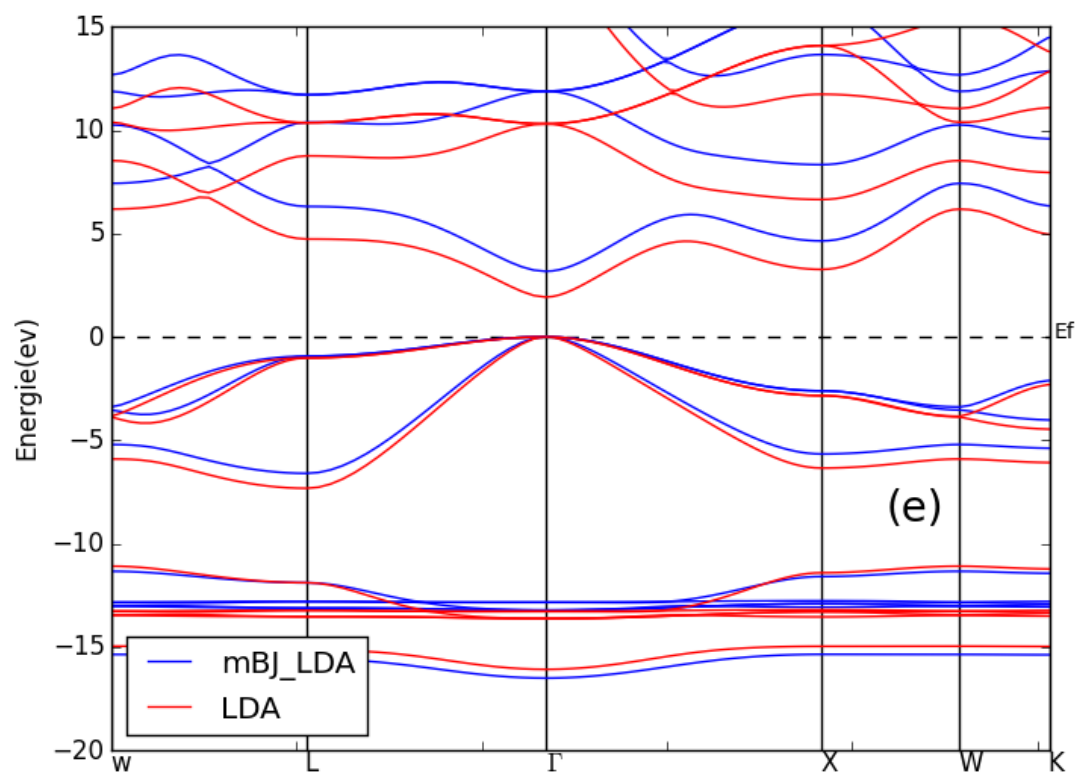


Figure III.8: Structure de bande du composé $Ga_xIn_{1-x}N$: (a) InN , (b) $Ga_{0.25}In_{0.75}N$, (c) $Ga_{0.50}In_{0.50}N$, (d) $Ga_{0.75}In_{0.25}N$, (e) GaN .

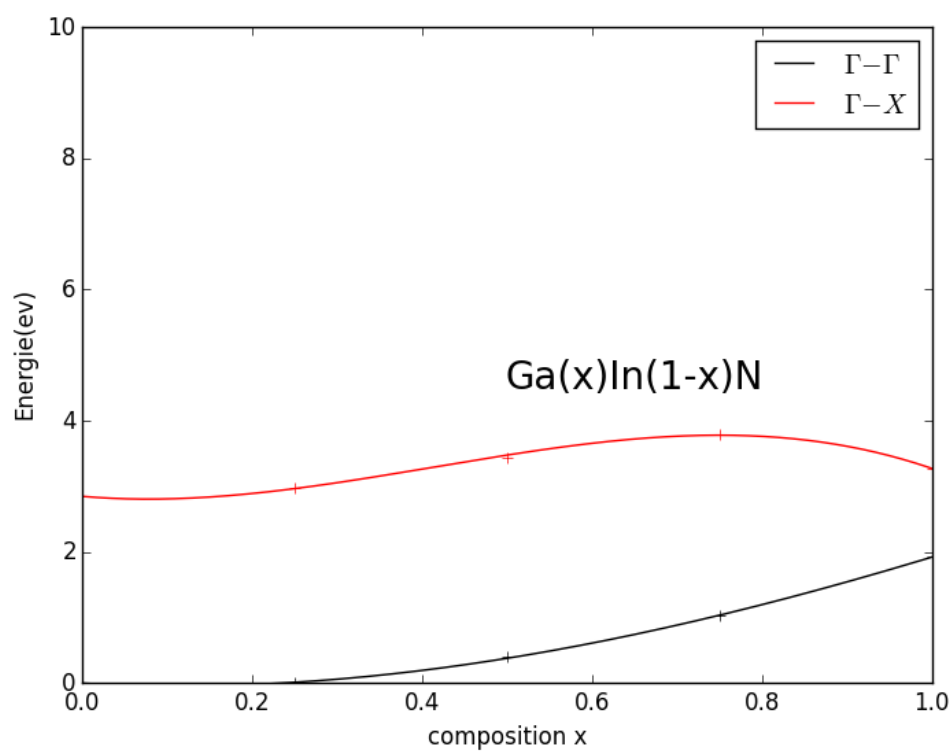


Figure III.9 : Variation de l'énergie de gap en fonction de x par la méthode LDA.

