

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{lle} NAMIR OUAHIBA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Étude par DFT des polymorphes du
nitruure de gallium

Soutenu le : 28/06/2017

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr. BENMERAD Belkacem	Chimie	Président
Mr. MAHTOUT Sofiane	Physique	Examineur
Mr. ZENIA Hand	Physique	Examineur
Mr. BELABBAS Imad	Chimie	Encadreur

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire "Ya Kayoum". Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère ...

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

Que dieu les garde et les protège.

À mon encadreur Imad Belabbas.

À mes frères.

À mes sœurs.

À mes amies.

À tous ceux qui me sont chères.

À tous ceux qui m'aiment.

À tous ceux que j'aime.



OUAHIBA

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la force, la volonté et la patience pour mener à terme ce travail.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mes remerciements les plus vifs à Mr BELABBAS IMAD, mon encadreur, pour m'avoir confié ce travail et pour ses conseils précieux et sa disponibilité durant sa préparation, qu'il trouve ici l'expression de mon respect.

Je remercie également les membres de jury, Mr MAHTOUT.S et Mr ZENIA .H pour avoir accepté d'examiner mon travail et Mr BENMERAD.B de présider le jury.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent aussi à toute ma famille pour leurs soutiens, leurs encouragements et leurs amours.

OUAHIBA

Sommaire

Liste des abréviations
Liste des tableaux
Liste des figures

Introduction générale..... 1,2

Chapitre I : Partie Théorique

I.1 Introduction..... 3

I.2 Définition des semi-conducteurs III-V à base de nitrure 3

I.3 Propriétés physiques du GaN 4

I.3.1 Propriétés structurales 4

I. 3.2 Propriétés élastiques 6

I.3.2.1 Les contraintes 6

I 3.2.2 Les déformations 6

I. 3.2.3 Elasticité 7

I.3.2.4 Densité d'énergie élastique 9

I.4 Modules élastiques 10

I.4.1 Module de compression 10

I.4.2 Module de cisaillement 10

I.4.3 Coefficient de Poisson 11

I.4.4 Module de Young 11

I.5 Propriétés thermodynamiques 12

I.5.1 Température de Debye 12

I.6 Cadre de la théorie de la DFT 13

I.6.1 Problème à N-corps 13

I.6.2 Approximation de Born Oppenheimer 1927..... 14

I.6.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT 16

I.6.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn 16

I.6.3.2 Méthode de Kohn et Sham 18

I.6.3.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation	21
I.6.3.3.1 L'approximation de la densité Locale (LDA)	21
I.6. 3.3.2 L'approximation du gradient généralisée (GGA)	21
I.6.3.4 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	22
I.6.3.4.1 Échantillonnage de la zone de Brillouin	23
I.6.3.5 Théorème de Hellmann-Feynman et optimisation géométrique	24
I.6.3.6 Le Pseudo-potentiel	25
I.6.3.7 Le Code de calcul	26
I.7 Conclusion	27

Chapitre II: Résultats et Discussion

II-1.Introduction	28
II-2. Méthode de calcul	28
II-3. Propriétés structurales des trois polymorphes du GaN	28
II-3.1.Détermination des paramètres de maille	29
II-3.1.1 Etude de la convergence des paramètres de maille par rapport à (Kg)	30
II-3.1.2 Etude de la convergence des paramètres de maille par rapport à E_{cut}	36
II-4 Les propriétés élastiques	45
II.4.1 Les Constantes élastiques.....	45
II- 4.2 Les modules élastiques	57
II-5 Propriétés thermodynamiques	59
II-5.1 Température de Debye	59
II-6 Conclusion	61
Conclusion générale	63
Références bibliographiques	
Résumé	

Liste des abréviations

a : Paramètre de maille suivant x

c : Paramètre de maille suivant Z

Å : Angström

DFT : Density Functional Theory

CASTEP: Cambridge serial total Energie Package

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation du gradient généralisé

PZ : Perdew Zunge

PBE: Perdew Burk Ernzerhof

E_{cut} : Energie de coupure

R_y : RYDBERG

ZB : Zone de Brillouin

B : Module de compression

G : Module de cisaillement

ν : Coefficient de Poisson

E : Module de Young

θ_D : Température de Debye

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : notation de Voigt (matricielle)	7
Tableau I.2 : Valeurs des constantes élastiques des trois polymorphes du GaN	9
Tableau I.3 : Propriétés mécaniques des trois polymorphes du GaN	12
Tableau II.1 : les paramètres, le groupe d'espace des trois polymorphes du GaN	29
Tableau II.2 : Valeurs du paramètre de maille du GaN Zinc blende pour les différentes grilles de points k et pour $E_{cut} = 70Ry$	30
Tableau II.3 : Valeurs du paramètre de maille du GaN Rocksalt pour les différentes grilles de points k et pour $E_{cut} = 70Ry$	32
Tableau II.4 : Valeurs des paramètres de maille du GaN Wurtzite pour les différentes grilles de points k et pour $E_{cut} = 70 Ry$	34
Tableau II.5 : Valeurs du paramètre de maille du GaN Zinc blende pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut})	37
Tableau II.6 : Valeurs du paramètre de maille du GaN Rocksalt pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut})	39
Tableau II.7 : Valeurs des paramètres de maille du GaN Wurtzite pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut})	41
Tableau II.8 : Valeurs des constantes élastiques du GaN Zinc blende pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure .La fonctionnelle utilisée est la (PZ-LDA)	47
Tableau II.9 : Valeurs des constantes élastiques du GaN Rocksalt pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure .La fonctionnelle utilisée est la (PZ-LDA)	50
Tableau II.10 : Valeurs des constantes élastiques du GaN Wurtzite pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure .La fonctionnelle utilisée est la (PZ-LDA)	53

Tableau II. 11 : Valeurs des modules de compressions : B^V , B^R , B^{Hill} des trois polymorphes du GaN	57
Tableau II. 12 : Valeurs des modules de cisaillement : G^V , G^R , G^{Hill} des trois polymorphes du GaN	58
Tableau II. 13 : Valeurs des coefficients de poisson : ν^V , ν^R , ν^{Hill} des trois polymorphes du GaN	58
Tableau II. 14 : Valeurs des modules de Young : E^V , E^R , E^{Hill} des trois polymorphes du GaN	58
Tableau II. 15 : Valeurs des vitesses transversales v_t^V , longitudinales v_l^V et moyennes v_m^V et les températures de Debye θ_D^V des trois polymorphes du GaN	58
Tableau II. 16 : Valeurs des vitesses transversales v_t^R , longitudinales v_l^R et moyennes v_m^R et les températures de Debye θ_D^R des trois polymorphes du GaN	60
Tableau II. 17 : Valeurs des vitesses transversales v_t^{Hill} , longitudinales v_l^{Hill} et moyennes v_m^{Hill} et les températures de Debye θ_D^{Hill} des trois polymorphes du GaN ..	60

Liste des figures

Figure I-1 : Structure cristalline du GaN wurtzite	4
Figure I-2 : Structure cristalline zinc blende du GaN	5
Figure I-3 : structure cristalline type NaCl du GaN	5
Figure I-4: Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes	6
Figure I-5 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre l'équation de Kohn-Sham	20
Figure I-6 : Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D	21
Figure I-7 : Schéma de principe de détermination de la géométrie d'équilibre	25
Figure II.1 : Evolution du paramètres de maille du GaN Zinc blende en fonction du nombre des points spéciaux pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et $E_{cut} = 70 Ry$...	31
Figure II.2 : Evolution du paramètres de maille du GaN Rocksalt en fonction du nombre des points spéciaux pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et $E_{cut} = 70 Ry$	33
Figure II.3 : Evolution du paramètre de maille (a) du GaN Wurtzite en fonction du nombre des points spéciaux pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et $E_{cut} = 70Ry$.	35
Figure II.4 : Evolution du paramètre de maille (C) du GaN wurtzite en fonction du nombre des points spéciaux pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE-GGA) et $E_{cut} = 70 Ry$.	36
Figure II.5 : Evolution du paramètre de maille du GaN Zinc blende en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour $K_g = 8 \times 8 \times 8$	38
Figure II.6 : Evolution du paramètre de maille du GaN Rocksalt en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour $K_g = 8 \times 8 \times 8$..	40
Figure II.7 : Evolution du paramètre de maille (a) du GaN Wurtzite en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour K_g $= 8 \times 8 \times 8$	42

Figure II.8 : Evolution du paramètre de maille (C) du GaN Wurtzite en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour $K_g = 8 \times 8 \times 8$	43
Figure II.9 : Evolution des constantes élastiques du GaN zinc blende en fonction de l'énergie de coupure	49
Figure II.10 : Evolution des constantes élastiques du GaN Rocksalt en fonction de l'énergie de coupure	52
Figure II.11: Evolution des constantes élastiques du GaN Wurtzite en fonction de l'énergie de coupure	56

Introduction

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs appartenant à la famille des nitrures-III ont suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique. Cela s'est traduit par la réalisation de nombreux travaux de recherche aussi bien sur le plan théorique que pratique.

Parmi ces semi-conducteurs, le nitrure de gallium (GaN) a été le plus étudié, à cause de ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Sa large bande interdite directe (3,4 eV), son grand module de compression (195GPa), ainsi que sa haute température de fusion ($T_f = 1700$ °C) font de lui un matériau de choix pour la fabrication des dispositifs optiques et électroniques. Parmi ces derniers on peut citer : les LEDs (diodes électroluminescentes) de couleur ou blanches, pour la signalisation, l'affichage couleur ou l'éclairage, les LDs (diodes LASER) bleues ou violettes pour l'impression ou le stockage optique de données (CD et DVD), les détecteurs UV "solar blind" pour l'identification ou le guidage des missiles, la détection des incendies, ou pour des dosimètres UV personnels, les transistors haute-fréquence haute-puissance pour les radars ou la communication [1, 2].

Il apparait clairement que la connaissance détaillée des propriétés physiques des matériaux nitrures-III est indispensable au développement et l'amélioration des performances des dispositifs optoélectroniques.

De nos jours, la simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, notamment en science et physique des matériaux. Grâce à leurs succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, les avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique ont permis aux calculs de structures électroniques de connaître un grand essor ces dernières années.

Parmi les nombreuses méthodes de calcul qui sont largement utilisées en simulation atomistique et qui ont grandement fait avancer la science des matériaux et la physique du solide, on peut citer : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Cette méthode, présente les avantages d'être simple à mettre en œuvre et capable de traiter à l'échelle atomique des systèmes engendrant des atomes variés quelles que soient leurs positions dans le tableau périodique. Aussi d'être utilisable pour la prédiction de nouveaux matériaux qui n'ont encore jamais été observés dans la nature. Cela ouvre la possibilité d'étudier leurs propriétés

physiques fondamentales telles que : structurales, énergétiques, élastiques, optiques et électroniques, et cela même sans faire d'expériences pratiques.

Dans le présent travail nous avons étudié par la DFT les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des trois polymorphes connus du GaN (Wurtzite, zinc blende et rocksalt). Nos calculs ont été réalisés en utilisant le code CASTEP.

Le manuscrit est organisé comme suit : dans le premier chapitre, nous présentons le cadre théorique sur lequel est basé ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul fondé sur la DFT, par suite nous décrivons le code utilisé lors de nos simulations. Enfin dans le deuxième chapitre, nous présentons et interprétons les résultats de nos calculs pour les trois polymorphes du GaN.

Chapitre I

Partie théorique

I.1 Introduction

Le nitrure de gallium GaN est un matériau qui appartient à la famille des matériaux nitrures-III. Bien que ce matériau ait suscité des recherches depuis les années 60 [3], son développement a été limité par la mauvaise qualité du matériau obtenu et par la difficulté du dopage de type-p. Néanmoins avec l'évolution des recherches, en plus de la mise au point du dopage de type-p, on arrive aujourd'hui à obtenir du GaN de bonne qualité cristalline. Ces réalisations ont fait du nitrure de gallium l'axe de recherche principal dans plusieurs domaines, dont l'électronique et l'optoélectronique.

Le GaN présente les avantages d'une bande interdite large et directe, d'une grande stabilité chimique, de très bonnes propriétés mécaniques, mais également des propriétés physiques intéressantes et singulières qui ne se trouvent pas (ou d'une façon moins importante) dans les semi-conducteurs conventionnels.

Dans ce chapitre il sera question de rapporter certaines propriétés du GaN, et aussi de décrire les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.2 Définition des semi-conducteurs III-V à base de nitrure

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et celle des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais peuvent être aussi des composés III-V.

On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons de valence des deux espèces (III, V) est égale à 8 électrons [4]. Les semi-conducteurs III-V à base de nitrure sont des corps formés à partir d'un élément de la 1^{ère} ligne de la V^{ème} colonne, c'est-à-dire l'azote, et d'un élément de la III^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeliev, par exemple :

- ${}^7\text{N}$ [He] $2s^2 2p^3$ Le nombre d'électron de valence est 5 électrons.
- ${}^{31}\text{Ga}$ [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$ Le nombre d'électron de valence est 3 électrons.

Donc : $\text{Ga} + \text{N} = \text{GaN}$: est un semi-conducteur car la somme des électrons de valence des deux espèces (Ga et N) est égale à 8 électrons.

I.3 Propriétés physiques du GaN

I.3.1 Propriétés structurales

Le nitrure de gallium se présente sous trois formes polymorphiques dont les structures sont : wurzite (α , h-GaN), zinc blende (sphalerite, β , c-GaN) et NaCl (Rocksalt). Celle de type wurzite est la plus stable thermodynamiquement. Celle de type NaCl est la variété allotropique à haute pression de GaN [5].

a) La structure wurzite

La structure wurzite présente une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille c (5.185 \AA) correspondant à la hauteur du prisme et un paramètre de maille $a = b$ (3.189 \AA) correspondant au côté de l'hexagone de base. Cette structure appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (N° 186 des Tables Internationales de Cristallographie). Elle peut être générée à partir d'une maille primitive hexagonale simple avec un motif à 4 atomes, deux de chaque espèce dont les coordonnées sont :

$$\text{Ga} : (0, 0, 0) \text{ et } (1/3, 2/3, 1/2)$$

$$\text{N} : (0, 0, 3/8) \text{ et } (1/3, 2/3, 7/8)$$

Le réseau cristallin complet est constitué de deux sous réseaux hexagonaux, l'un avec les atomes de gallium et l'autre avec les atomes d'azote, interpénétrés et décalés entre eux suivant l'axe OZ de $3/8 c$ (noté u) de la maille élémentaire (Figure I-1) [1, 6] :

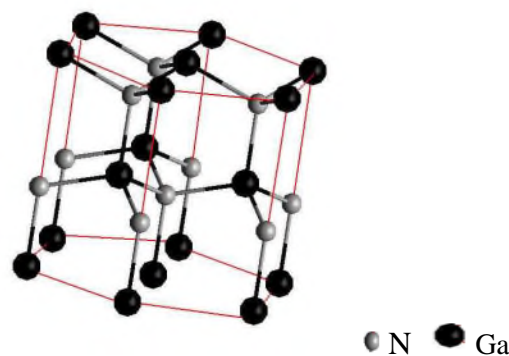


Figure I-1 : Structure cristalline du GaN wurzite [6].

b) Structure cristallographique de type zinc blende

La structure zinc blende présente une symétrie cubique appartenant au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N° 216). Elle peut être représentée sous forme de deux réseaux cubiques à faces centrées, l'un occupé par des atomes d'azote et l'autre par les atomes du gallium, décalés de $(1/4 a, 1/4 a, 1/4 a)$, où $a = b = c = 4.52 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille correspondant au côté du cube.

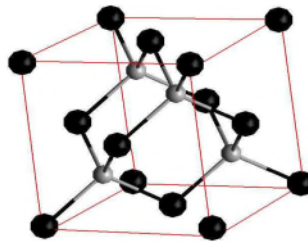


Figure I-2 : Structure cristalline zinc blende du GaN [6].

C) Structure de type NaCl

La structure de type NaCl présente une symétrie cubique appartenant au groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N° 225). Cette structure est composée de deux sous réseaux cubiques faces centrées d'atomes d'azote et de gallium, décalés de $a/2$ [2]. La maille comporte 4 motifs formulaires GaN dont les coordonnées sont :

$$\text{N} : (0\ 0\ 0), (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0), (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}), (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$$

$$\text{Ga} : (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}\ 0\ 0), (0\ \frac{1}{2}\ 0), (0\ 0\ \frac{1}{2})$$

Le cristal de GaN dans la phase Rocksalt, possède un paramètre de maille a dont la valeur est de 4.22 \AA [7].

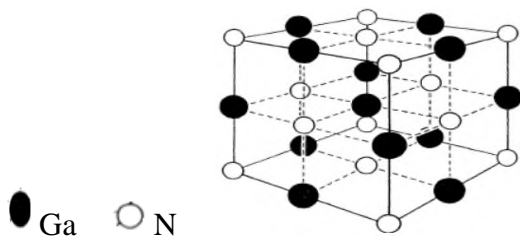


Figure I-3 : structure cristalline type NaCl du GaN [2].

I. 3.2 Propriétés élastiques

I.3.2.1 Les contraintes

La contrainte est la force exercée sur une unité de surface [8], si on prend comme élément de volume un parallélépipède. Les composantes de contraintes σ_{ij} sont représentées sur la figure (I.4). Dans cette notation l'indice (i) correspond à la direction de la force alors que (j) correspond à la normale au plan sur lequel s'applique la force. Par exemple la contrainte σ_{xz} est la force appliquée dans la direction x sur une surface unitaire d'un plan dont la normale est z . Les neuf composantes σ_{ij} constituent un tenseur de contraintes d'ordre deux :

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

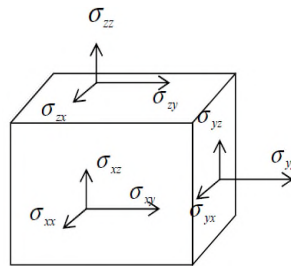


Figure I-4: Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [8].

I 3.2.2 Les déformations

Sous l'action de forces appliquées, les corps solides se déforment [9]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. La déformation est un tenseur de rang deux :

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

Les composantes diagonales décrivent les allongements ou les compressions, les autres composantes représentent la déformation de cisaillement.

Les tenseurs des déformations et de contraintes sont symétriques, ils comportent neuf composantes, dont six sont indépendantes, puisque les composantes symétriques par rapport à la diagonale principale sont égales entre elles :

$$(\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}, \sigma_{ij} = \sigma_{ji}) \tag{1.3}$$

I. 3.2.3 Elasticité

L'élasticité des solides c'est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. On définit ainsi un tenseur de rang 4, de 81 composantes : C_{ijkl} où $i, j, k,$ et l varient de 1 à 3 tel que :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{1.4}$$

Les C_{ijkl} sont appelées modules d'élasticité ont les dimensions d'une [force]/ [surface] ou d'une [énergie] / [volume]. Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4 C_{ijkl} se ramène généralement à une matrice C_{ij} 6x6 (notation de Voigt).

Tableau I.1 : notation de Voigt (matricielle)

Notation tensorielle	xx	yy	zz	yz	xz	xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des déformations, des contraintes devient un vecteur tel que :

$$\sigma_i = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix}; i = 1, 2... 6 \quad \varepsilon_j = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_1 \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_2 \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = \varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = \varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = \varepsilon_6 \end{bmatrix}; J = 1, 2...6 \tag{1.5}$$

La loi de Hooke s'exprime dans la notation de Voigt alors :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \tag{1.6}$$

Donc le tenseur des constantes élastique devient un tenseur de rang 2 à 36 composantes :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

Les matériaux à symétrie cubique sont caractérisés par 3 constantes élastiques indépendantes: le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie et prend la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

Le système à symétrie hexagonale, nécessite 5 composantes indépendantes pour décrire son comportement élastique, le tenseur des constantes élastiques à la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

$$\text{Avec : } C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad [10] \quad (1.10)$$

Le nitru de gallium possède des C_{ij} dont les valeurs sont regroupées dans le tableau I.2:

Tableau I.2 : Valeurs des constantes élastiques des trois polymorphes du GaN.

C_{ij} (GPa)	wurtzite	Zinc blende	Rocksalt
C_{11}	296 [11], 390 [12]	296 [13]	X
C_{12}	130[11], 145 [12]	154 [13]	X
C_{13}	158 [11], 106 [12]		
C_{33}	267[11], 398 [12]		
C_{44}	241[11], 105[12]	206 [13]	X
C_{66}	124 [12]		

I.3.2.4 Densité d'énergie élastique

Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte donnée, il se déforme d'une certaine manière. Cette déformation dépend du système cristallin et de l'intensité de la contrainte appliquée : soit $X_i = x_i + u_i$ où x_i les coordonnées avant la déformation le long d'axes quelconques et X_i les coordonnées après déformation, E l'énergie et V_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par 9 composantes [14] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.11)$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on obtient :

$$\frac{E-E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^3 C'_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (1.12)$$

Nous pouvons donc écrire :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^3 C'_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (1.13)$$

Et en notation de Voigt :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C'_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (1.14)$$

Où, les C'_{ij} sont des combinaisons linéaires des C_{ij} et U est une fonction quadratique des déformations appelée densité d'énergie élastique.

I.4 Modules élastiques

I.4.1 Module de compression

Le module de compression est l'énergie requise pour produire une déformation du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique externe. Il est donné par l'expression suivante [15] :

$$B(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (1.15)$$

où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V .

