



Mémoire de Master

Présenté par :

-M^{lle} OUMESSAOUD Sara

-M^{lle} KEBICHE Nawal

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

Spécialité : Chimie des matériaux.

Thème :

Etude par DFT des propriétés des matériaux
nitrures-III.

Soutenu le : 30 /09 /2021

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r BENMERAD Belkacem	Chimie	Président
M ^r REZOUALI Karim	Physique	Examineur
M ^r BELABBAS Imad	Chimie	Encadrant

2020-2021

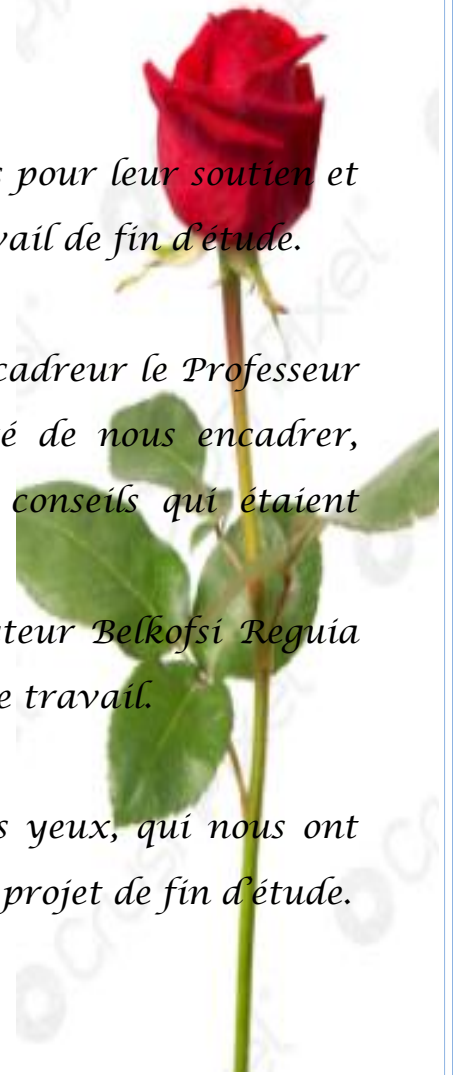
Remerciements :

Nous remercions nos parents et nos frères et sœurs pour leur soutien et encouragement durant notre parcours et notre travail de fin d'étude.

Nos sincères remerciement et gratitude à notre encadreur le Professeur M^rBELABBAS Imad, tout d'abord d'avoir accepté de nous encadrer, ainsi que pour ces orientations et ces précieux conseils qui étaient primordiales pour la réalisation de ce travail.

Nos remerciements sont aussi destinés à Mlle Docteur Belkofsí Reguía pour son soutien et sa présence tout au long de notre travail.

Nous remercions toutes les personnes chères à nos yeux, qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de notre projet de fin d'étude.



Nawal et Sara

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents, ma raison de vivre et ma source d'espoir, d'amour et de joie, pour leur présence, sacrifice et soutien durant toutes mes années d'études.

A mes chers grands parents « Mouloud, Zohra, Rabah et Fatima » que je porte dans mon cœur.

A mes frères et sœurs « Dyhia, Koceila, Mouloud et Lola » qui étaient toujours à mes côtés et qui m'ont épaulé et encouragé.

A toute personne de ma famille « Oumessaoud » qui m'ont aidé de près ou de loin.

A mes amis (es) et ma binôme « Nawal ».

A celui qui m'a toujours poussé à aller plus haut « mon rayon de soleil ».

O. SARA



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents

A ma grand-mère

A mes sœur « Wafa » et « Tína »

A mon petit frère « Faíz »

A ma bínôme « Sara »

A ma meilleure amie « Ferial »

A mon chéri « Massí »

A tous mes enseignants et camarades de parcours scolaire et universitaire.

A toute ma famille « KEBICHE », « MADI » et sans oublier ma Belle-famille « KHELIFA ».

K. Nawal 

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Introduction générale	1
Chapitre I :.....	3
Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »	3
I-1 Introduction :	3
I-2 Equation de Schrödinger d'un système à N-corps :.....	3
I-3 Approximation de Born-Oppenheimer :.....	5
I-4 Approximation de Hartee-Fock :.....	6
I-5 Théorie fonctionnelle de la densité :	7
I-5-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :.....	7
I-5-2 Approximation de Kohn et Sham :.....	9
I-5-2-1 Fonctionnelle d'échange et corrélations :	10
I-5-2-1-1 Approximation de la densité Locale (LDA) :.....	10
I-5-2-1-2 Approximation du gradient généralisé(GGA) :.....	12
I-5-3 Théorème de Bloch et application à la base d'onde plane :	12
I-5-4 Echantillonnage de la première zone de Brillouin (1 ^{ère} ZB)	14
I-5-5 Relaxation géométrique :	15
I-5-6 Le pseudo-potentiel :.....	15
I-5-7 Code de calcul CASTEP.	18
I-6 Conclusion :.....	18
Chapitre II	19
Propriétés structurales et élastiques	19
II-1 Introduction	20
II-2 Détails de calculs :	21
II-3 Propriétés structurales :	22
II-3-1 Détermination des paramètres de maille :.....	22
II-3-1-1 Convergence par rapport à la grille des points-k :.....	23
II-3-1-2 Convergence par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} :	28
II-4 Propriétés élastiques :.....	34
II-4-1 La contrainte :	35
II-4-2 La déformation :.....	36
II-4-3 Elasticité :	36
II-4-4 Détermination des constantes élastiques :	38
II-4-4-1 Etude de convergence par rapport à la grille de point K_g :	41

II-4-4-2 Etude de convergence par rapport à l'énergie de coupure <i>E_{cut}</i>	42
II-4-4-3 Etude de convergence par rapport au nombre de points du fit parabolique :	42
II-4-4-4 Etude de convergence par rapport aux valeurs de δ_{\max} :	45
II-5-5 Les modules élastiques :	51
II-6 Conclusion :	56
Chapitre III	58
Propriétés thermodynamiques et électroniques	58
III-1 Introduction.....	59
III-2-Détails de calculs :	59
III-3 Propriétés thermodynamiques :	60
III-3-1 Température de Debye :	60
III-3-2 Energie de cohésion :	63
III-3-2-1 Détermination de l'énergie de la maille:	64
III-3-2-2 Evaluation des énergies atomiques	64
III-3-2-3 Convergence de <i>E_{cohé}</i> par rapport à L :	65
III-3-2-4 Convergence fonction de <i>E_{cut}</i> :	68
III-3-3 Enthalpie de formation :	71
III-3-3-1 Etude de convergence de la molécule N_2 :	71
III-3-3-2 Etude de convergence des énergies atomiques :	72
III-3-3-3 Etude de convergences des enthalpies de formation par rapport à l'énergie de coupure :	73
III-4 Propriétés électroniques :	76
III-4-1 La structure de bandes :	76
III-4-1-1 Structure de bande de GaN :	79
III-4-1-2 Structure de bande de AlN :	80
III-4-1-3 Structure de bande de InN:	80
III-4-2 Etude de convergence du gap :	80
III-4-2-1 Convergence par rapport à la grille des points-k	81
III-4-2-2 Convergence par rapport à l'énergie de coupure <i>E_{cut}</i>	83
III-5 Conclusion :	85
Conclusion générale	88
Référence bibliographique.	
Résumé.	

Introduction générale

Introduction générale :

Les semi-conducteurs appartenant à la famille des matériaux nitrures-III ont attiré une attention considérable au sein de la communauté scientifique au cours des dernières années. Les matériaux nitrures-III possèdent des propriétés qui les rendent attractifs dans le développement de dispositifs électroniques et optoélectroniques pour une large gamme d'applications dont les principales incluent : des LASERS utilisés en stockage optique de données de haute densité et en impression laser de haute résolution ¹, des LEDs (diodes électroluminescentes) de couleur ou blanches, pour la signalisation, l'affichage couleur ou l'éclairage. Ils sont également appliqués dans 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 ... etc.²

Les matériaux nitrures-III sont composés principalement par les trois composés binaires, que sont : le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'Aluminium (AlN) et le nitrure d'Indium (InN), ainsi que leurs alliages ternaires et quaternaires. Dans le cas des alliages, la variation de la stœchiométrie permet d'avoir des composés dont la valeur de la bande interdite directe varie de manière continue entre 3.4 eV (gap de GaN) ³ et celle de 6.2eV (gap de AlN) ³, s'étendant ainsi de la gamme spectrale du visible à l'ultraviolet. Dans une découverte récente, il a été montré que l'InN possède un gap de seulement de 0,7 eV ⁴, ce qui étend la gamme des gaps directs couverte par les nitrures-III sur la région du proche Infrarouge. ⁵ En plus de leurs propriétés électroniques et optiques intéressants en optoélectronique, les matériaux nitrures-III possèdent aussi d'excellentes propriétés mécaniques, un haut point de fusion, une grande dureté et une bonne conductivité thermique.

La connaissance et la rationalisation des propriétés physiques de ces matériaux est une étape déterminante envers leur application technologique. C'est le point de départ indispensable pour le développement de nouvelles applications à haut potentiel qui pourront améliorer la qualité de vie de l'être humain.

L'étude des différentes propriétés physiques de ces matériaux peut se faire de différentes manières. L'une des approches consiste à utiliser des techniques expérimentales pour mesurer une propriété physique donnée. Cependant la mise en œuvre de l'approche expérimentale peut s'avérer, dans certains cas, compliquée et délicate et cela pour différentes considérations, à savoir des complications techniques ou un problème de cout. Une approche alternative théorique est aussi possible elle consiste en la réalisation de simulations à l'échelle

atomique, c'est la simulation atomistique. Cette approche puissante a été rendue possible grâce au développement récent de l'informatique (microprocesseurs et algorithmes). Le pouvoir de prédiction grandissant de la simulation atomistique a contribué grandement à la démocratisation de cette approche dans la communauté scientifique. Particulièrement, les simulations basées sur la théorie dite de la fonctionnelle de la densité (DFT), présentent un rapport précision-efficacité numérique avantageux qui permet de traiter efficacement les propriétés physiques, à l'état fondamental, de grands systèmes constitués d'électrons et de noyaux en interaction.

Dans ce présent travail, nous avons réalisé une étude des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques des trois composés binaires appartenant à la famille des matériaux nitrides-III, que sont GaN, AlN et InN. Dans notre étude nous nous sommes limités à la phase wurtzite qui est connue pour être la plus thermodynamiquement stable dans des conditions ambiantes de température et de pression. Nous avons ainsi réalisé un ensemble de simulations atomistiques basées sur DFT, en utilisant le code CASTEP.

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres en plus d'une introduction et une conclusion générales. Le premier chapitre a été dédié au cadre théorique sur lequel est basé notre travail. Il comporte une description de la DFT ainsi que du code de calcul utilisé, à savoir CASTEP. Le deuxième chapitre résume nos résultats relatifs aux propriétés structurales et élastiques des trois composés nitrides. Le dernier chapitre a été consacré à la description des résultats relatifs aux propriétés thermodynamiques et électroniques de GaN, AlN et InN.

Chapitre I :
**Théorie de la fonctionnelle
de la densité « DFT »**

I-1 Introduction :

L'étude des propriétés physiques des matériaux est nécessaire pour toute application technologique. La mise en œuvre de ces études à l'échelle microscopique nécessite des techniques expérimentales complexes, parfois difficile à réaliser. Par ailleurs, les défauts qui peuvent se manifester au sein du matériau peuvent causer l'inaccessibilité des propriétés par les expérimentateurs.

La simulation atomistique a émergé en tant que discipline au cours des années 1950, avec le développement de l'outil informatique. Elle permet de modéliser, prédire et comprendre les propriétés physiques des molécules et des solides à l'échelle atomique. Les simulations atomistiques peuvent être basées sur différentes méthodes dont les plus rigoureuses sont celles dite « ab-initio ». Ces dernières ne nécessitent comme information préalable au calcul que les numéros atomiques des espèces chimiques constituant le système à traiter.

La théorie dite de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique introduite en 1964 par Pierre Hohenberg et Walter Kohn et améliorée en 1965 par Walter Kohn et Lu Sham. Elle consiste en une reformulation du problème quantique à N-corps en un problème mono-corps. La DFT est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham. Cette résolution peut être mise en œuvre en adoptant des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes, pour la description des fonctions d'ondes de valence.

1-2 Equation de Schrödinger d'un système à N-corps :

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. D'après les lois de la théorie quantique, toute l'information concernant le système est complètement contenue dans sa fonction d'onde ψ . Cette dernière est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps du système en question :

$$\hat{H}\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.1)$$

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système. $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$ est la fonction d'onde à plusieurs particules du système, où l'ensemble $\{\vec{r}_i\}$ contient les positions décrivant les électrons et $\{\vec{R}_\alpha\}$ celle décrivant les noyaux. E est l'énergie du système à l'état fondamental. L'opérateur hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} \quad (1.2)$$

Les formules détaillées de tous les opérateurs contribuant à l'hamiltonien total sont donnée par :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \quad (1.3)$$

$$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} K e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (1.7)$$

Les deux premiers termes \hat{T}_e et \hat{T}_N désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celle de noyaux. Les suivants \hat{V}_{e-N} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{N-N} sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électrons-noyaux, l'énergie d'interaction électrons-électrons et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux. m et M sont les masses des électrons et noyaux respectivement. Z_{α} et Z_{β} sont les numéros atomiques des noyaux α et β respectivement, e est la charge élémentaire en Coulomb, ∇^2 est l'opérateur Laplacien, k est une constante : $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ (avec ϵ_0 est la permittivité électrique du vide).

L'équation de Schrödinger du système à N-corps s'écrit alors :

$$\left\{ -\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} K e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \right\} \hat{H} \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_{\alpha}\}) = E \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_{\alpha}\}) \quad (1.8)$$

Toutefois, la résolution de manière exacte de ce problème est impossible pour un modèle réaliste à plusieurs corps en interactions. ² Des approximations donc ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. Parmi ces approximations adoptées, on peut citer, entre autres l'approximation de Born-Oppenheimer et celle de Hatree-Fock.

I-3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds, on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation dite « adiabatique ». ⁶ Ainsi, on néglige l'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_N et l'énergie potentielle d'interactions noyaux-noyaux \hat{V}_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Il est donc possible de diviser l'hamiltonien en deux parties : l'hamiltonien électronique \hat{H}_e et l'hamiltonien nucléaire \hat{H}_N comme suit :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \quad (1.9)$$

Avec :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} \quad (1.10)$$

et

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} + E_e \quad (1.11)$$

La fonction d'onde pourra s'écrire comme un produit :

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \cdot \psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.12)$$

L'adoption de la forme de l'hamiltonien (1.9) ainsi que la forme en produit de la fonction d'onde totale (1.12), permet de passer de la résolution de l'équation de Schrödinger de départ à la résolution d'un système de deux équations de type Schrödinger. Une équation de Schrödinger électronique où les noyaux sont supposés fixes :

$$\{ \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} \} \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E_e(\{\vec{R}_\alpha\}) \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.13)$$

Et une équation de Schrödinger des noyaux :

$$\{ \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} \} \psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = \{ E_{tot} - E_e(\{\vec{R}_\alpha\}) \} \psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.14)$$

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

$$E_{tot} = E_e + E_N \quad (1.15)$$

L'approximation adiabatique permet donc de réduire complexité du problème à N-corps, cependant, la résolution de l'équation électronique (1.13) demeure toujours difficile.

La simplification du problème électronique ne peut se faire qu'à travers l'adoption de nouvelles approximations, telle que l'approximation de Hartree-Fock qui sera décrite plus bas.

I-4 Approximation de Hartree-Fock :

La méthode de D. Hartree.⁷ permet d'exprimer la fonction d'onde globale comme un produit direct des fonctions mono-électroniques comme :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N) \quad (1.16)$$

En 1930, V. Fock ⁸ a montré que la fonction d'onde en produit, proposée par Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrie de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = - \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.17)$$

L'antisymétrie de la fonction d'onde électronique n'est autre qu'une expression du principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons, de mêmes nombres quantiques, de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Pour tenir compte du principe de Pauli, Hartree et Fock ont adopté une forme de la fonction d'onde électronique en produit antisymétrique qui s'exprime sous la forme d'un déterminant de Slater ⁹ :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

L'adoption de la forme précédente d la fonction d'onde électronique conduit à un système d'équations mono-électroniques dit de Hartree-Fock :

$$\hat{F}_i[\psi_i(\vec{r}_i)] = [-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2_i + U_i(r_i) + \sum_j (J_j - \vec{k}_j)] \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.19)$$

$$\hat{J}_j(\Psi_i(\vec{r}_i)) = \int \frac{|\Psi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r} \quad (1.20)$$

$$\hat{K}_j(\psi_i(\vec{r}_i)) = \int \delta_{\sigma_i \sigma_j} \frac{\psi_j^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \psi_j(\vec{r}_j) d\vec{r} \quad (1.21)$$

\hat{F}_i est l'opérateur de Fock, \vec{j}_j est l'opérateur colombien représentant le potentiel moyen créé par tous les électrons, \hat{K}_j est l'opérateur d'échange entre deux électrons qui est la correction à l'opérateur colombien qui est due à l'antisymétrie.¹⁰

$\delta_{\sigma i \sigma j}$ est une contribution dont l'existence nécessite un même état de spin des électrons (i) et (j).

Ce système d'équations se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'ondes recherchées. Ce système d'équations est difficile à résoudre par des techniques d'analyse numérique quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons, comme les solides. Cependant, les équations de Hartree-Fock restent un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires, comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

I-5 Théorie fonctionnelle de la densité :

La théorie fonctionnelle de la densité permet l'étude de la structure électronique des systèmes microscopiques de tailles très variées. Elle consiste en une reformulation du problème quantique à N-corps en un problème mono-corps. Son objectif principal de la DFT est de remplacer, comme variable fondamentale, la fonction d'onde multiélectronique ψ_e par la densité de charge électronique qui s'écrit comme suit :

$$n(\vec{r}) = \int |\psi_e(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne})|^2 dr_2, dr_{Ne} \quad (1.22)$$

A partir de la densité de charge électronique. On peut évaluer l'énergie du système, en connaissant les positions de tous les atomes (R_α). Ensuite, à partir de l'énergie, on peut remonter à une multitude de propriétés physiques du système tel que les propriétés structurales, les propriétés élastiques, l'enthalpie de formation, l'énergie de liaison...etc.

I-5-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur deux théorèmes formulés par Hohenberg-Kohn dans leur article de 1964.⁶

Théorème 1 :

La densité électronique $n(\vec{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés d'un système électronique quelconque. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique et le potentiel externe $V_{ext}(r)$, et donc entre la densité électronique et la fonction d'onde du système.

En d'autres termes, ce théorème stipule que l'énergie totale d'un système électronique s'écrit sous forme d'une fonctionnelle unique de la densité électronique, comme :

$$E_e [n(\vec{r})] = F_{HK} [n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) dr \quad (1.23)$$

Avec ;

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T [n(\vec{r})] + V_H [n(\vec{r})] + E_{xc} [n(\vec{r})] \quad (1.24)$$

Où F_{HK} est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Elle est dite ainsi universelle car elle est commune à tous les systèmes électroniques. T représente l'énergie cinétique des électrons et V_H est l'énergie potentielle dite de Hartree qui décrit l'interaction électrostatique entre les électrons. E_{xc} représente l'énergie dite d'échange et corrélations qui décrit des effets d'origine quantique et dont l'expression exacte demeure inconnue.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn ne nous donne pas un moyen pour avoir accès à la densité électronique à l'état fondamental. Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E_e[n(\vec{r})]$ est minimale pour la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie du système électronique à l'état fondamental peut s'exprimer :

$$E_e[n_0(\vec{r})] = \min \{E_e[n(\vec{r})]\} \quad (1.25)$$

La détermination de la densité électronique à l'état fondamental $n_0(\vec{r})$, peut être déterminée via l'application du principe variationnel. L'énergie totale du système électronique à l'état fondamental s'exprime comme :

$$E_e [n_0(\vec{r})] = T[n_0(\vec{r})] + V_H [n_0(\vec{r})] + E_{xc} [n_0(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n_0(\vec{r}) dr \quad (1.26)$$

En résumé, pour toutes propriétés d'un système, définies par un potentiel externe V_{ext} , peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système atteint sa valeur minimale si la densité électronique est celle l'état fondamental. En revanche, par soucis de taille, qui est lié à la formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ pour un système à N électrons interagissant. Dans ce cas il est nécessaire de faire appel à la procédure dite de Kohn et Sham qui sera décrite dans la section prochaine.

I-5-2 Approximation de Kohn et Sham :

En 1964, Kohn et Sham ont développé une nouvelle formulation de la DFT exprimée par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ¹¹. L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons étant inconnue, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé, en 1965, une procédure qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, dont l'équation descriptive est impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe ¹². Dans cette procédure, on impose aux deux systèmes d'électrons fictif (électrons indépendants) et réel (en interaction) d'être soumis à un même potentiel extérieur et par conséquent de posséder la même densité.

La reformulation introduite par Kohn et Sham permet de définir un hamiltonien mono-électronique qui conduit à un système d'équations dits de Kohn-Sham qu'on peut résoudre. Les équations de Kohn-Sham s'écrivent comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.27)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham va permettre de déterminer les fonctions d'onde mono-électronique $\psi_i(\vec{r})$ qui permettront de remonter à la densité électronique du système multiélectronique d'origine, comme :

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.28)$$

Le potentiel effectif apparaissant dans l'équation (1.27), s'exprime de manière plus détaillée comme suite :

$$V_{\text{eff}}^{KS}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.29)$$

Avec, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est le potentiel du aux noyaux et $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange et corrélations. Le potentiel de Hartree qui s'exprime par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.30)$$

La résolution de l'équation de Kohn et Sham se fait de manière auto-cohérente (ou itérative) comme dans le cas de l'équation de Hartree-Fock. Une densité électronique initiale $n_0(\vec{r})$ est imposée dans le but de calculer le potentiel effectif V_{eff}^{KS} , d'après la relation (1.29) ce dernier est utilisé dans l'équation de Kohn et Sham (1.27) pour déterminer l'énergie propre ϵ_i et les équations propres ψ_i , ces dernières sont exploitées pour le calcul de la nouvelle densité de charge $n(\vec{r})$ qui est réinjecté dans l'équation de Kohn et Sham pour une nouvelle résolution. Le processus est répété jusqu'à ce que la différence entre la densité d'entrée et de sortie soit inférieur à une certaine tolérance (ϵ) définie par l'utilisateur $n(\vec{r}) - n_0(\vec{r}) < \epsilon$. Le schéma de la procédure auto-cohérente de Kohn et Sham est représenté dans la figure I-1.

Suite à la résolution des équations de Kohn-Sham d'un système multiélectronique, il est possible d'évaluer son énergie totale par la relation suivante :

$$E_{tot} = \sum_i \psi_i \epsilon_i + \left[-\frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC} \left[n(\vec{r}) \right] - \int V_{XC}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{R_{\alpha} - R_{\beta}} \right] \quad (1.31)$$

I-5-2-1 Fonctionnelle d'échange et corrélations :

La forme exacte de l'énergie d'échange et corrélations étant inconnue.¹³ Il nous faut donc une approximation afin de pouvoir faire un calcul au sein de la DFT. Dans notre travail deux types d'approximations ont été utilisées à savoir, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I-5-2-1-1 Approximation de la densité Locale (LDA) :

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[n(\vec{r})]$, Kohn et Sham proposait en 1965 l'approximation de la densité local (LDA). Dans cette dernière, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système.