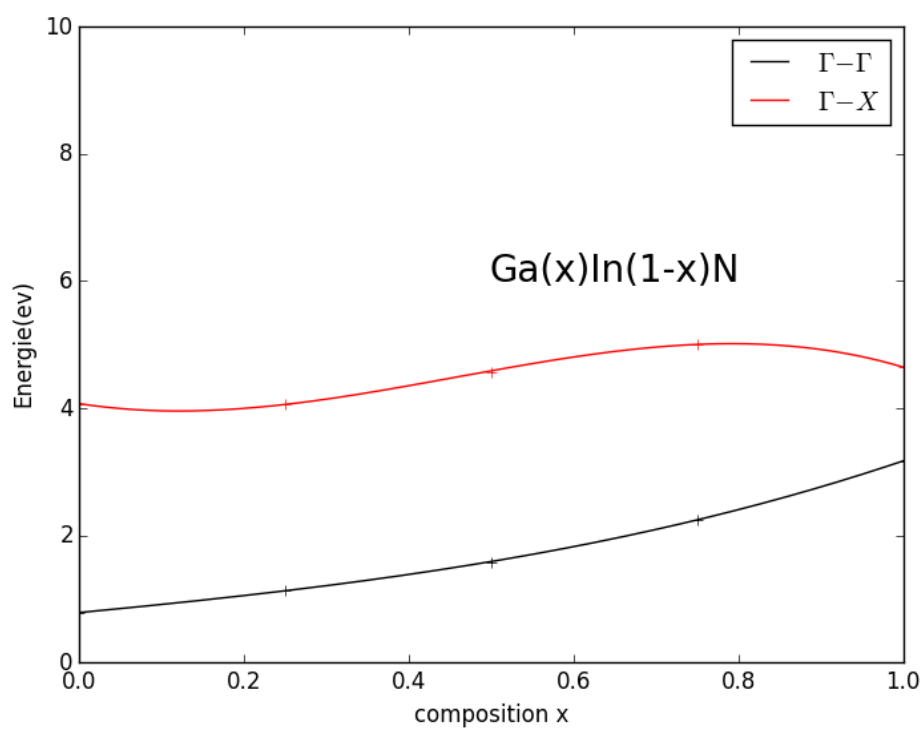


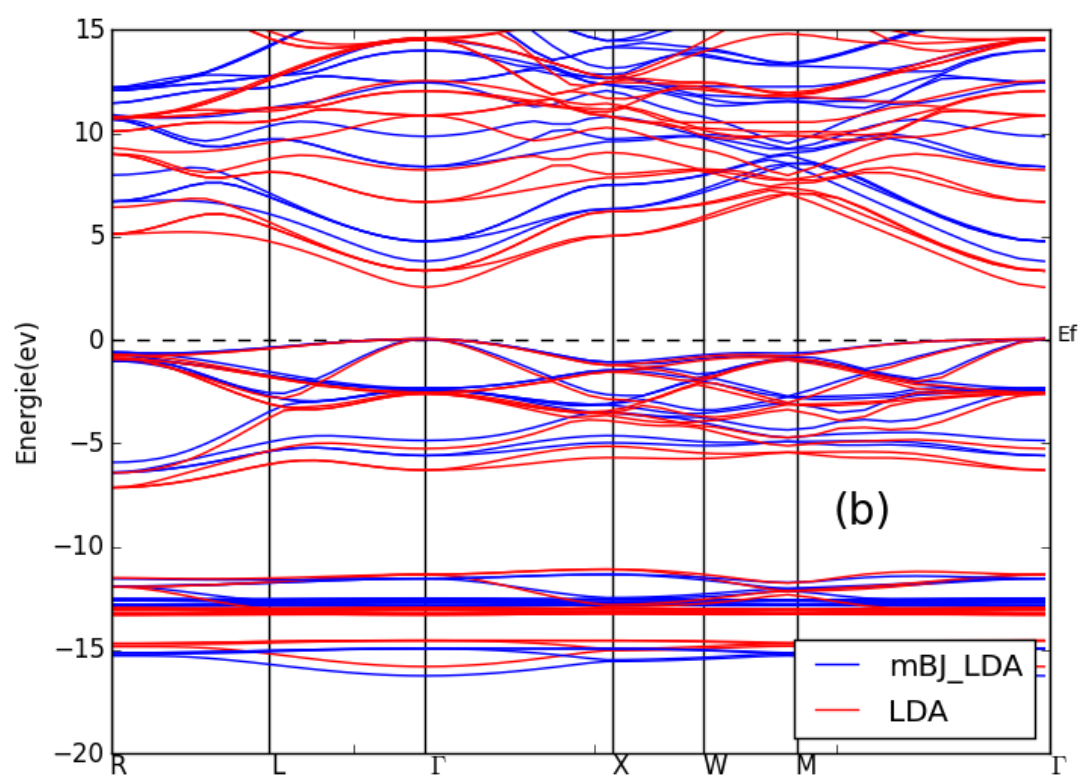
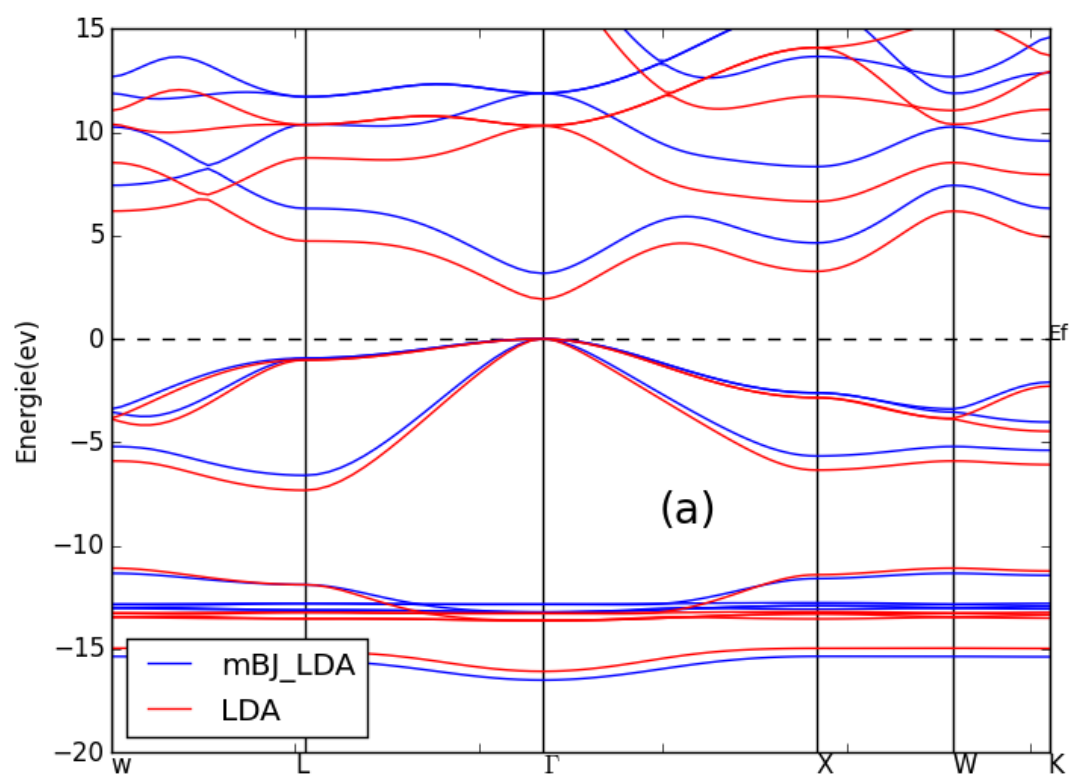
Figure III.10: Variation de l'énergie de gap en fonction de X parla méthode LDA+mBJ.

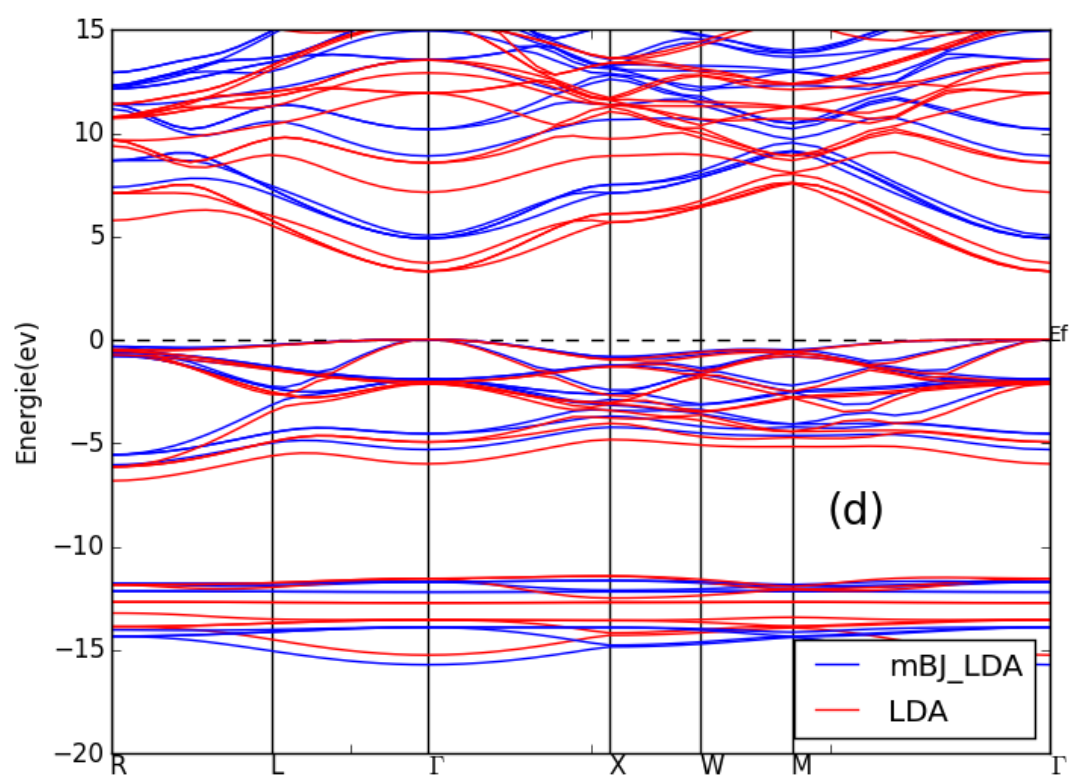
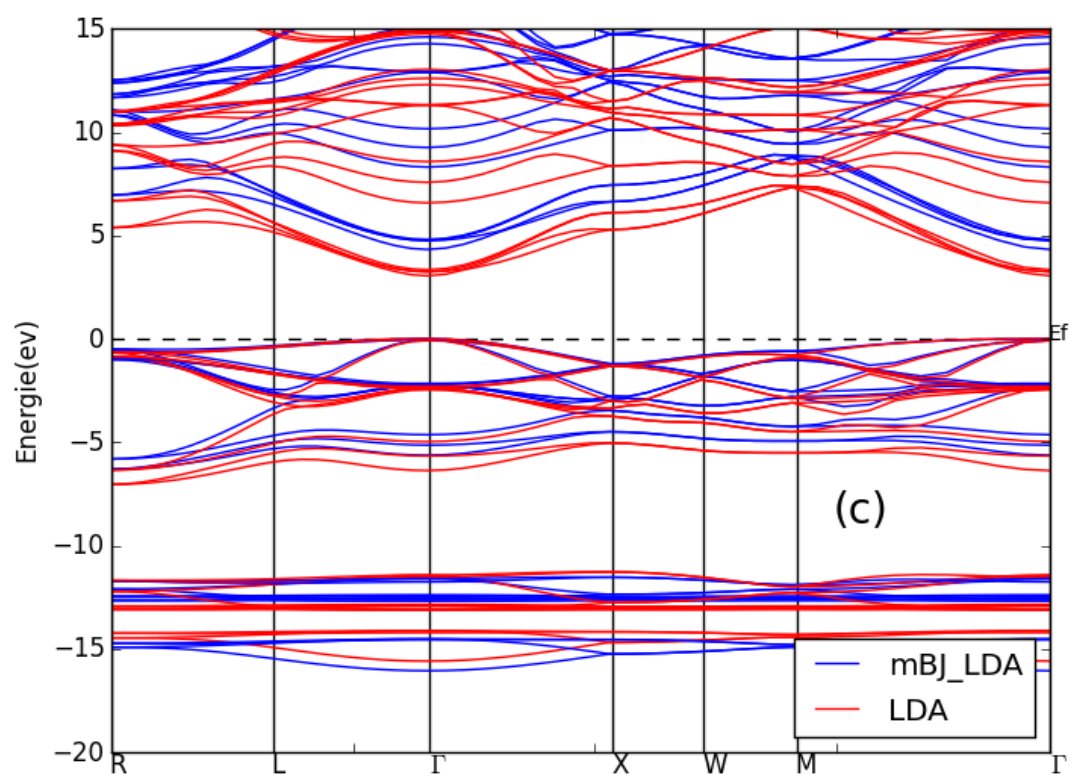
III.2.4L'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}N$:

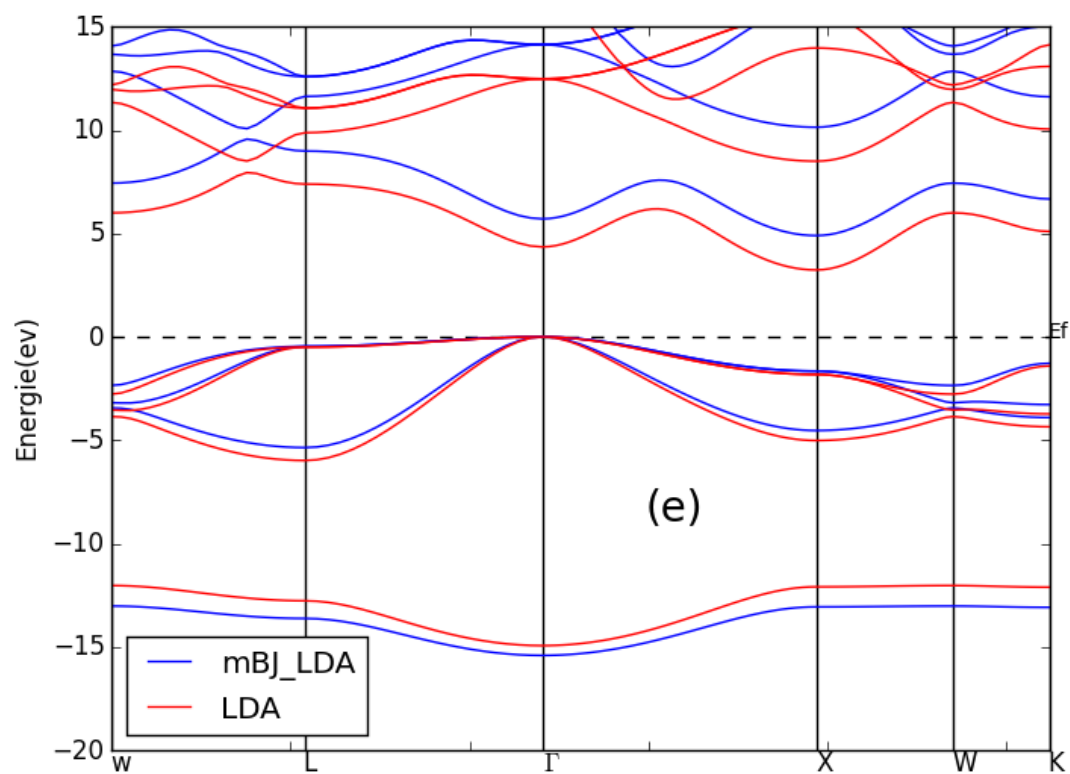
Les structures de bandes de $Al_xGa_{1-x}N$ dans la phase zinc blende sont représentées dans la figure III.11. L'écart entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction varie de 3.17eV (GaN) à 5.71eV (AlN). Les figures III.12 et III.13 montrent que la valeur de la bande interdite du type direct augmente linéairement avec la concentration x . Il est à noter que, du fait que l'Aluminium ait une masse plus petite que celle du Galium, alors le changement de la nature de la bande interdite pour $0 \leq x \leq 1$ dans l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ (directe vers indirecte) n'est possible que lorsqu'on a une concentration de 90% d'Aluminium. On peut souligner que le caractère gap direct du semi-conducteur $Al_xGa_{1-x}N$ a une grande importance pour les applications à base de photodétecteurs ultraviolets et pour les rendements quantiques internes en mode photovoltaïque.

Tableaux III.6 : Largeur de bandes interdites directe et indirecte de GaN, AlN et leurs alliages dans la phase zinc blende.

composition	LDA		mBJ		Valeur expérimentale	Autres études
	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$	$E_{\Gamma-\Gamma}$	$E_{\Gamma-X}$		
GaN	1.92	3.26	3.17	4.64	3.2[24]	2.1[25]
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	2.49	4.97	3.75	6.28	-	2.22[14]
$Al_{0.5}Ga_{0.5}N$	3.03	5.26	4.32	6.63	-	2.78[12]
$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	3.28	5.65	4.87	7.07	-	3.5[25]
AlN	4.35	3.23	5.71	4.90	4.90[19]	4.11[12]







**Figure III.11: Structure de bande du composé $Al_xGa_{1-x}N$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$
(c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$.**

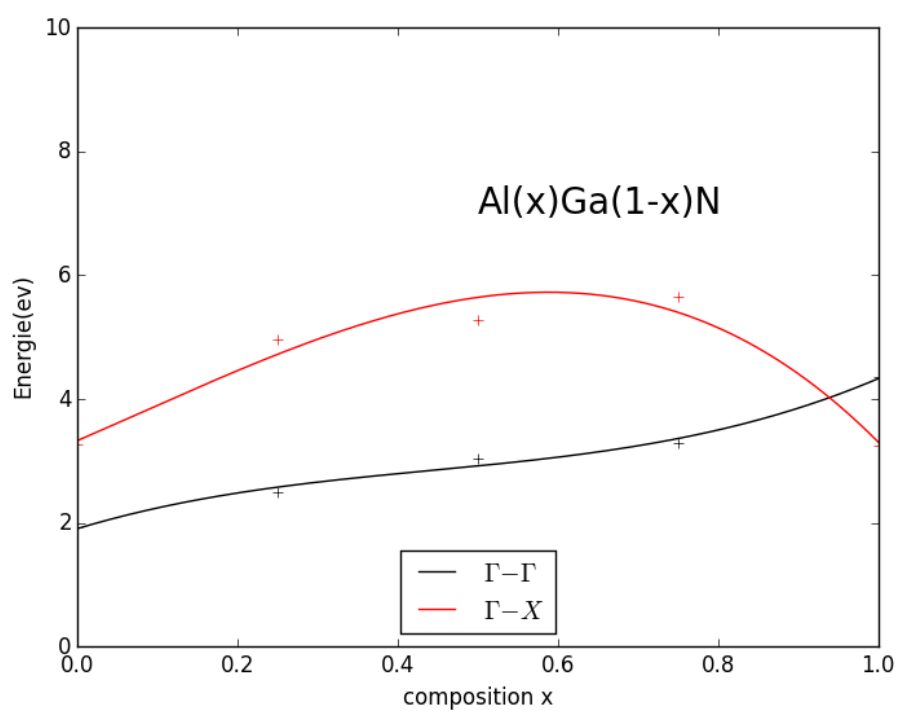


Figure III.12 : Variation de l'énergie de gap en fonction de X parla méthode LDA.

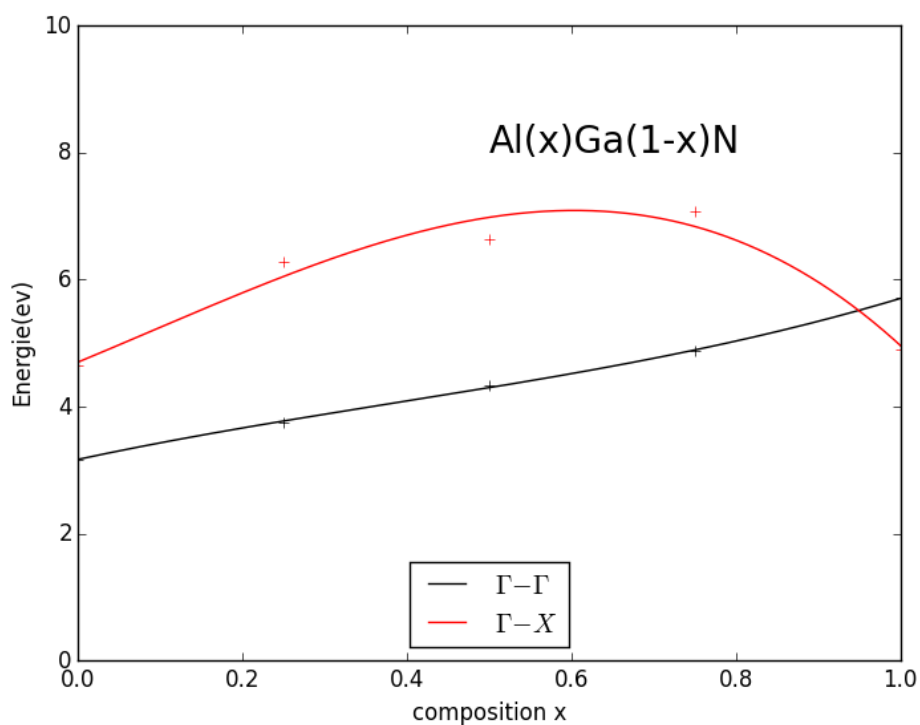


Figure III.13: Variation de l'énergie de gap en fonction de X parla méthode LDA+mBJ.

III.3 Propriétés optiques :

Dans ce travail, on va étudier les propriétés optiques des alliages semi-conducteurs $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$. Le coefficient d'absorption des deux composés calculé dans la région d'énergie de photons de 0 à 12 eV pour chaque concentration x est représenté sur les figures III.14 et III.15. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$ est exprimé en 10^4cm^{-1} . Sachant que $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique.

Les calculs montrent que la région d'absorption d'un solide est intimement liée à la largeur de la bande interdite. On remarque qu'il n'y a pas absorption pour une énergie inférieure à l'énergie du gap. Cela est due au fait que la structure de la courbe d'absorption est issue des règles de sélection correspondant aux probabilités de transitions directes dites inter bandes effectuées de la bande de valence vers la bande de conduction. Le gap étant la règle de Kronecker $\delta(E_v - E_c - h\nu)$. La courbe montre plusieurs caractéristiques intéressantes comme le premier pic qui correspond au seuil d'absorption. Ce seuil est extrapolé directement de ce dernier.