Le module de compression peut être aussi exprimé en fonction des constantes élastiques par les trois approximations suivantes:

- Approximation de Voigt : dans cette approximation la déformation est uniforme [16] :

$$B^V = \frac{1}{9} \{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})\} \quad (1.16)$$

- Approximation de Reuss : dans cette approximation c'est la contrainte qui est distribuée uniformément dans le cristal [16] :

$$B^R = \{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})\}^{-1} \quad (1.17)$$

Où les S_{ij} sont les constants élastiques de cisaillement.

- Approximation de Hill : Hill prend la moyenne des deux approximations précédentes [17] :

$$B^{Hill} = \frac{B^V + B^R}{2} \quad (1.18)$$

I.4.2 Module de cisaillement

Par définition le module de cisaillement ou module de glissement ou encore module de Coulomb (G) est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un

matériau élastique isotrope [16]. Son expression en fonction des constantes élastiques est donnée par [18] :

$$G^V = \frac{1}{15} \{ C_{11} + C_{12} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \} \quad (1.19)$$

$$G^R = 15 \{ 4(S_{11} + S_{12} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \}^{-1} \quad (1.20)$$

$$G^{Hill} = \frac{G^V + G^R}{2} \quad (1.21)$$

I.4.3 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson, ν , représente l'aptitude du matériau à se comprimer et traduit le rapport entre l'allongement relatif transversal et l'allongement longitudinal [16].

Le coefficient de Poisson est lié aux modules d'élasticités par les expressions suivantes [17,18] :

$$\nu^V = \frac{1}{2} \left[\frac{3B^V - 2G^V}{G^V + 3B^V} \right] \quad (1.22)$$

$$\nu^R = \frac{1}{2} \left[\frac{3B^R - 2G^R}{G^R + 3B^R} \right] \quad (1.23)$$

$$\nu^{Hill} = \frac{\nu^V + \nu^R}{2} \quad (1.24)$$

I.4.4 Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité, E , est la grandeur qui permet de caractériser la rigidité ou la résistance d'un matériau à une déformation élastique uni axiale [16]. Son expression en fonction des constantes élastiques est donnée par [17,18] :

$$E^V = 2G^V(1 + \nu^V) \quad (1.25)$$

$$E^R = 2G^R(1 + \nu^R) \quad (1.26)$$

$$E^{Hill} = \frac{E^V + E^R}{2} \quad (1.27)$$

Remarque : Tous les relations proposées par les trois approximations précédentes sont valables pour n'importe quel système cristallin.

Les valeurs des différentes propriétés mécaniques du GaN sont citées dans le tableau I. 3

Tableau I. 3 : Propriétés mécaniques des trois polymorphes du GaN

Propriétés	Wurtzite	Zinc blende	Rocksalt
B (GPa)	188-220 [19]	185 [19]	248 [19]
G (GPa)	X	X	X
V	0.23 ± 0.06 [20]	X	X
E (GPa)	150 [20]	X	X

I.5 Propriétés thermodynamiques

I.5.1 Température de Debye

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Elle intervient dans le modèle de Debye et à pour expression [21] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3N}{4\pi V} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (1.28)$$

Où h est la constante du Planck, K_B la constante du Boltzmann, N le nombre d'atomes dans la maille, V le volume de la maille, v_m la vitesse moyenne du son donnée par l'équation de Navier :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (1.29)$$

Où v_l et v_t , est la vitesse longitudinale et transversale, respectivement et sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{4G + 3B}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (1.30)$$

avec, $\rho = \frac{M}{V}$ est la densité. (1.31)

La température de Debye des polymorphes du GaN Vaut :

$$\theta_D \text{ wurtzite} = 650 \text{ K [22]}, 700 \text{ K [12]}.$$

Pour les deux autres polymorphes (Zinc blende et Rocksalt) les valeurs sont non disponibles.

I.6 Cadre de la théorie de la DFT

I.6.1 Problème à N-corps

La résolution et l'obtention des propriétés de n'importe quel système passent par le traitement d'un problème à N-corps. En effet, un système en sciences des matériaux est composé de N_n noyaux autour desquels gravitent N_e électrons. La description de ce système quantique qui comporte $N (= N_n + N_e \sim 10^{23})$ particules en interactions se fait à travers la résolution de l'équation de Schrödinger [1] :

$$\hat{H}_{tot} [\Psi_{tot}] = E_{tot} \Psi_{tot} \quad (1.32)$$

Avec, E_{tot} et Ψ_{tot} désignant respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système, \hat{H}_{tot} désigne l'opérateur Hamiltonien du système, développé ci-dessous :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.33)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n \quad (1.34)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee}(\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{nn}(\{\vec{R}\}) + \hat{V}_{en}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (1.35)$$

où, \hat{T}_e terme d'énergie cinétique des électrons, \hat{T}_n terme d'énergie cinétique des noyaux, \hat{V}_{ee} terme d'interaction électrons-électrons, \hat{V}_{nn} terme d'interaction noyaux-noyaux, \hat{V}_{en} terme d'interaction électrons-noyaux, $\{\vec{R}\}$ l'ensemble des vecteurs positions des N_n noyaux, $\{\vec{r}\}$ l'ensemble des vecteurs positions des N_e électrons.

La forme détaillée de l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_{tot} = \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum \sum_{i,i \neq j} \frac{Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta Ke^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right\} \quad (1.36)$$

où m et M_α sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β , K est une constante $= \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, ϵ_0 est la permittivité électrique du vide.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum \sum_{i,i \neq j} \frac{Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta Ke^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right\} \Psi_{tot} = E_{tot} \Psi_{tot} \quad (1.37)$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques. Mais, une solution exacte de cette équation est impossible car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_n)$ corps en interaction (on trouve dans un 1cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes). Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des approximations simplificatrices afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

I.6.2 Approximation de Born Oppenheimer 1927

Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation appelée « approximation adiabatique » visant à simplifier l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante. Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives des noyaux (protons, neutrons) et des électrons (masse du proton égale à 1836 fois plus que celle de l'électron) [23]. Donc la vitesse des électrons est plus grande que celle des noyaux du fait que la masse de ces derniers est plus élevée.

Il est alors possible de diviser l'hamiltonien en deux parties, un hamiltonien électronique, \hat{H}_e et un hamiltonien nucléaire \hat{H}_n :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (1.38)$$

$$\text{Avec,} \quad \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{et} \quad \hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e \quad (1.39)$$

La fonction d'onde pourra s'écrire comme :

$$\Psi_{tot}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \cdot \Psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.40)$$

Si on remplace (1.39) et (1.40) dans (1.32), on obtient:

$$\hat{H}[\Psi_e \Psi_n] = [\Psi_e(\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}) \Psi_n + \Psi_n(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}) \Psi_e] = E_{tot}[\Psi_e \Psi_n] \quad (1.41)$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. Tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes:

$$\{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}\} \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E_e(\{\vec{R}_\alpha\}) \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.42)$$

Puis, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons:

$$\{\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}\} \Psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = \{E_{tot} - E_e(\vec{R}_\alpha)\} \Psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.43)$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$E_{tot} = E_e + E_n \quad (1.44)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit ainsi à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron. Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème, comme la DFT.

I.6.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est une méthode de calcul quantique qui permet d'étudier la structure électronique (en principe de manière exacte). En raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées (allant de quelques atomes à plusieurs centaines), elle est utilisée dans les calculs quantiques (en physique de la matière condensée et en chimie quantique) [24].

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde polyélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Le principe de la DFT consiste en un passage du problème quantique à N_{corps} en un problème mono-corps à l'aide de paramètre de la densité électronique $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e} \quad (1.45)$$

La DFT repose sur la connaissance de la densité électronique. Elle a pour but de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électron, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle est basée sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [25].

I.6.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

a) Premier théorème

Pour un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur \hat{V}_{ext} donné, ce dernier est complètement déterminé par la densité de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$, ceci implique que \hat{V}_{ext} est une fonctionnelle unique de la densité $n_0(\vec{r})$.

Ceci peut être démontré, en supposant qu'on a deux potentiels extérieurs différents $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$ et $\hat{V}'_{\text{ext}}(\vec{r})$ avec des états fondamentaux $\Psi_e(\vec{r})$ et $\Psi'_e(\vec{r})$ et donnant lieu à la même densité $n(\vec{r})$ tel que :

$$\hat{H}[\Psi_e] = E_e \Psi_e, \quad \hat{H}'[\Psi'_e] = E'_e \Psi'_e, \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}, \quad \hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}}$$

En utilisant les données ci-dessus on aura alors :

$$\begin{aligned}
E'_e &= \langle \Psi'_e | \hat{H}' | \Psi'_e \rangle < \langle \Psi_e | \hat{H}' | \Psi_e \rangle \\
&< \langle \Psi_e | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H} | \Psi_e \rangle \\
&< \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_e \rangle \\
&< E_e + \int n(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] dr
\end{aligned} \tag{1.46}$$

Le même raisonnement s'applique si nous remplaçons E'_e par E_e et Ψ'_e par Ψ_e , nous obtenons ainsi :

$$E_e < E'_e + \int n'(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] dr \tag{1.47}$$

En additionnant les inégalités (1.46) et (1.47) membre à membre, on obtient :

$$E_e + E'_e < E'_e + E_e \tag{1.48}$$

Donc l'inégalité (1.48) montre que l'hypothèse précédente est fautive et par conséquent le théorème est prouvé par l'absurde. D'après le 1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn, la densité de l'état fondamental contient toute l'information concernant le potentiel extérieure et donc l'Hamiltonien du système. D'autre part la résolution de l'équation de Schrödinger donne alors accès à tous les états ainsi qu'aux énergies correspondantes. Ceci implique que toutes les propriétés physiques du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental, ce qui nous donne l'expression de l'énergie de l'état fondamental comme fonctionnelle unique de la densité de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$:

$$E_e[n_0(\vec{r})] = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle + \int n_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \tag{1.49}$$

$$= F_{HK}[n_0(\vec{r})] + \int n_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \tag{1.50}$$

F_{HK} est une fonctionnelle universelle de $n_0(\vec{r})$ identique pour tout système à N électrons, appelée fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

b) Deuxième théorème

La fonctionnelle de l'énergie totale du système $E_e [n(\vec{r})]$, peut être définie en termes de densité $n(\vec{r})$, telle que $E_e [n_0(\vec{r})]$ de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant $E_e [n(\vec{r})]$ sur l'ensemble des densités.

Ceci peut être traduit de la manière suivante : Considérons un potentiel extérieur \hat{V}_{ext}^0 fixé et supposons que la densité dans l'état fondamental propre de $\hat{H}_{\hat{V}_{ext}^0}$ est $n_0(\vec{r})$, donc la fonctionnelle $E_{e,\hat{V}_{ext}^0} [n(\vec{r})]$ fait correspondre à chaque $n(\vec{r})$ une certaine énergie E tel que :

$$n(\vec{r}) \longrightarrow \Psi_e^0[n(\vec{r})] \longrightarrow E = \left\langle \Psi_e^0[n(\vec{r})] \left| \hat{H}_{\hat{V}_{ext}^0} \right| \Psi_e^0[n(\vec{r})] \right\rangle = E_{e,\hat{V}_{ext}^0} [n(\vec{r})] \quad (1.51)$$

Parmi tous les états Ψ_e^0 , celui qui minimise $\left\langle \Psi_e^0[n(\vec{r})] \left| \hat{H}_{\hat{V}_{ext}^0} \right| \Psi_e^0[n(\vec{r})] \right\rangle$ est évidemment l'état fondamental de $\hat{H}_{\hat{V}_{ext}^0}$ correspondant à \hat{V}_{ext}^0 , c'est-à-dire, $\Psi_e^0[n_0(\vec{r})]$, nous avons donc :

$$E_{e,\hat{V}_{ext}^0} [n_0(\vec{r})] = \left\langle \Psi_e^0[n_0(\vec{r})] \left| \hat{H}_{\hat{V}_{ext}^0} \right| \Psi_e^0[n_0(\vec{r})] \right\rangle < E_{e,\hat{V}_{ext}^0} [n(\vec{r})] \quad \forall n \neq n_0 \quad (1.52)$$

Ceci montre que :

$$E_e [n_0(\vec{r})] = \min E_e [n(\vec{r})] \quad (1.53)$$

Où

$$E_e [n(\vec{r})] = F_{HK} [n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \quad (1.54)$$

Malheureusement, le théorème de Hohenberg Kohn ne nous dit pas comment construire l'application $n(\vec{r}) \rightarrow \Psi[n]$, qui permet de déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$. Alors il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

I.6.3.2 Méthode de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [26] ont proposé une méthode qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. Cela revient à exprimer la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn par l'expression suivante:

$$F_{HK} [n(\vec{r})] = T_s [n(\vec{r})] + E_H [n(\vec{r})] + E_{XC} [n(\vec{r})] \quad (1.55)$$

où $T_s [n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $E_H [n(\vec{r})]$ l'énergie Coulombienne de Hartree, $E_{XC} [n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

L'intérêt de cette reformulation est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono-électronique et écrire l'équation de Kohn-Sham mono électronique qui, contrairement à l'équation de Schrödinger, peut être résolue analytiquement :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.56)$$

Avec,

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d r' + V_{XC}(\vec{r}) \quad (1.57)$$

Le premier terme du potentiel effectif (V_{eff}^{KS}) est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre les paires d'électrons (et également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation.

L'équation (1.56) peut être résolue d'une manière itérative et auto-cohérente ou self-consistent en anglais (Figure I.5). Cette résolution va permettre de déterminer les fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$ qui vont reproduire la densité de charge $n(\vec{r})$ du système multiélectronique et aussi de déterminer son énergie totale (E_{tot}) :

$$n(\vec{r}) = n_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.58)$$

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i + \left\{ -\frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d r d r' + E_{XC} [n(\vec{r})] - \int V_{XC} [n(\vec{r})] n(\vec{r}) d r + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right\} \quad (1.59)$$

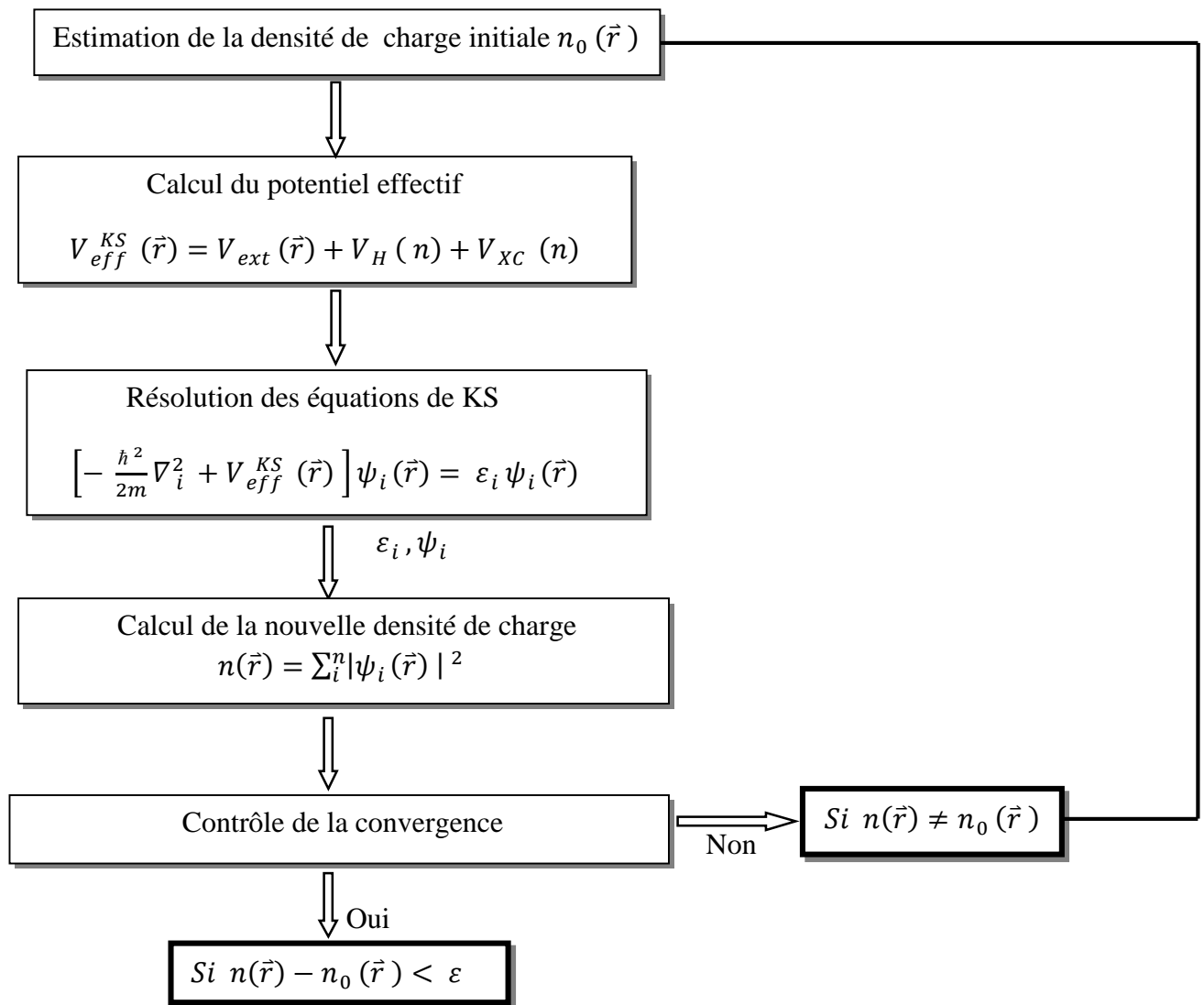


Figure I-5 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre l'équation de Kohn-Sham [27].

Une certaine densité $n_0(\vec{r})$ est introduite au départ, et un premier Hamiltonien \hat{H}_{KS1} est construit avec. Ainsi, le problème aux valeurs propres de l'équation (1.56) sera résolu et une nouvelle densité $n_1(\vec{r})$ peut être dérivée de ψ_1 . Probablement cette dernière $n_1(\vec{r})$ va différer de $n_0(\vec{r})$. Après $n_1(\vec{r})$ sera réutilisé pour calculer \hat{H}_{KS2} pour donner $n_2(\vec{r})$ et ainsi de suite. La procédure peut être mise en place de telle sorte que ces séries convergeront vers une densité finale $n_f(\vec{r})$ qui générera un \hat{H}_{KSf} .

I.6.3.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir effectuer un calcul en pratique, il faut une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour le quel on ne connaît pas l'expression exacte. On va présenter ici les approximations les plus utilisées : la LDA et la GGA.

I.6.3.3.1 L'approximation de la densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA [27], consiste à supposer que le potentiel d'échange et corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale. On considère que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$ (Figure I-6). La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] dr \quad (1.60)$$

Où ε_{XC}^{hom} est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(\vec{r})$

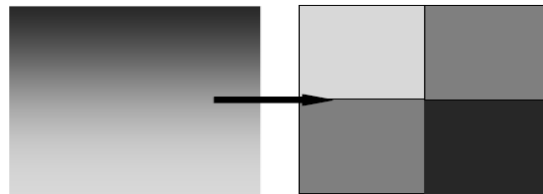


Figure I-6 : Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite) d'après [27]

I.6.3.3.2 L'approximation du gradient généralisée (GGA)

L'approximation du gradient généralisée (GGA) [28] est une méthode qui permet de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] dr \quad (1.61)$$

où $\varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

I.6.3.4 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Dans un cristal parfait, à 0°K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de telle sorte qu'en un point quelconque \vec{r} , on peut écrire : $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$. Avec \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (1.62)$$

Le théorème de Bloch [29] stipule que la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui décrit un électron dans un solide cristallin infini doit avoir la forme suivante :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.63)$$

Où, \vec{k} est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin (ZB). La fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est la fonction d'onde périodique ayant la même périodicité du cristal. Elle peut être développée en une série d'ondes planes (série de Fourier), avec des vecteurs d'ondes du réseau réciproque comme suit :

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (1.64)$$

Où, les $C_{\vec{G}}$ sont les coefficients de développement de la fonction $u(\vec{r})$ sur les bases d'onde planes. \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque exprimé par :

$$\vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3 \quad (1.65)$$

Avec,

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \quad (1.66)$$

En combinant les équations (1.63) et (1.64) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (1.67)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il nous faut donc un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $\vec{G} + \vec{k}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut} \quad (1.68)$$

Où m est la masse de l'électron. Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul.

I.6.3.4.1 Échantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. C'est-à-dire qu'il faut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin par une somme discrète du nombre de points k tels que :

$$n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \int_{ZB} |\psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \longrightarrow n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \sum_k w_k |\psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \quad (1.69)$$

Où $n(\vec{r})$ est la densité de charge et V_{ZB} le volume de la 1^{ère} zone de Brillouin.

Pour diminuer le nombre de points k , on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [30] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent à la 1^{ère} zone de Brillouin dont la taille est inversement proportionnelle à celle de la maille cristalline dans l'espace direct. Donc, plus cette dernière est grande moins la 1^{ère} zone de Brillouin l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où la maille cristalline est de petite dimension, la 1^{ère} zone de Brillouin sera grande et le nombre de points k devra donc être plus important pour évaluer la densité de charge avec une bonne précision.