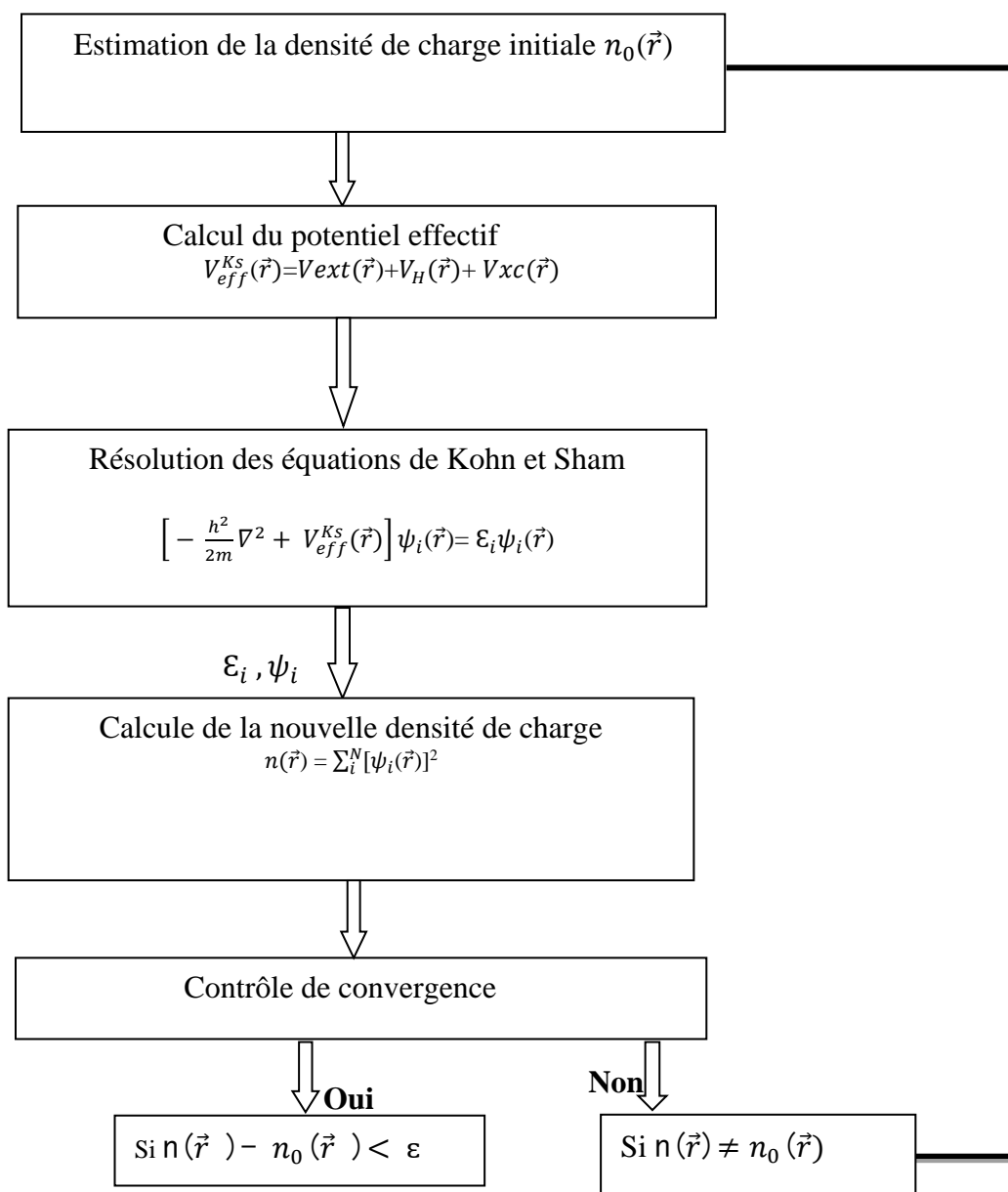


Figure I-1 : Schéma itératif de procédure de la résolution auto-cohérente de l'équation de Kohn et Sham ¹⁴

En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point de position \vec{r} , on peut remplacer les systèmes réels par un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. Il est donc possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental.

La fonctionnelle d'échange et corrélation est donc une intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] dr \quad (1.32)$$

Où \mathcal{E}_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$.

Il existe de nombreuses paramétrisations, par exemple celle proposée par Vosko et Wilk¹⁵, celle de Teter et Pade¹⁶ ou encore celle de Perdew, Zunger¹⁷ que nous avons utilisé dans notre présent travail.

I-5-2-1-2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $n(\vec{r})$ à travers son gradient $\nabla n(\vec{r})$, dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients¹⁸ :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}); \nabla n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}); \nabla n(\vec{r})]. dr \quad (1.33)$$

$\mathcal{E}_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}); \nabla n(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. Dans notre travail, nous avons utilisés la forme de GGA proposé par Perdew-Burke et Enzerhoft.¹⁹

I-5-3 Théorème de Bloch et application à la base d'onde plane :

Dans un réseau cristallin, les atomes sont disposés selon une structure ordonnée périodique infinie et répétés toutes les directions de l'espace. La symétrie de translation de la

maille et du motif du réseau rend possible la modélisation du solide par sa seule maille élémentaire.²⁰

La périodicité du potentiel agissant sur les électrons du système, s'exprime par la relation :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.34)$$

$$\text{Où} \quad \vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (1.35)$$

\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 direct dans les trois directions de l'espace. Par conséquent, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par des valeurs translationnelles du réseau. Tenant compte de cette périodicité, le théorème de Bloch²¹ établit que toute fonction propre de l'hamiltonien est le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ et d'une fonction d'onde périodique $U_{\vec{k}}$ de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.36)$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde qui appartient à la première zone de Brillouin (ZB). La fonction $U_{\vec{k}}$ peut ensuite être décomposée par la transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteur d'onde \vec{G} définie dans l'espace réciproque par :

$$U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (1.37)$$

Avec $C_{\vec{G}}$ est le coefficient de Fourier. \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque qui s'écrit comme une combinaison linéaire de trois vecteurs unitaires de la périodicité du réseau réciproque \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 . Ces derniers s'expriment comme suit :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} ; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)} ; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \quad (1.38)$$

Ce qui permet d'obtenir la fonction d'onde écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (1.39)$$

$C_{\vec{G}+\vec{K}}$ Sont les coefficients de Fourier, ce sont des coefficients du développement de la fonction d'onde sur une base d'ondes planes.

Théoriquement, avec une telle décomposition et ces développements, les équations de Kohn et Sham peuvent être résolues. En pratique, le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire une fonction d'onde est déterminée par une énergie de coupure notée E_{cut} qui permet de limiter la base $\vec{K} + \vec{G}$ aux ondes planes dont le vecteur d'onde vérifie la relation :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (1.40)$$

Où m est la masse d'électrons, et où la base peut être étendue en augmentant l'énergie de coupure E_{cut} , ce qui permet d'améliorer la précision du calcul, mais en contrepartie, le rendement sera plus coûteux en termes de temps de calcul.

I-5-4 Echantillonnage de la première zone de Brillouin (1^{ère} ZB)

D'après le 1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale d'un système multiélectronique dépend de sa densité ; qui dans le cas d'un système périodique s'écrit sous forme d'une intégrale sur la première zone de Brillouin comme suit :

$$n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \int_{ZB} |\psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \rightarrow n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \sum_k w_k |\psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \quad (1.41)$$

L'intégrale de départ portant sur l'ensemble de la première zone de Brillouin peut être réécrite sous forme d'une somme pondérée portant sur un ensemble de points particuliers : c'est l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin.

La taille de la première zone de Brillouin est inversement proportionnelle à celle de la maille du réseau direct : $V_{maille} \sim \frac{1}{V_{ZB}}$ (avec V_{ZB} est le volume de la zone de Brillouin); plus le volume de la maille du réseau direct est grand plus le nombre de points-k nécessaire pour un bon calcul est réduit. Contrairement, si le volume de la maille du réseau direct est petit, le nombre de points- k sera élevé.

Dans notre travail, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin a été effectué par la méthode dite de Monkhorst et Pack²² cela permet de réaliser les calculs sur une grille

tridimensionnelle uniforme de points-k. Ensuite dans le code de calcul, le nombre de points-k ont été réduits par symétrie et cela pour une bonne précision et une efficacité numérique.

I-5-5 Relaxation géométrique :

Les forces s'exerçant sur les noyaux (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.^{23,24}

La force qui agit sur un atome (I) dont la position est (\vec{R}_I) est donnée par la relation :

$$F_I = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial R_I} \quad (1.42)$$

Cela ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des atomes, c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale du système. Une telle procédure est appelée optimisation géométrique réalisée de manière auto-cohérente.

En pratique, il existe plusieurs algorithmes de relaxation (ou de minimisation) qui permettent de générer systématiquement des configurations de plus basses énergies qui sont : steepest, descent, conjugate, gradients, BFGS,..Etc.). L'algorithme le plus utilisé est BFGS (Broyden Fletcher Goldfard Shannon) qu'il permet la détermination de l'énergie minimisée le plus rapidement et d'entreprendre une optimisation géométrique. Le principe de détermination d'une géométrie d'équilibre est présenté dans le schéma de la figure I-2.

I-5-6 Le pseudo-potentiel :

Les atomes qui composent un cristal ou une molécule sont entourés de plusieurs couches électroniques. Les électrons des couches les plus proches du noyau sont très peu influencés par l'environnement extérieur (environnement chimique).

À l'inverse, les électrons des couches externes y sont très sensibles, donc il suffit de dissimuler le comportement des électrons externes (tout en considérant que les électrons des couches internes ne sont pas influencés par cet environnement (figure I-3), le comportement d'un atome sera complètement affecté.

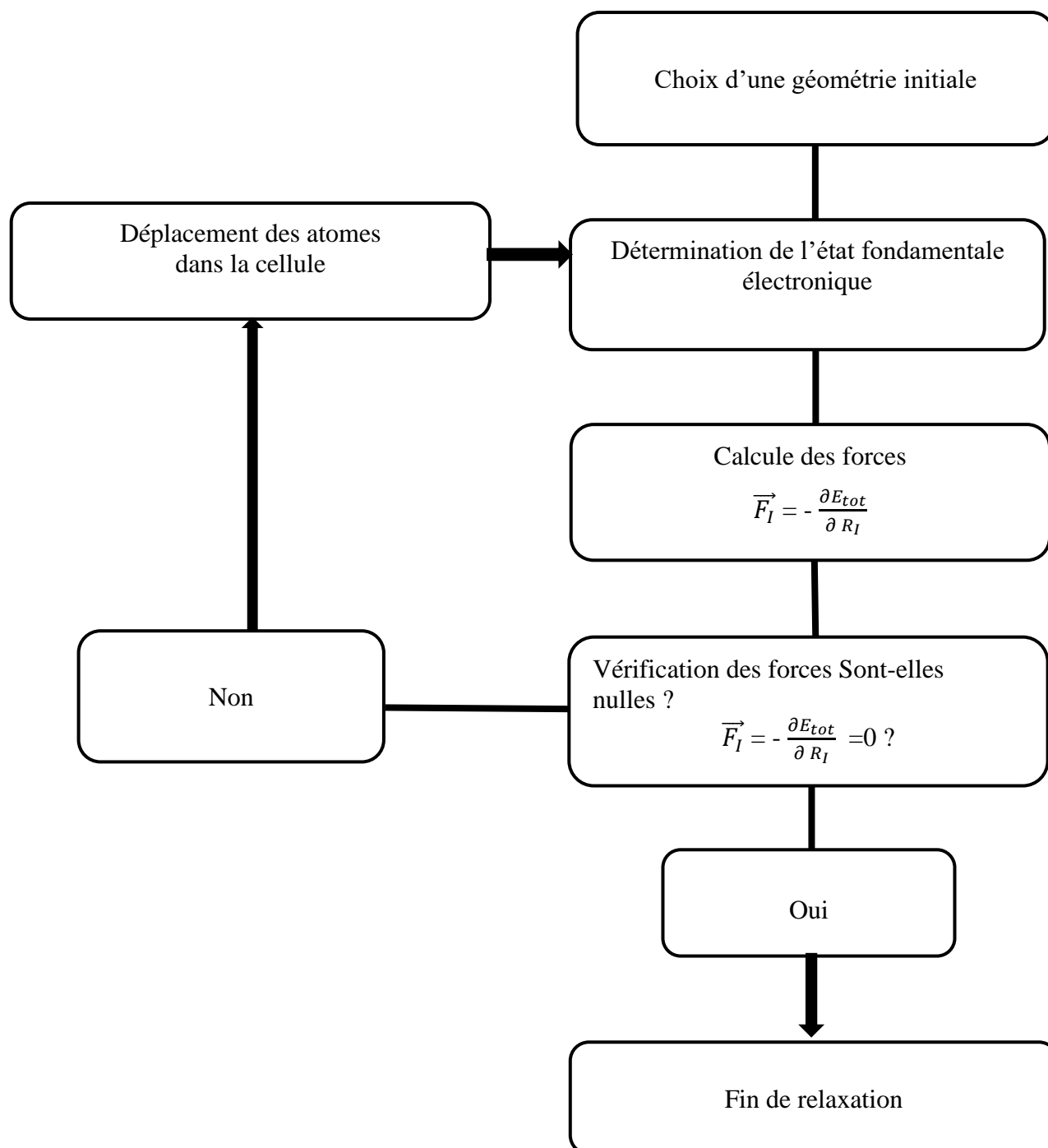


Figure I-2 Schéma du principe de détermination de la géométrie d'équilibre. ²⁵

Les électrons de valence.

Les électrons du cœur.

Le noyau chargé positivement.

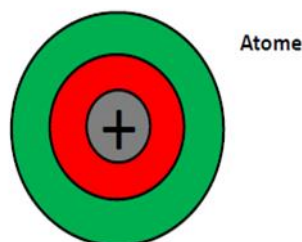


Figure I-3 : description détaillée d'un atome.

Dans le concept des pseudo-potentiels.²⁶ On parle d'électrons "de valence" pour les électrons des couches externes qui seront explicitement simulés dans le calcul, et des électrons "de cœur" pour les électrons figés dans le pseudo potentiel. Ces électrons du cœur ne sont pas affectés par l'environnement, mais influent ce dernier. Ils ont deux principaux effets : le premier étant d'emprisonner la charge du noyau : loin du noyau, dans les couches supérieures, la charge du noyau est la somme de la charge des protons et des électrons du cœur. Le deuxième est de provoquer de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons des couches supérieures ; Plus les électrons sont dans des couches supérieures, plus le nombre de nœuds de leurs fonctions d'ondes sera grand.²⁷

Grâce à l'utilisation des pseudo-potentiels le calcul sera plus rapide car il y a moins d'électrons à traiter, le calcul est donc moins lourd.

Il existe quatre grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamann et al.²⁸
- Les pseudos-potentiels ultra doux introduits par Vanderbilt.²⁹
- Les pseudos potentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al.³⁰
- Les pseudos potentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Project augmented-wave », qui ne conservent pas la norme.³¹

Nous avons choisi d'utiliser des pseudo-potentiels ultra doux pour leur simplicité d'utilisation et de mise en œuvre numérique dans le code de calcul CASTEP. Le grand avantage des pseudos potentiels ultra doux est leur convergence extrêmement rapide en

fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

I-5-7 Code de calcul CASTEP.

L'ensemble des calculs présentés dans le présent manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al ^{32,33}. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé « Material Studio » commercialisés par Accelrys. Connue sous l'appellation BIOVIA depuis avril 2014. CASTEP utilise la théorie fondamentale de la densité et la méthode des ondes planes couplées au pseudos-potentiels pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

Dans la pratique, le nombre d'onde plane est définie par l'énergie de coupure E_{cut} qui traite les électrons de valence par contre le pseudo potentiel traite les électrons du cœur. Le nombre de points-k échantillonnés par la méthode de Monk-Horst et Pack représente la première zone de Brillouin du réseau réciproque. La symétrie d'un système cristallin permet de réduire le nombre de points-k. Dans le but d'exécuter un calcul, le code CASTEP nécessite plusieurs paramètres tel que : les fonctionnelles d'échange et corrélations, exemple LDA-PZ et GGA-PBE, le type du pseudo potentiel, le nombre et les positions des atomes et le groupe d'espace du système cristallin.

I-6 Conclusion :

Dans ce présent chapitre, en premier lieu, nous avons montré l'importance et l'utilité de la simulation atomistique dans l'étude des propriétés physiques des matériaux. En seconde lieu, nous avons présenté les bases et les fondements de la théorie fonctionnelle de la densité « DFT » et nous avons aussi décrit les différentes approximations permettant de réaliser des calculs en pratique. En dernier lieu, nous avons décrit brièvement le logiciel de simulation et de modélisation « material studio » qui comporte le code « CASTEP », lequel a été utilisé pour exécuter nos calculs.

Chapitre II

Propriétés structurales et élastiques

II-1 Introduction

Un solide cristallin possède plusieurs propriétés physiques, dont les propriétés structurales qui sont de loin les propriétés les plus importantes. En effet, les propriétés structurales sont des propriétés fondamentales car elles constituent un point de départ nécessaire pour l'étude de toutes propriétés physiques, telles que les propriétés élastiques, mécaniques, thermodynamiques et électroniques ... etc. Les propriétés structurales d'un solide cristallin sont définies, entre autres, par le groupe spatial, les paramètres (longueurs et angles) de la maille cristalline et les positions atomiques de l'unité dite asymétrique. L'ensemble des propriétés physiques d'un cristal sont intimement liées à sa structure.

Les propriétés dites élastiques comptent aussi parmi les propriétés les plus importantes des solides en général et des cristaux en particulier. Ces propriétés décrivent le comportement du solide quand il est soumis à des actions externes, en termes de contraintes et de déformations. Les propriétés élastiques sont principalement décrites par les constantes dites élastiques ainsi que les modules élastiques, dont le module de Young, le module de compression, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, ... etc. Les propriétés élastiques sont intimement liées aux interactions responsables de la cohésion des solides, et ainsi liées aux liaisons mises en jeu en son sein. Par ailleurs, la connaissance des propriétés élastiques d'un solide est importante dans la mesure où elle permet de statuer sur sa stabilité.

Dans le contexte des matériaux nitrures-III, dont GaN, InN et AlN constituent les plus importants composés, la connaissance des propriétés structurales et les propriétés élastiques ainsi que leurs évolutions en fonctions des actions extérieures, est d'une importance capitale. En effet, comme cela a été précisé dans l'introduction générale, ces les matériaux nitrures-III sont utilisés dans la fabrication de composants électroniques et optoélectroniques. Ces derniers peuvent être contraints à fonctionner dans des environnements extrêmes en termes de contraintes et de température.

Dans ce présent chapitre nous présentons nos résultats relatifs à des simulations atomistiques réalisés sur les trois composés semi-conducteurs appartenant à la famille des matériaux nitrures-III, à savoir GaN, InN et AlN. Notre étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les calculs réalisés ont été exécutés à l'aide du code CASTEP. Nous nous sommes proposés de reproduire les propriétés structurales et élastiques des trois composés précédents on nous limitons aux polymorphes hexagonaux avec une structure de type wurtzite.

II-2 Détails de calculs :

Les calculs réalisés dans cette étude sont basés sur la DFT et ont été exécutés à l'aide du code CASTEP. Les calculs en question ont été réalisés sur des mailles primitives de GaN, AlN et InN dans la phase wurtzite. Nous rappelons ici, que CASTEP permet de résoudre les équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente en adoptant des pseudo-potentiels et une base d'ondes planes. Dans cette étude, nous avons opté pour des pseudo-potentiels de type ultra-doux pour décrire les noyaux ainsi que les électrons du cœur. Les électrons de valence, considérés explicitement dans les calculs, sont : Ga ($3d^{10}, 4s^2, 4p^1$), Al ($3s^2, 3p^1$), In ($4d^{10}, 5s^2, 5p^1$) et N ($2s^2, 2p^3$). Pour le gallium et l'indium les orbitales 3d et 4d ont été incluses dans la valence pour une meilleure précision des calculs. L'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin a été fait par la méthode de Monkhorst-Pack qui utilise des grilles homogènes.

Dans les études menées ici, l'échange et les corrélations électroniques ont été traitées dans le cadre de deux approximations, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation des gradients généralisés (GGA). A cet effet, la fonctionnelle de Perdew-Zunger (PZ) a été adoptée dans le cadre de la LDA et celle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été adoptée dans le cadre de la GGA.

La détermination des propriétés structurales (paramètres de la maille cristalline) et des propriétés élastiques (constantes élastiques, modules élastiques) s'est faite, pour les trois composées, à l'issue d'études de leurs convergences par rapport, principalement, à deux paramètres. Ces derniers sont : (i) l'énergie de coupure ' E_{cut} ', qui est liée à la taille de la base d'ondes planes utilisée et (ii) la grille des points-k utilisée pour l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin. Dans le cas des constantes élastiques, une étude de convergence supplémentaire, par rapport à deux autres paramètres, a été menée. Plus de détails à ce sujet sera donné dans la section correspondante.

Concernant les propriétés élastiques, l'évaluation des différents modules élastiques (le module de Young, le module de compression, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson) a été faite à partir des constantes élastiques en utilisant les méthodes de Voigt, de Reuss et de Hill.

Dans le cas des propriétés structurales, les calculs réalisés consistent techniquement en des relaxations cellulaires (paramètres de la maille + positions atomiques) exécutés avec l'algorithme de minimisation BFGS. Dans le cas des propriétés élastiques, les calculs réalisés consistent des calculs simples d'énergie, par résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham. Les paramètres de calculs utilisés lors des deux études précédentes, sont résumés comme suit :

- Le décalage des grilles des points-k : (0, 0, 0.5).
- Critère de 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.

Les résultats obtenus, concernant les propriétés structurales et élastiques, ont été comparés aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature ainsi qu'aux résultats d'études théoriques antérieures qui ont utilisé les mêmes fonctionnelles d'échange et corrélations.

II-3 Propriétés structurales :

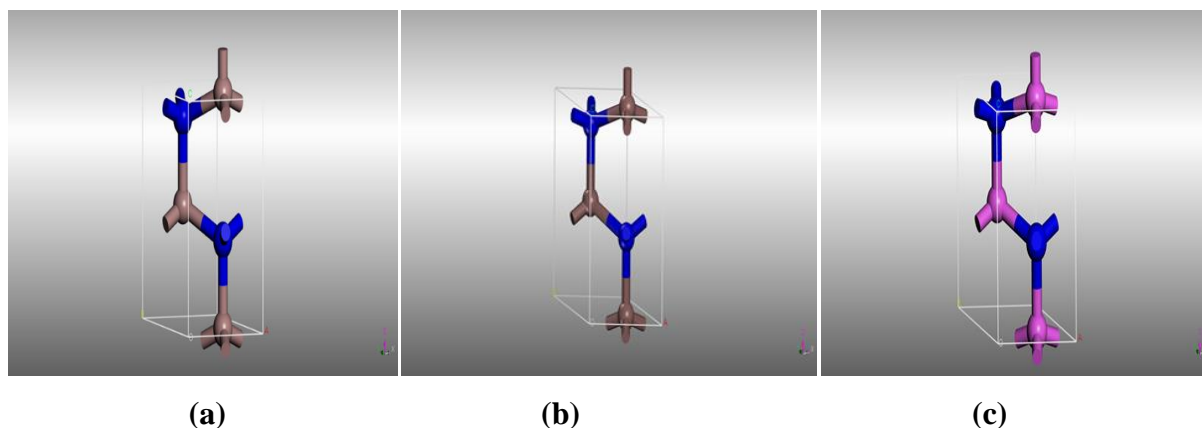
Le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'aluminium (AlN) ainsi que le nitrure d'indium (InN), composés qui font l'objet de notre étude, appartiennent à la famille des matériaux dits nitrures-III. Ces matériaux présentent un polymorphisme et peuvent cristalliser dans différents systèmes cristallins, dont le système hexagonal et le système cubique. Pour les trois composés traités ici, à savoir GaN, AlN et InN, le polymorphe le plus stable est le polymorphe hexagonal qui possède un groupe d'espace P63mc (N°186) et une structure dite « wurtzite ». Cette structure peut être décrite par une maille primitive ($a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) comportant 4 atomes dont deux de chaque espèce. Si on désigne par X = Ga, Al, In, les positions des atomes dans la maille, en coordonnées fractionnaires, s'écrivent : X (0, 0, 0), X (1/3, 2/3, 1/2), N (0, 0, 0,375) et N (1/3, 2/3, 1/2+3/8) (Figure II-2, a, b et c). Les paramètres de maille relatifs à GaN, AlN et InN sont résumés dans le tableau ci-dessous. Les paramètres de maille expérimentaux seront utilisés comme point de départ lors de cette étude.

II-3-1 Détermination des paramètres de maille :

Dans cette étude nous allons déterminer les propriétés structurales des trois semi-conducteurs que sont GaN, AlN et InN. Parmi les différentes propriétés structurales, nous allons nous focaliser sur les paramètres de la maille primitive, à savoir les paramètres a et c. pour chaque composé, la détermination des deux paramètres de maille s'est faite à travers des études de convergence : (i) l'une par rapport à l'énergie de coupure, (ii) l'autre par rapport à la grille des points-k. Pour ce faire, nous avons réalisé, à l'aide du code CASTEP, un ensemble de relaxations cellulaires où l'ensemble des positions atomiques,

Tableau II-1 : Propriétés structurales (valeurs expérimentales) de GaN, AlN et InN.