La courbe du coefficient d'absorption de l'alliage $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ montre bien que ce dernier est très influencé par la substitution par l'atome d'Aluminium. Pour $x=0$ concentration de l'Al, l'alliage absorbe plutôt de la lumière issue de l'infrarouge. Le seuil d'absorption est extrapolé à une valeur proche de 0.75 eV. La concentration $x=0.25$ donne quant à elle, un shift vers le spectre visible rouge, cela signifie que le composé absorbe plutôt de la lumière rouge. Une concentration de 50% de l'Aluminium dans notre alliage rend ce dernier propice pour absorber du visible jaune. La substitution de 75% de l'atome d'Indium par l'Aluminium donne un shift important, le seuil d'absorption étant dans le spectre visible violet. Enfin, une concentration $x=1$ d'Aluminium donne un shift important vers le spectre de l'ultraviolet.

Pour chaque concentration, les premiers pics shiftent eux aussi, ces pics correspondent aux premières transitions inter bandes issues du transfert de charge entre les états d de l'Indium et p de l'Azote. Les pics montrent un déplacement d'environ 2 eV. Ce comportement est dû essentiellement à la différence d'électronégativité entre cation et anion et la polarisation créée au fur et à mesure que l'atome Al est substitué. Étant donné que l'Indium et l'Aluminium ont presque la même valeur d'électronégativité (1.61 pour l'Al et 1.78 pour l'In), c'est plutôt les masses atomiques 13 et 49 qui provoquent ce changement de polarisation.

Résultats et discussions

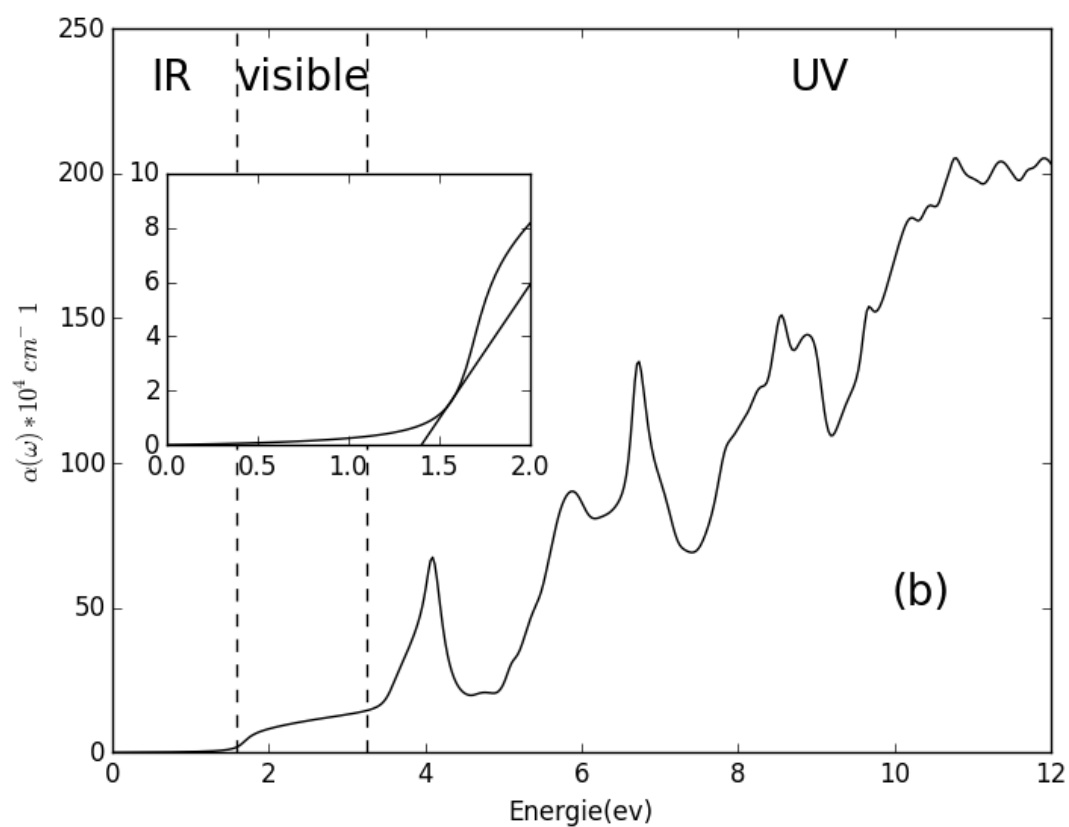
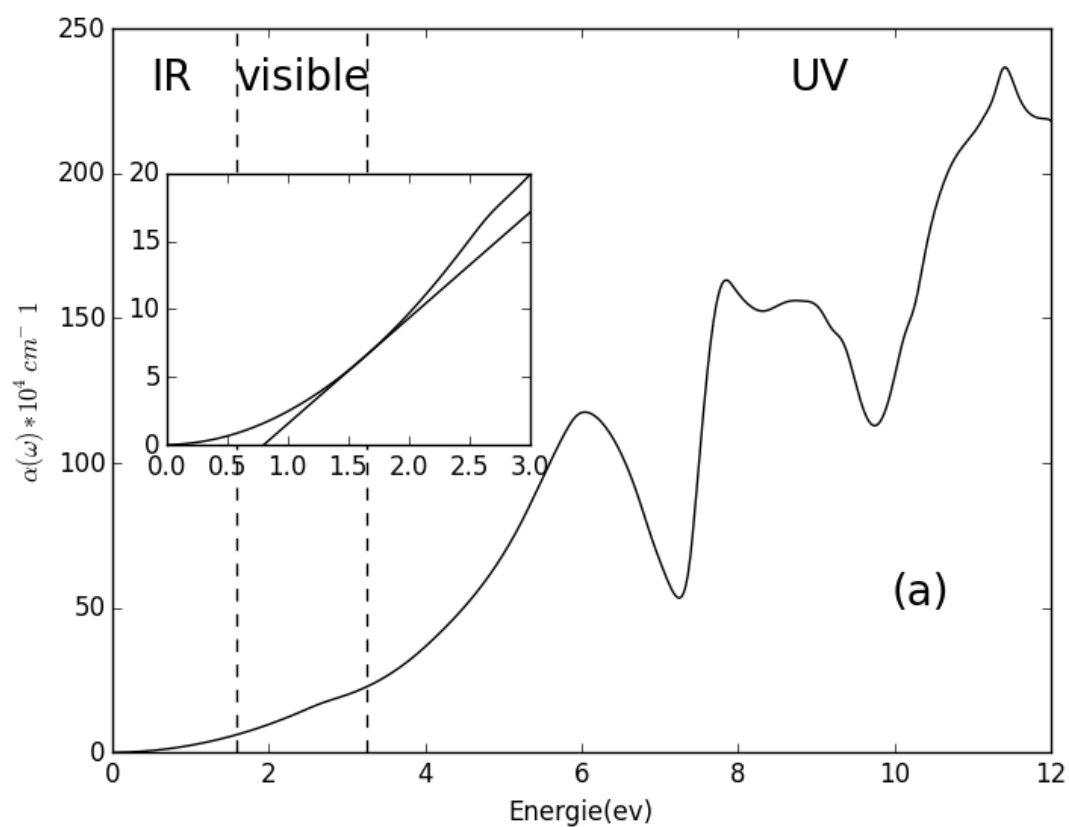
L'influence de la substitution de l'Indium par le Galium est plutôt faible si on la compare avec celle de la substitution de l'Indium par l'Aluminium. En fait ; les valeurs de l'électronégativité des atomes Al, Ga et In sont respectivement 1.61, 1.81 et 1.78.