I.6.3.5 Théorème de Hellmann-Feynman et optimisation géométrique

Les forces s'exerçant sur les atomes (et, le cas échéant, les contraintes et donc la pression hydrostatique s'exerçant sur la maille) peuvent être calculées, lorsque ψ_e est connue, à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman :

$$\vec{F}_I(\vec{R}_I) = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_I} \quad (1.70)$$

Où \vec{R}_I décrit la position d'un atome I , \vec{F}_I la force qui s'exerce sur l'atome en \vec{R}_I .

Ce théorème, ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des atomes, c'est-à-dire la configuration de la maille pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale du système. Elle peut être déterminée à partir d'une optimisation géométrique (Figure I.7) en utilisant différents algorithmes, à savoir, l'algorithme du gradient conjugué, l'algorithme de la descente optimale et l'algorithme BFGS.

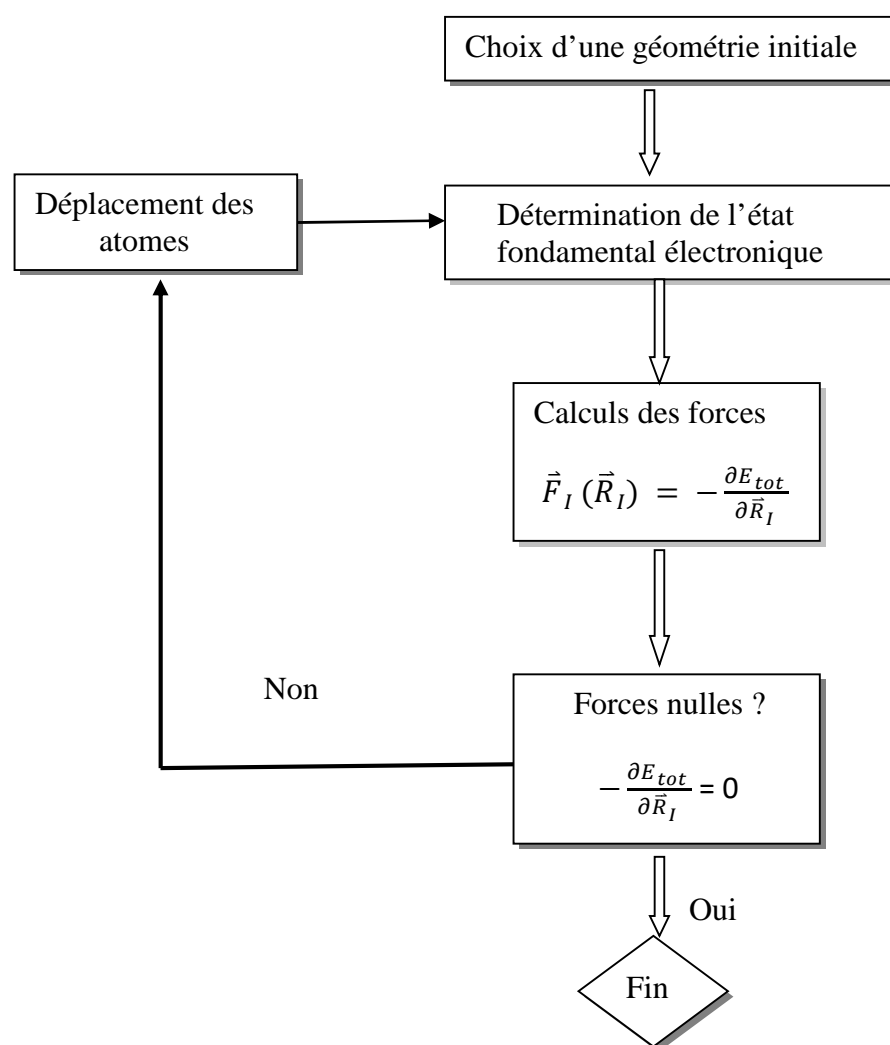


Figure I-7 : Schéma de principe de détermination de la géométrie d'équilibre [31].

I.6.3.6 Le Pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel a pour objectif de faciliter l'étude de l'état fondamental d'un système formé de noyaux et d'électrons. Ces derniers sont divisés en deux catégories ; les électrons du cœur et les électrons de valence. C'est les électrons de valence qui, en général, se relient avec d'autres atomes et qui influencent considérablement les différentes propriétés physiques et chimiques de la matière. Dans la majorité des cas, les électrons de valence (des couches extérieures) sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Et les électrons du cœur (couches internes) ne sont pas concernés par les changements de situation. Dans l'équation de Kohn-Sham, l'interaction de l'ensemble noyau et électrons du cœur avec des électrons de valence (le potentielle effectif), peut être remplacée par un pseudo

potentiel moins attractif [24], que le potentiel créé par le noyau \hat{V}_{ext} . Alors, le potentiel atomique fort est substitué par un pseudo-potentiel plus doux, qui reproduit les effets des électrons du cœur et du noyau [31]. L'objectif d'introduire ce pseudo-potentiel, est donc de réduire le nombre d'électrons traités explicitement dans un calcul DFT.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [32].
- Les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [33].
- Les pseudo-potentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [34].
- Les pseudo-potentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmented wave » [35].

Dans notre travail nous avons choisi d'utiliser le deuxième type (ultra-doux) pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

I.6.3.7 Le Code de calcul

Dans notre présent travail nous avons utilisé un code de calcul appelé : CASTEP, disponible dans la suite de calcul, avec interface graphique, Materials Studio. Ce code a été initialement développé par le professeur M.C. Payne et par la suite commercialisé par la compagnie Accelrys [36]. CASTEP, est un code de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, où les équations de Kohn-Sham sont résolues en adoptant des ondes planes pour décrire les électrons de valence et des pseudo-potentiels pour tenir compte des électrons du cœur. CASTEP permet de calculer les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les paramètres de maille, les constants élastiques, et bien plus encore, il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire. Le code CASTEP nécessite comme paramètres d'entrée le groupe d'espace, paramètres de maille et choix des pseudo-potentiels et le type des fonctionnelles (LDA.GGA...).

I.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité et à la description des propriétés du GaN ainsi que ses polymorphes. Nous avons décrit en premier lieu certaines propriétés du GaN telles que : les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques. En second lieu, nous avons décrit le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que sa mise en œuvre pratique pour la réalisation de calculs sur des systèmes multi-atomiques.

Chapitre II

Résultats et Discussion

II-1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus, concernant les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des trois polymorphes du GaN (Wurtzite, Sphalérite, Rocksalt), en utilisant le code CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package). Ce dernier est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des pseudo-potentiels.

II-2. Méthode de calcul

Nos calculs ont été exécutés en utilisant la méthode des ondes planes couplées à des pseudo-potentiels (PWPP : Plane Wave Pseudo Potential), implémentée dans le code CASTEP. Nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation a été traitée dans le cadre des deux approximations : celle de la densité local LDA, proposée par Perdew-Zunger (PZ) et celle de l'approximation GGA, proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). L'énergie potentielle d'interaction entre d'une part les électrons du cœur et les noyaux et d'autre part les électrons de valence a été décrite par un pseudo-potential de type ultra-soft. Les orbitales du Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), N ($2s^2 2p^3$) sont traités comme des électrons de valence. La première zone de Brillouin a été échantillonnée en adoptant différentes grilles de maillage homogènes de type Monkhorst et Pack.

L'étude des différentes propriétés des polymorphes de GaN a été abordée en effectuant des tests de convergence par rapport à deux paramètres essentiels. Ces derniers sont: la grille des points k utilisées dans l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin et l'énergie de coupure E_{cut} , nécessaire pour fixer la taille de la base d'onde plane utilisée pour développer les fonctions d'onde de valence.

II-3. Propriétés structurales des polymorphes du GaN

L'étude des propriétés structurales constituent un point de départ primordial à cause de leur impact sur les autres propriétés physiques telles que : élastiques, mécaniques et thermodynamiques. Les données d'entrées indispensables pour le code sont :

- La nature de la maille utilisée (conventionnelle, primitive).
- Le nombre d'atomes (Ga, N) par maille.
- Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

- Le système cristallin et le groupe d'espace.
- Les positions des atomes dans la maille.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau II.1

Tableau II.1 : les paramètres et le groupe d'espace des trois polymorphes du GaN

Polymorphes	maille	Nombre d'atome	Paramètres Å	Angles	Groupe d'espace
Wurtzite	primitive	4	$a = 3.189$ [6]	$\alpha = \beta = 90^\circ$	$P6_3mc$
		2 Ga, 2 N	$c = 5.185$ [6]	$\gamma = 120^\circ$	
Sapalérite	conventionnelle	8	$a = 4.52$ [6]	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$F\bar{4}3m$
		4 Ga, 4 N			
Rocksalt	conventionnelle	8	$a = 4.22$ [7]	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$Fm\bar{3}m$
		4 Ga, 4 N			

II-3.1.Détermination des paramètres de maille

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique telles que les paramètres de maille, nous avons utilisé la méthode de relaxation de la cellule. Dans cette méthode les paramètres de maille sont obtenus à partir d'une optimisation géométrique en utilisant la technique de minimisation (BFGS). Dans cette technique les forces ainsi que les contraintes agissant sur les parois de la cellule peuvent être calculées à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman. Cela ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des atomes (Ga, N) ainsi que les paramètres de maille d'équilibre des trois polymorphes, c'est-à-dire la configuration de la maille pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont inférieures ou égales à la force et à la contrainte imposées dans nos calculs.

Pour chacun des trois polymorphes, nous avons procédé à une étude systématique de la convergence des paramètres de la maille cristalline par rapport à la grille des points k, prise en compte dans l'échantillonnage de la première zone de Brillouin, ainsi que par rapport à l'énergie de coupure, utilisée pour fixer la taille de la base d'onde plane. Les résultats obtenus pour chaque polymorphe ont été comparés aux données expérimentales listées dans le tableau II.1.

II-3.1.1 Etude de la convergence des paramètres de maille par rapport à la grille des points k (Kg)

La convergence des paramètres de maille par rapport à la grille des points k a été étudiée en adoptant les fonctionnelles d'échange et corrélation LDA et GGA de la manière suivante : nous avons d'abord fixé la taille de la base d'onde plane en choisissant une valeur élevée d' E_{cut} ($E_{cut} = 70Ry$ pour plus de précision) puis nous avons fait varier la grille des points k selon le schéma de Monkhorst et Pack de $(2 \times 2 \times 2)$ à $(10 \times 10 \times 10)$ pour tout les polymorphes, tout en adoptant les paramètres de calculs CASTEP suivants :

- Grilles des points k décalées de (0.5, 0.5, 0.5) ;
- Convergence des cycles SCF en énergie = 2×10^{-6} eV/atome ;
- Force maximale = 0.03 eV/Å ;
- Déplacement maximal = 0.002 Å ;
- Contrainte maximale = 0.05 GPa.

Le nombre des points k à été réduit par symétrie de 8 à 1 pour la grille $(2 \times 2 \times 2)$ et de 1000 à 35 points indépendantes concernant la grille $(10 \times 10 \times 10)$. Les structures ont été optimisées par l'algorithme « BFGS » et Les résultats des opérations d'optimisations des trois polymorphes Sphalérite, Rocksalt , Wurtzite sont regroupées dans les tableaux II.2, II.3, II.4 :

1 - Pour GaN Sphalérite

Tableau II.2: Valeurs du paramètre de maille du GaN Zinc blende pour les différentes grilles de points k et pour $E_{cut} = 70Ry$.

Kg	NK-Points réduits	a (Å) LDA	a (Å) GGA
2×2×2	1	4.4613	4.5577
3×3×3	4	4.4609	4.5567
4×4×4	4	4.4609	4.5568
5×5×5	10	4.4609	4.5568
6×6×6	10	4.4609	4.5568
7×7×7	20	4.4609	4.5568
8×8×8	20	4.4609	4.5568
9×9×9	35	4.4609	4.5568
10×10×10	35	4.4609	4.5568

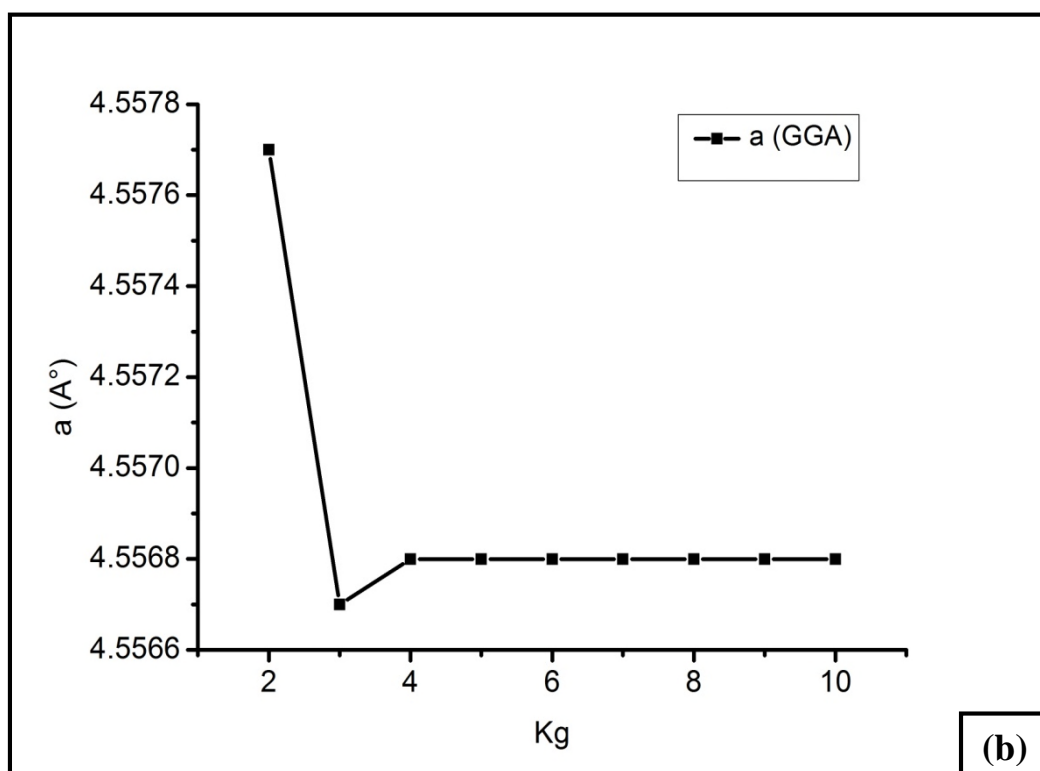
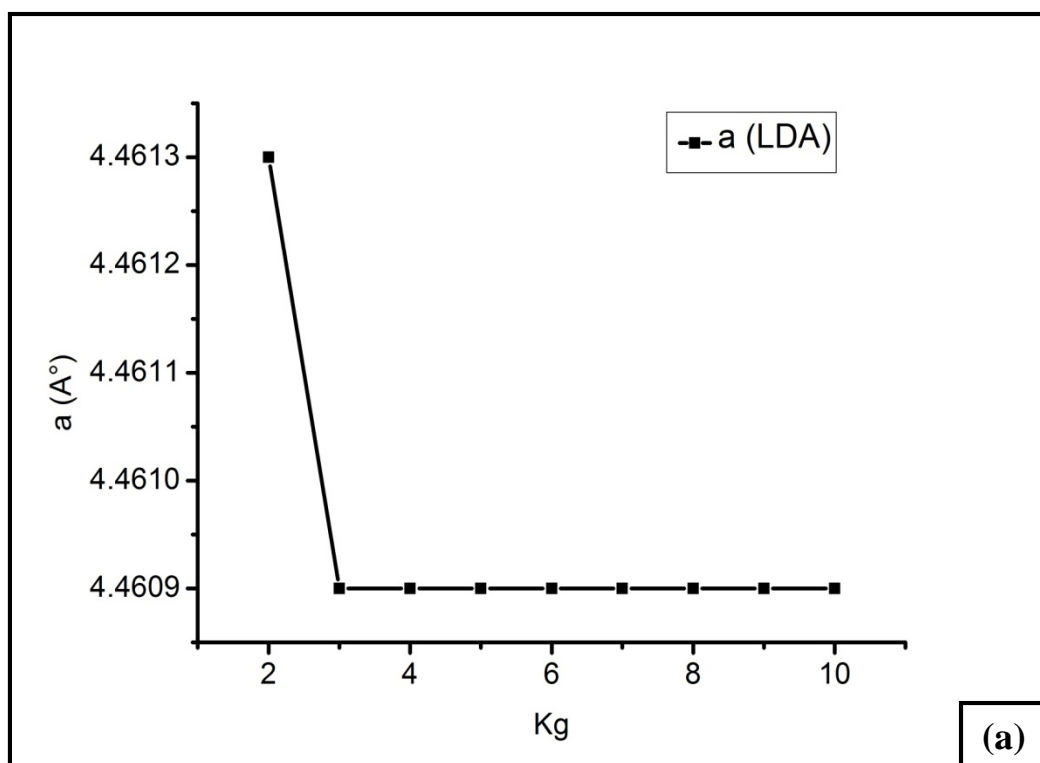


Figure II.1 : Evolution du paramètre de maille du GaN Zinc blende en fonction du nombre des points spéciaux pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et $E_{cut} = 70 \text{ Ry}$.

Les résultats rassemblés dans le tableau II.2 ont été représentés dans les courbes (a et b) de la figure II.1. Ces courbes montrent une décroissance puis une stabilisation du paramètre de maille à partir de ($K_g = 4 \times 4 \times 4$). Ceci veut dire que le calcul a convergé, et que la meilleure convergence est atteinte à la valeur optimale (NK-points réduits = 20 de la grille $8 \times 8 \times 8$) qui correspond aux valeurs optimisées :

$$\alpha_{Optim} (LDA) = 4.4609 \approx 4.461 \text{ \AA}$$

$$\alpha_{Optim} (GGA) = 4.5568 \approx 4.557 \text{ \AA}$$

2- Pour GaN Rocksalt

Tableau II. 3: Valeurs du paramètre de maille du GaN Rocksalt pour les différentes grilles de points k et pour $E_{cut} = 70Ry$.

K_g	NK-Points réduits	α (Å) LDA	α (Å) GGA
2×2×2	1	4.181	4.270
3×3×3	4	4.188	4.277
4×4×4	4	4.188	4.277
5×5×5	10	4.188	4.277
6×6×6	10	4.188	4.277
7×7×7	20	4.188	4.277
8×8×8	20	4.188	4.277
9×9×9	35	4.188	4.277
10×10×10	35	4.188	4.277