Matériaux semi-conducteurs	Paramètre de maille (Å)	Angle (°)	Nombre d'atomes par maille	Groupe d'espace	Maille
Nitride de galium (GaN)	a=3,189 c=5,185	$\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$	4 (2Ga,2N)	N°186 P63mc	Hexagonal Primitive
Nitride d'Aluminium (AlN)	a=3,112 c=4,982		4 (2Al, 2N)		
Nitride d'indium (InN)	a=3,540 c=5,705		4 (2In,2N)		

**Figure II-1** : Structure wurtzite primitive des matériaux Nitride III. (a) :GaN.(b) :InN. (c) :AlN.

ainsi que les paramètres de la maille ont été optimisés. Dans ces calculs l'algorithme de minimisation BFGS a été utilisé. La détermination des paramètres de maille des trois composés a été faite dans le cas de deux fonctionnelles d'échange et de corrélations, à savoir la LDA-PZ et la GGA-PBE.

II-3-1-1 Convergence par rapport à la grille des points-k :

Une première étude de convergence des paramètres de maille des trois composés (GaN, AlN et InN) a été réalisée par rapport à la grille des points-k utilisée pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Cet échantillonnage a un impact direct sur la précision avec laquelle la densité de charge électronique est évaluée et par conséquent l'énergie totale du système ainsi que toutes les propriétés qui en dérivent.

Tableau II-2 : Réduction de points-k par symétrie.

Grille de points-k	Nombre de points	Nombre de points réduits
(2× 2 × 2)	8	2
(3× 3 × 3)	27	6
(4× 4 × 4)	64	8
(5× 5 × 5)	125	15
(6× 6 × 6)	216	21
(7× 7 × 7)	343	32
(8× 8 × 8)	512	40
(9× 9 × 9)	729	60
(10× 10 × 10)	1000	70

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin a été fait en utilisant la méthode dite de Monkhorst-Pack. Des grilles homogènes, décalées de (0, 0, 0.5) par rapport au centre de la zone, avec de différentes densités, allant de (2×2×2) à (10×10×10), ont été testées. Par souci d'efficacité numérique, le nombre de points-k correspondant à une grille donnée est réduit par symétrie de telle sorte qu'une partie des points-k permet d'obtenir une précision égale à celle des points-k de la grille initiale. Le nombre des points-k réduit par symétrie de toutes les grilles utilisées est résumé dans le tableau II-2. Pour chaque grille de points-k, l'énergie de coupure a été fixée, en premier lieu, à une valeur de 40Ry et les deux fonctionnelles d'échange et corrélations LDA-PZ et GGA-PBE ont été considérées.

Les figures 2-a, -b, -c, -d, -e, -f et figures 3-a, -b, -c, -d, -e, -f représentent l'évolution des paramètres de la maille (a et c) de GaN, AlN et InN en fonction du nombre des points-k de la grille d'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

Dans le cas de GaN, les figures 2-a et 2-b montrent l'évolution des valeurs des paramètres de maille a et c en fonction du nombre de points-k dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Les courbes d'évolution des deux paramètres de maille présentent des allures quelque peu différentes. La courbe du paramètre a est caractérisée par une décroissance suivie d'un palier de stabilisation à partir d'un certain nombre de points-k, alors que celle du paramètre c, le palier de convergence est précédé plutôt par une croissance.

La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir de la grille de points-k (8×8×8), qui correspond à 40 points-k réduits par symétrie.

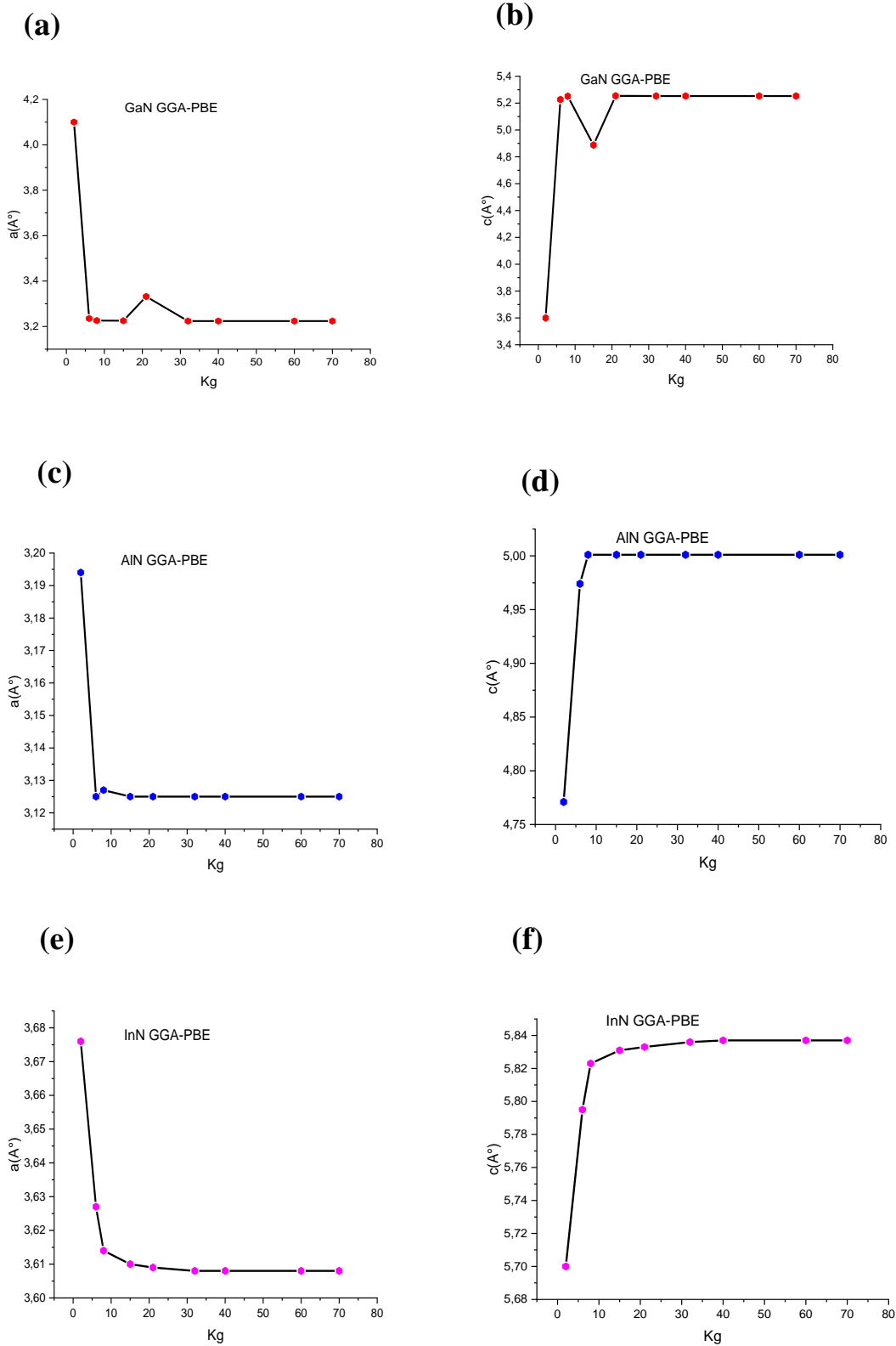


Figure II-2 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du nombre de points-k, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. (a), (b) : GaN. (c), (d) : AlN. (e), (f) : InN.

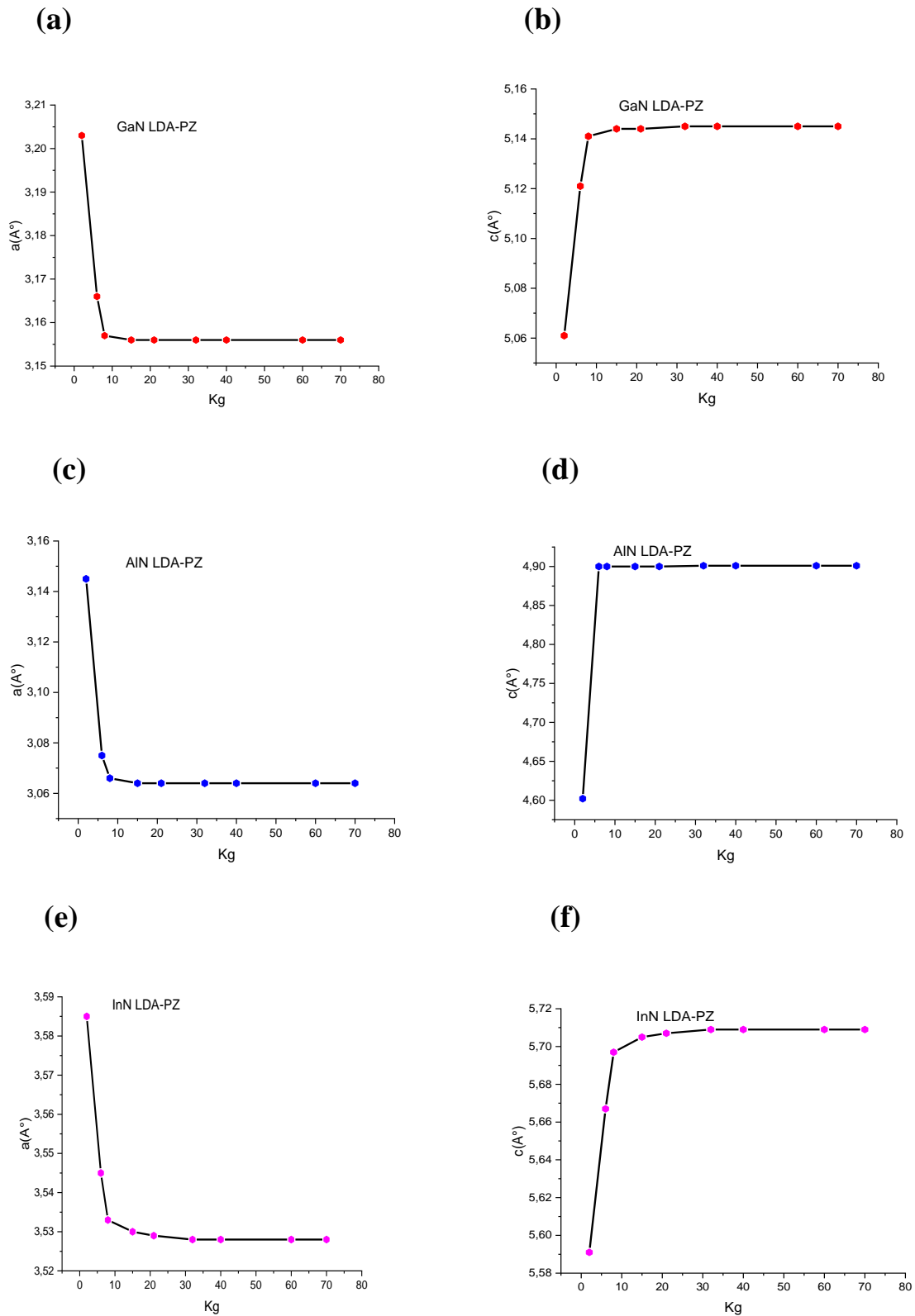


Figure II-3 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du nombre de points- k , dans le cas de la fonctionnelle LDA-PZ. (a), (b) : GaN. (c), (d) : AlN. (e), (f) : InN.

Les valeurs des Paramètres de maille de GaN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle GGA-PBE, sont : $a(\text{GGA-PBE}) = 3.224\text{\AA}$ et $c(\text{GGA-PBE}) = 5.253\text{\AA}$.

Les courbes d'évolution des paramètres de maille a et c de GaN, correspondant à la fonctionnelle LDA-PZ (figure 3-a et 3-b) présentent une allure similaire à celle obtenue dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Comme dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir de la grille de points-k ($8 \times 8 \times 8$), qui correspond à 40 points-k réduits par symétrie. Les valeurs des paramètres de maille de GaN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle LDA-PZ, sont : $a(\text{LDA-PZ}) = 3.156\text{\AA}$ et $c(\text{LDA-PZ}) = 5.145\text{\AA}$.

Dans le cas d'AlN, les figures 2-c et 2-d montrent l'évolution des valeurs des paramètres de maille a et c en fonction du nombre de points-k dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Les courbes d'évolution des deux paramètres de maille présentent des allures quelque peu différentes. La courbe du paramètre a est caractérisée par une décroissance suivie d'un palier de stabilisation à partir d'un certain nombre de points-k, alors que celle du paramètre c , le palier de convergence est précédé plutôt par une croissance. La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir de la grille de points-k ($8 \times 8 \times 8$), qui correspond à 40 points-k réduits par symétrie. Les valeurs des paramètres de maille d'AlN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle GGA-PBE, sont : $a(\text{GGA-PBE}) = 3.125\text{\AA}$ et $c(\text{GGA-PBE}) = 5.001\text{\AA}$.

Les courbes d'évolution des paramètres de maille a et c d'AlN, correspondant à la fonctionnelle LDA-PZ (figure 3-c et 3-d) présentent une allure similaire à celle obtenue dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Comme dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir de la grille de points-k ($8 \times 8 \times 8$), qui correspond à 40 points-k réduits par symétrie. Les valeurs des paramètres de maille d'AlN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle LDA-PZ, sont : $a(\text{LDA-PZ}) = 3.064\text{\AA}$ et $c(\text{LDA-PZ}) = 4.901\text{\AA}$.

Dans le cas d'InN, les figures 2-e et 2-f montrent l'évolution des valeurs des paramètres de maille a et c en fonction du nombre de points-k dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Les courbes d'évolution des deux paramètres de maille présentent des allures quelque peu différentes. La courbe du paramètre a est caractérisée par une décroissance suivie d'un palier de stabilisation à partir d'un certain nombre de points-k, alors que celle du paramètre c , le palier de convergence est précédé plutôt par une croissance. La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir de la grille de points-k ($8 \times 8 \times 8$), qui correspond à 40 points-k réduits

par symétrie. Les valeurs des paramètres de maille d'AlN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle GGA-PBE, sont : a (GGA-PBE) = 3.608Å et c (GGA-PBE) = 5.837Å.

Les courbes d'évolution des paramètres de maille a et c d'InN, correspondants à la fonctionnelle LDA-PZ (figure 3-e et 3-f) présentent une allure similaire à celle obtenue dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Comme dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir de la grille de points-k (8×8×8), qui correspond à 40 points-k réduits par symétrie. Les valeurs des paramètres de maille d'InN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle LDA-PZ, sont : a (LDA-PZ) = 3.528Å et c (LDA-PZ) = 5.709Å.

II-3-1-2 Convergence par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} :

La détermination définitive des paramètres des mailles cristallines de GaN, AlN et InN se fera à l'issue d'une nouvelle étude convergence. Celle-ci portera sur l'énergie de coupure (E_{cut}) qui est un paramètre lié à la taille de la base des ondes planes utilisée pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Cette nouvelle étude sera menée en tenant compte des résultats obtenus lors de l'étude précédente.

La convergence des paramètres des mailles cristallines des trois composés nitrures par rapport à l'énergie de coupure a été étudié en adoptant la grille des points-k de (8×8×8), qui a été révélée comme grille de convergence dans l'étude précédente. Nous avons varié la valeur de l'énergie de coupure entre 30 et 120Ry avec un pas de 10Ry.

Dans ces calculs, les paramètres de maille optimisés lors de l'étude précédente, c'est dire la convergence par rapport aux points de grille des points-k, ont été utilisé comme paramètres de départ au lieu des paramètres expérimentaux. L'étude de convergence par rapport à E_{cut} a été menée dans le cas des deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations LDA-PZ et GGA-PBE. Les figures 4-a, -b, -c, -d, -e, -f et figures 5-a, -b, -c, -d, -e, -f représentent l'évolution des paramètres de la maille (a et c) de GaN, AlN et InN en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

Dans le cas de GaN, les figures 4-a et 4-b montrent l'évolution des valeurs des paramètres de maille a et c en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Les courbes d'évolution des deux paramètres de maille présentent des allures quelque peu différentes. La courbe du paramètre a est caractérisée par une décroissance suivie d'un pallier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de E_{cut} ,

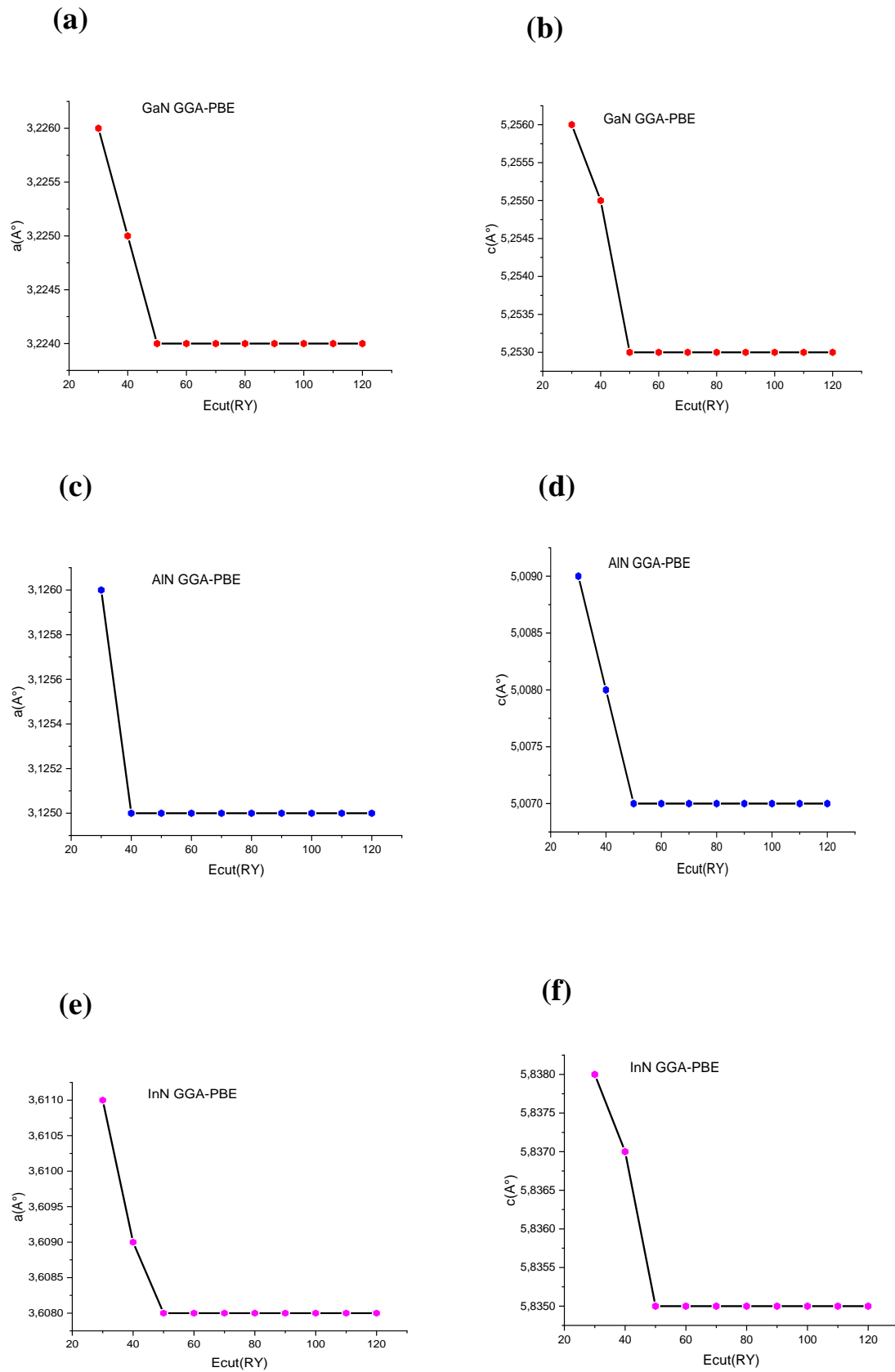


Figure II-4 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de l'énergie de coupure, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. (a), (b) : GaN. (c), (d) : AlN. (e), (f) : InN.

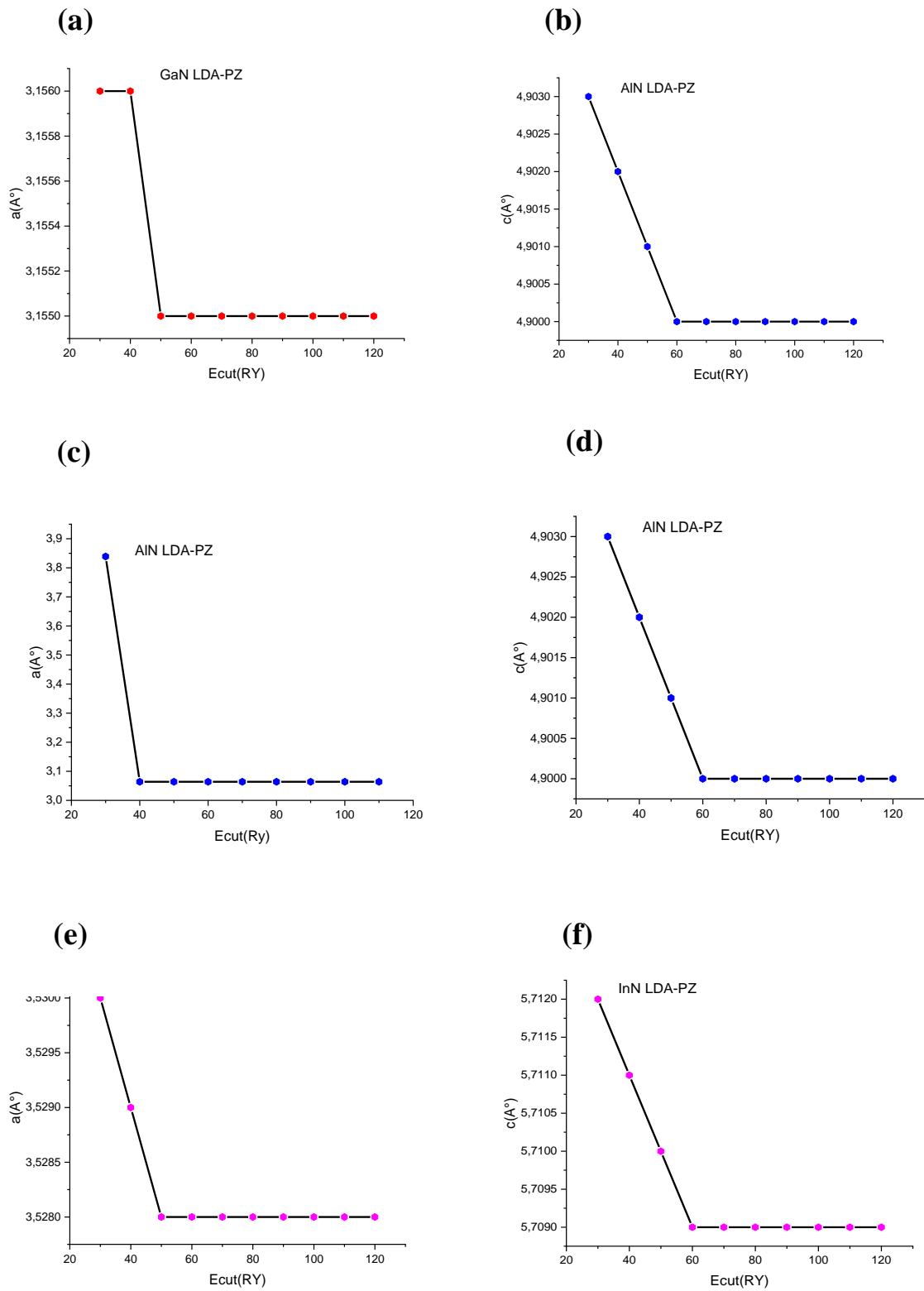


Figure II-5 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de l'énergie de coupure, dans le cas de la fonctionnelle LDA-PZ. (a), (b) : GaN. (c), (d) : AlN. (e), (f) : InN.

alors que celle du paramètre c , le palier de convergence est précédé plutôt par une croissance. La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir d'une valeur de E_{cut} égale à 80Ry. Les valeurs des paramètres de maille de GaN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle GGA-PBE, sont : $a_{optim}(GGA-PBE) = 3.224\text{\AA}$ et $c_{optim}(GGA-PBE) = 5.253\text{\AA}$.

Les courbes d'évolution des paramètres de maille a et c de GaN, correspondants à la fonctionnelle LDA-PZ (figure 5-a et 5-b) présentent une allure similaire à celle obtenue dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Comme dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir d'une valeur de E_{cut} égale à 80Ry. Les valeurs des paramètres de maille de GaN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle LDA-PZ, sont : $a_{optim}(LDA-PZ) = 3.155\text{\AA}$ et $c_{optim}(LDA-PZ) = 5.145\text{\AA}$.