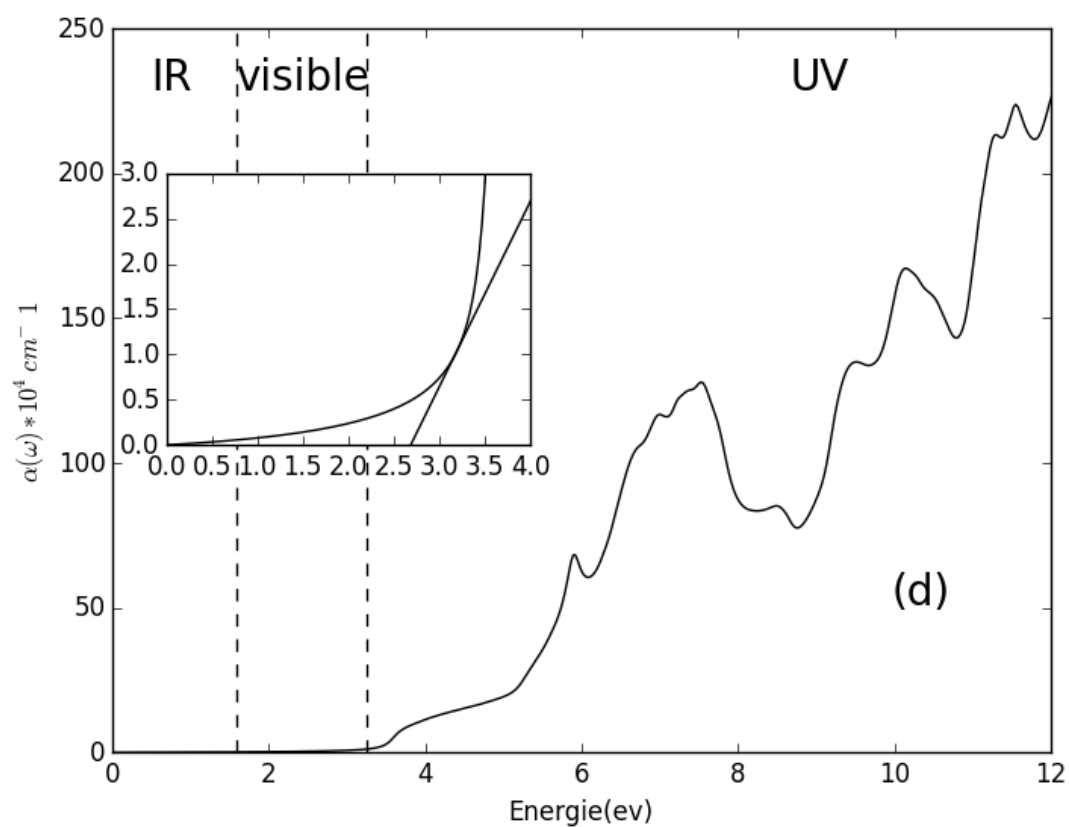
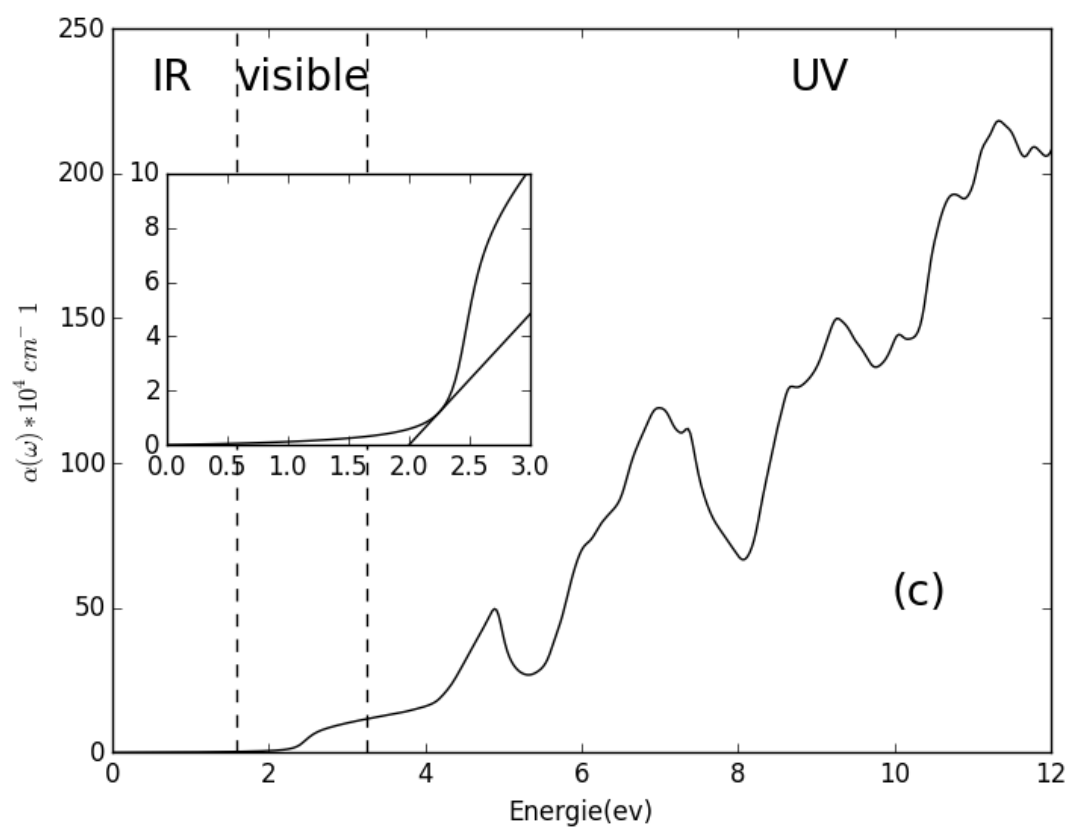
Les valeurs proches de l'électronégativité entre les deux éléments Ga et In, pondérés avec leurs valeurs de masses atomiques (31 et 49) sont la clé de cette différence. En fait ; il existe des interactions de type électrostatiques qui influencent l'effet de la polarisation (P). Celle-ci est à l'origine du calcul de l'indice de réfraction : $n(w) = \sqrt{1 + \chi}$ et $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$.

Avec ε_0 et $\vec{E}$ sont respectivement la permittivité du vide et le champ électrique appliqué.

χ représente la susceptibilité diélectrique du vide $\chi = \varepsilon - 1$.

Etant donné que, et le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction sont tous deux originaires de la fonction diélectrique, et de la polarisation ($\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$) alors on peut dire que les propriétés optiques sont intimement liées au comportement chimique de nos alliages que ce soit un déplacement électronique induisant un dipôle ou un gap énergétique donnant la signature électronique du composé.