Les résultats listés dans ce tableau sont représentés sur la figure ci-dessous. Cette figure représente les courbes de convergence du paramètre de maille. Le paramètre (α) commence à converger à partir de la deuxième valeur ($K_g = 3 \times 3 \times 3$) pour devenir presque constant à partir de la cinquième valeur ($K_g = 6 \times 6 \times 6$). La meilleure convergence est atteinte à la grille ($K_g = 8 \times 8 \times 8$) dont les valeurs optimisées sont :

$$\alpha_{Optim} (LDA) = 4.188 \text{ \AA}$$

$$\alpha_{Optim} (GGA) = 4.277 \text{ \AA}$$

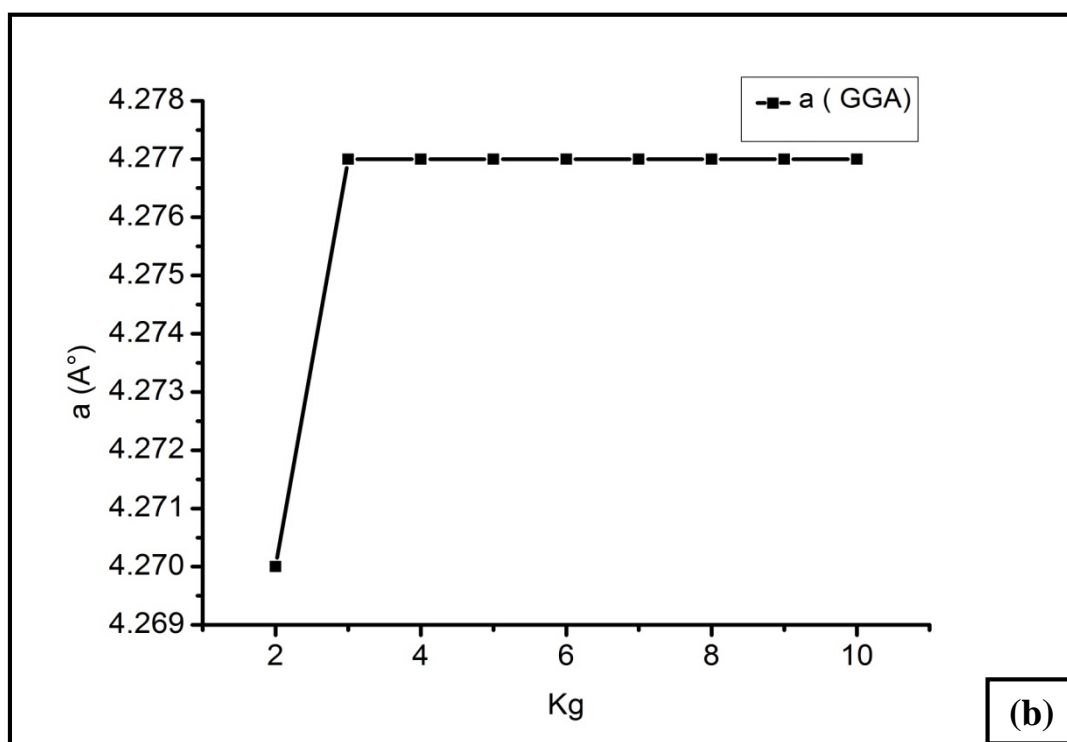
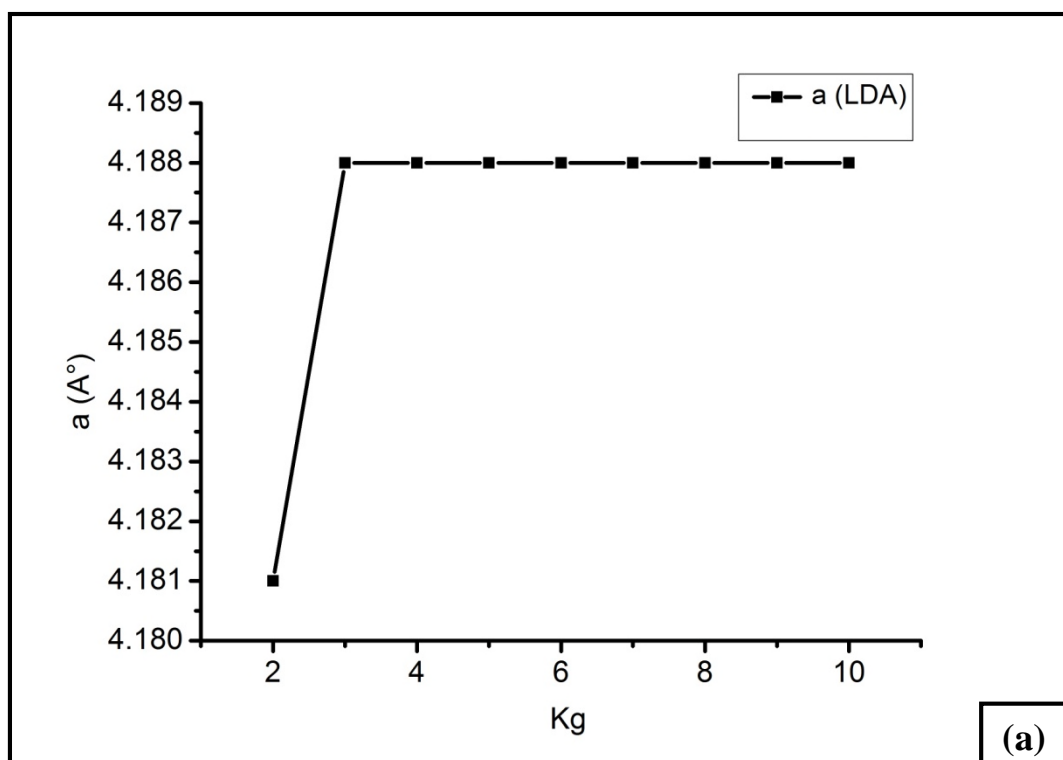
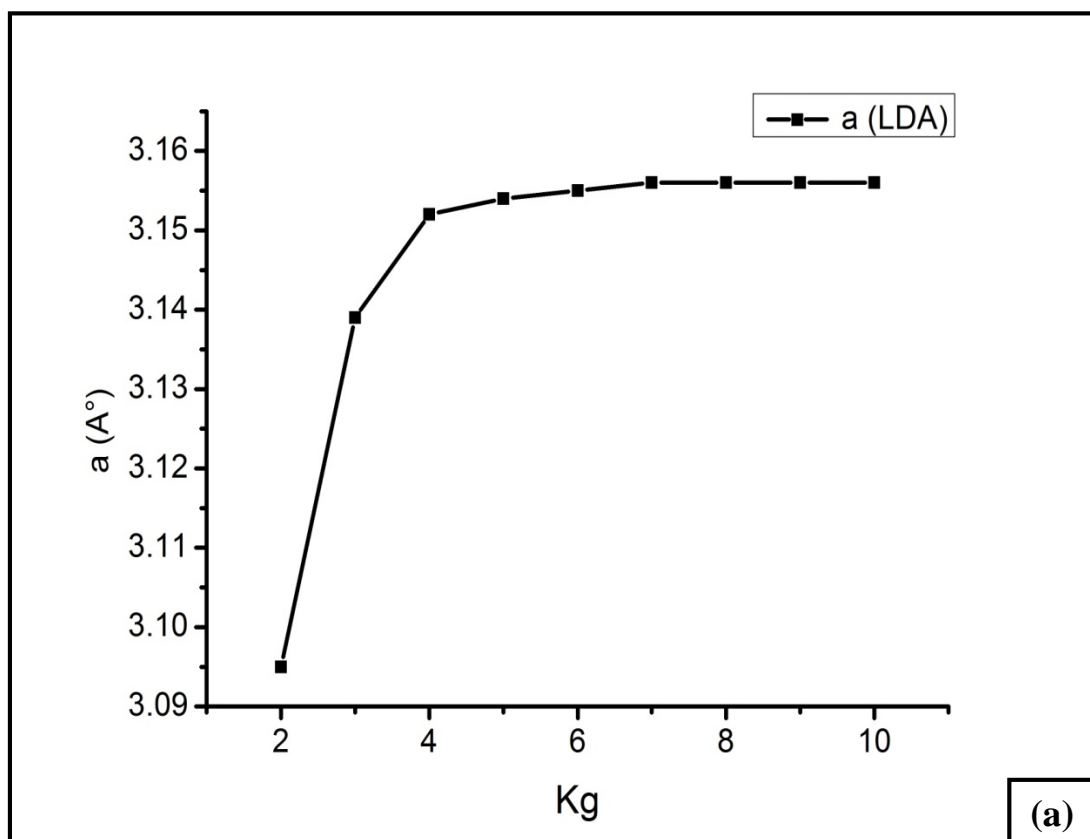


Figure II.2 : Evolution du paramètre de maille du GaN Rocksalt en fonction du nombre des points spéciaux pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et $E_{cut} = 70 \text{ Ry}$.

3 - Pour GaN Wurtzite

Tableau II. 4 : Valeurs des paramètres de maille du GaN Wurtzite pour les différentes grilles de points k et pour $E_{cut} = 70 Ry$.

Kg	NK-point réduits	a (Å) LDA	C (Å) LDA	a (Å) GGA	C(Å) GGA
2×2×2	1	3.095	5.156	3.159	5.267
3×3×3	4	3.139	5.151	3.208	5.259
4×4×4	4	3.152	5.147	3.221	5.254
5×5×5	10	3.154	5.145	3.224	5.253
6×6×6	10	3.155	5.145	3.224	5.253
7×7×7	20	3.156	5.145	3.225	5.253
8×8×8	20	3.156	5.145	3.225	5.253
9×9×9	35	3.156	5.145	3.224	5.253
10×10×10	35	3.156	5.145	3.224	5.253



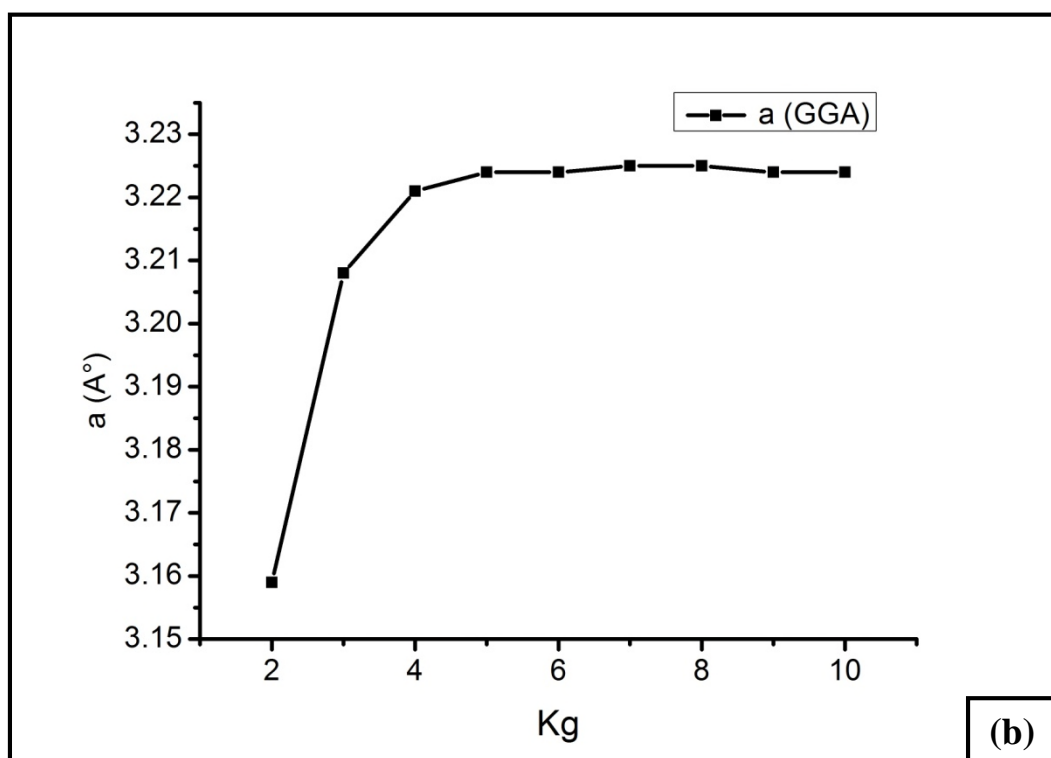
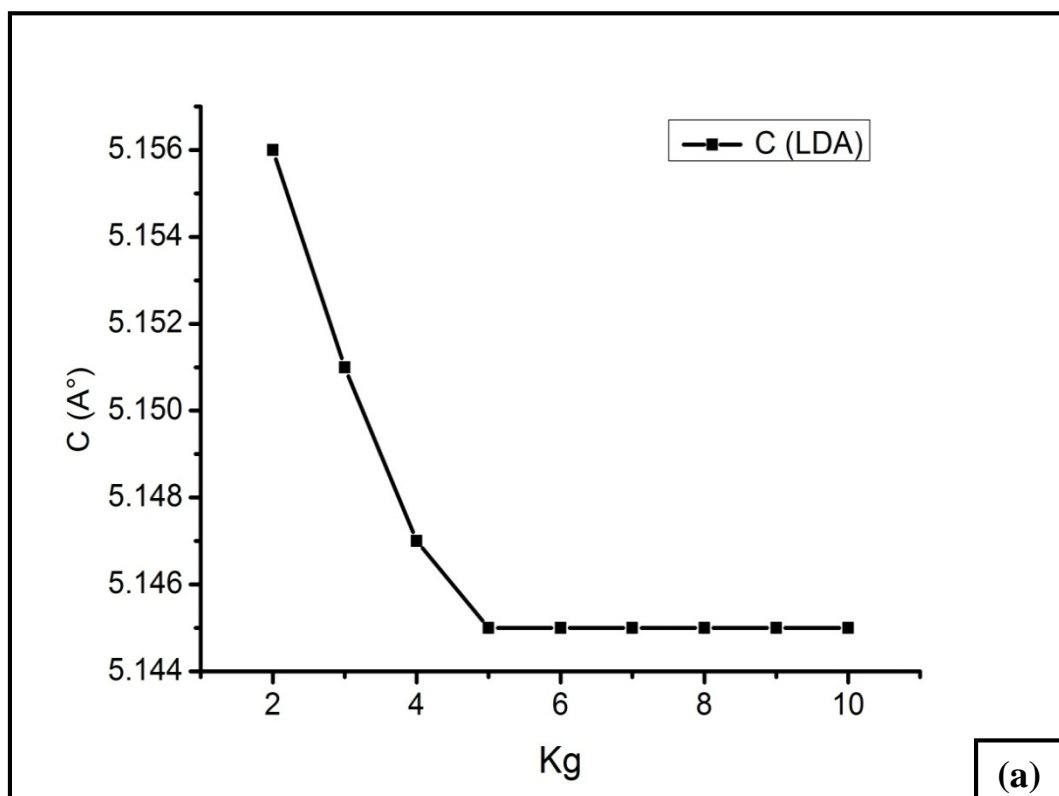


Figure II.3 : Evolution du paramètre de maille (a) du GaN Wurtzite en fonction du nombre des points spéciaux pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE-GGA) et $E_{cut} = 70$ Ry.



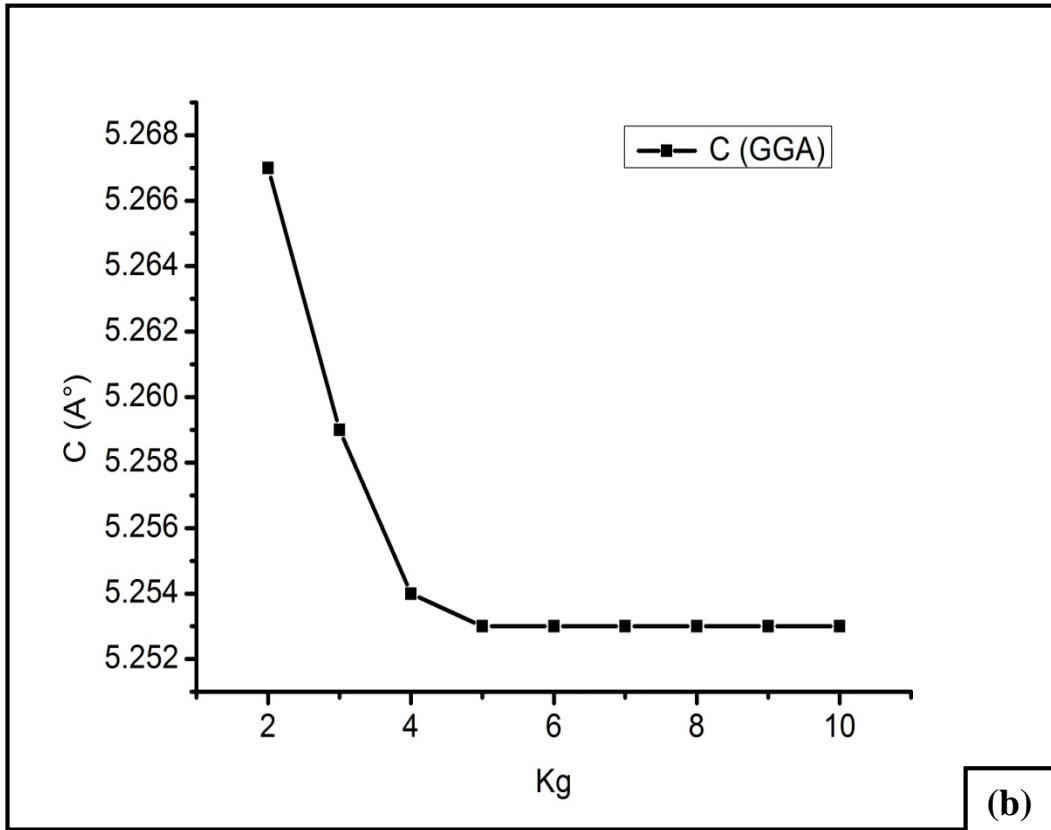


Figure II.4 : Evolution du paramètre de maille (C) du GaN wurtzite en fonction du nombre des points spéciaux pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE-GGA) et $E_{cut} = 70 \text{ Ry}$.

Les valeurs du tableau II.4 ont été représentées dans les figures II.3 et II.4. Les courbes (a et b) de la figure II.3 montrent une croissance puis une stabilisation du paramètre (a). Par contre les courbes (a, b) de la figure II.4 montrent une diminution puis une stabilisation du paramètre (C). Ceci veut dire que le calcul a convergé, les paramètres (a), (C) convergent pour une grille de point k ($K_g = 8 \times 8 \times 8$) dont les valeurs optimisées sont : $\alpha_{optim}(\text{LDA}) = 3.156 \text{ \AA}$, $\alpha_{optim}(\text{GGA}) = 3.225 \text{ \AA}$, $C_{optim}(\text{LDA}) = 5.145 \text{ \AA}$, $C_{optim}(\text{GGA}) = 5.253 \text{ \AA}$.

II-3.1.2 Etude de la convergence des paramètres de maille par rapport à l'énergie de coupure E_{cut}

La convergence des paramètres de maille cristalline par rapport à l'énergie de coupure a été étudiée en suivant la même procédure qu'on a utilisée dans la première étude. Pour cela nous avons fixé la grille des points k à $8 \times 8 \times 8$ (grille de convergence) et nous avons fait

varier l'énergie de coupure entre 30 et 120 Ry tout en adoptant les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE-GGA).

Les résultats relatifs aux paramètres de maille obtenus pour chaque polymorphe sont rassemblés dans les tableaux II.5, II.6, II.7 :

1 - Pour GaN Sphalérite

Tableau II. 5 : Valeurs du paramètre de maille du GaN Zinc blende pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut}) .

E_{cut} (Ry)	a (Å)	a (Å)
$K_g = 8 \times 8 \times 8$	LDA	GGA
30	4.462	4.558
35	4.462	4.558
40	4.461	4.557
45	4.461	4.557
50	4.461	4.557
55	4.461	4.557
60	4.461	4.557
65	4.461	4.557
70	4.461	4.557
75	4.461	4.557
80	4.461	4.557
85	4.461	4.557
90	4.461	4.557
95	4.461	4.557
100	4.461	4.557
105	4.461	4.557
110	4.461	4.557
115	4.461	4.557
120	4.461	4.557

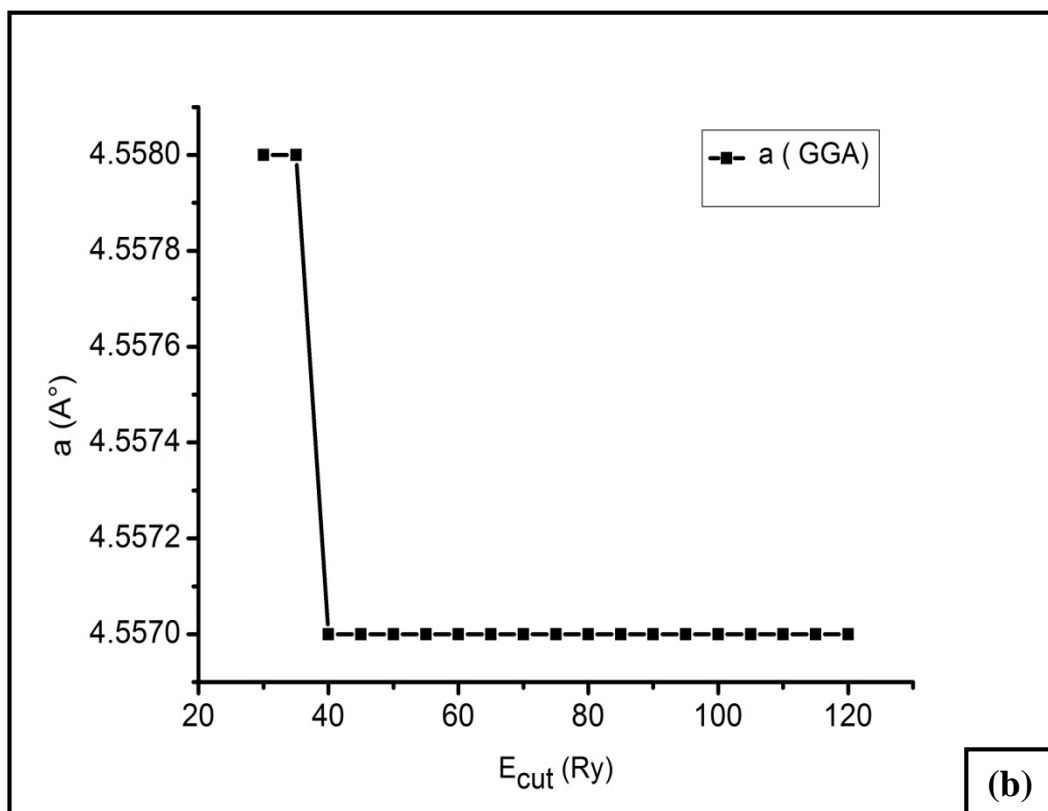
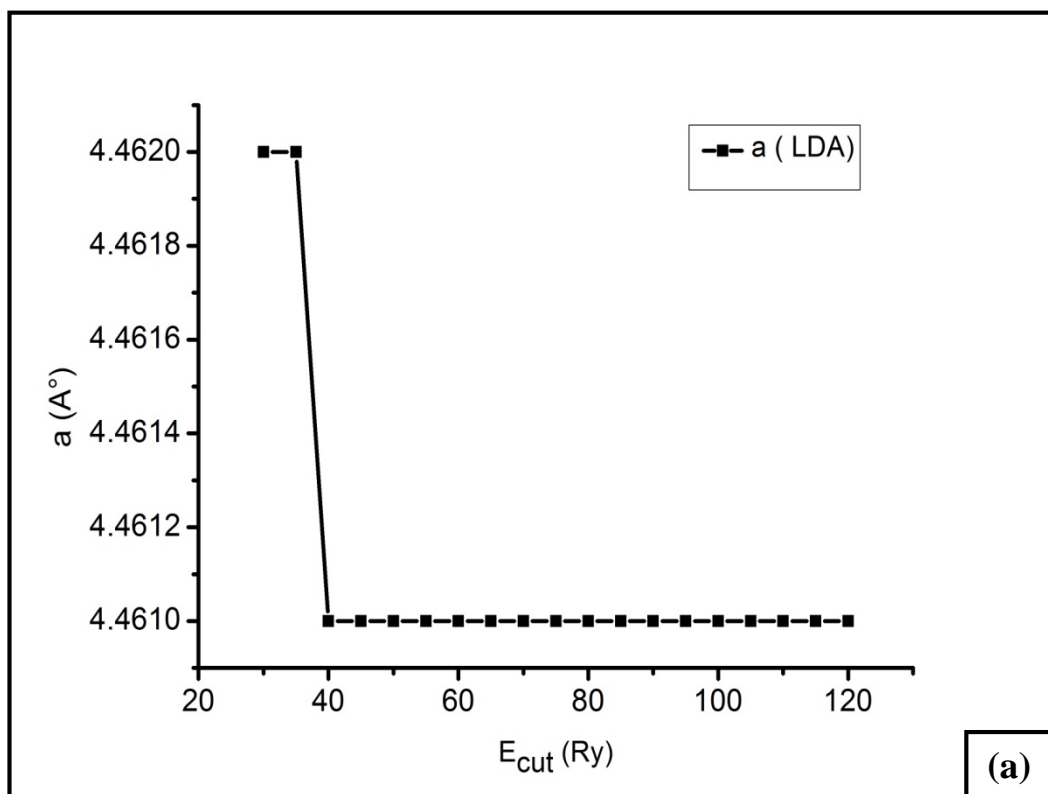


Figure II.5 : Evolution du paramètre de maille du GaN Zinc blende en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour $K_g = 8 \times 8 \times 8$.