Dans le cas d'AlN, les figures 4-c et 4-d montrent l'évolution des valeurs des paramètres de maille a et c en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Les courbes d'évolution des deux paramètres de maille présentent des allures quelque peu différentes. La courbe du paramètre a est caractérisée par une décroissance suivie d'un pallier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de E_{cut} , alors que celle du paramètre c , le palier de convergence est précédé plutôt par une croissance. La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir d'une valeur de E_{cut} égale à 80Ry. Les valeurs des paramètres de maille d'AlN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle GGA-PBE, sont : $a_{optim}(GGA-PBE) = 3.125\text{\AA}$ et $c_{optim}(GGA-PBE) = 5.007\text{\AA}$.

Les courbes d'évolution des paramètres de maille a et c d'AlN, correspondants à la fonctionnelle LDA-PZ (figure 5-c et 5-d) présentent une allure similaire à celle obtenue dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Comme dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir d'une valeur de E_{cut} égale à 80Ry. Les valeurs des paramètres de maille d'AlN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle LDA-PZ, sont : $a_{optim}(LDA-PZ) = 3.0637\text{\AA}$ et $c_{optim}(LDA-PZ) = 4.900\text{\AA}$.

Dans le cas d'InN, les figures 4-e et 4-f montrent l'évolution des valeurs des paramètres de maille a et c en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Les courbes d'évolution des deux paramètres de maille présentent des allures quelque peu différentes. La courbe du paramètre a est caractérisée par une décroissance suivie d'un pallier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de E_{cut} , alors que celle du paramètre c , le palier de

convergence est précédé plutôt par une croissance. La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir d'une valeur de Ecut égale à 80Ry. Les valeurs des paramètres de maille d'InN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle GGA-PBE, sont : $a_{optim}(GGA-PBE) = 3.608\text{Å}$ et $c_{optim}(GGA-PBE) = 5.835\text{Å}$.

Les courbes d'évolution des paramètres de maille a et c d'InN, correspondants à la fonctionnelle LDA-PZ (figure 5-e et 5-f) présentent une allure similaire à celle obtenue dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Comme dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, La convergence des deux paramètres de maille est atteinte à partir d'une valeur de Ecut égale à 80Ry. Les valeurs des paramètres de maille d'InN convergés par rapport à la grille des points-k, correspondant à la fonctionnelle LDA-PZ, sont : $a_{optim}(LDA-PZ) = 3.528\text{Å}$ et $c_{optim}(LDA-PZ) = 5.709\text{Å}$.

Nos deux études précédentes ont montré que la convergence des paramètres de maille des trois composés nitrures, à savoir GaN, AlN et InN, a lieu pour une grille de points-k de (8×8×8), correspondant à 40 points-k réduits par symétrie, et une énergie de coupure égale à 80Ry. Les conditions de convergences précédentes ont été montrées dans le cas des deux fonctionnelles d'échange et corrélations GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs obtenues des paramètres de mailles optimisés de GaN, AlN et InN sont résumés dans le tableau II.3. En plus de nos valeurs calculées des paramètres de mailles, le tableau II.3 comporte aussi les valeurs expérimentales ainsi que les valeurs calculées par d'autres auteurs en utilisant les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. Ces valeurs serviront de références qui nous permettront d'apprécier la précision et la qualité de nos résultats.

Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, nous avons évalué les écarts relatifs des deux paramètres de mailles (a et c) calculés par rapport aux valeurs expérimentales. Les écarts relatifs des paramètres a et c, exprimés en pourcentage (%), ont été évalués en utilisant les deux relations suivantes :

$$a(\%) = \frac{a_{calc} - a_{exp}}{a_{exp}} \quad (2-1)$$

$$c(\%) = \frac{c_{calc} - c_{exp}}{c_{exp}} \quad (2-2)$$

où a_{calc} et c_{calc} sont les valeurs des paramètres de mailles calculées et a_{exp} et c_{exp} sont les valeurs expérimentales.

Tableau II-3 : valeurs des paramètres de maille calculées et expérimentales des trois matériaux (GaN, AlN et InN) et l'écarte entre les deux avec les fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. Comparé ainsi aux autres résultats obtenus avec la même fonctionnelle d'échange et de corrélation et le pseudo potentiel Ultra-Soft.

Fonctionnelles D'échanges et de corrélations	LDA-PZ		GGA-PBE		Valeurs expérimentales	
	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)
Nos résultats GaN	3,155	5,145	3,224	5,253	3,189 ³⁴	5,185 ³⁴
Autres résultats : GaN	3,193 ³⁶	5,228 ³⁶	3,245 ³⁷	5,296 ³⁷		
Nos résultats AlN	3,0637	4,9	3,125	5,007	3,112 ³⁵	4,982 ³⁵
Autres résultats AlN	3,057 ³⁶	4,943 ³⁶	3,135 ³⁷	5,041 ³⁷		
Nos résultats InN	3,528	5,709	3,608	5,835	3,540 ³⁵	5,705 ³⁵
Autres résultats InN	3,544 ³⁶	5,762 ³⁶	3,614 ³⁶	5,88 ³⁷		

Les résultats obtenus montrent globalement que les valeurs des paramètres de mailles des trois composés nitrure (GaN, AlN, InN) calculés avec la fonctionnelle GGA-PBE sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales alors que les valeurs calculées avec la fonctionnelle LDA-PZ sont sous-estimées.

Dans le cas de GaN, les paramètres de maille a et c, évalués avec la fonctionnelle GGA-PBE, sont surestimés de 1.01% et de 1.3%, respectivement, par rapport aux valeurs

expérimentales. Pour ce qui est de la fonctionnelle LDA-PZ, les valeurs des paramètres a et c sont sous-estimées de 2.32 % et de 0.77%, respectivement.

Dans le cas d'AlN, les paramètres de maille a et c , évalués avec la fonctionnelle GGA-PBE, sont surestimés de 1.3% et de 0.5%, respectivement, par rapport aux valeurs expérimentales. Pour ce qui est de la fonctionnelle LDA-PZ, les valeurs des paramètres a et c sont sous-estimées de 1.55 % et de 1.65%, respectivement.

Dans le cas d'InN, les paramètres de maille a et c , évalués avec la fonctionnelle GGA-PBE, sont surestimés de 1.92% et de 2.28%, respectivement, par rapport aux valeurs expérimentales. Pour ce qui est de la fonctionnelle LDA-PZ, les valeurs des paramètres a et c sont sous-estimées de 0,34% et de 0.77%, respectivement.

On constate donc pour les trois matériaux nitrures-III, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la fonctionnelle GGA-PBE sont supérieures aux valeurs expérimentales et que celles obtenues avec la fonctionnelle LDA-PZ y sont inférieures. Cela traduit des tendances générales de la DFT et celles des fonctionnelles d'échange et corrélations dites standard. Par ailleurs, nos résultats sont en bon accord avec les résultats d'autres études théoriques basés sur la DFT et exécutées avec le même type de pseudo-potential et mêmes fonctionnelles d'échanges et de corrélations.

Parmi les trois matériaux nitrures-III étudiés ici, le nitrure d'indium (InN) possède les valeurs les plus élevées des paramètres de mailles(GGA-PBE) : $a=3.608\text{\AA}$, $c=5.873\text{\AA}$. LDA-PZ: $a=3.528\text{\AA}$, $c=5.873\text{\AA}$), suivi par le nitrure de gallium (GaN) qui possède à son tour les valeurs de (GGA-PBE : $a=3.224\text{\AA}$, $c=5.521\text{\AA}$. LDA-PZ: $a=3.155\text{\AA}$, $c=5.145\text{\AA}$). Le nitrure d'aluminium (AlN) possède les paramètres de maille les plus petits GGA-PBE : $a=3.125\text{\AA}$, $c=5.007\text{\AA}$. LDA-PZ : $a= 3.0637\text{\AA}$, $c=4.9\text{\AA}$). La hiérarchie des paramètres de maille obtenue pour GaN, AlN et InN peut s'expliquer grâce à la taille des atomes métalliques (Ga, Al et In) impliqués dans ces matériaux. En effet, l'Indium est un atome qui possède plus d'électron que le Gallium et qui possède à son tour plus d'électron que l'Aluminium. Autrement dit l'Indium est un atome plus gros que le Gallium, qui est à son tour plus gros que l'Aluminium.

II-4 Propriétés élastiques :

L'élasticité est une propriété physique des solides qui fait partie d'une famille plus générale de propriétés mécaniques.

Les propriétés élastiques d'un solide sont directement reliées à la force des liaisons interatomiques qui assurent sa cohésion. Dans les semi-conducteurs, elles dépendent dans une

large mesure de leur état de contrainte et de déformations locales ou globales. En effet, dans un cristal toute déformation entraîne une modification des positions des atomes les uns par rapport aux autres. Il s'ensuit alors une modification des propriétés des semi-conducteurs : par exemple les énergies de cohésion et les propriétés électroniques (largeur de la bande interdite).

II-4-1 La contrainte :

La contrainte est la force appliquée sur une unité de surface. ³⁸ Selon l'orientation de cette force, on désigne plusieurs types de contraintes : contrainte de traction, de compression, de cisaillement et de torsion.

Si on considère un cube infinitésimal d'un matériau autour d'un point M quelconque représenté dans la figure II-6. L'état de contrainte du cube est défini par la description de l'état de contrainte des trois faces du cube. Cela se fait par la donnée de neuf nombres qui constituent les éléments du tenseur de contraintes. Ce dernier est un tenseur de rang 02, (3×3×3) éléments.

Notation :

X→1 $\bar{\sigma}_{ij}$ Avec i : indice de la direction de la force.

Y→2 j : indice de la face (la direction est perpendiculaire à la face).

Z→3

Le tenseur de contrainte :

$$\bar{\sigma}_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Du fait que le cube élémentaire est en équilibre, implique que le tenseur de contrainte est un tenseur symétrique. $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$

Le tenseur de contrainte comporte donc six composantes indépendantes. Sa forme est donc simplifiée comme suit :

$$\bar{\sigma}_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

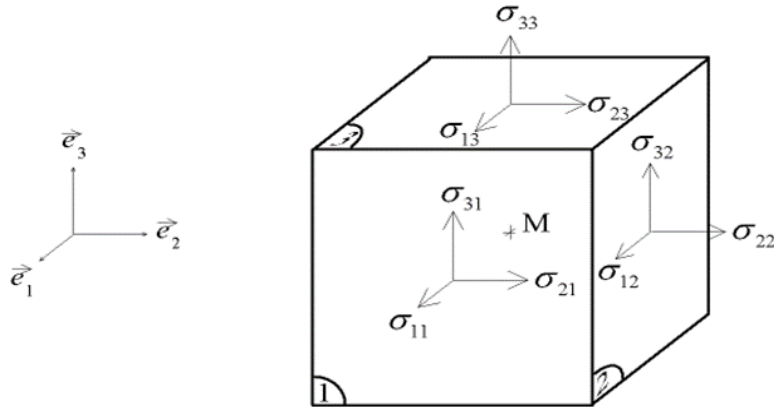


Figure II-6 : Composantes normales et tangentielle d'un tenseur de contrainte. ³⁸

II-4-2 La déformation :

La déformation notée $\bar{\epsilon}$ est le changement de dimension d'un solide sous l'effet d'une contrainte. Elle est exprimée par un tenseur de rang deux, contenant 9 composantes. La symétrie du tenseur de contrainte réduit ce dernier à 6 composantes indépendantes.

Le tenseur de déformation :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

- Les trois composantes diagonales ϵ_{11} , ϵ_{22} et ϵ_{33} représentent les allongements ou les compressions.
- Les autres composantes représentent les déformations de cisaillements.

II-4-3 Elasticité :

L'élasticité est la réponse d'un solide aux contraintes externes qui engendrent des déformations, si cette dernière est réversible, le matériau est élastique.

La loi de Hook :

La loi de Hook, énoncée par Robert Hook en 1676, modélise le comportement des solides élastiques soumis à des contraintes. Elle stipule que ; pour de faible contrainte, la déformation élastique est une fonction linéaire des contraintes.

Tableau II-4 : Notation matricielle de Voigt.

Notation Tensorielle	11	22	33	23	13	12
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Pour les solides anisotropes, la loi de Hook s'exprime :

$$\sigma_{ij} = \sum_{K=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{2.6}$$

Les C_{ijkl} représentent les éléments du tenseur des modules élastiques (rigidité élastique) qui est un tenseur de rang 4, qui ont la dimension d'une $\frac{[force]}{[surface]}$ ou d'une $\frac{[energie]}{[volume]}$.

Du fait de la symétrie des tenseurs de contraintes et de déformation, le tenseur C_{ijkl} de rang 4 se ramène à une matrice C_{ij} (6x6), il se réduit de 81 à 36 composantes indépendantes, par la notation de Voigt (tableau II-4).

*Dans le cadre de la notation de Voigt, les tenseurs de contrainte et déformation sont représentés par un vecteur à 6 composantes comme suit :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \tag{2.7}$$

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \tag{2.8}$$

Avec la notation de Voigt, la loi de Hook devient :

$$\sigma_{ij} = \sum_j^6 C_{ij} \epsilon_j \tag{2.9}$$

Avec C_{ij} est un tenseur de rang 2 à 36 composantes

En exploitant la symétrie du tenseur $C_{ij} : C_{ij}=C_{ji}$ Le nombre de composantes indépendantes sera réduit à 21.

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

II-4-4 Détermination des constantes élastiques :

Dans cette partie du travail nous allons évaluer les constantes élastiques des trois matériaux nitrures, à savoir GaN, AlN et InN.

Un cristal hexagonal, tels que GaN, AlN et InN, possède un tenseur des constantes élastiques avec la forme suivante :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Ce tenseur comporte six constantes élastiques non-nulles, dont cinq sont indépendantes : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44} . La constante C_{66} est reliée aux constantes C_{11} et C_{12} à travers la relation suivante :

$$C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (2.12)$$

Le tenseur des rigidités élastiques \bar{S} , dont les éléments sont S_{ij} , qui est le tenseur inverse de \bar{C} , a la même forme que celui des constantes élastiques (2.11).

Pour qu'un cristal soit mécaniquement stable, il faut que son énergie de déformation soit une forme quadratique positivement définie. Cette dernière implique les conditions sur les constantes élastiques, c'est-à-dire que sa stabilité est directement liée aux valeurs de certaines constantes élastiques. Pour un système hexagonal, les conditions de stabilité de Born-Huang, sont donnés par :

$$C_{44} > 0 \quad (2.13)$$

$$C_{11} > |C_{12}| \quad (2.14)$$

$$(C_{11}+C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (2.15)$$

Dans le présent travail, les constantes élastiques des trois matériaux nitrures-III ont été déterminées en utilisant la méthode dite déformation-énergie. Dans cette méthode, on impose une déformation donnée (action) à la maille cristalline et on calcule son énergie de déformation élastique (réponse). La densité d'énergie de déformation élastique emmagasinée dans le cristal est exprimée, dans la notation dite de Voigt par :

$$U = \frac{E-E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (2.16)$$

E et E_0 Représentent respectivement, l'énergie de la maille déformée et non-déformée. V_0 est le volume de la maille non-déformée. Les ε_i représentent les éléments du tenseur des déformations dans la notation de Voigt.

Pour le calcul des constantes élastiques on impose une déformation (action) au système cristallin et on étudie sa réponse qui est l'énergie élastique.

La maille hexagonale possède cinq déformations ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_4 et ε_5 qui dépendent de l'amplitude δ qui sont :

$$\varepsilon_1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & -2\delta \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ -2\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

$$\varepsilon_4 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{\delta}{2} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_5 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & \delta & 0 \\ 0 & 0 & -2\delta \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ \delta \\ -2\delta \\ 0 \\ \frac{\delta}{2} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Chacune des cinq déformations précédentes donne lieu à une énergie élastique de forme particulière. Les densités d'énergie de déformation élastique (U_1, U_2, U_3, U_4 et U_5) correspondants aux cinq déformations imposées, sont données par les relations suivantes :

$$U_1 = [C_{11} + C_{12}] \delta^2 \quad (2.22)$$

$$U_2 = [C_{11} - C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}] \delta^2 \quad (2.23)$$

$$U_3 = \frac{1}{2} C_{33} \delta^2 \quad (2.24)$$

$$U_4 = \frac{1}{4} [C_{11} - C_{12}] \delta^2 \quad (2.25)$$

$$U_5 = C_{44} \delta^2 \quad (2.26)$$

Les relations précédentes, qui présentent une dépendance quadratique en δ , peuvent être utilisées pour déterminer les constantes élastiques du matériau. En effet, en imposant une déformation donnée, une courbe peut être générée pour différentes valeurs de la déformation δ . Un ajustement (ou fit) parabolique de cette courbe permet d'aboutir à une équation algébrique impliquant certaines constantes élastiques. La résolution du système d'équations issu des cinq déformations permet de remonter aux cinq constantes élastiques du matériau.

La figure II-7 nous montre une parabole de $U(\delta)$ illustrant les points du fit parabolique (N_p) ; chaque déformation des six précédentes est appliquée plusieurs fois avec des amplitudes inférieurs ou égales à δ_{\max} le nombre de fois correspond au nombre de points du fit parabolique qui précise le nombre de structures déformées et qui sont générées. Pour le code CASTEP, dans chaque point du fit parabolique il s'arrête pour effectuer une optimisation géométrique (positions atomiques) pour le calcul de l'énergie U et ensuite les constantes élastiques C_{ij} en utilisant les paramètres de maille optimisés.

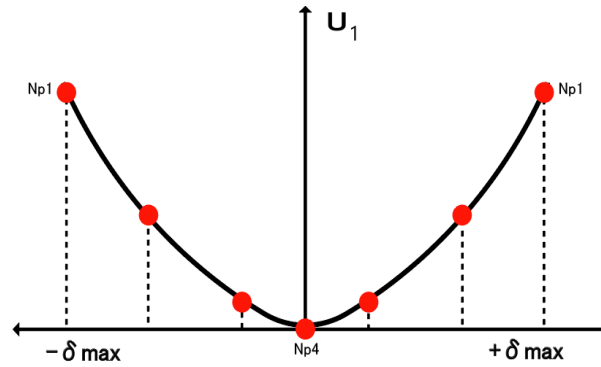


Figure II-7 : La Parabole de $U(\delta)$ qui montre les points du fit parabolique (N_p) correspondant aux valeurs égales ou inférieures à l'amplitude de déformation maximale δ_{\max} .

Afin de déterminer les constantes élastiques des trois matériaux on a mené quatre études de convergences. La première par rapport à la grille de points-k, la deuxième par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} , une troisième par rapport au nombre de point du fit parabolique N_p et une dernière par rapport à une valeur maximal du paramètre de déformation δ_{\max} (amplitude de déformation). Dans l'ensemble des calculs on a adopté deux fonctionnelles d'échanges et de corrélation GGA-PBE et LDA-PZ et des pseudos potentiels Ultra-Doux.

II-4-4-1 Etude de convergence par rapport à la grille de point K_g :

La première étude de convergence de constantes élastiques des trois composés GaN, AlN et InN a été réalisé par rapport à la grille de points-k utilisée dans l'échantillonnage de la première zone de Brillouin en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack. Des grilles homogènes décalées de $(0, 0, 0.5)$ par rapport au centre de la zone avec des densité allant de $(2 \times 2 \times 2)$ jusqu'à $(10 \times 10 \times 10)$. Pour chaque grille de point-k, l'énergie de coupure a été fixée à une valeur de $80Ry$, la valeur de l'amplitude de déformation maximale δ_{\max} es à $0,003$ et celle du nombre de point du fit parabolique N_p à 4 .

Les figures 8-a, -b, -c, -d, -e et -f représentent l'évolution des constantes élastiques C_{ij} de GaN, AlN et InN en fonction du nombre des points-k de la grille d'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

D'après les figures d'évolution des constantes élastiques en fonction de k_g , des les trois matériaux GaN, AlN et InN, on remarque que les valeurs des constantes élastiques C_{ij} présentent une certaine variation rapide suivied'une faible variation de faible et puis finalement une stabilité à partir d'un certain nombre de points-k. On déduit que la meilleure convergence

pour les deux fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ est atteinte à la valeur du nombre de points réduits $K = 40$.

II-4-4-2 Etude de convergence par rapport à l'énergie de coupure E_{cut}

La convergence des constantes élastiques des trois composés nitrures par rapport à l'énergie de coupure a été étudié en adoptant la grille des points-k de $(8 \times 8 \times 8)$, qui a été révélée comme grille de convergence dans l'étude précédente. Nous avons varié la valeur de l'énergie de coupure entre 30 et 120Ry avec un pas de 10Ry. La valeur de l'amplitude de déformation maximale δ_{max} a été fixée à 0,003 et celle du nombre de point du fit parabolique N_p a été fixée à 4. L'étude de convergence par rapport à E_{cut} a été menée dans le cas des deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations LDA-PZ et GGA-PBE.

Les figures 9-a, -b, -c, -d, -e et -f représentent l'évolution des constantes élastiques C_{ij} de GaN, AlN et InN en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement. D'après les figures de l'évolution des constantes élastiques en fonction des valeurs des énergies obtenues pour les trois matériaux GaN, AlN et InN, on remarque que les constantes élastiques C_{ij} présentent au début une faible variation des valeurs, ensuite un pallier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. On déduit que la convergence des constantes élastiques des trois matériaux pour la fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ est atteinte à la valeur de $E_{cut} = 80\text{Ry}$.

II-4-4-3 Etude de convergence par rapport au nombre de points du fit parabolique :

La convergence des constantes élastiques des trois composés nitrures par rapport au nombre de points du fit parabolique a été étudiée en adoptant la grille des points-k de $(8 \times 8 \times 8)$ et une valeur de E_{cut} égale à 80 Ry. Ces valeurs ont été révélées dans les études précédentes comme des valeurs convergentes. L'amplitude de déformation maximale est fixée à 0,003 en faisant varié le nombre de point du fit parabolique N_p de 2 à 8 avec un pas de 2. Cette étude a été menée avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. Les figures 10, -a, -b, -c, -d, -e et -f représentent l'évolution des constantes élastiques C_{ij} de GaN, AlN et InN en fonction du nombre de points du fit parabolique, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

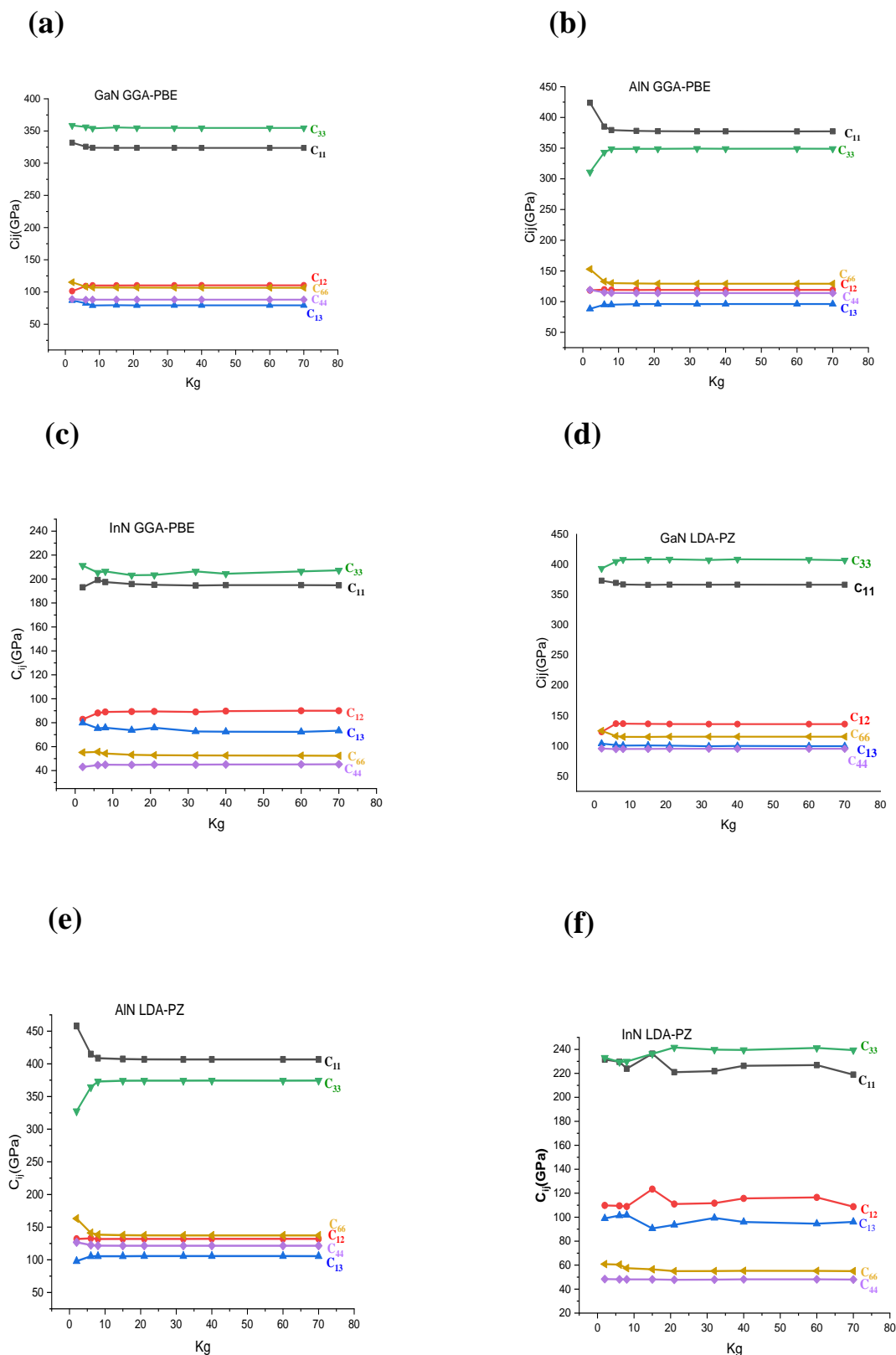


Figure II-8 : Evolution des constantes élastiques C_{ij} en fonction du nombre de points-k dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ respectivement.