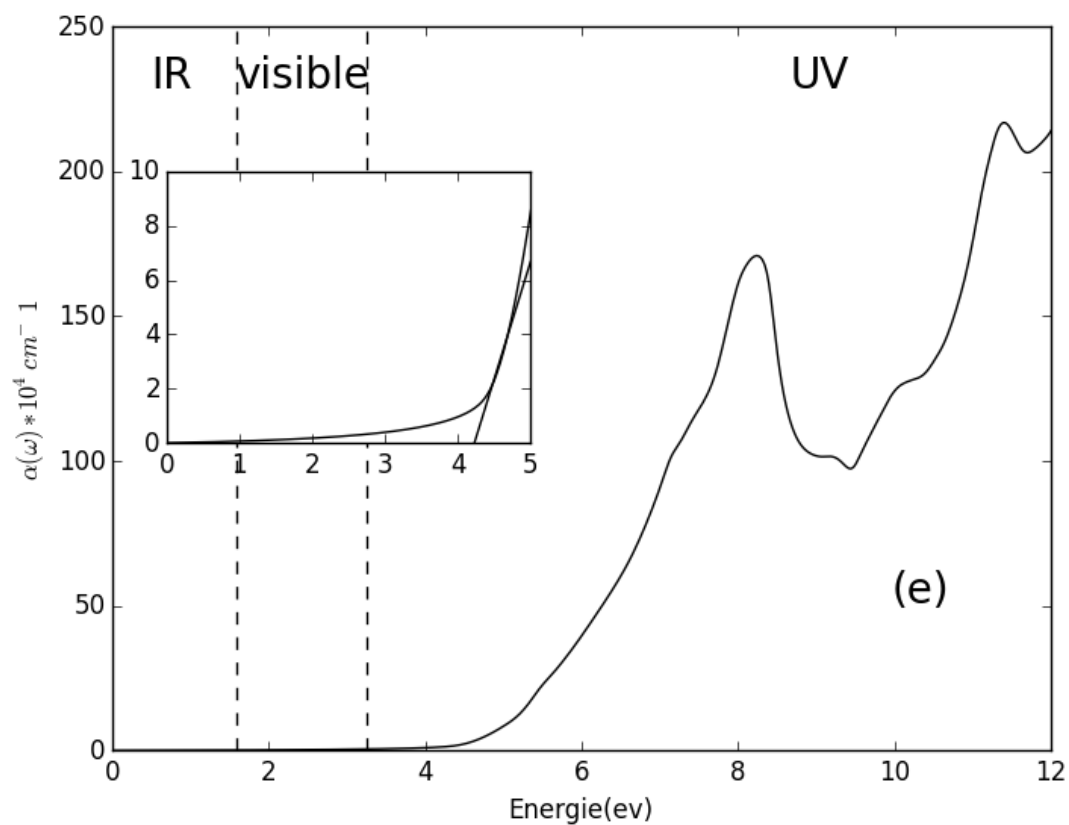
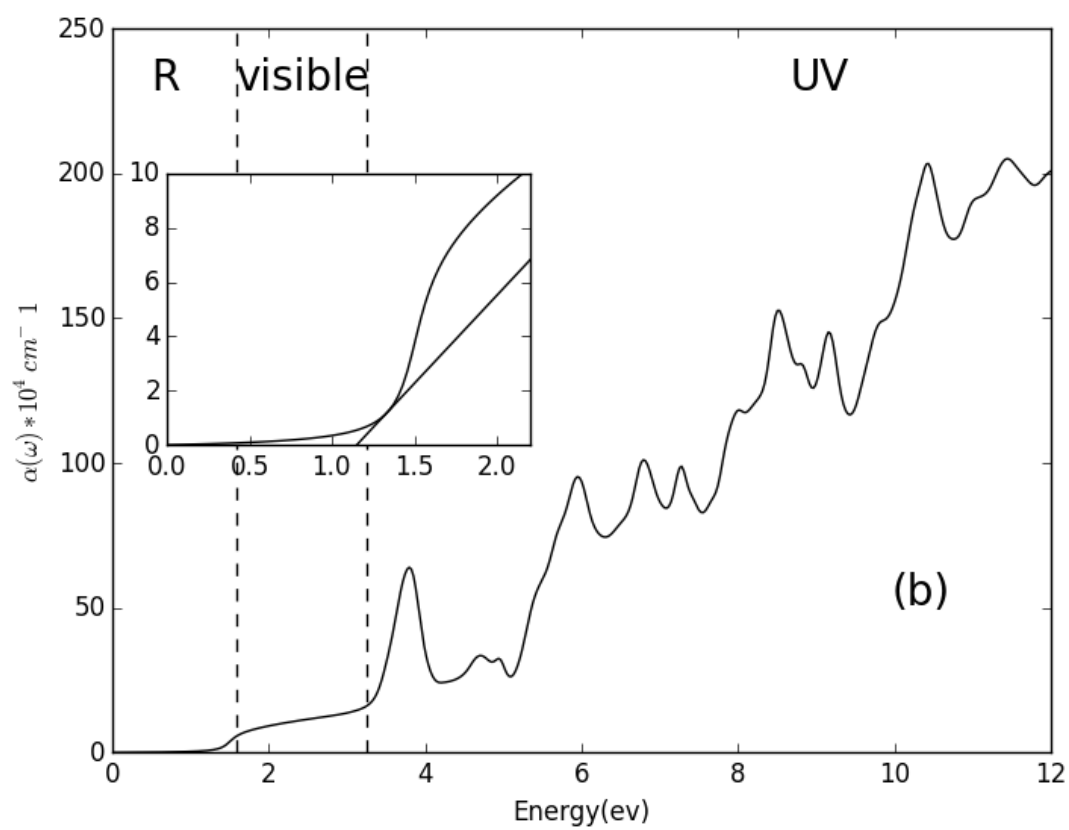
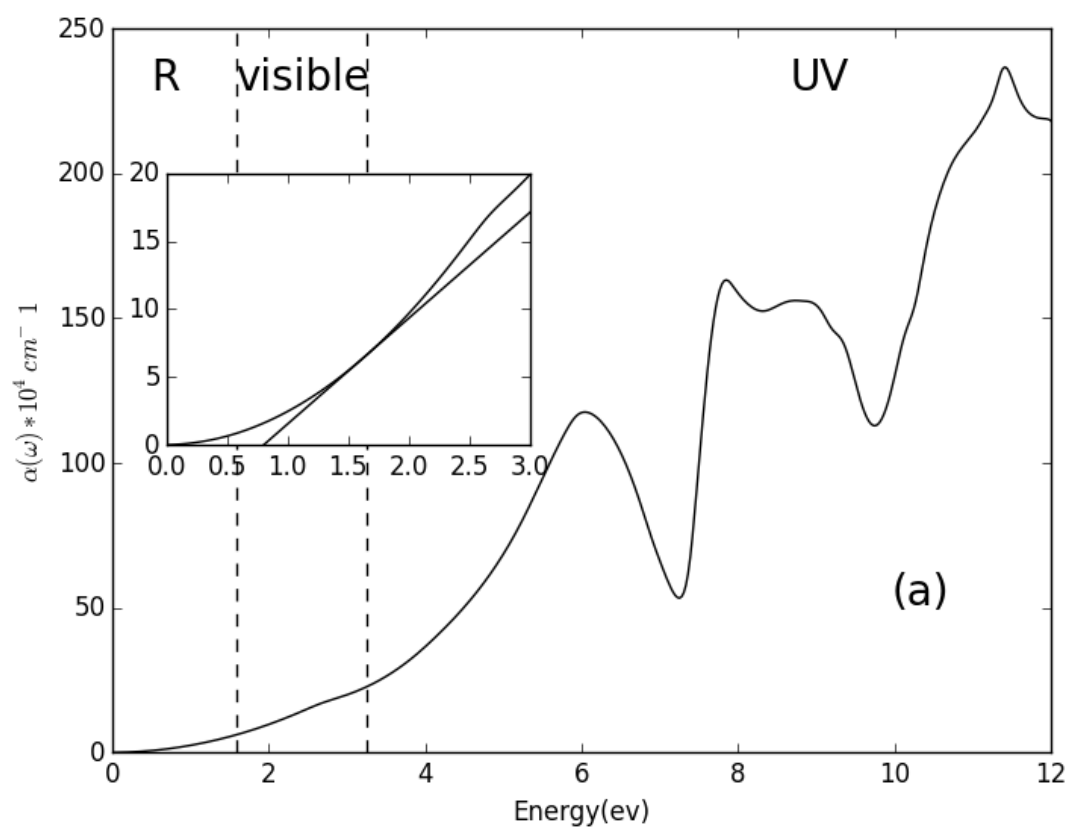
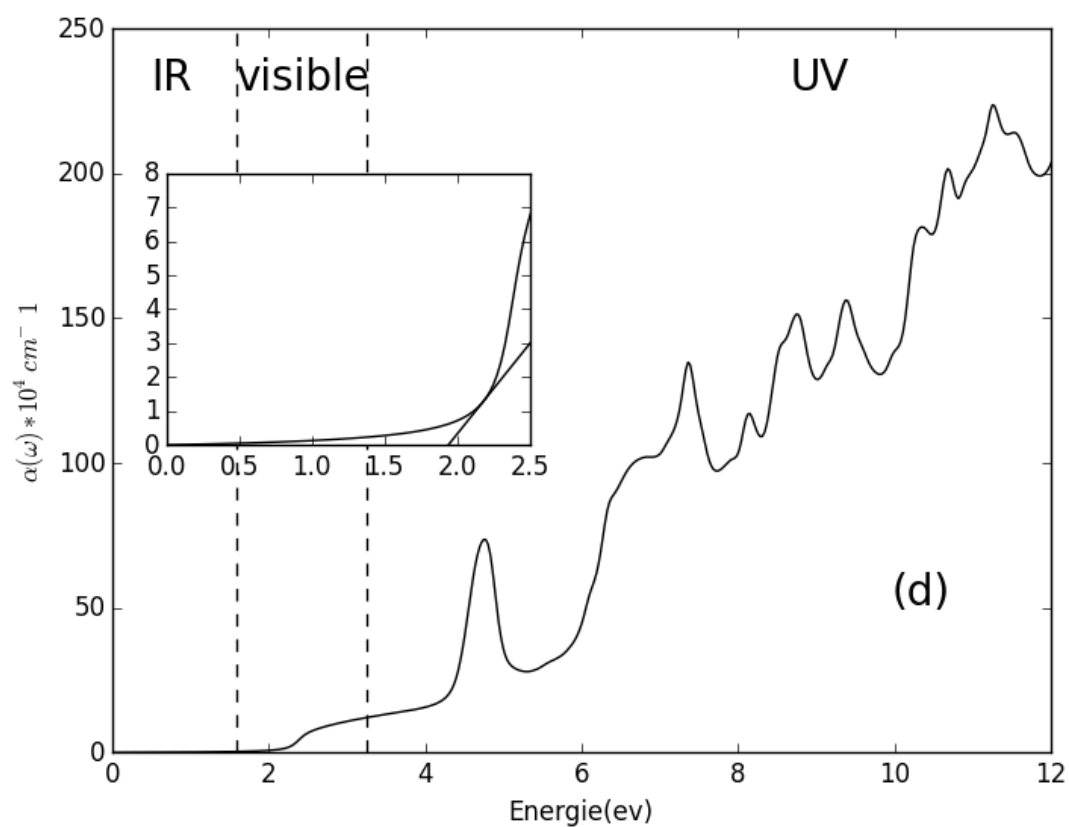
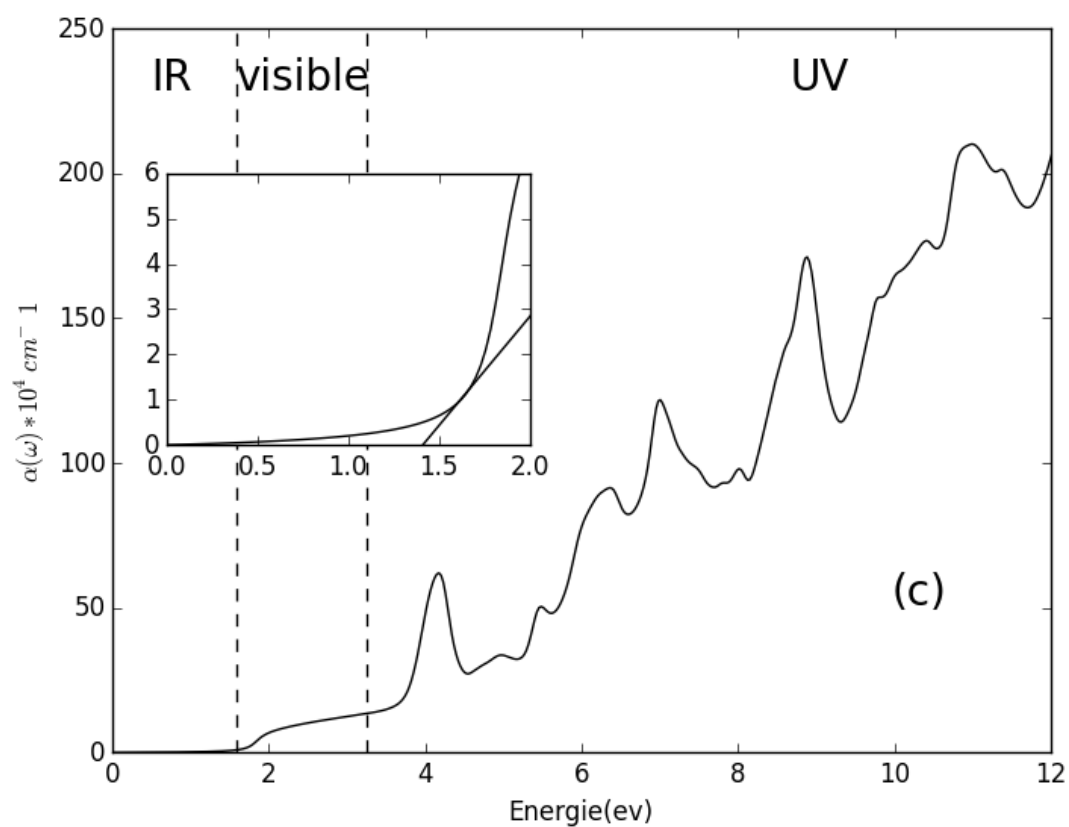


Figure III.14 : spectre du coefficient d'absorption du composé $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ avec un zoom de la partie où commence l'absorption :

(a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$.