Les courbes (a, b) de la figure II.5 représentent les résultats cités dans le tableau II.5, ces courbes diminuent puis se stabilisent après une certaine valeur d'énergie de coupure, ceci traduit une convergence. La valeur de convergence de E_{cut} choisie est de 70 Ry, qui correspond aux valeurs optimisées : $\alpha_{optim} (LDA) = 4.461 \text{ \AA}$, $\alpha_{optim} (GGA) = 4.557 \text{ \AA}$.

2- Pour GaN Rocksalt

Tableau II. 6 : Valeurs du paramètre de maille du GaN Rocksalt pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut}).

E_{cut} (Ry) Kg = $8 \times 8 \times 8$	α (Å)	
	LDA	GGA
30	4.189	4.278
35	4.189	4.278
40	4.189	4.278
45	4.189	4.277
50	4.189	4.277
55	4.188	4.277
60	4.188	4.277
65	4.188	4.277
70	4.188	4.277
75	4.188	4.277
80	4.188	4.277
85	4.188	4.277
90	4.188	4.277
95	4.188	4.277
100	4.188	4.277
105	4.188	4.277
110	4.188	4.277
115	4.188	4.277
120	4.188	4.277

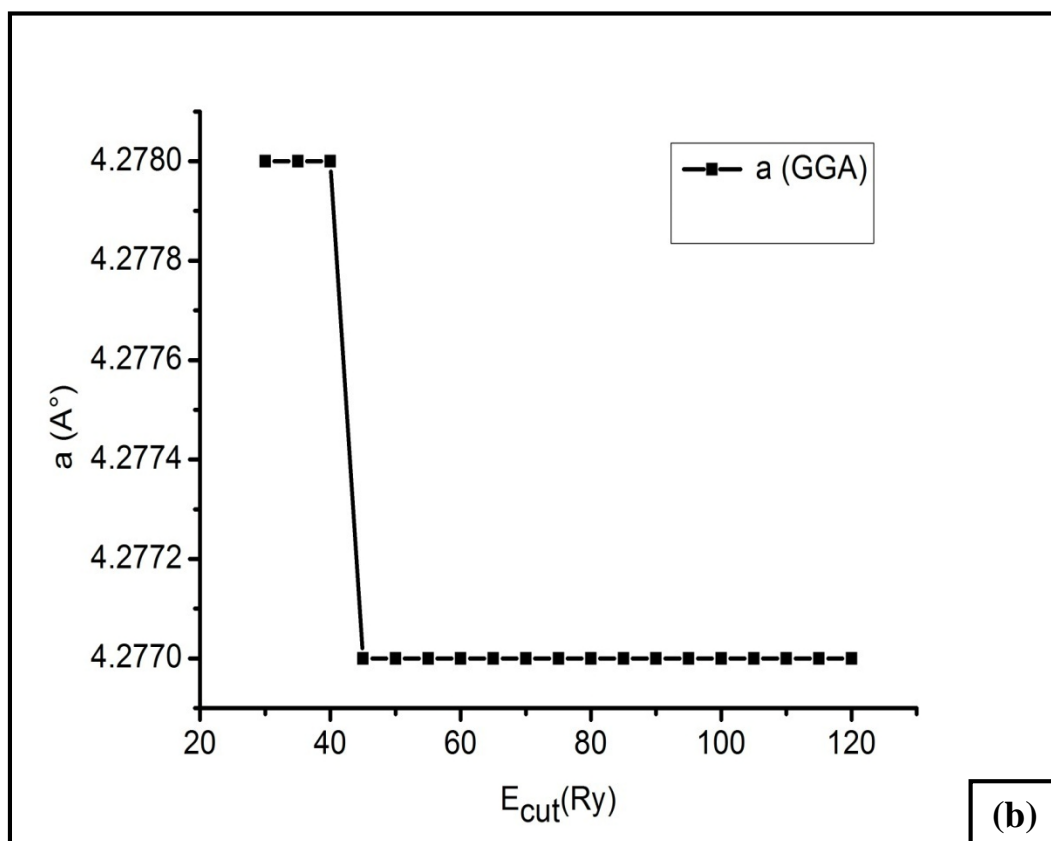
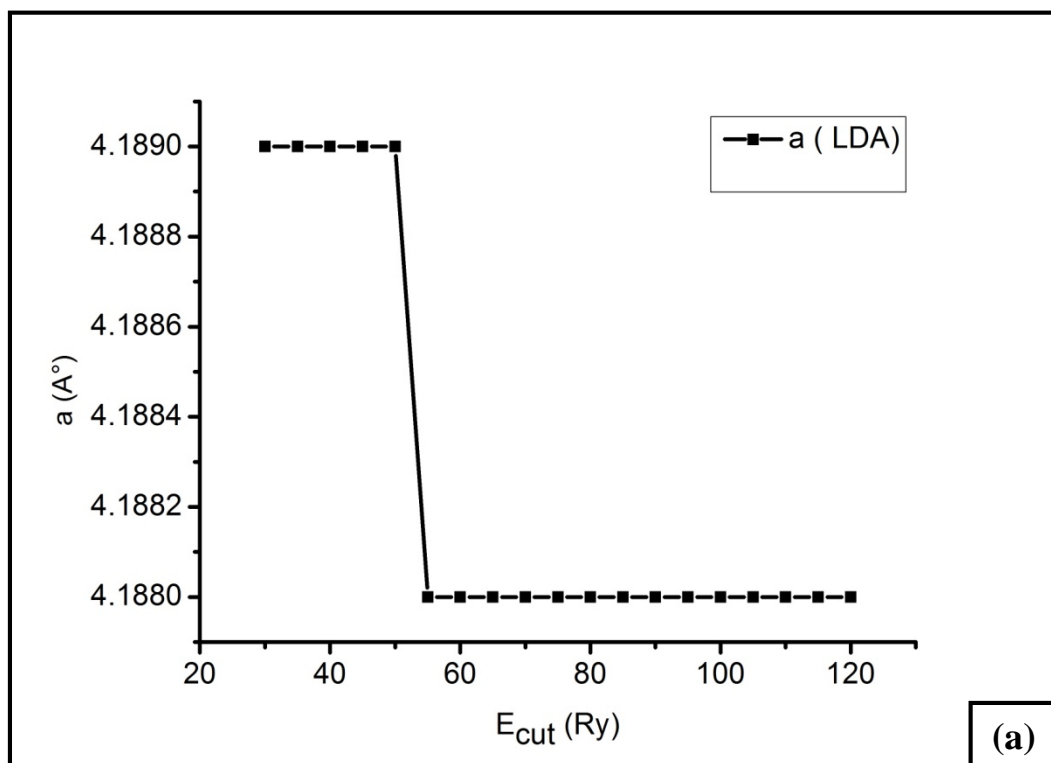


Figure II.6 : Evolution du paramètre de maille du GaN Rocksalt en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour $K_g = 8 \times 8 \times 8$.

La figure II.6 a été représentée avec les valeurs du tableau II.6, les courbes (a, b) montrent l'apparition d'un petit palier de stabilisation puis une diminution du paramètre du réseau, suivie d'une stabilisation après une certaine valeur d'énergie de coupure ce qui signifie une convergence. Le paramètre de maille converge pour une énergie de coupure $E_{cut} = 70 \text{ Ry}$ qui correspond aux valeurs optimisées: $\alpha_{Optim}(\text{LDA}) = 4.188 \text{ \AA}$, $\alpha_{Optim}(\text{GGA}) = 4.277 \text{ \AA}$

3 - Pour GaN Wurtzite

Tableau II. 7 : Valeurs des paramètres de maille du GaN Wurtzite pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut}).

$E_{cut} \text{ (Ry)}$	$\alpha \text{ (\AA)}$	C(\AA)	$\alpha \text{ (\AA)}$	C (\AA)
Kg = $8 \times 8 \times 8$	LDA	LDA	GGA	GGA
30	3.156	5.145	3.227	5.255
35	3.156	5.145	3.225	5.254
40	3.156	5.146	3.225	5.253
45	3.155	5.145	3.225	5.253
50	3.156	5.145	3.225	5.253
55	3.156	5.146	3.225	5.253
60	3.156	5.145	3.225	5.252
65	3.155	5.145	3.224	5.253
70	3.156	5.145	3.225	5.253
75	3.156	5.145	3.224	5.252
80	3.156	5.145	3.225	5.253
85	3.156	5.145	3.224	5.252
90	3.155	5.145	3.224	5.252
95	3.155	5.145	3.224	5.252
100	3.156	5.144	3.224	5.252
105	3.155	5.145	3.224	5.252
110	3.156	5.144	3.224	5.252
115	3.156	5.145	3.224	5.252
120	3.156	5.145	3.224	5.252

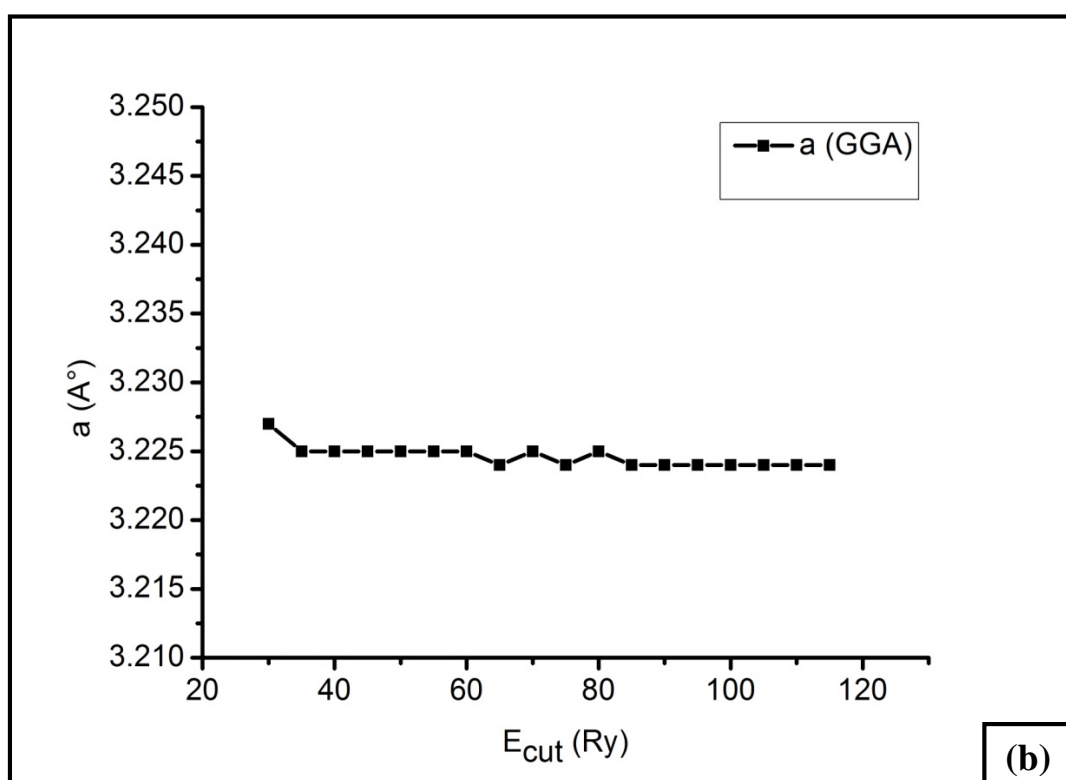
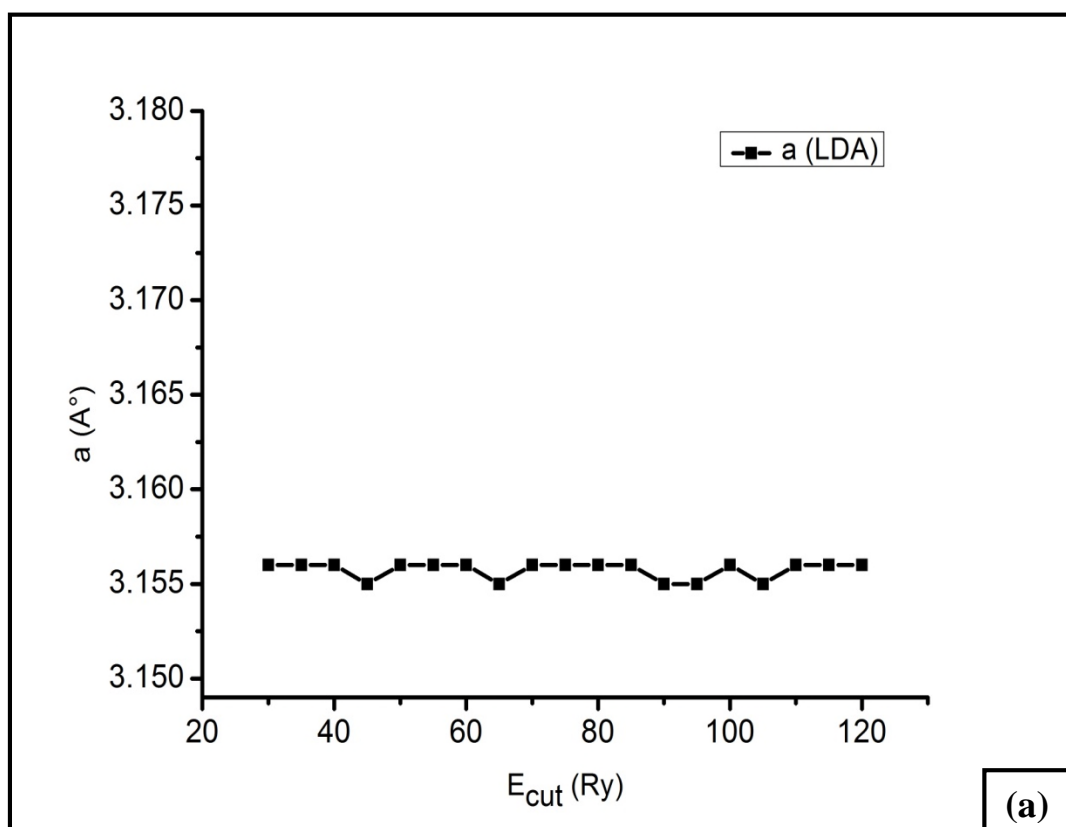


Figure II.7 : Evolution du paramètre de maille (a) du GaN Wurtzite en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour $K_g = 8 \times 8 \times 8$.

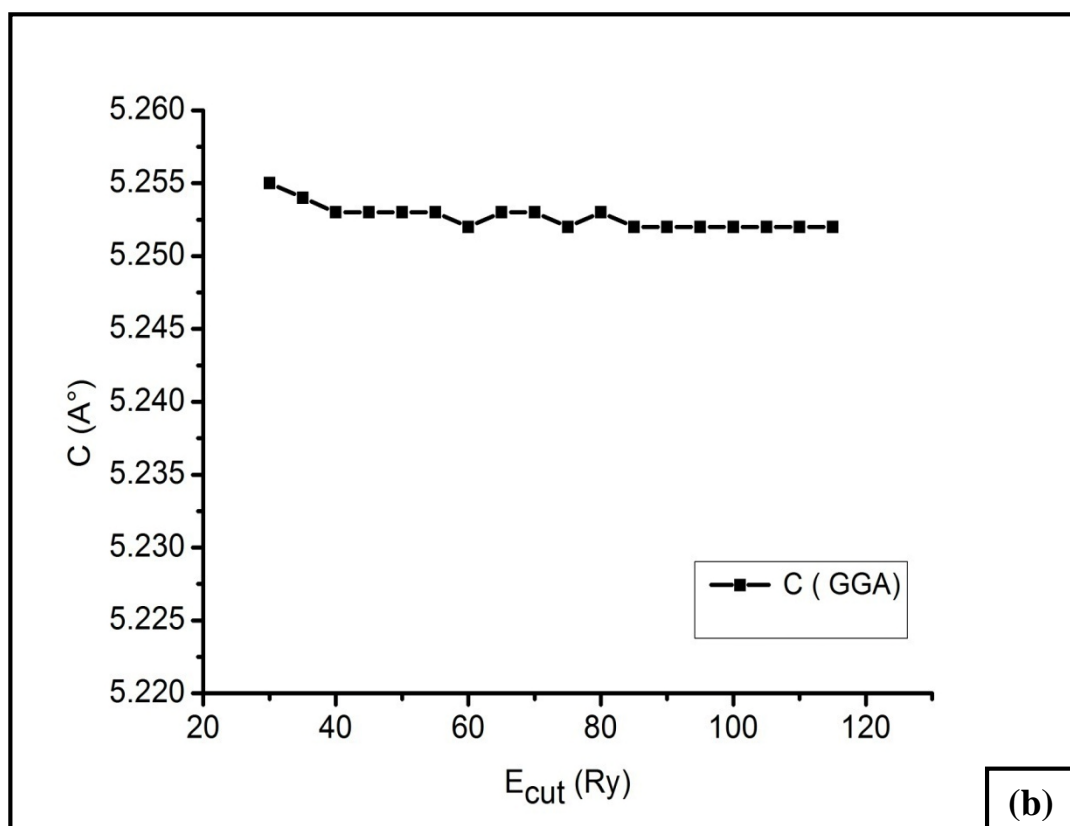
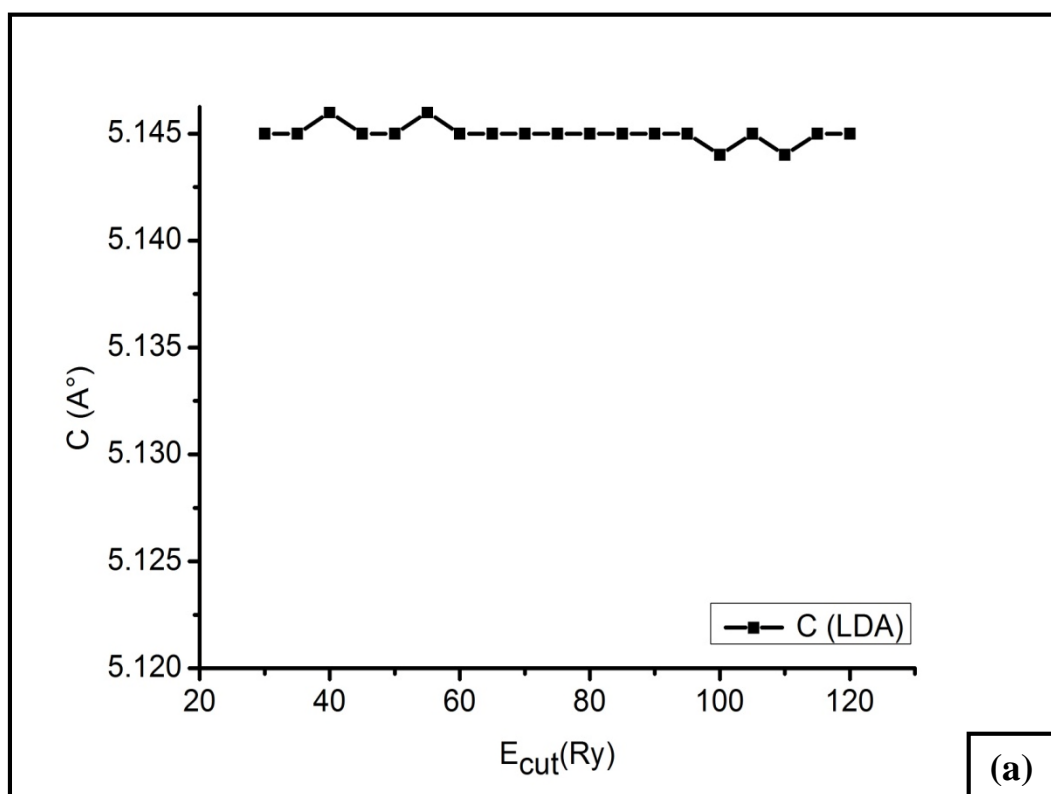


Figure II.8 : Evolution du paramètre de maille (C) du GaN Wurtzite en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour $K_g = 8 \times 8 \times 8$.