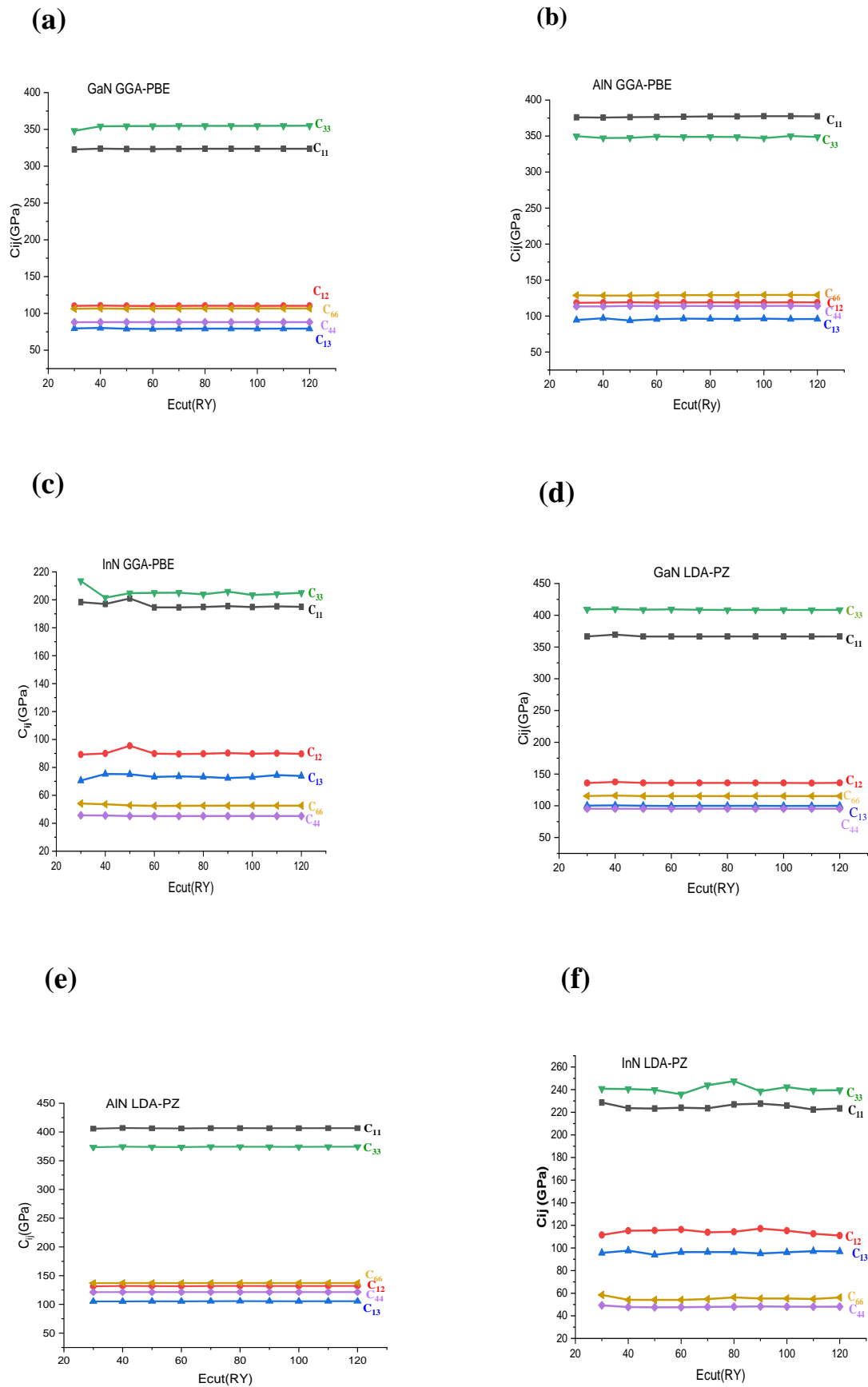


Figure II-9 : Evolution des constantes élastiques C_{ij} en fonction de l'énergie de coupe E_{cut} dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ respectivement.

. D'après les figures de l'évolution des constantes élastiques en fonction des valeurs du nombre de point du fit parabolique N_p pour les trois matériaux GaN, AlN et InN, on remarque que les valeurs des constantes élastiques C_{ij} sont pratiquement constants. On considère que la convergence est atteinte à la valeur $N_p=4$ pour les trois matériaux avec les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations GGA-PBE et LDA-PZ.

II-4-4-4 Etude de convergence par rapport aux valeurs de δ_{max} :

La détermination définitive des constantes élastiques C_{ij} de GaN, AlN et InN s'est faite à l'issue d'une dernière étude convergence. Celle-ci a porté sur l'amplitude de déformation maximale δ_{max} . Cette dernière étude a été menée en tenant compte des résultats obtenus lors des études précédentes.

La convergence des constantes élastiques C_{ij} des trois composés nitrures par rapport à l'amplitude de déformation maximale a été étudié en adoptant la grille des points-k à $(8 \times 8 \times 8)$, l'énergie de coupure à 80 Ry et le nombre de points du fit parabolique $N_p = 4$. La valeur de l'amplitude de déformation maximale a été variée de 0,001 à 0,01 avec un pas de 0,001. Cette étude de convergence a été menée dans le cas des deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations LDA-PZ et GGA-PBE.

Les figures 11, -a, -b, -c, -d, -e et -f représentent l'évolution des constantes élastiques C_{ij} de GaN, AlN et InN en fonction de l'amplitude de déformation maximale δ_{max} , dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement. D'après les courbes d'évolution des constantes élastiques C_{ij} en fonction des valeurs de l'amplitude maximal δ_{max} pour les trois matériaux GaN, AlN et InN, on remarque que les valeurs des constantes élastique C_{ij} présentent une petite faible variation pour les deux premières valeurs de δ_{max} à 0,001 ; 0,002 et 0,003 respectivement et une stabilité apparait ensuite à partir de la valeur de δ_{max} à partir de 0,003 cette dernière est la valeur de la meilleure convergence des constantes élastiques pour les trois matériaux étudié pour cette convergence avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ.

D'après les résultats des quatre convergences on constate que les trois matériaux convergent à une grille de point k- $(8 \times 8 \times 8)$, à une valeur de l'énergie de coupure ($E_{cut}=80$ Ry), au nombre de points du fit paraboliques ($N_p=4$) et à une valeur de l'amplitude de déformation maximale ($\delta_{max}=0,003$). Les résultats finaux sont résumés dans les tableaux II-4, II-5 et II-6.

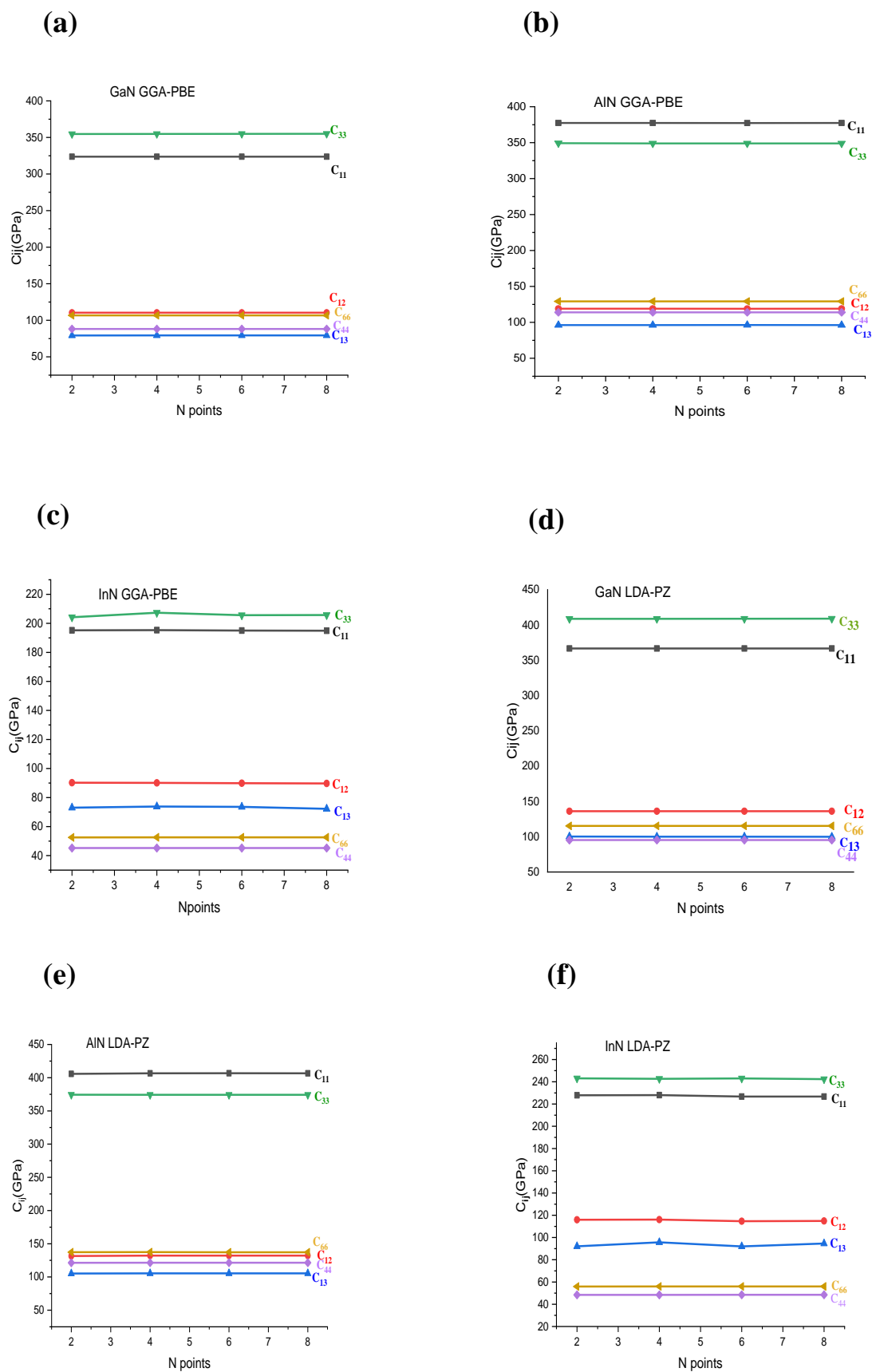


Figure II-10 : Evolution des constantes élastiques C_{ij} en fonction du nombre de point du fit parabolique N_p dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ respectivement.

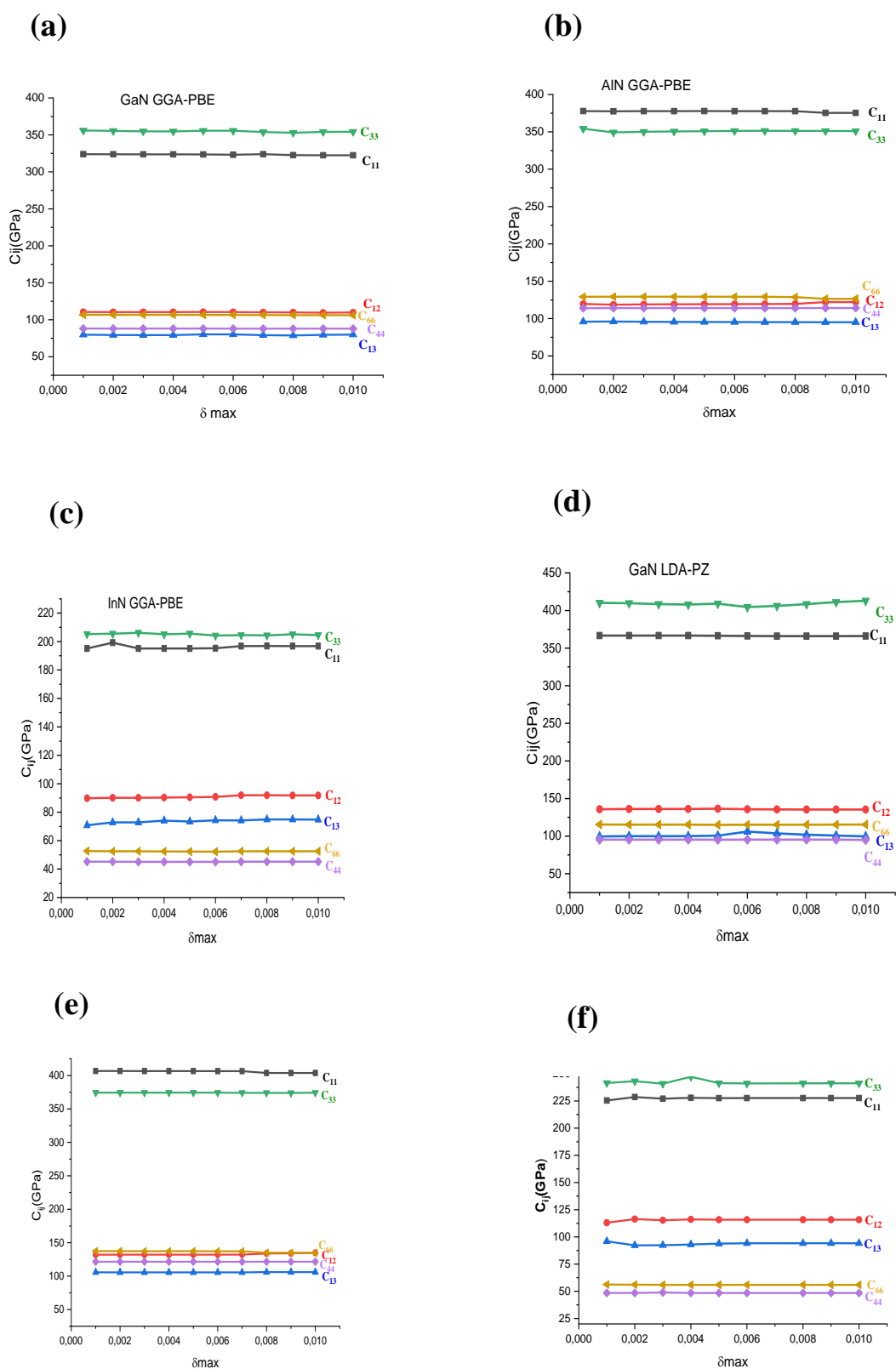


Figure II-11 : Evolution des constantes élastiques C_{ij} en fonction du nombre de l'amplitude de déformation maximal δ_{max} dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement

Tableau II-5 : Valeurs des constantes élastiques C_{ij} de GaN calculées avec le pseudopotentiels Ultra-Doux et les deux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE, comparées avec les valeurs expérimentales et autres études antérieures.

C_{ij}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
C_{ij} (GPa) LDA-PZ	336,7	136,1	99,9	408,5	95,3	115,3
Autres résultats LDA-PZ (GPa) ³⁹	374,4	126,6	80,9	441,9	98,9	123,9
C_{ij} (GPa) GGA-PBE	323,6	110,4	79,4	354,7	88,1	106,5
Autres résultats GGA-PBE (GPa) ³⁹	353,4	82,6	51,8	380,4	98,5	135,7
C_{ij} exp (GPa) ⁴⁰	390	145	106	398	105	124

Le tableau II-5 représente les valeurs des constantes élastiques calculées et expérimentales de GaN obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ.

Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, nous avons calculé les écarts relatifs des constantes élastiques C_{ij} par rapport aux valeurs expérimentales. Les écarts relatifs des constantes élastiques, exprimés en pourcentage (%), ont été évalués en utilisant la relation suivante :

$$C_{ij}(\%) = \frac{C_{ij}^{calc} - C_{ij}^{exp}}{C_{ij}^{exp}} \quad (2.27)$$

Avec, C_{ij}^{calc} les valeurs des constantes élastiques calculées et C_{ij}^{exp} les valeurs des constantes élastiques expérimentale.

Les valeurs des constantes élastiques de GaN obtenues avec la fonctionnelle LDA-PZ sont plus proches des valeurs expérimentales, que les valeurs obtenues avec GGA-PBE. Elles sont sous-estimées de 5.98% pour C_{11} , de 6.14% pour C_{12} , de 5.75% pour C_{13} , de 9.22% pour C_{44} , de 7.03% pour C_{66} et enfin la valeur de C_{33} est surestimée de 2,65%. Les valeurs obtenues avec GGA-PBE sont sous-estimées de 16,9% pour C_{11} , de 23.88% pour C_{12} , de 25% pour C_{13} , de 10.83% pour C_{33} , de 16% pour C_{44} et de 13.27% pour C_{66} .

Tableau II-6 : Valeurs des constantes élastiques C_{ij} d'AlN calculées avec le pseudos potentiels Ultra-Doux et les deux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE, comparées avec les valeurs expérimentales et autres études antérieurs.

C_{ij}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
C_{ij} (GPa) LDA-PZ	406,7	132,1	105,6	374,3	121,4	137,3
Autres résultats LDA-PZ (GPa) ⁴¹	397	145	115	371	115	126
C_{ij} (GPa) GGA-PBE	337,4	119,0	96,1	348,9	113,9	129,2
Autres résultats GGA-PBE (GPa) ⁴²	376	126	98	356	116	125
C_{ij} exp (GPa) ⁴³	410,5	148,5	98,9	384,5	124,6	131

Le tableau II-6 représente les valeurs des constantes élastiques calculées et expérimentales d'AlN obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ.

Les valeurs des constantes élastiques d'AlN obtenues avec la fonctionnelle LDA-PZ sont plus proches des valeurs expérimentales, que les valeurs obtenues avec GGA-PBE. Elles sont sous-estimées de (1%) pour C_{11} , de (11,11%) pour C_{12} , de (3,64%) pour C_{33} , de (2,53%) pour C_{44} et surestimées de (6,8%) pour C_{13} et de (4,84%) pour C_{66} . Les valeurs obtenues avec la GGA-PBE sont sous-estimées de (8%) pour C_{11} , de (19,87%) pour C_{12} , de (3,15%) pour C_{13} , de (9,88%) pour C_{33} , de (8,46%) pour C_{44} et de (1,28%) pour C_{66} .

Le tableau II-7 représente les valeurs des constantes élastiques calculées et expérimentales d'InN obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ.

Les valeurs des constantes élastiques d'InN obtenues avec la fonctionnelle LDA-PZ sont plus proches des valeurs expérimentales, que les valeurs obtenues avec GGA-PBE. Elles sont surestimées de (0,93%) pour C_{11} , de (5,78%) pour C_{12} et de (17,51%) pour C_{33} et sous-estimées de (14,44%) pour C_{13} , de (11,1%) pour C_{44} et de (1,89%) pour C_{66} . Les valeurs,

Tableau II-7 : Valeurs des constantes élastiques C_{ij} d'InN calculées avec le pseudopotentiels Ultra-Soft et les deux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE, comparées avec les valeurs expérimentales et autres études antérieures.

C_{ij}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
C_{ij} (GPa) LDA-PZ	227,1	115,3	92,4	240,9	48,9	56,9
Autres résultats LDA-PZ (GPa) ⁴¹	229	116	97	238	50	56,5
C_{ij} (GPa) GGA-PBE	195,1	90,1	72,8	206,2	45,1	52,9
Autres résultats GGA-PBE (GPa) ⁴²	197	93	76	201	48	52
C_{ij} exp (GPa) ⁴⁴	225	109	108	205	55	58

obtenues avec la GGA-PBE sont sous-estimées de (13,31%) pour C_{11} , de (17,36%) pour C_{12} , de (32,6%) pour C_{13} , de (22,19%) pour C_{33} , de (17,92%) pour C_{44} et de (9,5%) pour C_{66} .

Pour conclure, les résultats des constantes élastique C_{ij} des trois matériaux GaN, AlN et InN obtenues avec la fonctionnelle LDA-PZ présentent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales comparativement à celles obtenues avec la fonctionnelle GGA-PBE. La hiérarchie des constantes élastiques obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ peuvent être reliées aux paramètres de maille cristallines, car ceux obtenus avec la LDA-PZ sont inférieurs par rapport aux paramètres obtenus avec la GGA-PBE alors les paramètres de plus petites valeurs correspondent aux fortes liaisons donc aux constantes élastiques C_{ij} plus élevées. Ce qui confirme la justesse de nos résultats.

Par ailleurs, nous avons également vérifié la stabilité mécanique des trois matériaux GaN, AlN et InN, qui est liée aux valeurs de certaines constantes élastiques, tel que pour un système hexagonal, les conditions de stabilité de Born-Huang.

II-5-5 Les modules élastiques :

Les modules élastiques sont des grandeurs intrinsèques du matériau. Ils définissent le rapport d'une contrainte à la déformation élastique provoqué par cette contrainte. Ils sont déterminés à partir des constantes élastiques. Parmi les modules élastiques, on cite :

Le module de compression (B) d'un matériau est défini comme étant la variation relative de son volume V par unité de la pression hydrostatique appliquée P.⁴⁵

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2.28)$$

Où, P est la pression et V le volume. Comme nous travaillons ici à T constante, on l'appelle aussi module de rigidité isotherme ou encore module de volume. Module de compression permet de quantifier la réponse du solide à un changement de pression, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état. Cependant, la dérivée suivant V n'est pas bien définie car on peut la faire selon des chemins différents.⁴⁶

Le module de compression peut s'obtenir à partir des constantes élastiques Cij à partir de la relation de Voigt :

$$B^V = \frac{1}{9} [2C_{11} + C_{33} + 2(C_{12} + 2C_{13})] \quad (2.29)$$

Le module de compression peut s'obtenir à partir des constantes de rigidité Sij à partir de la relation de Reuss :

$$B^R = [2S_{11} + S_{33} + 2(S_{12} + 2S_{13})]^{-1} \quad (2.30)$$

Selon Hill, la valeur du module de compression peut s'obtenir comme une moyenne :

$$B^H = \frac{B^V + B^R}{2} \quad (2.31)$$

Le module de cisaillement G est le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation résultant. Le module de cisaillement, aussi appelé module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur propre à chaque matériau et intervient dans la caractérisation des déformations causées par les efforts de cisaillement.⁴⁷

Dans l'approximation de Voigt, le module de cisaillement s'exprime :

$$G^V = \frac{1}{15} [(2C_{11} + C_{33} - (C_{12} + 2C_{13})) + (C_{12} + 2C_{13}) + 3(2C_{44} + C_{66})] \quad (2.32)$$

Dans l'approximation de Reuss, le module de cisaillement s'exprime :

$$G^R = 15 [4(2S_{11} + S_{33}) - 4(S_{12} + 2S_{13}) + 3(2S_{44} + S_{66})]^{-1} \quad (2.33)$$

Dans l'approximation de Hill, le module de cisaillement s'exprime :

$$G^H = \frac{G^V + G^R}{2} \quad (2.34)$$

Le module de Young ou d'élasticité (E), caractérise la rigidité du matériau. C'est une grandeur qui relie la contrainte appliquée (σ) à la déformation (ϵ) résultante dans le domaine élastique.⁴⁸

Dans l'approximation de Voigt, le module de Young s'exprime :

$$E^V = 2 G^V (1 + \nu^V) \quad (2.35)$$

Dans l'approximation de Reuss, le module de Young s'exprime :

$$E^R = 2 G^R (1 + \nu^R) \quad (2.36)$$

Dans l'approximation de Hill, le module de Young s'exprime :

$$E^H = \frac{E^V + E^R}{2} \quad (2.37)$$

Le coefficient de Poisson (ν) représente, dans le cas d'une traction uni-axiale, le taux de déformation transversale (perpendiculaire à la direction de la contrainte) du matériau par rapport à la déformation longitudinale (parallèle à la direction de la contrainte).⁴⁹ Le coefficient de Poisson s'exprime par le rapport suivant :

$$\nu = - \frac{\left(\frac{\Delta r}{r_0}\right)}{\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)} \quad (2.38)$$

Avec $\left(\frac{\Delta r}{r_0}\right)$ est la déformation transversale et $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)$ est la déformation longitudinale.