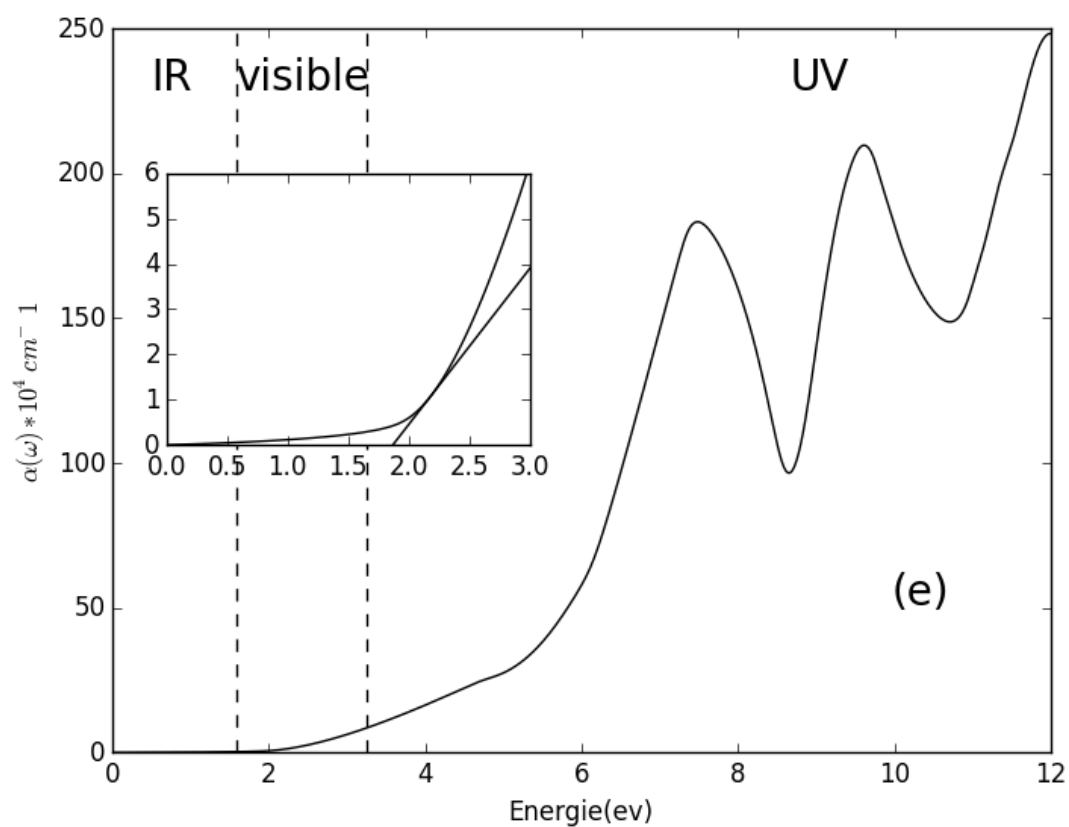


Figure III.15 : spectre du coefficient d'absorption du composé $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ avec un zoom de la partie où commence l'absorption :

(a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$.

Résultats et discussions

Notre étude s'est aussi intéressée au calcul de l'indice de réfraction (n) calculé directement des fonctions diélectriques par la formule :

$$n(w) = \sqrt{\left\{(\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2(w))^{1/2} + \varepsilon_1(w)\right\}/2}$$

Les courbes III.16 donnent l'évolution de n pour une gamme d'énergie allant jusqu'à 12eV. Comme remarque importante, la substitution de l'atome d'Aluminium diminue la valeur de l'indice de réfraction par une unité. Cela stipule que notre alliage change de comportement envers la réflexion de la lumière. Les valeurs proches de 2 nous informent que le composé penche plutôt vers un cristal transparent cependant celles proches de 3 les rendent plutôt propices pour des applications dans le Laser.

Il est à noter que le spectre est plus dispersif lorsqu'on a une concentration dominante de l'atome d'Indium et que les pics deviennent plus larges avec sa diminution. Les indices de réfraction calculés dans notre travail sont résumés dans les tableaux III.6 et III.7.

Tableau III.6:indices de réfraction du composé $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$

Composition	$\text{Al}_0\text{In}_1\text{N}$	$\text{Al}_{25}\text{In}_{75}\text{N}$	$\text{Al}_{50}\text{In}_{50}\text{N}$	$\text{Al}_{75}\text{In}_{25}\text{N}$	$\text{Al}_1\text{In}_0\text{N}$
N	2.88	2.30	2.10	2.07	2.04

Tableau III.7:indices de réfraction du composé $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$

composition	$\text{Ga}_0\text{In}_1\text{N}$	$\text{Ga}_{25}\text{In}_{75}\text{N}$	$\text{Ga}_{50}\text{In}_{50}\text{N}$	$\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{N}$	$\text{Ga}_1\text{In}_0\text{N}$
n	2.88	2.44	2.30	2.20	2.30

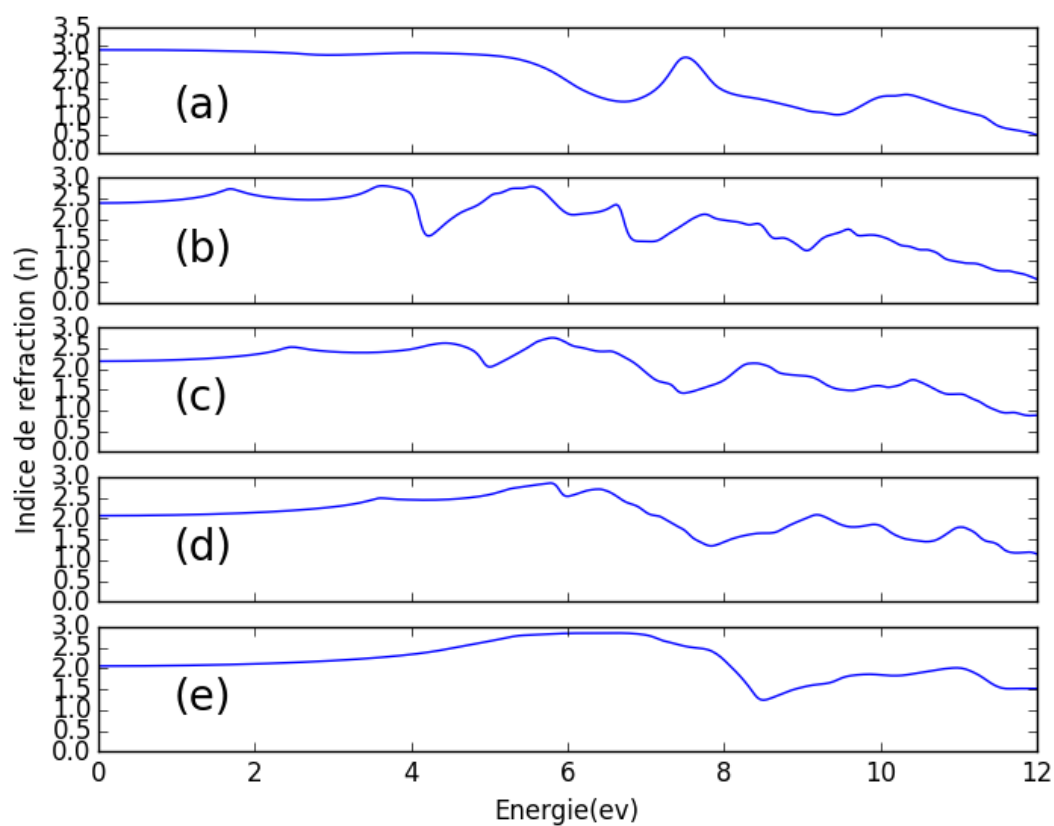


Figure III.16 : les indices de réfraction du composé $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$.