Les valeurs des paramètres de maille (a), (C) citées dans le tableau II.7 ont été représentées dans les figures II.7, II.8. Les courbes (a et b) des figures II.7, II.8 montrent que, pour les deux calculs LDA et GGA les paramètres (a , C) varient faiblement, les courbes présentent des paliers de convergence avec des faibles fluctuations. Les paramètres (a , C) convergent pour une énergie de coupure $E_{cut} = 70 \text{ Ry}$ dont les valeurs optimisées sont :

$$a_{Optim} (\text{LDA}) = 3.156 \text{ \AA} ,$$

$$a_{Optim} (\text{GGA}) = 3.225 \text{ \AA} .$$

$$C_{Optim} (\text{LDA}) = 5.145 \text{ \AA} , C_{Optim} (\text{GGA}) = 5.253 \text{ \AA} .$$

Remarque :

Dans cette étude nous avons remarqué que les résultats qu'on a obtenus pour les deux tests de convergence sont identiques. Les paramètres de maille des trois polymorphes, convergent pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE-GGA) à la même grille des points k ($K_g = 8 \times 8 \times 8$) et à la même valeur d'énergie de coupure ($E_{cut} = 70 \text{ Ry}$). Nous avons aussi remarqué que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales citées dans le tableau II.1. L'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à été évalué comme suit :

$$\Delta a \% = \frac{a_{calc} - a_{exp}}{a_{exp}} \quad \text{Pour les phases cubiques} \quad (2.1)$$

$$\Delta a \% = \frac{a_{calc} - a_{exp}}{a_{exp}} , \quad \Delta c \% = \frac{c_{calc} - c_{exp}}{c_{exp}} \quad \text{pour la phase hexagonale} \quad (2.2)$$

Ces relations montrent que le paramètre (a) obtenu avec la fonctionnelle (PZ-LDA) est sous-estimé de 1% pour les deux polymorphes : (Zinc blende, Wurtzite) et de 0.76 % pour GaN Rocksalt, alors que celui obtenu avec la PBE-GGA est surestimé de 1 % pour (GaN Rocksalt, GaN Wurtzite) et de 0.8 % pour GaN Zinc blende. Par contre le paramètre (C) du GaN Wurtzite est sous-estimé de 0.77 % avec la fonctionnelle (PZ-LDA) et surestimé avec la fonctionnelle (PBE-GGA) de 1%.

II-4 Les propriétés élastiques

II.4.1 Les Constantes élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ses constantes élastiques. Ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et le comportement dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie sa réponse (contraintes et énergie). Différentes déformations doivent être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Nous présentons ici celles que nous avons utilisées pour les symétries cubiques et la symétrie hexagonale :

1-Pour GaN Sphalérite et Rocksalt:

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad \bar{\bar{\varepsilon}}_2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \quad \bar{\bar{\varepsilon}}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix}$$

Avec δ est le paramètre de déformation

Ces déformations nous permettent de calculer les densités d'énergie élastiques suivantes :

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_1 \Rightarrow U_1 = \frac{3}{2} [C_{11} + 2C_{12}] \delta^2 \quad (2.3)$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_2 \Rightarrow U_2 = [C_{11} - C_{12}] \delta^2 + \frac{1}{2} C_{11} \frac{\delta^4}{(1-\delta^2)^2} \quad (2.4)$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_3 \Rightarrow U_3 = 2C_{44} \delta^2 \quad (2.5)$$

2-Pour GaN Wurtzite :

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & -2\delta \end{pmatrix}$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_4 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & \delta & 0 \\ 0 & 0 & -2\delta \end{pmatrix}$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_5 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ces déformations nous permettent de calculer les densités d'énergie élastiques suivantes :

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_1 \Rightarrow U_1 = [C_{11} + C_{12}] \delta^2 \quad (2.6)$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_2 \Rightarrow U_2 = [C_{11} - C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}] \delta^2 \quad (2.7)$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_3 \Rightarrow U_3 = \frac{1}{2} C_{33} \delta^2 \quad (2.8)$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_4 \Rightarrow U_4 = \frac{1}{4} [C_{11} - C_{12}] \delta^2 \quad (2.9)$$

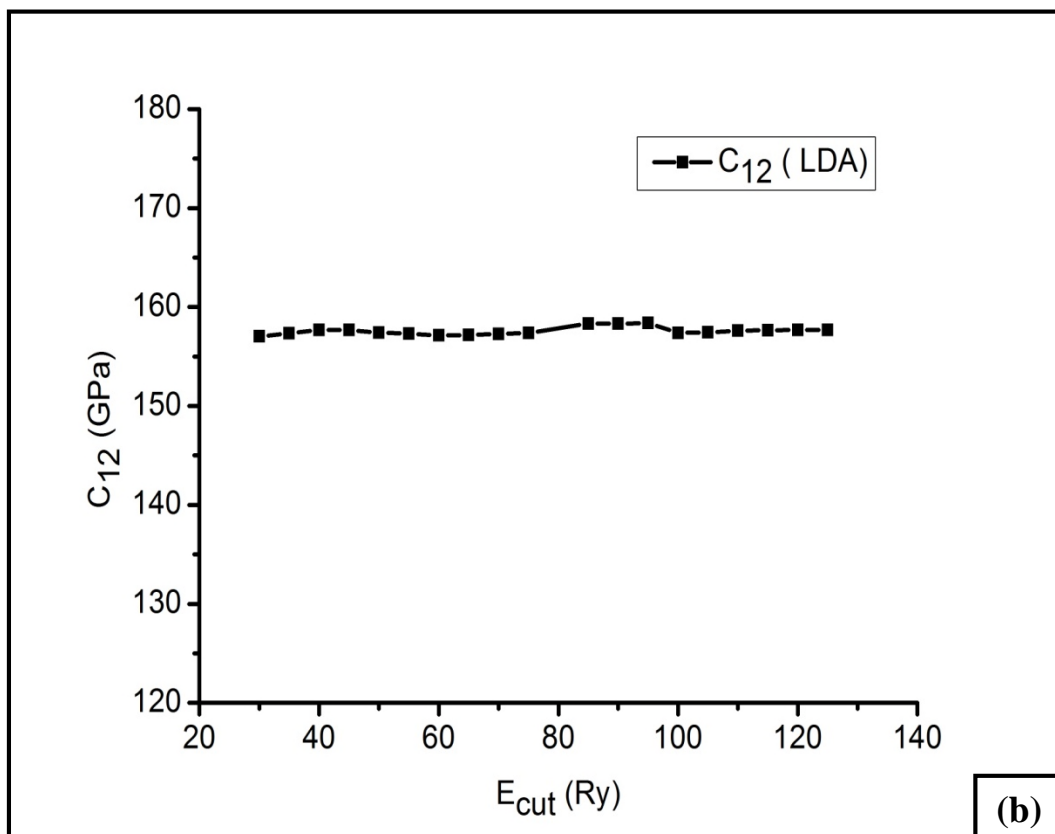
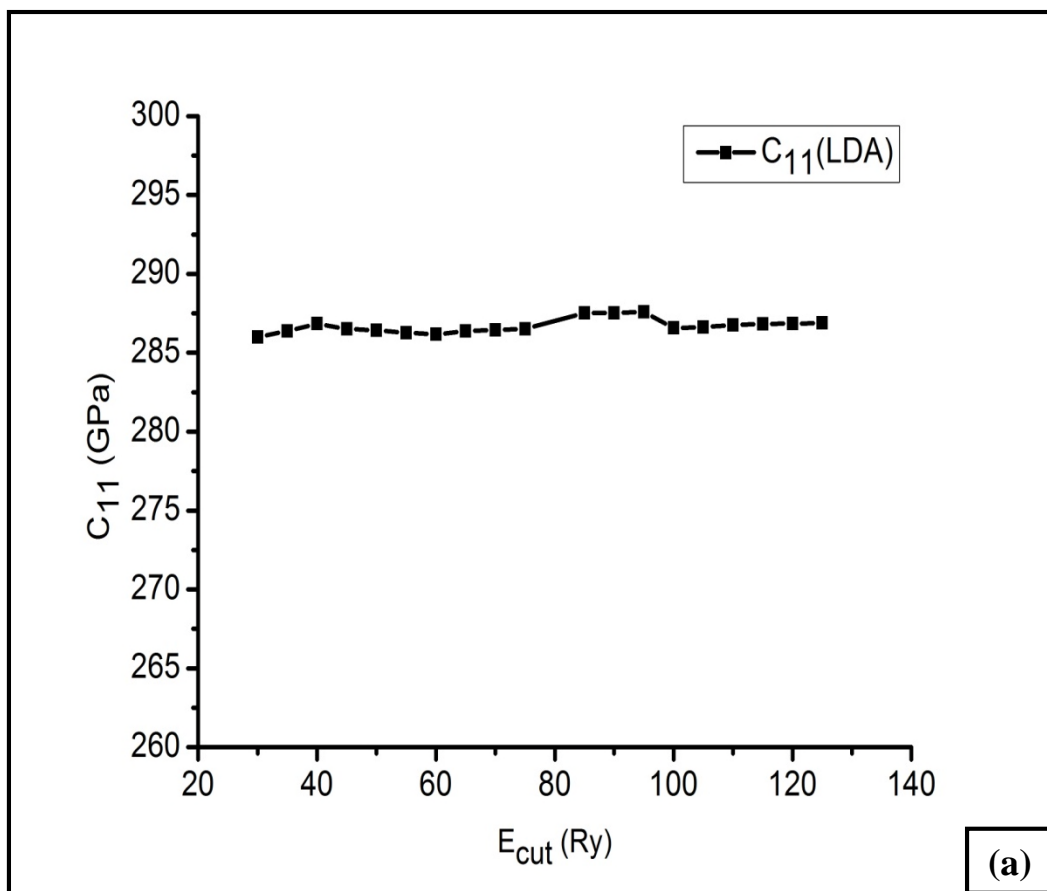
$$\bar{\bar{\varepsilon}}_5 \Rightarrow U_5 = C_{44} \delta^2 \quad (2.10)$$

Pour chaque déformation, il faut effectuer une optimisation des positions atomiques dans la maille déformée. Un fit parabolique des densités d'énergies élastiques $[U]$ en fonction des paramètres de déformation $[\delta]$, nous permet de calculer les constantes élastiques C_{ij} . Dans nos calculs, nous avons effectué une étude de convergence de ces constantes élastiques par rapport à l'énergie de coupure. Pour cela, nous avons utilisé seulement la fonctionnelle (PZ-LDA), nous avons fixé la grille des points k à $8 \times 8 \times 8$ et nous avons fait varier l'énergie de coupure entre 30 et 125 Ry. Le paramètre $[\delta]$ à été varié de -7 à +7 % et les résultats des constantes élastiques obtenus pour chaque polymorphe sont listés dans les tableaux II.8, II.9, II.10:

1 - Pour GaN Sphalérite

Tableau II. 8 : Valeurs des constantes élastiques du GaN Zinc blende pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure .La fonctionnelle utilisée est la (PZ-LDA).

E_{cut} (Ry) Kg= $8 \times 8 \times 8$	Valeurs calculées (GPa) LDA			Valeurs expérimentales		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{44}
30	285.999	157.035	171.655	296 [13]	154 [13]	206 [13]
35	286.369	157.337	171.835			
40	286.843	157.695	171.783			
45	286.513	157.680	171.797			
50	286.416	157.409	171.727			
55	286.276	157.296	171.739			
60	286.174	157.132	171.785			
65	286.377	157.168	171.845			
70	286.454	157.271	171.834			
75	286.522	157.365	171.815			
80	290.516	160.847	168.553			
85	287.525	158.315	170.020			
90	287.526	158.309	170.032			
95	287.585	158.377	170.754			
100	286.575	157.394	171.923			
105	286.621	157.442	171.935			
110	286.773	157.608	171.918			
115	286.837	157.663	171.942			
120	286.844	157.677	171.936			
125	286.893	157.685	171.945			



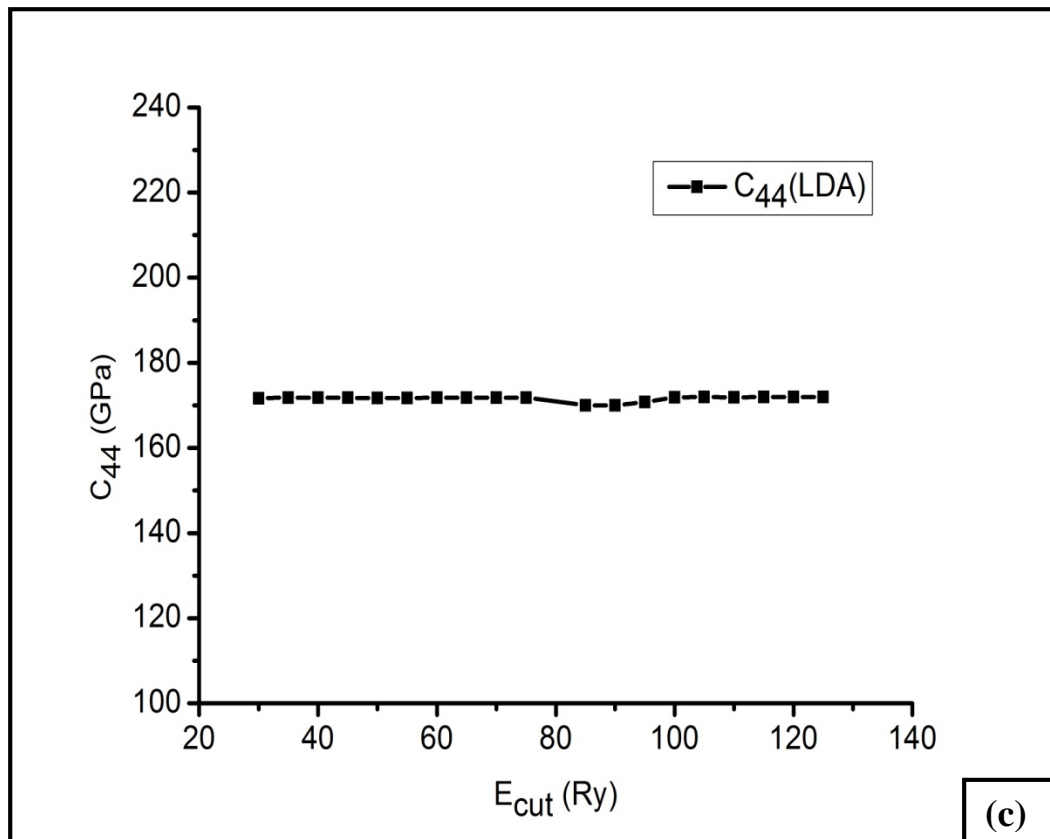


Figure II.9 : Evolution des constantes élastiques du GaN Zinc blende en fonction de l'énergie de coupure.

La figure II.9 a été représentée avec les valeurs du tableau II.8, les courbes (a, b, c) présentent des paliers de convergence avec des faibles fluctuations. La valeur de convergence de E_{cut} adoptée est de 110 Ry, qui correspond aux valeurs des constantes élastiques :

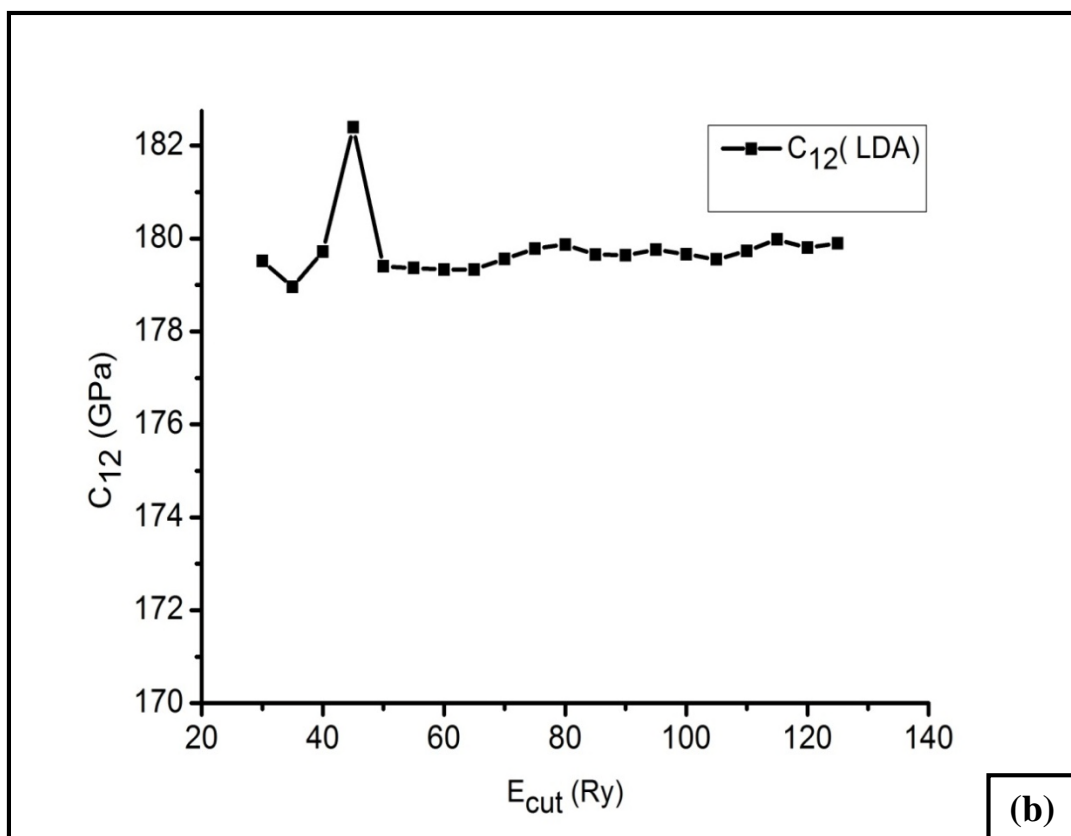
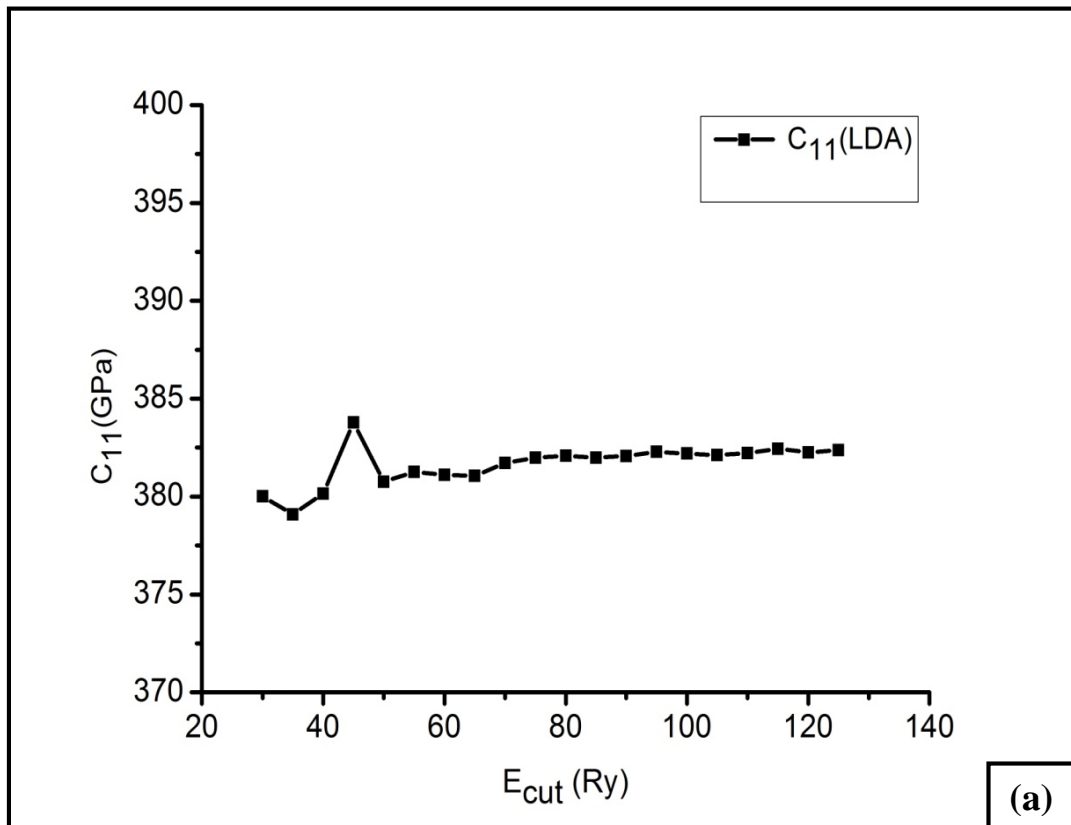
$$C_{11} = 286.773 \text{ GPa}, C_{12} = 157.608 \text{ GPa}, C_{44} = 171.918 \text{ GPa}.$$

D'après ces valeurs, on remarque bien que nos résultats sont très proches aux valeurs expérimentales citées dans la référence [13]. La fonctionnelle PZ-LDA sous-estime les constantes C_{11} , C_{44} de 3%, 4 % et surestime la constante C_{12} de 2 %.