Dans l'approximation de Voigt, le coefficient de Poisson s'exprime :

$$\nu^V = \frac{1}{2} \left[\frac{3B^V - 2G^R}{B^V + 3G^R} \right] \quad (2.39)$$

Dans l'approximation de Reuss, le coefficient de Poisson s'exprime :

$$\nu^R = \frac{1}{2} \left[\frac{3B^R - 2G^R}{G^R + 3B^R} \right] \quad (2.40)$$

Dans l'approximation de Hill, le coefficient de Poisson s'exprime :

$$\nu^H = \frac{\nu^V + \nu^R}{2} \quad (2.41)$$

En exploitant les valeurs des constantes élastiques déterminées précédemment, lors des différentes études de convergence, on a pu évaluer analytiquement les différents modules élastiques, dont le module de Young, module de compression, module de cisaillement et coefficient de Poisson, des trois matériaux semi-conducteurs GaN, AlN et InN, en adoptant, les deux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE. A cet effet, l'évaluation des modules élastiques s'est faite à l'aide des formules de Voigt, de Reuss et celle de Hill. Les valeurs calculées avec la méthode de Hill ont été comparées aux résultats expérimentaux. Dans le cas particulier de InN, est dû à la non-disponibilité des valeurs expérimentales des différents modules élastiques, nous avons produit des références en utilisant les constantes élastiques mesurées expérimentalement.

Nos résultats relatifs aux différents modules élastiques, pour les trois matériaux GaN, AlN et InN, ont été calculés avec des constantes élastiques et des constantes de rigidité évaluées avec une grille de points- k ($8 \times 8 \times 8$), une valeur de E_{cut} de 80Ry, Nombre de points du fit parabolique de N_p de 4 et l'amplitude de déformation maximale δ_{max} à 0.003. Ces résultats sont rassemblés dans les tableaux II-7, II-8 et II-9.

Le tableau II-8 représente les valeurs des modules élastiques de GaN obtenus avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs des différents modules élastiques obtenues avec la méthode de Hill sont toujours comprises entre les valeurs de Voigt et de Reuss. Comme cela a été précisé précédemment la moyenne de Hill a été comparée aux valeurs expérimentales. Les valeurs des modules élastiques évaluées avec la fonctionnelle LDA-PZ sont plus proches des valeurs expérimentales. Les valeurs du module de compression et du coefficient de Poisson sont surestimées de 18,55% et de 14,35%, respectivement. Les valeurs du module de cisaillement et du module de Young sont sous-estimées de 2.42% et de 3.033%, respectivement. Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, le module de cisaillement est sous-estimé de 10.29%, alors que le module de Young l'est de 12.004%. Cependant, une surestimation de 0.67% et de 7.43% a été enregistrée pour le module de compression et le coefficient de Poisson, respectivement.

Le tableau II-9 représente les valeurs des modules élastiques d'AlN obtenus avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs des différents modules élastiques obtenues avec la méthode de Hill sont toujours comprises entre les valeurs de Voigt et de Reuss. Comme cela a été précisé précédemment la moyenne de Hill a été comparée aux valeurs expérimentales. Les valeurs des modules élastiques évaluées avec la fonctionnelle LDA-PZ sont plus proches des valeurs expérimentales. La valeur du coefficient de Poisson est surestimée de 0.85% alors que celle du module de compression est sous-estimée de 5.53%. Les valeurs du module de cisaillement et du module de Young sont également sous-estimées de 4.98% et de 5.09%, respectivement. Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, tous les modules élastiques sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales. En effet, le module de compression est sous-estimé de 15.2%, alors que le module de cisaillement l'est à 11.02%. La valeur du module de Young est sous-estimée à 11.8%, alors que celle du coefficient de Poisson l'est à 4.69%.

Tableau II-8 : Modules élastiques de GaN calculés avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs expérimentales y sont aussi mentionnées.

Modules élastiques (GPa)	Méthodes	GGA-PBE	LDA-PZ	Valeurs expérimentales
Compression B (GPa)	Voigt	171,136	201,5	170 ⁵⁰
	Hill	171,10	201,543	
	Reuss	171,139	201,543	
Cisaillement G (GPa)	Voigt	105,473	114,923	116 ⁵¹
	Hill	104,068	113,201	
	Reuss	102,664	111,478	
Young E (GPa)	Voigt	262,494	289,705	295 ⁵²
	Hill	259,588	286,052	
	Reuss	256,668	282,381	
Coefficient de poisson μ (GPa)	Voigt	0,2443	0,2604	0,23 ⁵³
	Hill	0,2471	0,263	
	Reuss	0,2471	2,665	

Tableau II-9 : Modules élastiques de AlN calculés avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ, Les valeurs expérimentales y sont aussi mentionnées.

Modules Elastiques	Méthodes	GGA-PBE	LDA-PZ	Valeurs expérimentales
Compression B (GPa)	Voigt	191,8522	208,2852	220,3 ⁵⁴
	Hill	186,8187	207,8469	
	Reuss	181,7851	207,4086	
Cisaillement G (GPa)	Voigt	124,4764	132,3493	138,88 ⁵⁵
	Hill	123,5730	131,9693	
	Reuss	122,6696	131,5892	
Young E (GPa)	Voigt	306,8904	327,6412	344,29 ⁵⁶
	Hill	303,6609	326,7533	
	Reuss	300,4314	325,8553	
Coefficient de poisson μ (GPa)	Voigt	0,233	0,2378	0,24 ⁵⁷
	Hill	0,2288	0,2379	
	Reuss	0,2245	0,2381	

Tableau II-10 : Modules élastiques d'InN calculés avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs expérimentales y sont aussi mentionnées.

Modules élastiques (GPa)	Méthodes	GGA-PBE	LDA-PZ	Valeurs expérimentales
Compression B (GPa)	Voigt	118,6185	144,5269	114,83
	Hill	118,6086	144,5074	
	Reuss	118,5986	144,4878	
Cisaillement G (GPa)	Voigt	52,5965	57,0474	55,54
	Hill	52,0241	56,2602	
	Reuss	51,4517	55,4730	
Young E (GPa)	Voigt	137,4711	151,2429	147,74
	Hill	136,1626	149,3903	
	Reuss	134,8540	147,5377	
Coefficient de poisson μ (GPa)	Voigt	0,3296	0,218	0,33
	Hill	0,32	0,2718	
	Reuss	0,3104	0,3255	

Le tableau II-10 représente les valeurs des modules élastiques d'InN obtenus avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs des différents modules élastiques obtenues avec la méthode de Hill sont toujours comprises entre les valeurs de Voigt et de Reuss. Comme cela a été précisé précédemment la moyenne de Hill a été comparée aux valeurs expérimentales. Les valeurs des modules élastiques évaluées avec la fonctionnelle LDA-PZ sont plus proches des valeurs expérimentales. Les valeurs des modules de compression, de cisaillement et de Young sont surestimées par rapports aux valeurs expérimentales de 25.84%, de 1.3% et de 1.117%, respectivement. Cependant, la valeur du coefficient de Poisson est quant à elle sous-estimée de 17.6515% par rapport à la valeur expérimentale. Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, Les valeurs des modules de cisaillement et de Young ainsi que le coefficient de Poisson sont sous-estimées de 6,33%, de 7,8364% et de 3,03%, respectivement. Cependant, la valeur du module de compression est quant à elle surestimée de 3,29% par rapport à la valeur expérimentale.

Globalement, les valeurs des modules élastiques relatives aux trois matériaux, en l'occurrence GaN, AlN et InN, obtenues avec la fonctionnelle d'échange et de corrélations de type LDA-PZ présentent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales que celle obtenues avec la fonctionnelle GGA-PBE.

En s'appuyant sur les résultats rapportés dans les tableaux II-6, II-7 et II-8, nous pouvons tirer les tendances suivantes, relatives aux modules élastiques des trois matériaux nitrures-III traités. Ainsi, la valeur du module de compression (B) d'AlN est plus grande que celle de GaN, qui est à son tour plus grande que celle d'InN. Donc le Nitrure d'Aluminium est moins compressible que le Nitrure de Gallium et le Nitrure d'Indium. La valeur du module de cisaillement (G) d'AlN est plus grande que la valeur de GaN et d'InN. Donc le Nitrure d'Aluminium est plus résistant aux cisaillements que le Nitrure de Gallium et le Nitrure d'Indium. Par ailleurs, la valeur du module de Young (E) d'AlN est plus grande que la valeur de GaN et d'InN. Donc le Nitrure d'Aluminium est plus résistant à la traction que le Nitrure de Gallium et le Nitrure d'Indium.

II-6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude de deux propriétés essentielles et fondamentales des trois matériaux GaN, AlN et InN, dans la phase wurtzite, à savoir les propriétés structurales et les propriétés élastiques. Pour cela nous avons effectué des simulations atomistiques en utilisant le code de calcul CASTEP, basé sur la théorie de la DFT, en adoptant les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations GGA-PBE et LDA-PZ.

En premier lieu, nous avons calculé les paramètres de maille de GaN, AlN et InN. Pour cela, nous avons mené deux études de convergences l'une par rapport à la grille de points-k et l'autre par rapport à la l'énergie de coupure. Durant ces études, nous avons montré que pour les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations GGA-PBE et LDA-PZ, les trois matériaux convergent à la même grille de point-K ($8 \times 8 \times 8$) et à la même valeur de l'énergie de coupure, $E_{cut}=80\text{Ry}$. Nous avons montré que pour les paramètres de maille, la fonctionnelle GGA-PBE présente un meilleur accord avec les valeurs expérimentales, que la fonctionnelle LDA-PZ.

En deuxième lieu, nous avons évalué les constants élastiques des trois matériaux nitrures en exploitant les paramètres de mailles optimisés et déterminés lors des études de convergences précédentes. Dans ce cas, quatre études de convergences ont été menées, la première étant par rapport à la grille de points-k, la deuxième par rapport à l'énergie de coupures, la troisième par rapport au nombre de points du fit parabolique N_p et enfin la quatrième et dernière par rapport à l'amplitude de déformation δ_{max} . Au cours de ces études de convergences, nous avons montré que les constantes élastiques des trois matériaux GaN, AlN et InN convergent à la même grille de points-k ($8 \times 8 \times 8$), à la même valeur de l'énergie de coupure E_{cut} à 80 Ry, à la même valeur

du nombre de point du fit parabolique ($N_p=4$) et enfin à la même valeur de l'amplitude maximale de déformation ($\delta_{\max}=0,003$). Nous avons également montré que les valeurs des constantes élastiques obtenues avec la fonctionnelle LDA-PZ présentent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales, par rapport aux résultats obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBE.

En utilisant les constantes élastiques, nous avons évalué les différents modules élastiques tels que : le module de Young, module de cisaillement, module de compression et coefficient de Poisson, en utilisant les trois méthodes de Voigt, de Hill et de Reuss. Les valeurs obtenues avec la moyenne de Hill ont été comparées aux valeurs expérimentales. D'après nos résultats, le nitrure d'Aluminium est le composé le moins compressible, le plus résistant aux cisaillements et le plus résistant à la traction que les deux autres matériaux à savoir le Nitrure de Gallium et le Nitrure d'Indium.

Chapitre III

Propriétés

thermodynamiques et électroniques

III-1 Introduction

Les propriétés électroniques et thermodynamiques comptent parmi les propriétés les plus importants des solides.

L'importance des propriétés électroniques réside dans le fait qu'elles nous permettent de remonter au spectre d'absorption ou d'émission optiques des matériaux, et ainsi prédire les couleurs des lumières pouvant être absorbés ou émises par ces derniers.

Les propriétés dites thermodynamiques constituées, entre autres, par la température de Debye, l'énergie de cohésion, l'enthalpie de formation..., décrivent les propriétés liées au changement de température, aux échanges thermiques au sein d'un matériau. Ces propriétés nous renseignent sur la stabilité du matériau et ainsi sur la force des liaisons reliant les différents éléments constitutifs.

Dans ce présent chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats des simulations atomistiques que nous avons réalisé pour le calcul des propriétés thermodynamiques (température de Debye, énergie de cohésion et enthalpie de formation) et électronique (structure de bande et gap) des trois matériaux semi-conducteurs à savoir GaN, AlN et InN. Notre étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les calculs réalisés ont été exécutés à l'aide du code CASTEP. Nous nous sommes limités aux polymorphes hexagonaux avec une structure de type wurtzite.

III-2 Détails de calculs :

Dans le cadre de l'étude des propriétés thermodynamiques des trois matériaux semi-conducteurs à savoir GaN, AlN et InN, on a procédé au le calcul de la température de Debye à partir des vitesses des ondes acoustiques. Ces dernières ont été déterminées à l'aide les modules élastiques. Pour la seconde propriété, à savoir l'énergie de cohésion, on a réalisé des études de convergences des énergies des atomes isolés, constituant les trois matériaux étudiés. L'une par rapport à la largeur de la cellule utilisée pour simuler l'atome et une autre étude par rapport à la taille de la base d'onde plane définie par la valeur de l'énergie de coupure. Ces calculs ont été exécutés en mode spin polarisé tout en imposant la règle de Hund. Pour la troisième et dernière propriété thermodynamique traitée, à savoir l'enthalpie de formation, on a procédé par l'étude des phases élémentaires les plus stables mettant en jeu les éléments (Ga, Al, In et N) constituant les trois matériaux étudiés. Nous avons ainsi effectué les calculs de relaxation atomiques en

adoptant plusieurs paramètres et les enthalpies de formation ont été calculées en fonction des différentes énergies de coupures définissant la taille de la base d'onde plane.

Concernant les propriétés électroniques, les structures de bandes ont fait l'objet de notre étude. Celles-ci ont été générées en résolvant de la manière auto-cohérente des équations de Kohn-Sham à différents points de la première zone de Brillouin en suivant un circuit qui dépend de la symétrie du cristal. On a réalisé deux études de convergence des énergies du gap : l'une par rapport à la grille de point-k et l'autre par rapport à la taille de la base des ondes planes.

Dans la présente étude, nous avons opté pour des pseudo-potentiels de type ultra-doux pour décrire les noyaux ainsi que les électrons du cœur. L'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin a été fait par le biais de la méthode de Monkhorst-Pack où des grilles homogènes sont utilisées. L'échange et les corrélations électroniques ont été traités dans le cadre de deux approximations, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation des gradients généralisés (GGA). A cet effet, la fonctionnelle de Perdew-Zunger (PZ) a été adoptée dans le cadre de la LDA et celle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été adoptée dans le cadre de la GGA.

Les résultats obtenus, concernant les propriétés thermodynamiques et électroniques, ont été comparés aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature ainsi qu'aux résultats théoriques antérieurs qui ont utilisé les mêmes fonctionnelles d'échange et de corrélations.

III-3 Propriétés thermodynamiques :

Dans cette étude, parmi toutes les propriétés thermodynamiques, nous nous sommes intéressés à trois d'entre elles, à savoir la température de Debye θ_D , l'énergie de cohésion E_{coh} et l'enthalpie de formation ΔH_f .

III-3-1 Température de Debye :

L'un des paramètres les plus importants qui déterminent les caractéristiques thermiques des matériaux est la température de Debye θ_D . Cette grandeur a été introduite dans le cadre du modèle dit de Debye relatif à la capacité calorifique d'un solide isolant. Sa valeur permet de définir les domaines de basse température, où la capacité présente une dépendance cubique en température, et celui des hautes températures où la capacité calorifique du solide obéit à la loi de Dulong et Petit en exhibant une indépendance de la température.

La température de Debye peut être reliée à la vitesse moyenne des ondes acoustiques dans le solide en question, par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3q}{4\pi V_m} \right]^{1/3} \quad (3.1)$$

Avec h est la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzmann, q est le nombre d'atomes dans la maille, V est le volume de la maille et V_m est la vitesse moyenne des ondes acoustiques. Cette dernière s'exprime comme suit :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.2)$$

La vitesse moyenne des ondes acoustiques est liée aux vitesses longitudinales V_L et transversales V_T . Ces dernières sont évaluées à partir des modules élastiques, à savoir le module de cisaillement G et module de compression B . Les relations en question sont les suivantes :

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.3)$$

$$V_L = \sqrt{\frac{4G+3B}{3\rho}} \quad (3.4)$$

Avec : ρ la densité (g/cm^3).

Les valeurs calculées des vitesses des ondes acoustiques relatives aux trois matériaux (GaN, AlN et InN) sont résumées dans les tableaux III-1, III-2 et III-3. Les valeurs obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ y sont rapportées.

Les valeurs des vitesses acoustiques obtenues avec la méthode de Voigt constituent une limite supérieure alors que celles obtenues avec la méthode de Reuss constituent une limite inférieure. Les valeurs obtenues avec la méthode de Hill se situent entre les deux limites précédentes. Par ailleurs, on remarque que pour les trois semi-conducteurs la vitesse longitudinale est supérieure à la vitesse transversale qui est à son tour supérieur à la vitesse moyenne.

En absence des valeurs expérimentales des vitesses acoustiques, notamment pour InN, des valeurs de références ont été produite en utilisant les valeurs expérimentales des constantes élastiques et les relations théoriques. Les valeurs des vitesses acoustiques calculées avec la méthode de Hill ont été comparées aux valeurs expérimentales. Pour les deux premiers matériaux GaN et AlN les valeurs obtenues de toutes les vitesses avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ surestiment les valeurs expérimentales, par contre les valeurs des vitesses,

Tableau III-1 : valeurs des vitesses des ondes acoustiques de GaN obtenus avec la fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ et un pseudo potentiel Ultra-Soft.

Vitesse des ondes acoustiques	Méthodes	Fonctionnelle GGA-PBE	Fonctionnelle LDA-PZ	Valeurs expérimentales
Vitesse longitudinale (m/s)	Voigt	7281,68	7522,21	6560 m/s ⁵⁸
	Hill	7259,79	7490,99	
	Reuss	7237,83	7459,78	
Vitesse transversale (m/s)	Voigt	4235,33	4281,53	2680 m/s ⁵⁹
	Hill	4207,04	4249,32	
	Reuss	4178,55	4216,86	
Vitesse moyenne (m/s)	Voigt	4104,85	4122,99	3264,4 m/s
	Hill	4078,82	4108,68	
	Reuss	4052,54	4094,36	

Tableau III-2 : Valeurs des vitesses des ondes acoustiques d'AlN obtenues avec les fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ.

Vitesse des ondes acoustiques	Méthodes	Fonctionnelle GGA-PBE	Fonctionnelle LDA-PZ	Valeurs expérimentales
Vitesse longitudinale (m/s)	Voigt	10590,44	10609,57	9060 m/s ⁵⁸
	Hill	10498,4	10599,01	
	Reuss	10405,49	10585,95	
Vitesse transversale (m/s)	Voigt	6245,44	6220,83	3700 m/s ⁵⁹
	Hill	6223,55	6215,07	
	Reuss	6201,61	6206,11	
Vitesse moyenne (m/s)	Voigt	6045,46	6022,16	4560 m/s
	Hill	6021,35	5990,2	
	Reuss	5997,07	5958,23	

obtenues pour le matériau InN avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ les sous-estiment.

Le tableau III-4 résume les résultats relatifs aux températures de Debye calculées pour les trois semi-conducteurs GaN, AlN et InN avec les trois méthodes Voigt, Reuss et Hill. Comme dans le cas des vitesses acoustiques, pour palier à l'absence de valeur expérimentales de la température de Debye, des valeurs de référence ont été générées en utilisant les constantes élastiques expérimentales et la relation théorique. On constate que les valeurs obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ sous-estiment les valeurs expérimentales.

Tableau III-3 : Valeurs des vitesses des ondes acoustiques d'InN obtenus avec la fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ et un pseudo potentiel Ultra-Soft.

Vitesse des ondes acoustiques	Méthodes	Fonctionnelle GGA-PBE	Fonctionnelle LDA-PZ	Valeurs expérimentales
Vitesse longitudinale (m/s)	Voigt	5210,82	5804,22	6240 m/s ⁵⁸
	Hill	5200,14	5800	
	Reuss	5188,88	5794,85	
Vitesse transversale (m/s)	Voigt	2750,71	2932,56	2550 m/s ⁵⁹
	Hill	2748,82	2926,55	
	Reuss	2746,92	2920,53	
Vitesse moyenne (m/s)	Voigt	2686,4	2849,32	3142,8 m/s
	Hill	2672,36	2843,69	
	Reuss	2682,17	2838,07	

Tableau III-4 : Température de Debye des trois semi-conducteurs GaN, AlN et InN obtenus avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ et un pseudo potentiel Ultra-Soft.

Fonctionnelles	GGA-PBE			LDA-PZ			Valeurs expérimentales
	Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill	
θ_D (°K) GaN	425,88	420,45	423,17	423,26	418,78	421,03	641,8 ⁶⁰
θ_D (°K) AlN	649,04	643,85	646,45	647,38	640,51	645,51	1010 ⁶¹
θ_D (°K) InN	255,28	245,88	253,95	261,1	262,81	262,14	332,85

III-3-2 Energie de cohésion :

L'énergie de cohésion peut être définie comme l'énergie minimale qu'il faut fournir à un système pour le dissocier en ses éléments constitutifs. L'énergie de cohésion dépend du type de liaisons mises en jeu par les atomes, ainsi sa valeur absolue est grande si les liaisons sont fortes et elle est petite si les liaisons sont faibles. ^{62,63}

L'énergie de cohésion par atome d'un semi-conducteur nitrure (GaN, InN ou AlN), qui contient quatre atomes par maille, peut être définie comme suit :

$$E_{coh/atome} = \frac{E_{maille} - 2(\epsilon_X + \epsilon_N)}{4} \quad (3.5)$$

Où, E_{maille} représente l'énergie totale de la maille. ϵ_X et ϵ_N : étant les énergies des atomes X et N, avec X étant un atome soit de Ga, Al ou In.

Tableau III-5 : Valeurs des énergies des mailles de GaN, AlN et InN obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ

Fonctionnelles	E_{maille} GaN(eV)	E_{maille} AlN (eV)	E_{maille} InN (eV)
GGA-PBE	-4649,7520095	-660,78775262	-3663,1081829
LDA-PZ	-4649,64268482	-663,534315	-3667,4354521

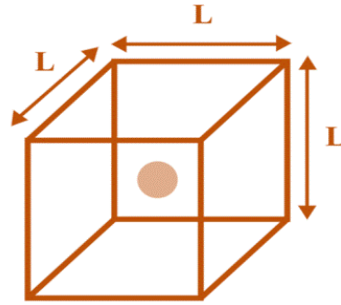


Figure III-1 : Maille cubique exécutée dans le code CASTEP.

III-3-2-1 Détermination de l'énergie de la maille :

L'énergie de la maille de GaN, AlN et InN est déterminée par la relaxation de cette dernière en utilisant les paramètres de la maille optimisée pour les deux conditions de convergence, la grille de point-K ($8 \times 8 \times 8$) et $E_{cut}=80$ Ry, en adoptant le pseudo potentiel ultra-soft et les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélation GGA-PBE et LDA-PZ.

Les paramètres de calculs utilisés, sont résumés comme suit :

- Le décalage des grilles des points-k : (0, 0, 0.5).
- Critère de convergence des cycles SCF en énergie : 2×10^{-6} eV/atome.
- Force maximale : 0.03eV/Å.
- Déplacement maximal : 0,002Å.
- Contrainte maximale : 0.05GPa.

Les valeurs des énergies totales des mailles de GaN, AlN et InN évaluées avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ sont résumées dans le tableau III-5.

III-3-2-2 Evaluation des énergies atomiques

La connaissance des énergies des atomes est aussi essentielle pour l'évaluation des énergies de cohésion. Pour évaluer les énergies des atomes qui nous intéressent, nous avons créé

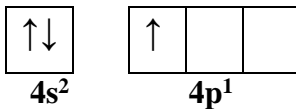
une maille cubique, de longueur L , contenant un atome unique situé au point de coordonnées $(0, 0, 0)$. La figure III-1 représente la maille cubique créée; L étant la longueur qui sépare deux atomes, cette dernière est choisie de sorte à éviter les interactions entre les atomes, c'est-à-dire plus la longueur L est grande plus les interactions entre les atomes sont minimisées.