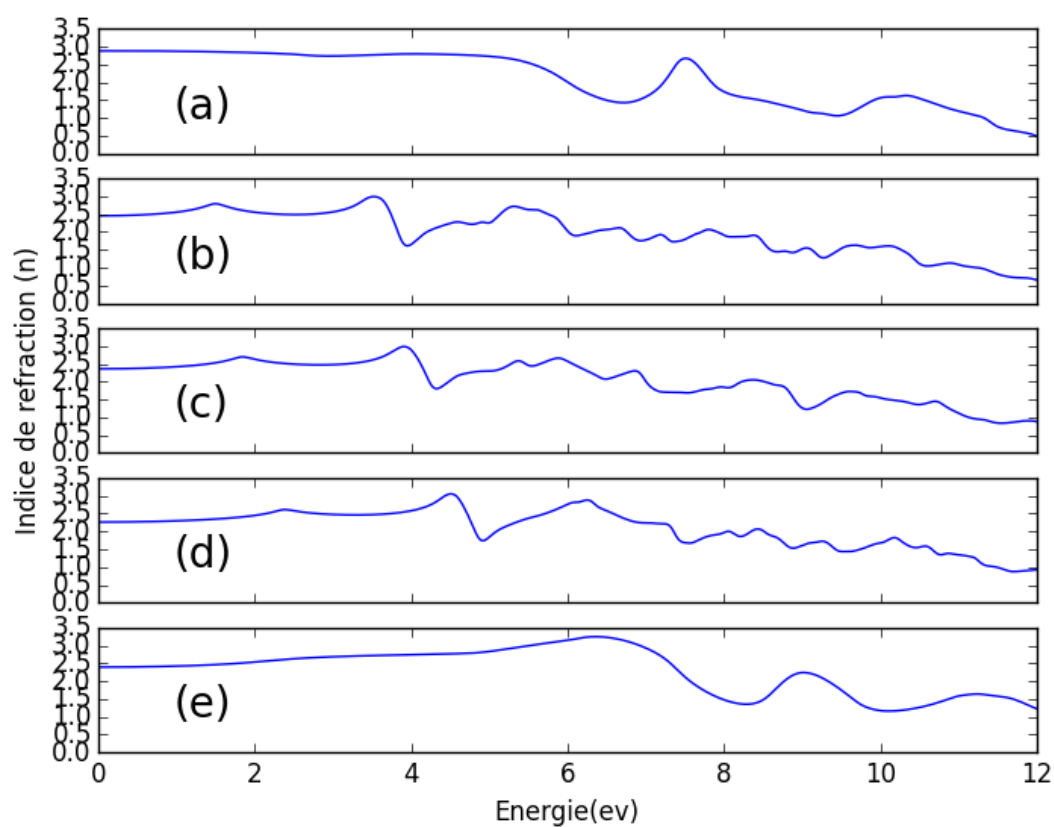


Figure III.17 : les indices de réfraction du composé $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.25$ (c) $x=0.50$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$.

Références :

- [1] Lee.B and Wang.L-W.(2006).Electronic structure of zinc blende $Al_xGa_{1-x}N$:Screened-exchange study.physical Review B.73(15).
- [2] MB Kanoun,S.Goumri-said,A.EMerad and H.Mariette.ab initio study of the structural parameters and gap bowing in zinc-blende $Al_xGa_{1-x}N$ and $Al_xIn_{1-x}N$ alloys.physical 98,063710(2005).
- [3] A .Abdiche,H.Abid,R.Riane and A.Bouaza(2010),”First-principles study of cubic $B_xIn_{1-x}N$ ternary alloys.
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. 30 (1944) 5390
- [5] K. Kim, W. R. Lambrecht and B. Segall, *Phys. Rev.*, B, **53**, (1996), 16 310.
- [6]A.Trampert,O.Brandt ;HK.ploog,in :Crystal structure of group III-nitrides semiconductors and semimetals,vol.50.Acadimie.Sandiego 1998.
- [7] Z. Boussahla, B. Abbar, B. Bouhafs, A. Tadjer,*J. Solid State Chem. B* 178, 2117 (2005).
- [8] M.E. Sherwin, T.J. Drumond, *J. Appl. Phys.* 69,8425 (1991).
- [9] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.T. Devreese, *Phys. Status Solidi B* 146, 573 (1988).
- [10] O. Madelung, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology- Physics of Group IV Elements and III–V Compounds, Landolt-Börnstein, vol.17, Springer, Berlin, 1982.
- [11] V. A. Pesin, Sverktverd. Mater.6, (1980), 5.
- [12] L. Djoudi,A. Lachebi ,B. Merabetand H. Abid.ACTA PHYSICA POLONICA A. No. 4.Vol. 122 (2012).
- [13] P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, M. Scheffler, Consistent set of band parameters for the group III Nitrides AlN, GaN and InN. *Phys. Rev. B.* 77 (7) (2008) 1-15.

- [14] A.Zaoui,F.ElhadiHassan,J.phys.condens.Matter 13,253(2001).
- [15] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez and A. Mujica, *Phys. Rev.*, B, 62, 16, (2000), 612.
- [16] C. Stamp_, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59, 5521 (1999).
- [17] L.E. Ramos, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro,J.L.P. Castineira, A.L. Rosa, J.R. Leite, *Phys.Rev. B* 63, 165210 (2001).
- [18] A.Lachebi, M.Sehil and H.Abid “First-principles study of cubic $BxIn_{1-x}N$ alloys “.Turk J Phys. 33 (2009) , 325 – 332.
- [19] B. Amina, A. Lachebi, A. Shuhaimi, S. Abdul Rahman, H. Abid. First-principles calculation of structural, optoelectronic properties of the cubic $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ quaternary alloys matching on AlN substrate, within modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential. *Optik* 127 (2016) 11577-11587.
- [20] 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.
- [21]V.A. Fomichev, M.A. Rumsh, *J. Chem. Phys.* 48, 555 (1968); V.A. Fomichev, M.A. Rumsh, *J. Chem.phys*
- [22] V. Yu. Davydovet *al.*,*Phys. StatusSolidiB* 234(2002) 787.
- [23] Y. Koideetal.,*J. Appl. Phys.* 61(1987) 4540.
- [24]T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 71, 4933 (1992).
- [25] D. Li, X. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang, *Solid State Sci.*13, 1731 (2011).

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composants à base de nitrures en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) avec les approximations LDA et mBJ à l'aide du code wien2k.

L'étude des propriétés structurales des composés $B_xIn_{1-x}N$, $Ga_xIn_{1-x}N$, $Al_xIn_{1-x}N$ et $Ga_xAl_{1-x}N$ nous a permis de déterminer le paramètre de maille a , le module de compression B et sa dérivée première B' . Les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

La schématisation des structures de bandes électroniques des alliages ternaires $B_xIn_{1-x}N$, $Al_xIn_{1-x}N$ et $Ga_xAl_{1-x}N$ montrent que le gap donnant la largeur de la bande interdite change et varie en fonction de la concentration x d'une nature directe vers indirecte. Cette propriété stipule que nos alliages peuvent être utilisés pour des applications en optoélectronique ainsi que dans le domaine des lasers. Par contre, la largeur de la bande interdite de l'alliage $Ga_xIn_{1-x}N$ quant à lui, augmente lorsqu'on substitue l'atome d'Indium par celui du Gallium, mais la nature du gap ne change pas (direct) tout au long du processus de la substitution de l'Indium par le Gallium. Il est important de noter que l'approximation mBJ nous donne des meilleurs résultats comparables à l'expérience.

Le calcul du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction des composés $Al_xIn_{1-x}N$ et $Ga_xIn_{1-x}N$ dans leur phase cubique, nous a permis de constater que les propriétés optiques sont intimement liées au comportement chimique de nos alliages. Cette dépendance est due au fait, que les deux propriétés sont à l'origine du déplacement électronique induisant un dipôle local. Ses grandeurs montrent aussi une liaison avec le gap énergétique qui donne la signature électronique du composé.

Notre étude montre aussi que les deux alliages $Al_xIn_{1-x}N$ et $Ga_xIn_{1-x}N$ possèdent un seuil d'absorption qui couvre une gamme de spectre allant de l'infrarouge à l'ultraviolet lorsque la concentration x varie de 0 à 1. A cet effet, l'évaluation du coefficient d'absorption suggère que les alliages étudiés promettent d'ouvrir de nouvelles perspectives intéressantes comme la construction d'alliages modélisés par des atomes d'Indium et d'Azote et pourraient piloter la fabrication de dispositifs optoélectroniques adaptables dans le visible et l'ultraviolet.

Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié d'une part les propriétés structurales et électroniques des ternaires $B_xIn_{1-x}N$, $Ga_xAl_{1-x}N$, $Ga_xIn_{1-x}N$ et $Al_xIn_{1-x}N$ dans la phase zinc-blende à savoir : les structures de bande, le paramètre de maille, le module de compression et sa première dérivée pour les constituants binaires et leurs composés ternaires en utilisant des méthodes ab-initio. Et pour se rapprocher des résultats du gap expérimental, nous avons utilisé une correction par le potentiel mBJ. D'autre part l'étude était portée sur les propriétés optiques des ternaires cubique $Ga_xIn_{1-x}N$ et $Al_xIn_{1-x}N$ où nous avons calculé le coefficient d'absorption et l'indices de réfraction. Les résultats de notre calcul ont été comparés avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques et ont montré un très bon accord.

Abstract :

In this work, we have studied the structural and electronic properties of the ternary $B_xIn_{1-x}N$, $Ga_xAl_{1-x}N$, $Ga_xIn_{1-x}N$ et $Al_xIn_{1-x}N$ in the zinc-blende phase namely: the band structure, the mesh parameter, the bulk modulus and its first derivative for the binary constituents and their ternary compounds using ab initio methods. And to get closer to the results of the experimental gap, we used a correction by the potential mBJ. On the other hand, the study focused on the optical properties of the cubic ternaries $Ga_xIn_{1-x}N$ and $Al_xIn_{1-x}N$ where we calculated the absorption coefficient and the refractive index. The results of our calculation were compared with other experimental and theoretical works and showed a very good agreement.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة من جهة الخصائص الهيكلية و الالكترونية للمركبات الثلاثية $Ga_xIn_{1-x}N$, $Ga_xAl_{1-x}N$, $Al_xIn_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ وهي: معامل الشبكة, معامل الضغط, ومشتقته الأولي, فجوة النطاق. وللوصول إلي النتائج الفجوة التجريبية استخدمنا طريقة mBJ. من ناحية أخرى قمنا بدراسة الخصائص البصرية للمركبات الثلاثية $Ga_xIn_{1-x}N$, $Al_xIn_{1-x}N$ و مؤشر الانكسار. تمت مقارنة النتائج التي حصلنا عليها مع غيرها من الأعمال التجريبية و النظرية وقد أظهرت توافق جيد.