2- Pour GaN Rocksalt

Tableau II. 9 : Valeurs des constantes élastiques du GaN Rocksalt pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure .La fonctionnelle utilisée est la (PZ-LDA)

E_{cut} (Ry) Kg= $8 \times 8 \times 8$	Valeurs calculées (GPa) LDA		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}
30	380.021	179.521	224.831
35	379.089	178.959	224.657
40	380.153	179.722	224.840
45	383.794	182.397	224.907
50	380.749	179.403	224.912
55	381.255	179.367	225.115
60	381.112	179.334	225.097
65	381.059	179.336	224.922
70	381.721	179.564	225.009
75	381.978	179.787	225.014
80	382.085	179.870	225.009
85	381.985	179.656	225.022
90	382.073	179.643	225.048
95	382.283	179.759	225.052
100	382.196	179.663	225.082
105	382.117	179.553	225.070
110	382.228	179.736	225.086
115	382.446	179.982	225.088
120	382.262	179.803	225.098
125	382.371	179.897	225.098



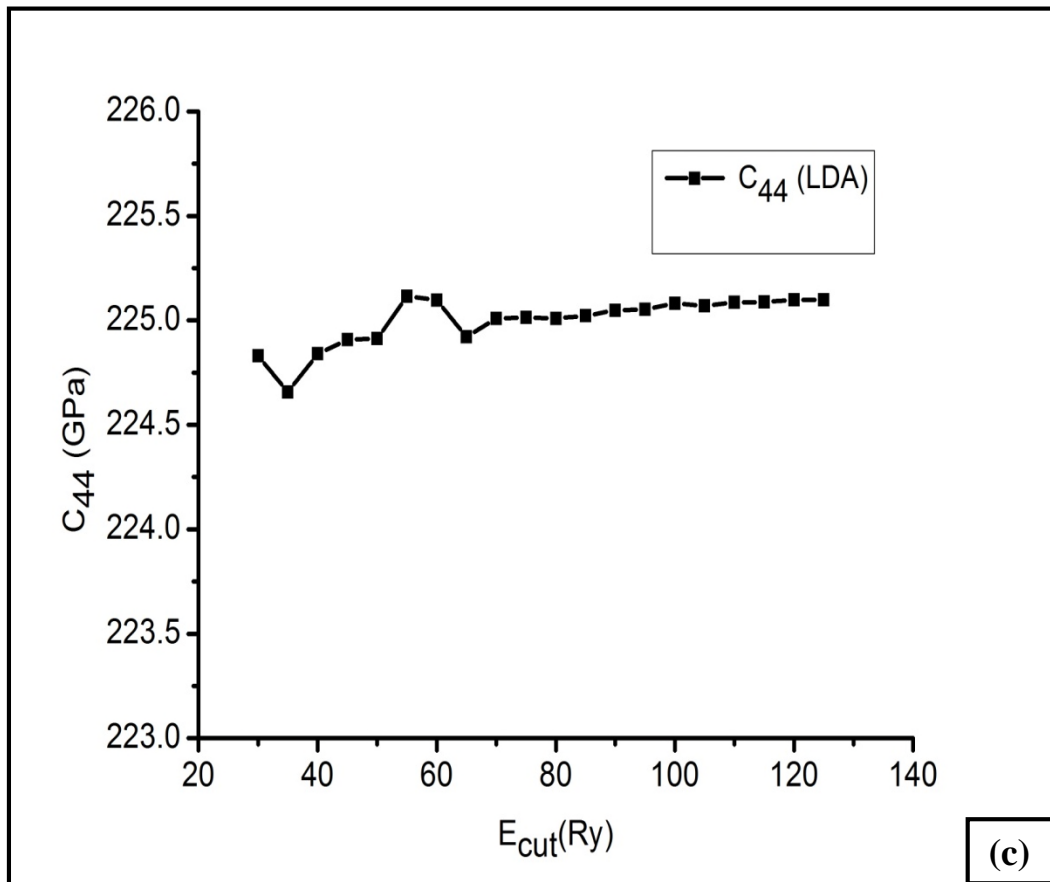


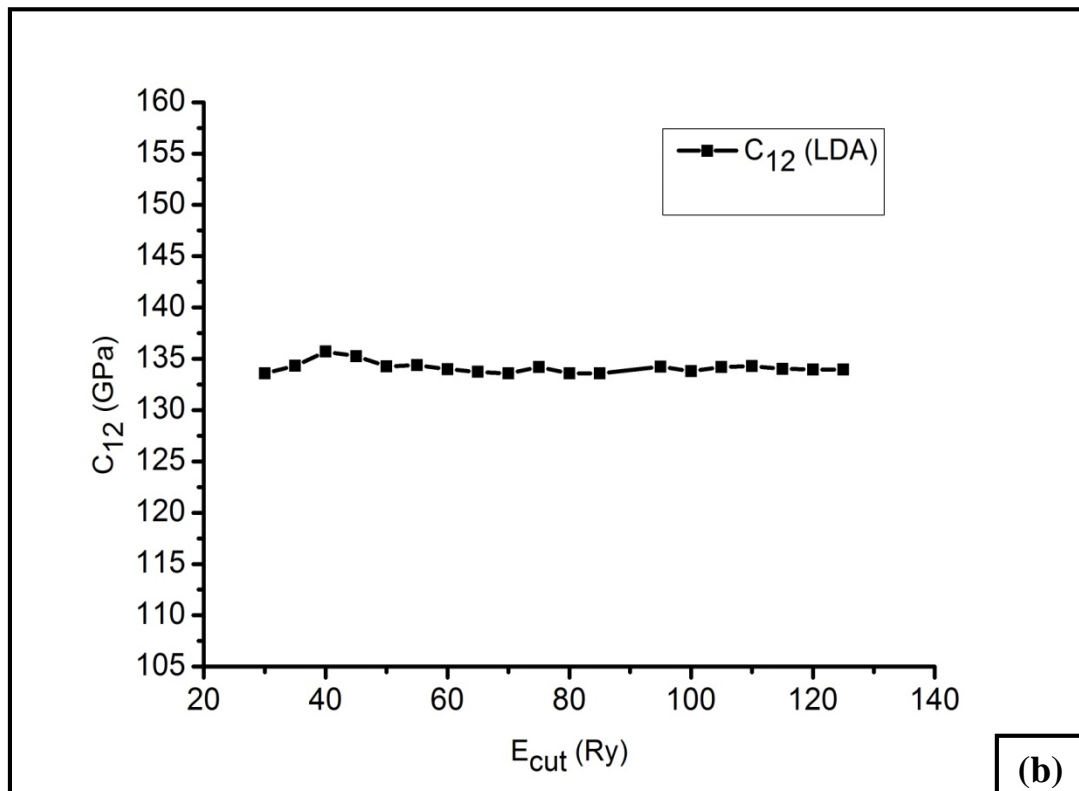
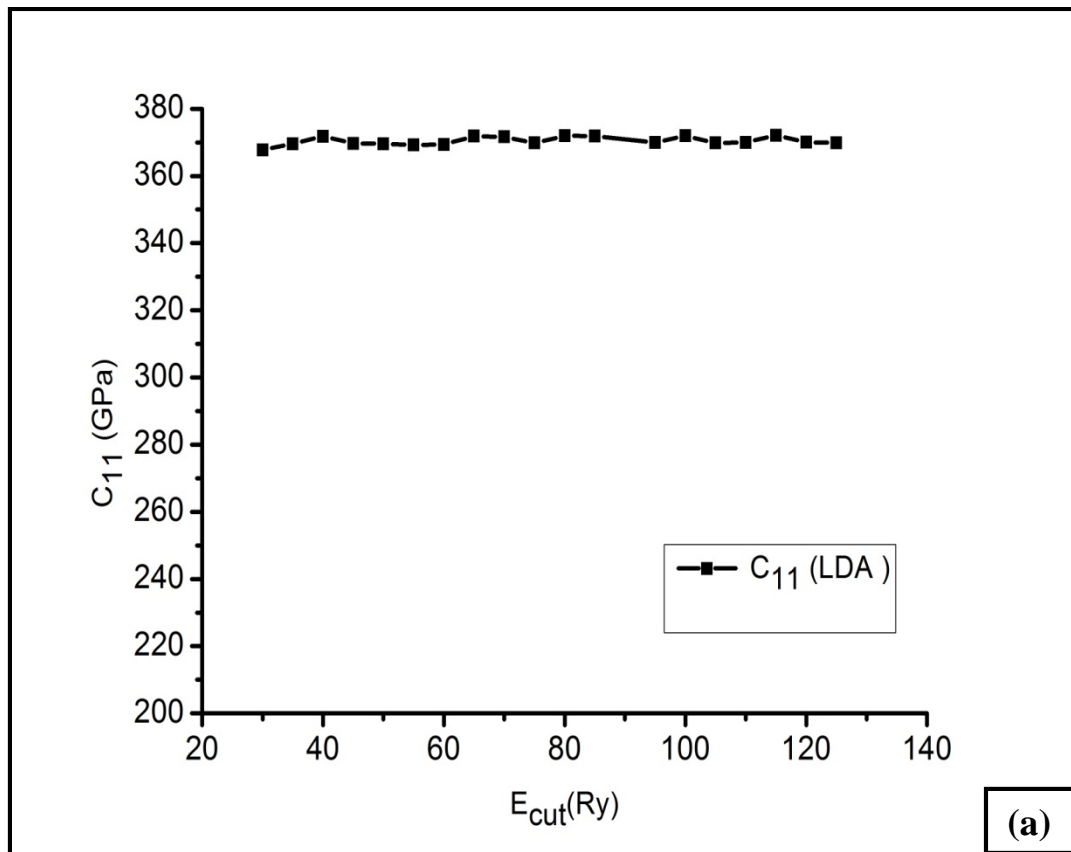
Figure II.10 : Evolution des constantes élastiques du GaN Rocksalt en fonction de l'énergie de coupure.

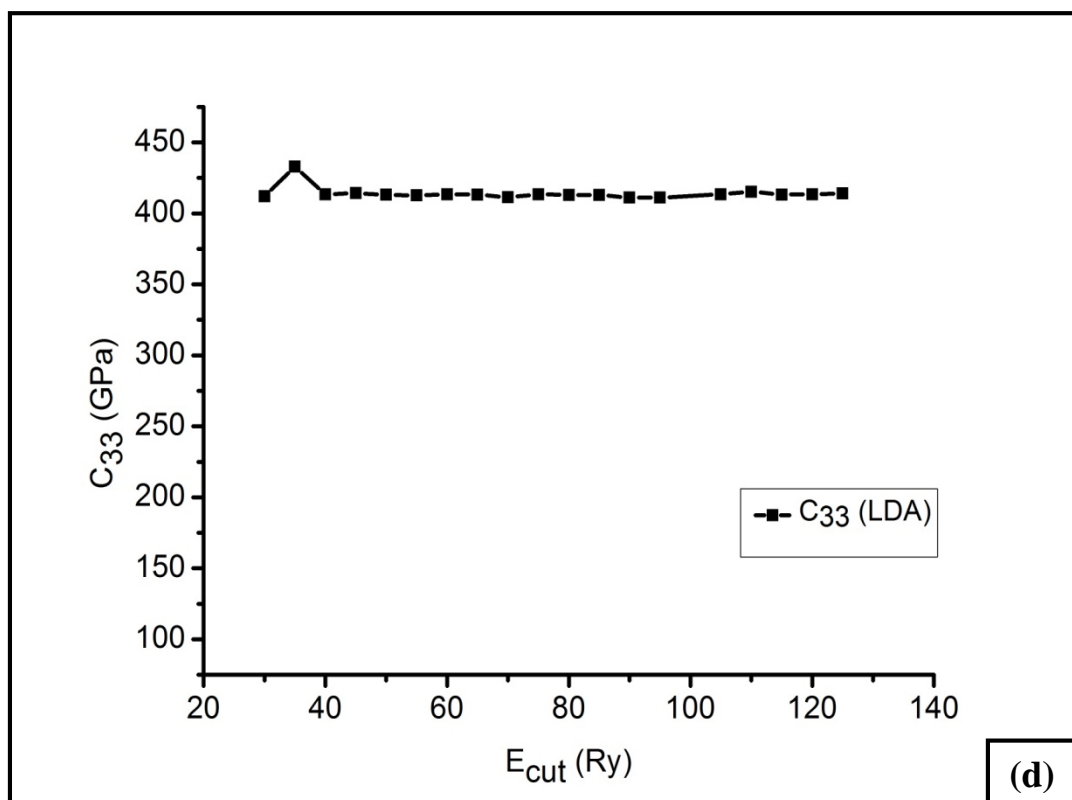
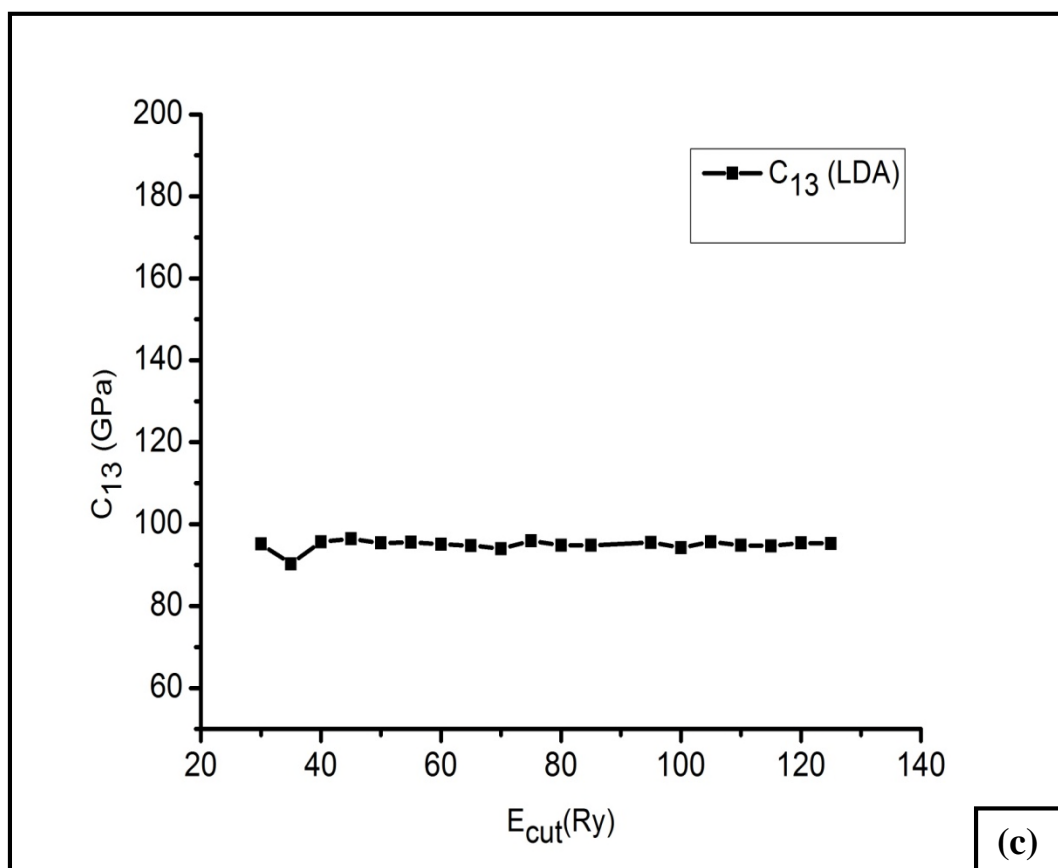
Les valeurs du tableau II.9 ont été représentées dans la figure II.10. Les courbes (a, b, c) montrent que pour des faibles valeurs de E_{cut} , on constate une faible variation des constantes élastiques puis une stabilisation au-delà d'une certaine valeur d'énergie de coupure, qui se traduit par une convergence. La valeur de E_{cut} convergée est de 110 Ry correspondant aux constantes élastiques : $C_{11} = 382.228$ GPa, $C_{12} = 179.736$ GPa, $C_{44} = 225.086$ GPa.

3- Pour GaN wurtzite

Tableau II. 10 : Valeurs des constantes élastiques du GaN Wurtzite pour une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure .La fonctionnelle utilisée est la (PZ-LDA)

E_{cut} (Ryd) Kg= $8 \times 8 \times 8$	Valeurs calculées (GPa) LDA						Valeurs expérimentales
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	
30	367.763	133.569	95.169	412.009	98.816	124.905	
35	369.573	134.313	90.308	433.039	99.041	116.398	
40	371.788	135.707	95.683	413.427	99.643	118.139	
45	369.691	135.264	96.416	414.218	103.427	118.036	
50	369.603	134.269	95.408	413.061	101.610	118.013	
55	369.253	134.393	95.579	412.665	98.918	119.167	$C_{11} = 390$ [12]
60	369.372	133.995	95.107	413.428	101.222	117.112	
65	371.842	133.722	94.763	413.215	98.915	118.930	$C_{12} = 145$ [12]
70	371.641	133.58	94.024	411.321	99.653	118.201	$C_{13} = 106$ [12]
75	369.836	134.195	95.901	413.423	99.689	117.882	$C_{33} = 398$ [12]
80	371.938	133.59	94.845	413.032	100.942	117.903	$C_{44} = 105$ [12]
85	371.927	133.594	94.815	413.033	98.899	117.879	
90	339.828	107.755	78.076	411.088	94.637	114.075	$C_{66} = 124$ [12]
95	369.967	134.228	95.519	411.088	98.919	119.101	
100	371.979	133.809	94.252	117.648	98.934	117.648	
105	369.845	134.214	95.722	413.457	98.877	117.625	
110	369.988	134.282	94.875	415.195	98.932	117.941	
115	372.125	134.026	94.637	413.275	99.619	118.743	
120	370.071	133.966	95.471	413.420	98.973	117.934	
125	369.853	133.956	95.246	413.975	98.811	120.634	





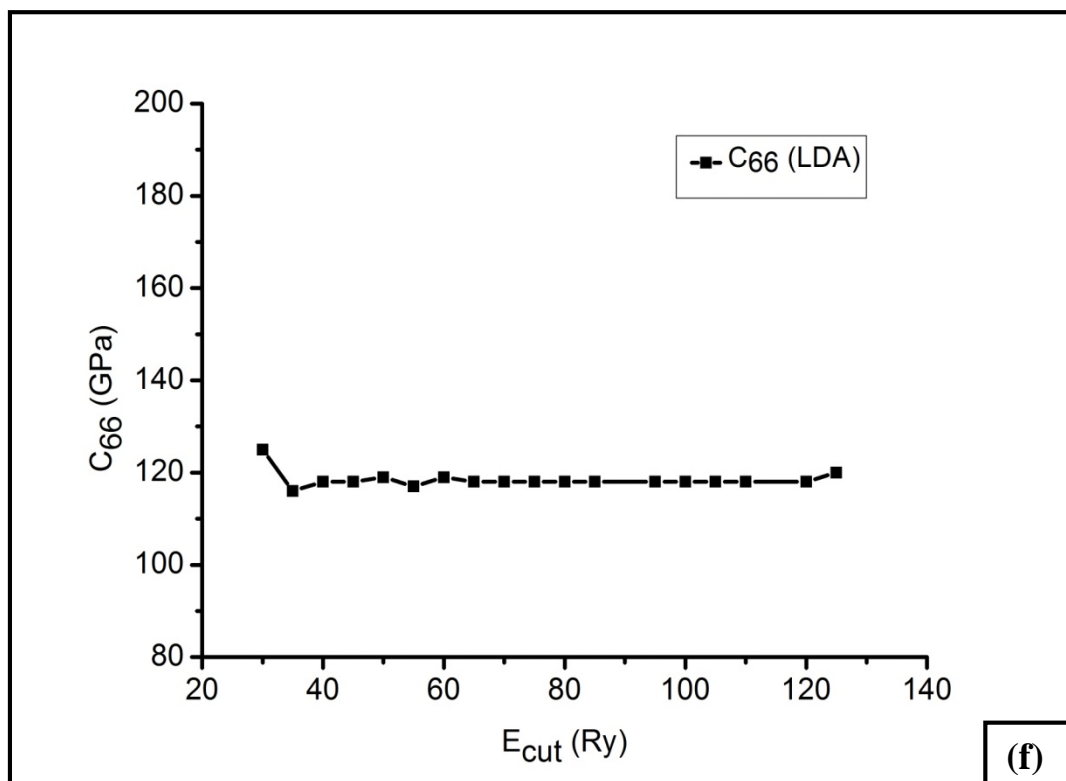
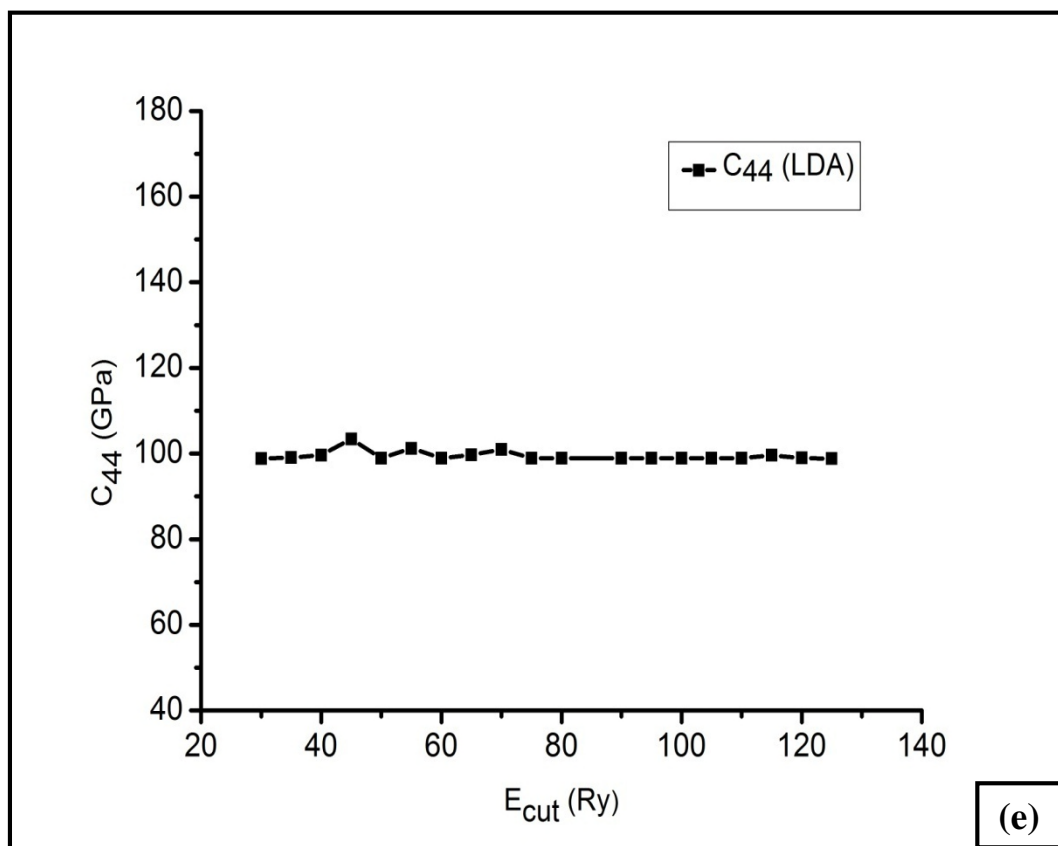


Figure II.11: Evolution des constantes élastiques du GaN Wurtzite en fonction de l'énergie de coupure.