Afin de déterminer ces énergies nous avons effectué une étude de convergence par rapport à la longueur L que nous avons varié de 5 à 20 avec un pas de 1 Å. Pour cela nous avons fixé la taille de la base d'ondes plane à $E_{cut}=80\text{Ry}$ et la grille à un seul point-K ($1\times 1\times 1$) avec un décalage de $(0,5, 0,5, 0,5)$. L'ensemble de calculs sont réalisés en adoptant le pseudo potentiel ultra-doux et les deux fonctionnelles d'échange et corrélations LDA-PZ et GGA-PBE ont été considérées.

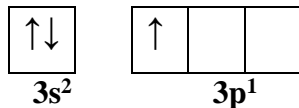
Lors du calcul de l'énergie d'un atome nous avons pris le soin d'imposer la règle de Hund relative à l'occupation électronique des orbitales. Dans le code CASTEP, cela se fait en imposant le mode spin polarisé et en fixant la valeur du paramètre S , défini comme suit :

$$S = \text{nombre de spin } (\uparrow) - \text{nombre de spin } (\downarrow) \quad (3.6)$$

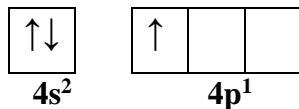
* $_{31}\text{Ga}$: La couche de valence : $[4s^2 4p^1]$ avec $S=1$



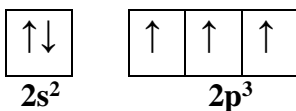
* $_{13}\text{Al}$: la couche de valence : $[3s^2 3p^1]$ avec $S=1$



* $_{49}\text{In}$: la couche de valence : $[4s^2 4p^1]$ avec $S=1$



* $_{7}\text{N}$: la couche de valence : $[2s^2 2p^3]$ avec $S=3$



III-3-2-3 Convergence de $E_{cohé}$ par rapport à L :

En utilisant la formule (3.5), nous avons évalué les énergies de cohésions des trois composés correspondant aux différentes longueurs $L(\text{Å})$. La figure III-2, représente l'évolution

des énergies de cohésions de GaN, AlN et InN en fonction de la longueur L , dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ.

Dans le cas de GaN, les figures 2-a et 2-b, présentent l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de la longueur L . Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, la courbe est caractérisée par une croissance. Ensuite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de la longueur L . Alors que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ présente une allure différente que la précédente, la courbe est caractérisée par une croissance jusqu'à la valeur correspondante à $L=8 \text{ \AA}$. Ensuite une variation entre les deux valeurs correspondant à 8 \AA et 12 \AA et enfin un pallier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de la longueur $L(\text{\AA})$. La convergence de l'énergie de cohésion est atteinte à une valeur optimale de $L=16 \text{ \AA}$.

Dans le cas d'AlN, les figures 2-c et 2-d, représentent l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de la longueur L . Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, la courbe présente des fluctuations ensuite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de la longueur L . Alors que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ présente une allure différente de la précédente, la courbe est caractérisée par une décroissance ensuite une croissance et enfin un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de la longueur L . La convergence de l'énergie de cohésion est atteinte à une valeur optimale de $L=16 \text{ \AA}$.

La courbe est caractérisée par une décroissance ensuite une croissance et enfin un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de la longueur L . La convergence de l'énergie de cohésion est atteinte à une valeur optimale de $L=16 \text{ \AA}$.

Dans le cas d'InN, les figures 2-e et 2-f, représentent l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de la longueur L . Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE la courbe est caractérisée par une croissance. Ensuite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de la longueur L . Alors que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ présente une allure très différente, celle-ci présente des fluctuations ensuite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de la longueur L . La convergence de l'énergie de cohésion est atteinte à une valeur optimale de $L=16 \text{ \AA}$.

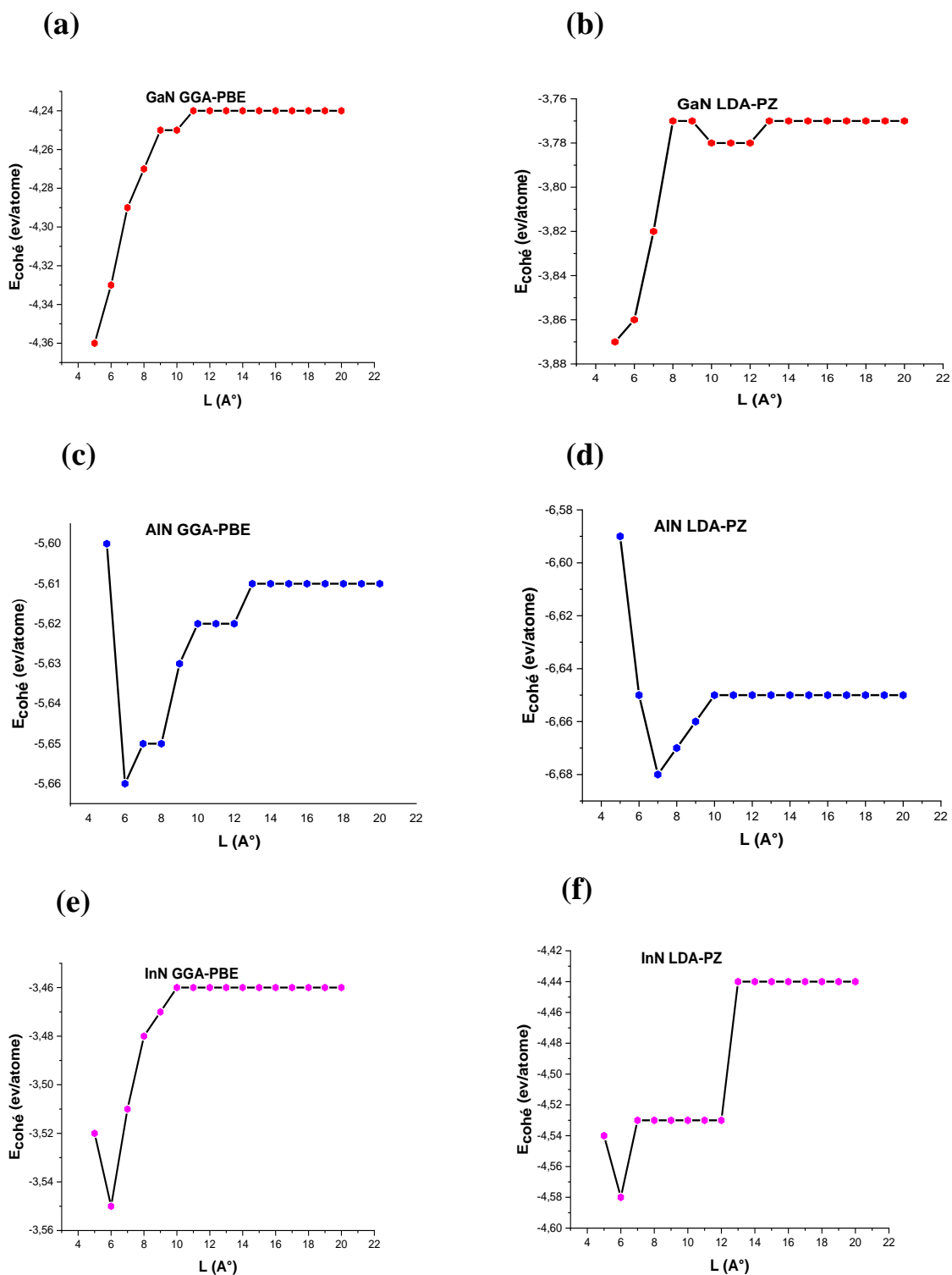


Figure III-2 : Evolution des énergies de cohésions de GaN, AlN et InN en fonction de la longueur L , dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement

III-3-2-4 Convergence fonction de E_{cut} :

En utilisant la formule (3.5), nous avons effectué le calcul des énergies de cohésions pour différentes valeurs de E_{cut} .

Les figures 3-a et 3-b, représentent l'évolution des énergies de cohésions de GaN, AlN et InN en fonction de l'énergie de coupure, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

Dans le cas de GaN, les sous-figures 3-a et 3-b, représentent l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de la longueur L. Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, la courbe est caractérisée par un palier de stabilisation. Ensuite une croissance et enfin un autre palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. Alors que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ la courbe présente une allure très différente, celle-ci présente des fluctuations, ensuite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. La convergence est atteinte à une valeur optimale de $E_{cut} = 80 \text{ Ry}$.

Dans le cas d'AlN, les figures 3-c et 3-d, représentent l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de l'énergie de coupure, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement les courbes présentent une même allure, un petit palier de stabilisation ensuite une croissance et enfin un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. La convergence est atteinte à une valeur optimale de $E_{cut} = 80 \text{ Ry}$.

Dans le cas d'InN, les figures 3-e et 3-f, représentent l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de l'énergie de coupure. Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, la courbe présente une croissance. Par la suite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. Alors que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ la courbe présente une allure très différente, celle-ci présente des fluctuations ensuite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. La convergence est atteinte à une valeur optimale de $E_{cut} = 80 \text{ Ry}$.

Nos deux études précédentes ont montré que la convergence des énergies de cohésions des trois composés nitrures, à savoir GaN, AlN et InN, a lieu pour une valeur de longueur de $L=16\text{\AA}$ et une énergie de coupure égale à 80Ry . Les conditions de convergences précédentes ont été montrées dans le cas des deux fonctionnelles d'échange et corrélations GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs obtenues des énergies de cohésions optimisées de GaN, AlN et InN sont résumés dans le tableau III-6. En plus de nos valeurs calculées des énergies de cohésions,

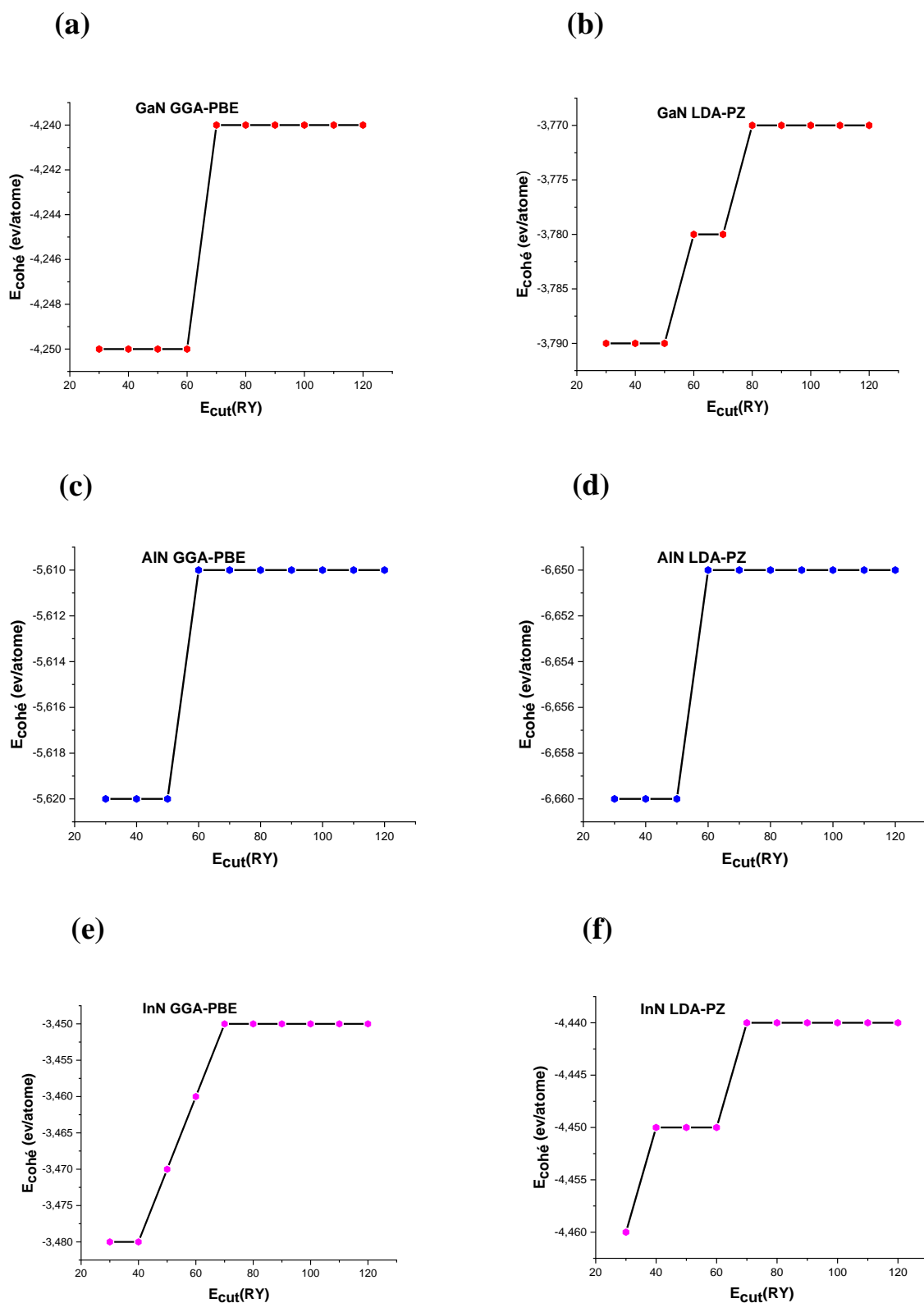


Figure III-3 : Evolution des énergies de cohésions de GaN, AlN et InN en fonction de l'énergie de coupure, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ.

Tableau III-6 : Résultats des valeurs des énergies de cohésions des trois matériaux GaN, AlN et InN avec le pseudo potentiel Ultra-Soft et les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ, comparées aux valeurs expérimentales.

Matériaux	$E_{cohé/atm}$ (eV/atome) LDA-PZ	Autres LDA- PZ ⁶⁵	$E_{cohé/atm}$ (eV/atome) GGA-PBE	Autres GGA- PBE ⁶⁴	$E_{cohé}$ exp(eV/atome)
GaN	-3,78	-5,499	-4,24	-4,632	-4,53 ⁶⁴
AlN	-6,65	-6,768	-5,61	-6,034	-5,83 ⁶⁴
InN	-4,44	-4,625	-3,45	-3,848	-3,98 ⁶⁵

Le tableau III-6 comporte aussi les valeurs expérimentales ainsi que les valeurs calculées par d'autres auteurs en utilisant les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ.

Les valeurs négatives des énergies de cohésion confirment la stabilité des trois matériaux des nitrures III a savoir GaN, AlN et InN. Par ailleurs, une valeur absolue plus grande de l'énergie de cohésion reflète une stabilité plus grande. Ainsi, nos calculs montrent que l'AlN est le composé nitrure le plus stable et InN est le composé le moins stable.

Afin d'apprécier aussi la qualité de nos résultats nous avons calculé l'erreur relative (%) par le biais de la relation (3.7) :

$$E_{coh}(\%) = \frac{E_{coh\ calc} - E_{coh\ exp}}{E_{coh\ exp}} \quad (3.7)$$

avec $E_{coh\ calc}$ est la valeur de l'énergie de cohésion calculée. $E_{coh\ exp}$ est la valeur de l'énergie de cohésion expérimentale.

Les valeurs des énergies de cohésion obtenues avec la fonctionnelle GGA-PBE sous-estiment les valeurs expérimentales de (6,40%) pour GaN, de (3,77%) pour AlN et de (13,32%) pour InN. Par contre celles obtenues avec LDA-PZ surestiment les valeurs expérimentales de (14,06%) pour GaN, de (11,56%) pour InN et sous-estime la valeur expérimentale de (16,56%) pour GaN. Les résultats obtenus avec la fonctionnelle LDA-PZ présentent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Par ailleurs, nos résultats sont en bon accord avec les résultats d'autres études théoriques basés sur la DFT et exécutées avec le même type de pseudo-potentiel et mêmes fonctionnelles d'échanges et corrélations. En fin, la hiérarchie des énergies de cohésion calculées avec LDA-PZ et GGA-PBE peut être reliée à celle obtenue pour les constantes élastiques. En effet, de grandes valeurs des constantes élastiques correspondent à des liaisons cristallines fortes et par conséquent à de grandes valeurs des énergies de cohésion. Ce qui nous confirme la cohérence de nos résultats.

III-3-3 Enthalpie de formation :

L'Enthalpie de formation par atome d'un matériau semi-conducteur est définie par la relation suivante :

$$\Delta H_f = \frac{E_{maille} - 2(\epsilon_X + \epsilon_N)}{4} \quad (3.8)$$

Avec :

$-E_{maille}$ est l'énergie totale de la maille représentée précédemment dans l'étude de la propriété Energie de cohésion dans le tableau III-5.

$-\epsilon_X$ est l'énergie des atomes x, avec x étant l'atome de Ga, Al et In respectivement, ces énergies sont déterminées dans les phases les plus stables.

Une recherche bibliographique nous a permis d'identifier les phases les plus stables relatifs aux constituants élémentaires (Ga, Al, In, N) des trois matériaux nitrures-III étudiés (GaN, AlN, InN).

Pour le gallium, la phase la plus stable est une forme orthorhombique (N°64 Cmca) comprenant 8 atomes par maille. La maille du α -Ga possède comme paramètres : $a=4,117\text{\AA}$, $b=4,662\text{\AA}$ et $c=7,9217\text{\AA}$. Dans la maille orthorhombique, les atomes de gallium occupent les positions suivantes : (0,5 0,281 0,127) ; (0,5 0,719 0,873) ; (0,5 0,218 0,627) ; (0,5 0,781 0,873) ; (0 0,719 0,627) et (0 0,281 0,373) (figure 4-a).

Pour l'aluminium, la phase la plus stable est une forme cubique de type CFC avec le groupe d'espace n°225 (Fm3m). La maille cubique de l'aluminium comporte 4 atomes et un paramètre de maille de $a=b=c=4,05\text{\AA}$ (figure 4-b).

Pour l'indium, la phase la plus stable est une forme quadratique, dite α -In, dont le groupe d'espace est n° 139 (I4/mmm). La maille du α -In possède 2 atomes et ses paramètres de maille sont : $a=b=3,252\text{\AA}$ et $c=4,907\text{\AA}$ (figure 4-c).

Pour ce qui est de l'azote, la phase la plus stable est la molécule N_2 . Lors des calculs avec CASTEP, cette dernière a été modélisée dans une cellule cubique dont le côté $L=20\text{\AA}$. Les deux atomes d'azote occupent les positions suivantes : (0, 0, + 1/2) et (0, 0, - 1/2).

III-3-3-1 Etude de convergence de la molécule N_2 :

Pour déterminer les énergies de l'atome N on a effectué un calcul de convergence par rapport à la taille de la base d'onde plane E_{cut} que nous avons varié de 30 à 120 Ry en utilisant

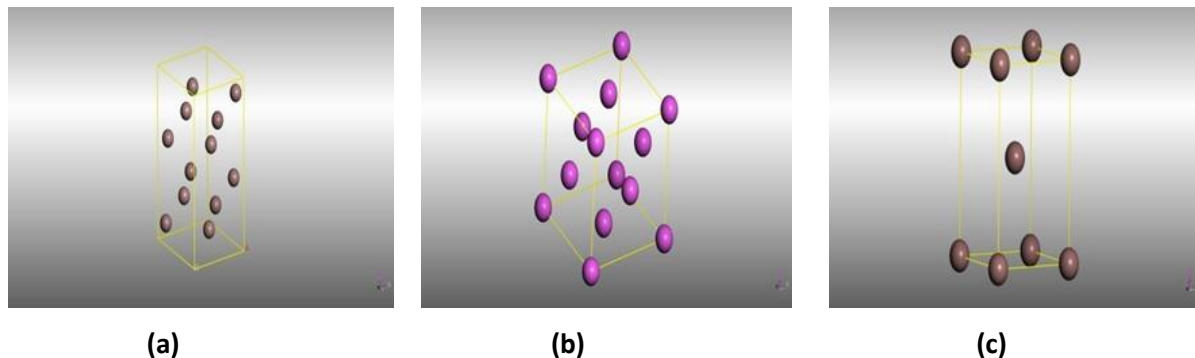


Figure III-4 : Structures métalliques. (a): α Ga. (b): α Al. (c): α In

la grille d'un seul point-K ($1 \times 1 \times 1$) en adoptant un pseudo potentiel ultra-soft et deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations GGA-PBE et LDA-PZ.

III-3-3-2 Etude de convergence des énergies atomiques :

Pour déterminer les énergies de l'atome N nous avons réalisé une étude de convergence par rapport à la taille de la base d'onde plane E_{cut} que nous avons varié de 30 à 120 Ry en utilisant la grille d'un seul point-K ($1 \times 1 \times 1$) en adoptant un pseudo potentiel ultra-soft et deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations GGA-PBE et LDA-PZ.

Afin de déterminer les énergies des atomes Ga, Al et In dans les phases métalliques (les plus stables) α Ga, α Al et α In, nous avons procédé à la relaxation des mailles cristallines en question. Une étude de convergence a été réalisée ; elle concerne la grille de points-K homogène utilisée dans l'échantillonnage de la première zone de Brillouin en utilisant la méthode dite de Monkhorst-Pack. Plusieurs grilles homogènes ont été testées décalées de (0.5, 0.5, 0.5) par rapport au centre de la zone. Les paramètres de calculs utilisés lors des études précédentes, sont résumés comme suit :

- Le décalage des grilles des points-k : (0, 0, 0.5).
- Critère de convergence des cycles SCF en énergie : 2×10^{-6} eV/atome.
- Force maximale : 0.03eV/Å.
- Déplacement maximal : 0,002Å.
- Contrainte maximale : 0.05GPa

Les atomes Ga, Al et In convergent à la même grille de point-k ($13 \times 13 \times 13$) les deux fonctionnelles d'échanges et corrélations GGA-PBE et LDA-PZ ont été considérées.

La deuxième convergence étant par rapport à la taille de la base d'onde plane, on a fait varier les valeurs des énergies de coupure de 30 à 120 Ry avec un pas de 10 Ry en considérant un pseudo potentiel ultra-soft et les deux fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA-PBE et LDA-PZ.

III-3-3-3 Etude de convergences des enthalpies de formation par rapport à l'énergie de coupure :

En utilisant la relation (3.8) de l'enthalpie de formation : on a déterminé les valeurs des Enthalpies de formation pour les trois semi-conducteurs GaN, AlN et InN en fonction des différentes valeurs des énergies de coupures, de 30 à 120 Ry avec un pas de 10 Ry. La grille homogène de points-k ($13 \times 13 \times 13$) déterminé précédemment a été exploité comme paramètre de départ pour les trois atomes Ga, Al et In et la grille d'un seul point pour l'atome de l'Azote N.

La figure III-5, représente l'évolution des enthalpies de formations de GaN, AlN et InN en fonction des différentes valeurs des énergies de coupures, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

Dans le cas de GaN, les figures 5-a et 5-b, représentent l'évolution de l'enthalpie de formation en fonction des différentes valeurs des énergies de coupure, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, les deux courbes présentent la même allure, un petit palier de stabilisation suivie d'une croissance et enfin un autre palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. La convergence est atteinte à une valeur optimale de $E_{cut} = 80 \text{ Ry}$.

Dans le cas d'AlN, les figures 5-c et 5-d, représentent l'évolution de l'enthalpie de formation en fonction des différentes valeurs des énergies de coupure. Dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, la courbe présente un petit palier de stabilisation suivie d'une croissance et enfin un autre palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure, alors que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ présente une allure très différente, la courbe représente une décroissance enchaînée d'une croissance suivie d'un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. La convergence est atteinte à une valeur optimale de $E_{cut} = 80 \text{ Ry}$.