Les valeurs du tableau II.10 ont été représentées dans la figure II.11. Les courbes (a, b, c, d, e, f) montrent que pour des faibles valeurs de E_{cut} , on constate une très faible variation des constantes élastiques puis une stabilisation au-delà de $45 Ry$, qui se traduit par une convergence. La valeur de E_{cut} convergée est de $110 Ry$ correspondant aux constantes élastiques :

$$C_{11} = 369.988 \text{ GPa}, C_{12} = 134.282 \text{ GPa}, C_{13} = 94.875 \text{ GPa}, C_{33} = 415.195 \text{ GPa}, \\ C_{44} = 98.932 \text{ GPa}, C_{66} = 117.941 \text{ GPa}.$$

D'après ces résultats, on voit clairement que la fonctionnelle (PZ- LDA) sous-estime les constantes $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{44}, C_{66}$ de 5%, 7%, 10%, 6%, 5% respectivement par rapport aux valeurs expérimentales citées dans la référence [12] et surestime la constante C_{33} de 4%.

II- 4.2 Les modules élastiques

Le calcul des constantes élastiques permet de calculer d'autres grandeurs liées à ces dernières tels que le module de compression, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le module de Young sont calculés à partir des constantes élastiques par moyennant des formules présentées au chapitre I.

Les tableaux suivants présentent les différents modules élastiques des trois polymorphes du GaN calculés par les approximations de Voigt, Reuss et Hill en utilisant les constantes élastiques obtenues avec l'approximation LDA.

Tableau II. 11 : Valeurs des modules de compressions : B^V , B^R , B^{Hill} des trois polymorphes du GaN.

Polymorphes	B^V (GPa)	B^R (GPa)	B^{Hill} (GPa)	Valeurs expérimentales
Sphalérite	200.663	200.670	200.666	185 [19]
Rocksalt	247.233	247.225	247.229	248 [19]
wurtzite	200.460	200.445	200.453	220 [19]

Tableau II. 12 : Valeurs des modules de cisaillement : G^V , G^R , G^{Hill} des trois polymorphes du GaN.

Polymorphes	G^V (GPa)	G^R (GPa)	G^{Hill} (GPa)
Sphalérite	128.984	103.266	116.124
Rocksalt	175.550	151.141	163.346
wurtzite	118.613	115.074	116.843

Tableau II. 13 : Valeurs des coefficients de poisson : ν^V , ν^R , ν^{Hill} des trois polymorphes du GaN.

Polymorphes	ν^V	ν^R	ν^{Hill}	Valeurs expérimentales
Sphalérite	0.235	0.280	0.257	X
Rocksalt	0.213	0.246	0.229	X
wurtzite	0.253	0.259	0.256	0.23 ± 0.06 [20]

Tableau II. 14 : Valeurs des modules de Young : E^V , E^R , E^{Hill} des trois polymorphes du GaN.

Polymorphes	E^V (GPa)	E^R (GPa)	E^{Hill} (GPa)	Valeurs expérimentales
Sphalérite	318.672	264.438	292.040	X
Rocksalt	425.856	376.665	401.592	X
wurtzite	297.216	289.769	293.502	150 [20]

D'après ces tableaux, on remarque bien que les valeurs qu'on a obtenues par l'approximation de Voigt, Reuss et Hill sont très proches. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles pour chaque module élastique. La fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA surestime la valeur expérimentale du module de compression du GaN Sphalérite de 8 % et sous-estime les valeurs expérimentales du GaN (Rocksalt, Wurtzite) de 0.3 % et de 9 % respectivement. Les valeurs du Coefficient de Poisson et du module de Young du GaN wurtzite sont surestimées de 11 % et de 96 %. L'écart obtenu pour le module de Young (96 %) est grand, cela est dû au fait qu'expérimentalement le module est mesuré dans une direction donnée alors que la valeur

que nous avons calculée est une moyenne sur toutes les directions de l'espace. Concernant les autres modules élastiques, les valeurs calculées sont bonnes mais du fait de la non disponibilité de valeurs expérimentales ces résultats peuvent servir de références.

Ces tableaux nous permettent encore de tirer les conclusions suivantes :

- Les valeurs des modules de compressions obtenues pour GaN Rocksalt sont plus grandes que celles des autres polymorphes. Donc le GaN Rocksalt est moins compressible.
- Les valeurs de G du GaN Rocksalt sont plus grandes que celles du GaN Sphalérite et du GaN Wurtzite. Ce la implique que le GaN Rocksalt est plus résistant au cisaillement que le GaN Sphalérite et le GaN Wurtzite.
- Les valeurs de E de GaN Rocksalt sont plus grandes que celles du GaN Sphalérite et du GaN Wurtzite. Ainsi, le GaN Rocksalt est plus résistant à la traction que les deux autres polymorphes.

Remarque :

Les valeurs expérimentales disponibles pour chaque module élastique ont été comparées par rapport aux valeurs obtenues par l'approximation de Hill.

II-5 Propriétés thermodynamiques

II-5.1 Température de Debye

Nous avons estimé la température de Debye θ_D des trois polymorphes dans l'approximation LDA à partir de la vitesse moyenne du son v_m calculée à partir des modules élastiques (G, B).

Nos calculs sont représentés dans les tableaux ci-dessous, pour GaN Saphalérite, Rocksalt, Wurtzite en utilisant l'approximation LDA. La vitesse longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Debye θ_D est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

Tableau II. 15 : Valeurs des vitesses transversales v_t^V , longitudinales v_l^V et moyennes v_m^V et les températures de Debye θ_D^V des trois polymorphes du GaN.

Polymorphes	v_t^V (Km/s)	v_l^V (Km/s)	v_m^V (Km/s)	θ_D^V (K)	θ_D expérimentales
Sphalérite	4.526	7.693	5.016	670.501	X
Rocksalt	4.805	7.957	5.313	756.149	X
wurtzite	4.339	7.545	4.819	644.256	600-700 [22,12]

Tableau II. 16 : Valeurs des vitesses transversales v_t^R , longitudinales v_l^R et moyennes v_m^R et les températures de Debye θ_D^R des trois polymorphes du GaN.

Polymorphes	v_t^R (Km/s)	v_l^R (Km/s)	v_m^R (Km/s)	θ_D^R (K)	θ_D expérimentales
Sphalérite	4.049	7.330	4.512	603.158	X
Rocksalt	4.459	7.683	4.948	704.247	X
wurtzite	4.274	7.495	4.750	635.036	600-700 [22,12]

Tableau II. 17 : Valeurs des vitesses transversales v_t^{Hill} , longitudinales v_l^{Hill} et moyennes v_m^{Hill} et les températures de Debye θ_D^{Hill} des trois polymorphes du GaN.

Polymorphes	v_t^{Hill} (Km/s)	v_l^{Hill} (Km/s)	v_m^{Hill} (Km/s)	θ_D^{Hill} (K)	θ_D expérimentales
Sphalérite	4.294	7.513	4.772	637.841	X
Rocksalt	4.635	7.821	5.134	730.721	X
wurtzite	4.307	7.520	4.784	639.665	600-700 [22,12]

D'après ces tableaux, on remarque bien que les valeurs qu'on a obtenues pour les vitesses transversales sont plus petites que celle des vitesses moyennes et longitudinales. Les valeurs des trois vitesses sont très proches pour les trois approximations : Voigt, Reuss et Hill. Nous remarquons aussi que la température de Debye que nous avons calculé pour GaN Wurtzite est en bon accord avec les valeurs expérimentales citées dans les deux références [22,12]. Les valeurs calculées pour GaN sphalérite et Rocksalt sont bonnes mais du fait de la non disponibilité de valeurs expérimentales, ces valeurs peuvent servir de références.

II-6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats qu'on a obtenus par une étude basé sur la DFT de quelques propriétés du GaN Zinc blende, Rocksalt et Wurtzite. Les propriétés étudiées sont : les propriétés structurales (paramètres de maille), élastiques (les constantes élastiques, module de compression, module de cisaillement, coefficient de Poisson, module de Young) et thermodynamiques (température de Debye).

En premier lieu, nous avons étudié la convergence des paramètres de maille par rapport à la grille des points k et par rapport à l'énergie de coupure en utilisant les deux fonctionnelles d'échange et corrélation : la densité locale LDA proposée par Perdew-Zunger (PZ) et l'approximation GGA proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). L'étude a montré que pour les deux fonctionnelle (PZ-LDA, PBE-GGA) les paramètres de maille des trois polymorphes convergent à la même grille de points k ($K_g = 8 \times 8 \times 8$ qui correspond à 20 points k réduits) et à la même valeur d'énergie de coupure ($E_{cut} = 70 \text{ Ry}$). Les valeurs des constantes du réseau obtenues pour chaque polymorphe sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. La fonctionnelle PZ-LDA sous-estime les paramètres de maille par contre la fonctionnelle PBE-GGA les surestime.

En second lieu nous avons étudié les constantes élastiques des trois polymorphes en utilisant seulement la fonctionnelle PZ-LDA. Cette étude a montré que les constantes élastiques des trois polymorphes convergent pour une même grille de points k ($K_g = 8 \times 8 \times 8$) et pour la même valeur d'énergie de coupure ($E_{cut} = 110 \text{ Ry}$). Les résultats relatifs aux constantes C_{11} , C_{44} obtenus pour le GaN zinc blende sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales de 3% et 4% respectivement, alors que la valeur de C_{12} est surestimée de 2%. Et les constantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{44} , C_{66} du GaN wurtzite sont sous-estimés de 5%, 7%, 10%, 6% et 5% par rapport aux valeurs expérimentales, par contre la constante C_{33} est surestimée de 4%. Concernant les constantes élastiques du GaN Rocksalt, les valeurs obtenues sont bonnes mais du fait de la non disponibilité de valeurs expérimentales, nos valeurs peuvent servir de références.

Après avoir déterminé les constantes élastiques, nous avons calculé les différents modules élastiques des trois polymorphes en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles. Les valeurs des différents modules élastiques obtenues pour GaN Rocksalt sont plus grandes

que celles des autres polymorphes. Cela est en accord avec le fait que le GaN Rocksalt est le polymorphe le plus stable à haute pression.

Nous avons, en fin, calculé la seule propriété thermodynamique qui est la température de Debye en utilisant aussi les trois approximations : Voigt, Reuss et Hill. La valeur de la température de Debye obtenue pour le GaN Wurtzite est en bon accord avec la valeur expérimentale disponible. Pour les autres polymorphes, nos valeurs calculées constituent des références car à notre connaissance il n'y a pas de valeurs expérimentales publiées.

Conclusion

Conclusion générale

Le présent travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales (paramètres de maille), élastiques (les constantes élastiques, module de compression, module de cisaillement, coefficient de poisson, module de Young) et thermodynamiques (température de Debye) des trois polymorphes du nitrure de gallium (GaN) : Sphalérite, Rocksalt et Wurtzite.

Notre étude s'inscrit dans le cadre de la simulation atomistique des matériaux. Pour ce faire nous avons utilisé le code CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans ce code la technique des pseudo-potentiels est couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre les équations de Khon-Sham. CASTEP permet d'adopter différents types de fonctionnelles d'échange et corrélations dont celle de la densité locale (PZ-LDA) et celle du gradient généralisée (PBE-GGA).

Nous avons ainsi étudié les propriétés structurales caractérisant l'état fondamental des trois polymorphes de GaN, telles que les paramètres de la maille cristalline ont été calculés dans les deux approximations : LDA et GGA et comparés aux valeurs expérimentales. Les valeurs obtenues pour chaque polymorphe sont en bon accord avec les valeurs expérimentales : la fonctionnelle d'échange et corrélation LDA sous-estime les paramètres de maille alors que la fonctionnelle GGA les surestime. Ceci reproduit les tendances généralement admise en DFT pour les deux fonctionnelles d'échange et corrélations précédentes.

Par ailleurs, nous avons étudié les constantes élastiques de GaN dans les 3 formes allotropiques (Sphalérite, Rocksalt et Wurtzite) ont été calculés avec l'approximation LDA. A partir de ces constantes élastiques, nous avons évalué différentes grandeurs dérivées telles que le module de compression, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le module de Young, les vitesses de propagation des ondes acoustiques ainsi que la température de Debye, et cela pour chaque polymorphe. Les valeurs obtenues relatives aux grandeurs élastiques du polymorphe wurtzite et sphalérite sont en très bon accord avec celles mesurées expérimentalement. Du fait de la non-disponibilité de valeurs expérimentales pour le polymorphe rocksalt, nos valeurs calculées peuvent servir de référence. Les valeurs des grandeurs élastiques obtenues pour le polymorphe rocksalt sont généralement plus élevées que celles des deux autres polymorphes. Ceci s'explique par le fait que le polymorphe rocksalt est le polymorphe de GaN le plus stable à haute pression.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] I. BELABBAS. Mémoire de Magister : Structure électronique des dislocations dans le nitrure de gallium (GaN). Université de BEJAIA ,2001.
- [2] D.ANNAÏG Thèse de Doctorat : Elaboration, cristallogenèse et caractérisation physico-chimique des nitrures des éléments de la colonne III_A et en particulier de GaN. Université de BORDAUX I ,2003.
- [3] X.TANG. Thèse de Doctorat : Optimisation théorique et expérimentale de composantes hyperfréquences de la filière nitrure de gallium à partir d'études physico-thermiques et électroniques. Université des sciences et technologies de LILLE 1, 2010.
- [4] K.BENATMAN. Mémoire de Magister : Etude de lasers à base de semi-conducteur III-V. Université de BATNA, 1989.
- [5] P.PERLIN, I.GORCZYCA, N.E.CHRISTENSEN, I.GRZGORY, H.TEISSEYER and T.SUSKI.Phys. Rev. B 45, 23 (1992).
- [6] I.BELABBAS, P.RUTERANA, J. CHEN, G. NOUED. The atomic and electronic structure of dislocations in Ga based nitride semiconductors. Philosophical Magazine, Taylor Francis, 2006, 86(15).
- [7] T. MARUYAMA, Y.HAGIO, T.MIYAJMA, S.KÛJMA, OHSAKI, SHINAGAWA-KU, Phys. Stat. Sol. (a) 188, NO.1, 375-378 (2001).
- [8] R.E.NEWNHAM. Proprieties of materials, anisotropy, symmetry, structure. OXFORD University Press, 2005.
- [9] C. KITTEL. Introduction to solid State physics, 8th edition (John Wiley et sons, NEWYORK, 2005).
- [10] C.KITTEL. Physique de l'état solide. DUNOD. 1998.
- [11] V.A .SAVASTENKO and A.U.SHELEG. Phys. Status solidic A, 48, K135 (1978).
- [12] P.POLIAN, M.GRIMSDITCH and I.GRZEGORY. Elastic constants of gallium nitride. J.Appl. Phys, 79(1996).

- [13] K. KIM, LAMBRECHT, WRL and SEGALL .Phys.Rev .B 53, 16310 (1996)
- [14] C.KITTEL. Introduction à la physique de l'état solide .DUNOD. (1972)
- [15] C.MALGRANGE ,CRISTINAN RICOLLEAU, Françoie Lefaucheux .Symétries et propriétés physique des cristaux .CNRS édition 2011.
- [16] A. Ayoub .Thèse de Doctorat : Etude ab initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et la witherite sous hautes pressions. Université des sciences et technologies de LILLE 1,2011.
- [17] R.HILL, PROC . Phys .Soc . LONDON A65 ,349 (1952).
- [18] O. BECKSTEIN, J.E.KLEPEIS, G.L.W.HART, O.PANKRA TOV,Phys .Rev ,B 63,134112 (2001).
- [19] M.E.SHERWIN and T.J.DRUMMOND. J. Appl .Phys. 69, 8423(1991)
- [20] V. GORGE. Thèse de Doctorat : Caractérisation de matériaux et tests de composants des cellules à base des nitrure des éléments III-V.Université PARIS-SUD 11,2012.
- [21] C.ADEL. Mémoire de Master : Etude des propriétés structurales, électroniques élastiques et optiques des composées à base de sandium.Université Medkhider BISKRA, 2014.
- [22] A.FDEMIDENKO ,V.I KOSHCHENKO,L.D.SABANOVA and Y.M.GRAN .Low-temperature heat capacity, entropy, and enthalpy of aluminum and gallium nitrides .Russ.J.Phys. Chem . 49 (1975).
- [23] M.Born and. R.Oppenheimer ,Ann. Phys.74.1(1927).
- [24] A.JAAFAR Thèse de Doctorat : Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement chimique et structural dans les alliages et couches minces à base des métaux de transition. Institut de physique et chimie des matériaux de strasbourg. Septembre 2010.
- [25] P.C.HOHENBERG and W.KHON. Phys. Rev, B.136, 864 (1964).
- [26] W. KOHN and L .J.Sham . Sham. Self consistent equation including exchange and correlation effects.Phys.Rev ,140 (41): 11133-11138,Nov 1965.

- [27] S. MAMOUN. Thèse de Doctorat Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (Li Nbo3) stoechiométrique. Université de LORRAINE,2013.
- [28] W.KOHN. Reviews of Modern physics, Vol 71, NO.T, p1253 (1999).
- [29] F.BLOCH, Z .Phys. 59,208 (1929).
- [30] H.J.MONKHORST and J.D.PACK. Phys. Rev, B 5188 (1976).
- [31] S. MAHTOUT. Thèse de Doctorat : Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters. Université de Bejaia, mars 2007.
- [32] G.B.BACHELET, D.R.HAMANN and M .SHLÜTER. Pseudopotentials that Work : from H to Pu. Phys. Rev. B, 26 (8) : 4199-4228,Oct 1982.
- [33] D. VANDERBITT.Soft self-consistent pseudo-potentials in a generalized genvalues formalism.Phys.Rev, B 41(11): 7892-7895, Apr 1990.
- [34] S.GOEDECKER, M.TETER and Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudo potentials. Phys.Rev, B, 54(3): 703-1710,Jul 1996.
- [35] P.E.Blöchl .Phys.Rev ,B 50 (24) ,17953 (1994).
- [36] M.C.Payne, M.P. Teter D.C. Allan, T.A.Arial, J.D.Joanopoulos, Rev.Mod Phys.64 (4) (1992), 1045.

Résumé

Le nitrure de gallium (GaN) présente des performances exceptionnelles lorsqu'il est utilisé dans des dispositifs optoélectroniques. Cependant, la fabrication de ce composé n'est pas facile, en raison des difficultés de croissance. La connaissance des propriétés physiques du GaN, sous ses différentes formes allotropiques, revêt une grande importance pour le développement de nouvelles applications pratiques de ce matériau.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des trois polymorphes du GaN : Zinc blende, Rocksalt et Wurtzite. A cet effet nous avons mené des simulations atomistiques en utilisant le code CASTEP. Nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des pseudo-potentiels couplée aux ondes planes.

Nous avons pu reproduire l'ensemble des propriétés (structurales, élastiques et thermodynamique) du polymorphe le plus stable du GaN, à savoir le polymorphe wurtzite. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. En ce qui concerne les deux autres polymorphes, rocksalt et zinc blende, nos résultats, relatifs aux propriétés élastiques et thermodynamiques, constituent des prédictions car des mesures expérimentales de ces propriétés n'ont pas encore été réalisées.

Mots clés : GaN, polymorphes, DFT, pseudo-potentiels, CASTEP, LDA, GGA.