Dans le cas d'InN, les figures 5-e et 5-f, représentent l'évolution de l'enthalpie de formation en fonction des différentes valeurs des énergies de coupure, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE, la courbe représente une croissance suivie d'un palier de stabilisation à

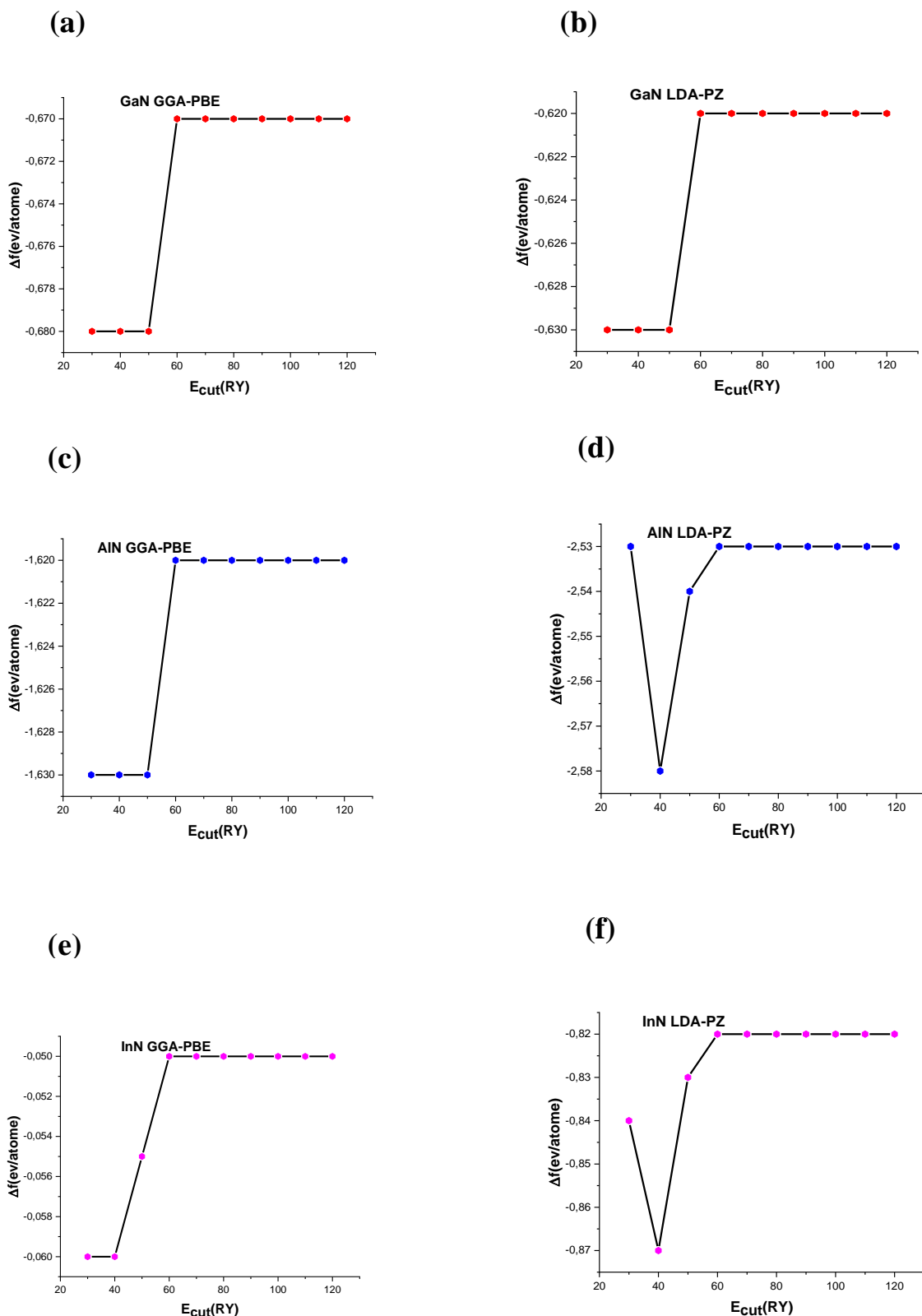


Figure III-5 : Evolution des enthalpies de formations de GaN, AlN et InN en fonction des différentes valeurs des énergies de coupures, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

Tableau III-7 : Résultats des valeurs des enthalpies de formations des trois matériaux GaN, AlN et InN obtenus avec le pseudo potentiel Ultra-Soft et deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ, comparés aux valeurs expérimentales et aux autres études antérieures.

Semi-conducteurs	ΔH_f GGA-PBE (eV /atome)	Autres GGA-PBE ⁶⁴	ΔH_f LDA-PZ (eV /atome)	Autres LDA-PZ ⁶⁴	ΔH_f exp (eV /atome)
AlN	-1,62	-1,57	-2,53	-1,82	-1,565 ⁶⁶
InN	-0,05	0,56	-0,82	-0,15	-0,68 ⁶⁷
GaN	-0,67	-0,56	-0,62	-0,84	-0,54 ⁶⁵

partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure, alors que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ, présente une allure différente de la précédente, la courbe représente une décroissance enchaînée d'une croissance suivie d'un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. La convergence est atteinte à une valeur optimale de $E_{cut} = 80 \text{ Ry}$.

Nos deux études précédentes ont montré que la convergence des enthalpies de formations des trois composés nitrures, à savoir GaN, AlN et InN, a lieu pour une valeur d'une énergie de coupure égale à 80Ry. Les conditions de convergences précédentes ont été montrées dans le cas des deux fonctionnelles d'échange et corrélations GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs obtenues des enthalpies de formations optimisées de GaN, AlN et InN sont résumés dans le tableau III-7. En plus de nos valeurs calculées des enthalpies de formations, le tableau III-7 comporte aussi les valeurs expérimentales ainsi que les valeurs calculées par d'autres auteurs en utilisant les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ.

Dans le but d'apprécier la qualité de nos résultats finaux, on a calculé l'erreur relative par la relation (3.9)

$$\Delta H_f (\%) = \frac{\Delta H_{fcal} - \Delta H_{fexp}}{\Delta H_{fexp}} \quad (3.9)$$

Où ΔH_{fcal} est la valeur de l'enthalpie de formation calculée

ΔH_{fexp} est la valeur de l'enthalpie de formation expérimentale.

D'après le tableau III-7 et la relation (3.9), On remarque que les valeurs des enthalpies de formation obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBE sous-estime la valeur expérimentale de

(92,65%) pour InN, tandis qu'elle surestime la valeur expérimentale pour l'autre fonctionnelle LDA-PZ d'un pourcentage de (20,59%).

On remarque aussi la fonctionnelle LDA-PZ et GGA-PBE respectivement, surestiment les valeurs expérimentales de (61,66%) et de (3,54%) pour AlN, de (14,81%) et de (24,07%) pour GaN.

Les valeurs des enthalpies de formation retrouvées avec la fonctionnelle LDA-PZ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, nos résultats sont en bon accord avec les résultats d'autres études théoriques basés sur la DFT et exécutées avec le même type de pseudo-potential et mêmes fonctionnelles d'échanges et de corrélations.

Les valeurs négatives retrouvées nous renseignent sur la stabilité des trois matériaux, le nitrure d'Aluminium est plus stable que le nitrure de Gallium qui est à son tour plus stable que le Nitrure d'Indium.

III-4 Propriétés électroniques :

III-4-1 La structure de bandes :

La structure de bandes donne les états d'énergie accessibles aux électrons d'un cristal en fonction de leurs vecteurs d'ondes k . La structure de bandes est représentée dans l'espace réciproque, plus précisément dans la zone dite première zone de Brillouin. La structure électronique d'un cristal se présente sous forme de bandes occupées et non-occupées dont deux ont une importance capitale. Ces dernières sont la bande de valence, la bande occupée la plus haute, et la bande de conduction qui est la bande non-occupée la plus basse. La bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande dite interdite, cette dernière décrit l'écart énergétique entre les deux bandes correspondant à l'énergie du gap, notée « E_g ».

Les matériaux Nitrures-III possèdent un gap direct (figure III-6), pour lesquels le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, c'est-à-dire au point Γ .

Dans le cadre des applications pour les émetteurs de lumière dans le domaine de l'optoélectronique, on privilégie des matériaux à gap direct. En effet, leur fonctionnement repose sur la recombinaison radiative inter bande de porteurs de charge ; les paires électrons-trous appelées « excitons », comme illustrées dans la Figure III-7.

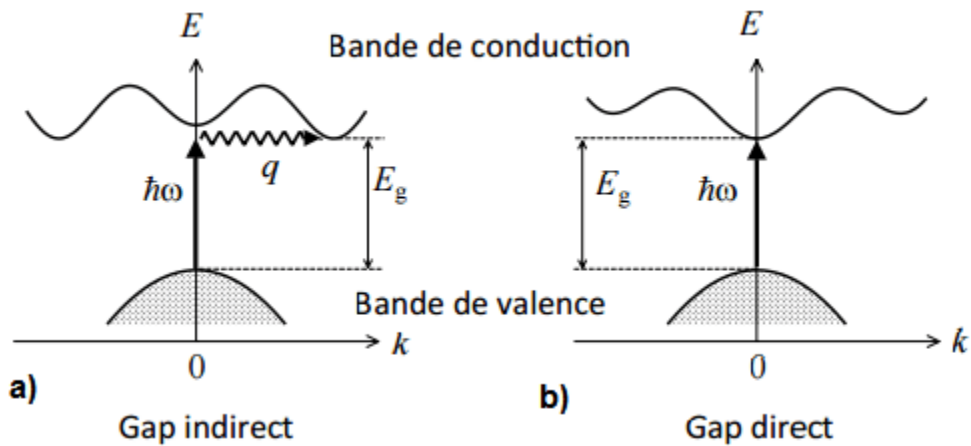


Figure III-6 : Schéma de bande d'énergie d'un gap direct et indirect d'un semi-conducteur. ⁶⁸

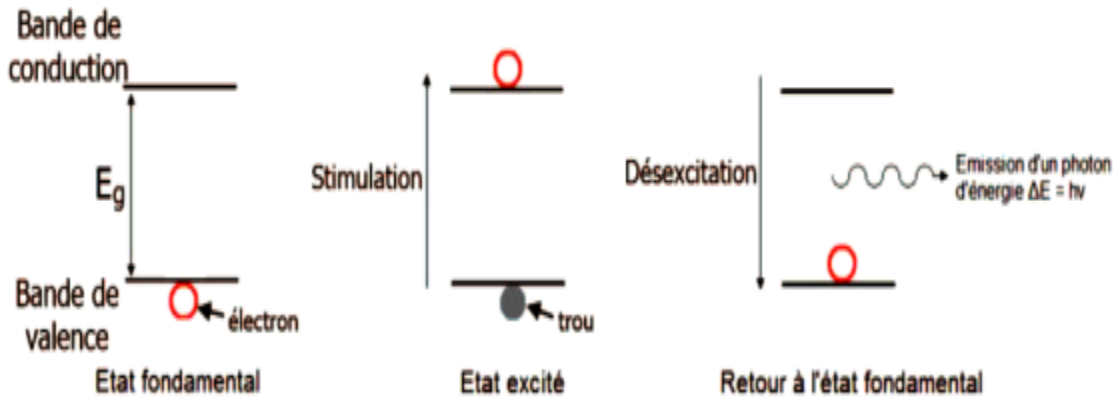
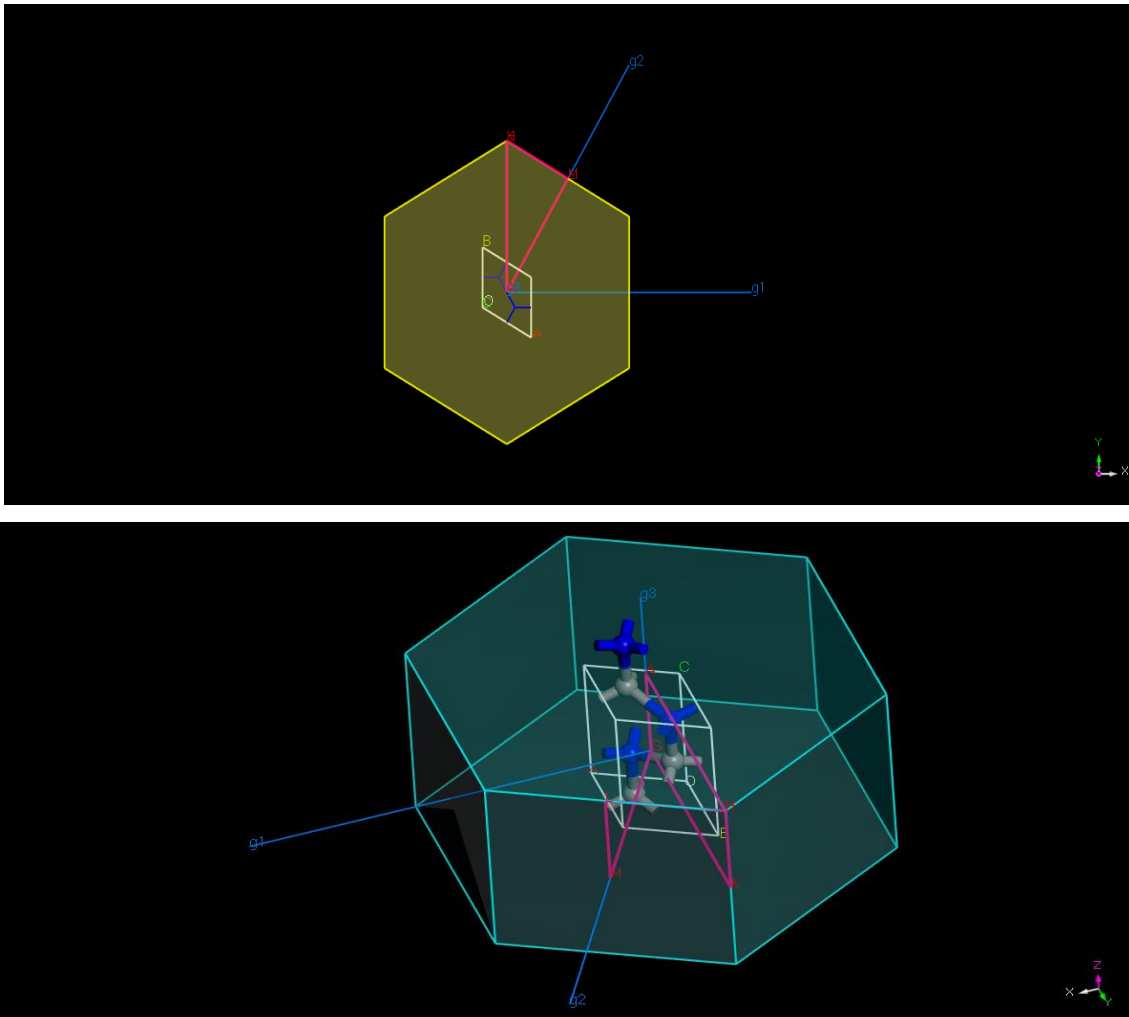


Figure III-7 : principe d'une émission de lumière dans les semi-conducteurs. ⁶⁸

Un électron de la bande de valence (à l'état excité) peut passer à un niveau supérieur grâce à une énergie sous forme thermique, électrique ou photonique. Cet électron crée un trou dans la bande de valence, ce qui peut engendrer la recombinaison de la paire électron-trou suite à une désexcitation accompagnée de l'émission d'une radiation de longueur d'onde égale à la largeur de la bande interdite « E_g ». La longueur d'onde de la lumière émise ou absorbée est exprimée comme suit :

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g} \tag{3.10}$$

où, h est la constante de Planck et c est la vitesse de la lumière dans le vide. E_g est la largeur de la bande interdite.



La figure III-8 : Représentation la première zone de Brillouin de l'espace réciproque lors de l'exécution de notre calcul avec le code CASTEP.

Les semi-conducteurs GaN, AlN et InN ont une bande interdite de 3,4eV, 6,7eV et 0,7eV, respectivement. Ces valeurs d'énergies couvrent une gamme d'intervalle du spectre optique allant de l'infra-rouge (IR) à l'Ultra-Violet (UV) qui permettent de fournir une émission lumineuse multi couleurs.

Afin de déterminer les structures de bande des trois semi-conducteurs GaN, AlN et InN on a adopté les paramètres de maille optimisés déterminés dans les calculs précédents (propriétés structurales). Ces paramètres ont été obtenus avec $kg (8 \times 8 \times 8)$ et $E_{cut} = 80$ Ry. La structure de bande de chaque composé a été déterminée sur un circuit de points-k, appartenant à la 1^{ère} zone de Brillouin (figure 8), compatible avec la symétrie hexagonale. Les coordonnées des points de haute symétrie définissant le circuit utilisé sont résumées dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : Les points choisis et leurs différentes positions dans l'espace réciproque de la première zone de Brillouin.

Les différents points utilisés et leurs Positions	
De :	à :
G : 0,000 0,000 0,000	A : 0,000 0,000 0,500
A : 0,000 0,000 0,500	H : -0,333 0,667 0,000
H : -0,333 0,667 0,500	K : -0,333 0,667 0,000
K : -0,333 0,667 0,000	G : 0,000 0,000 0,000
G : 0,000 0,000 0,000	M : 0,000 0,500 0,000
M : 0,000 0,500 0,000	L : 0,000 0,500 0,500
L : 0,000 0,500 0,500	H : -0,333 0,667 0,500

III-4-1-1 Structure de bande de GaN :

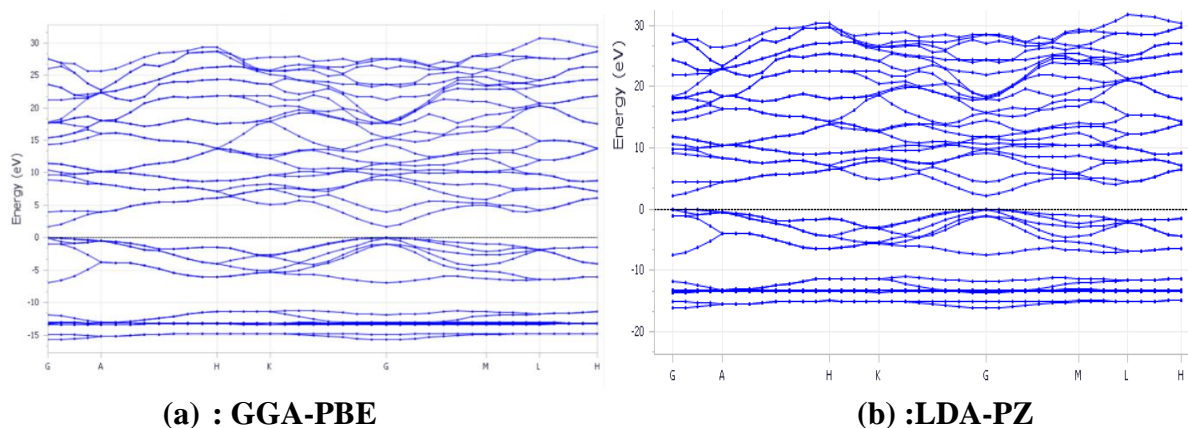


Figure III-9 : Structure de bandes de GaN

Les deux figures 9-a et 9-b, représentent les structures de bande du composé GaN obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ respectivement.

GaN est un composé à gap direct parce que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même point G. La valeur de sa bande interdite est de 1,661 (eV), avec la fonctionnelle GGA-PBE et elle est de 2,084 (eV) avec la fonctionnelle LDA-PZ.

III-4-1-2 Structure de bande d'AlN :

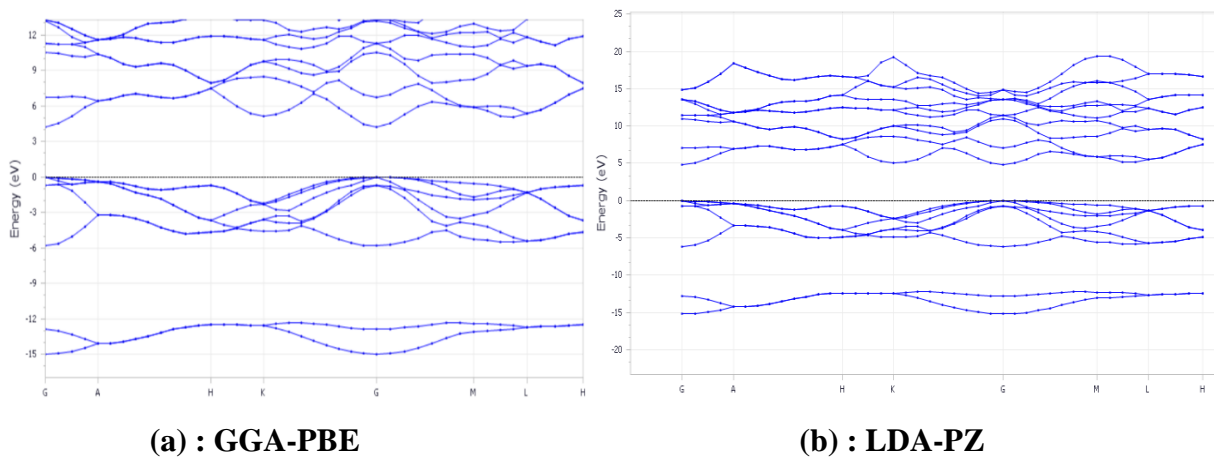


Figure III-10 : Structure de bandes de AlN.

Les deux figures 10-a et 10-b, représentent les structures de bandes du composé AlN obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ respectivement. AlN est un matériau à gap direct car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même point G. La valeur de sa bande interdite est de 4,217 (eV), avec la fonctionnelle GGA-PBE et elle est de 4,662 (eV) avec la fonctionnelle LDA-PZ.

III-4-1-3 Structure de bande de InN:

Les deux figures 11-a et 11-b, représentent les structures de bande du composé InN obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement. D'après les deux figures 11-a et 11-b : on constate que le composé InN ne présente pas de gap avec les fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. En effet, ce caractère métallique est un artefact qui est dû à une forte sous-estimation du gap qui est une insuffisance des fonctionnelles d'échange et corrélations standard utilisées en DFT.

III-4-2 Etude de convergence du gap :

On a réalisé deux études de convergence des gaps, des trois composés (GaN, AlN et InN). L'une par rapport à la grille de points-k homogène utilisée dans l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin, et une autre par rapport à la taille de la base d'onde plane définie par l'énergie de coupure. L'ensemble des calculs sont réalisés en adoptant le pseudo potentiel Ultra-Soft et les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations GGA-PBE et LDA-PZ.

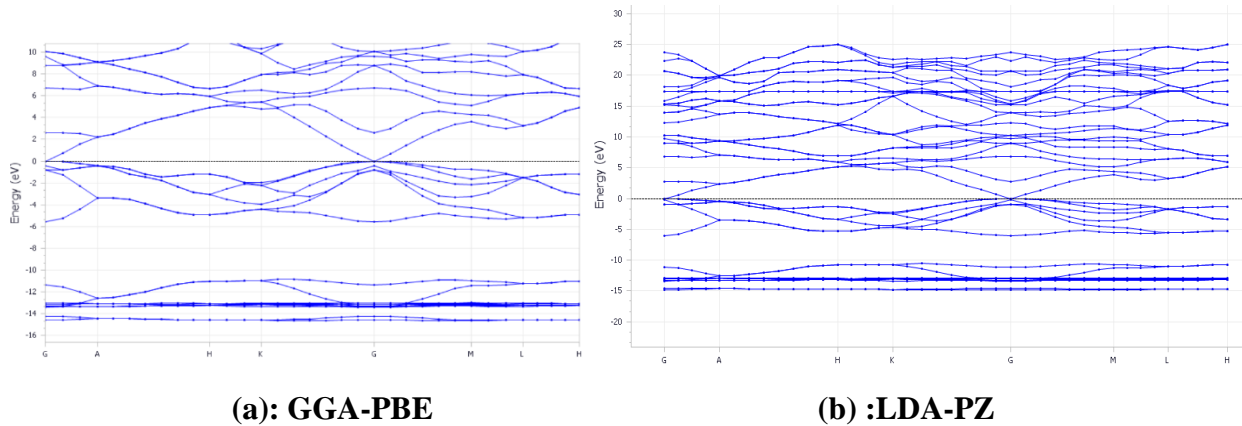


Figure III-11 : Structure de bandes de InN.

III-4-2-1 Convergence par rapport à la grille des points-k

Dans cette étude de convergence, on a fixé la valeur de l'énergie de coupure à 80 Ry, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin a été fait en utilisant la méthode dite de Monkhorst-Pack on a testé différentes grilles de points-k allant de $(2 \times 2 \times 2)$ jusqu'à $(10 \times 10 \times 10)$ décalée de $((0; 0; 0,5))$ par rapport au centre de la grille.

La figure III-12, représente l'évolution des énergies de gap de GaN, AlN en fonction du nombre des points-k de la grille d'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

Dans le cas de GaN, les figures 12-a et 12-b, représentent l'évolution des énergies de gap en fonction du nombre de points réduits k pour la fonctionnelle GGA-PBE. la courbe présente une croissance ensuite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur du nombre de point réduits k. Comparé a celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ qui présente une allure différente, la figure présente une décroissance par la suite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur du nombre de points réduits k. La convergence énergies de gap est atteinte à partir de la grille de points-k $(8 \times 8 \times 8)$, qui correspond à 40 points-k réduits par symétrie.

Dans le cas d'AlN, les figures 12-c et 12-d, représentent l'évolution des énergies de gap en fonction du nombre de points réduits k pour la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ respectivement les deux courbes présentent une allure similaire une croissance par la suite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur du nombre de point réduits k. La convergence énergies de gap est atteinte à partir de la grille de points-k $(8 \times 8 \times 8)$, qui correspond à 40 points-k réduits par symétrie.

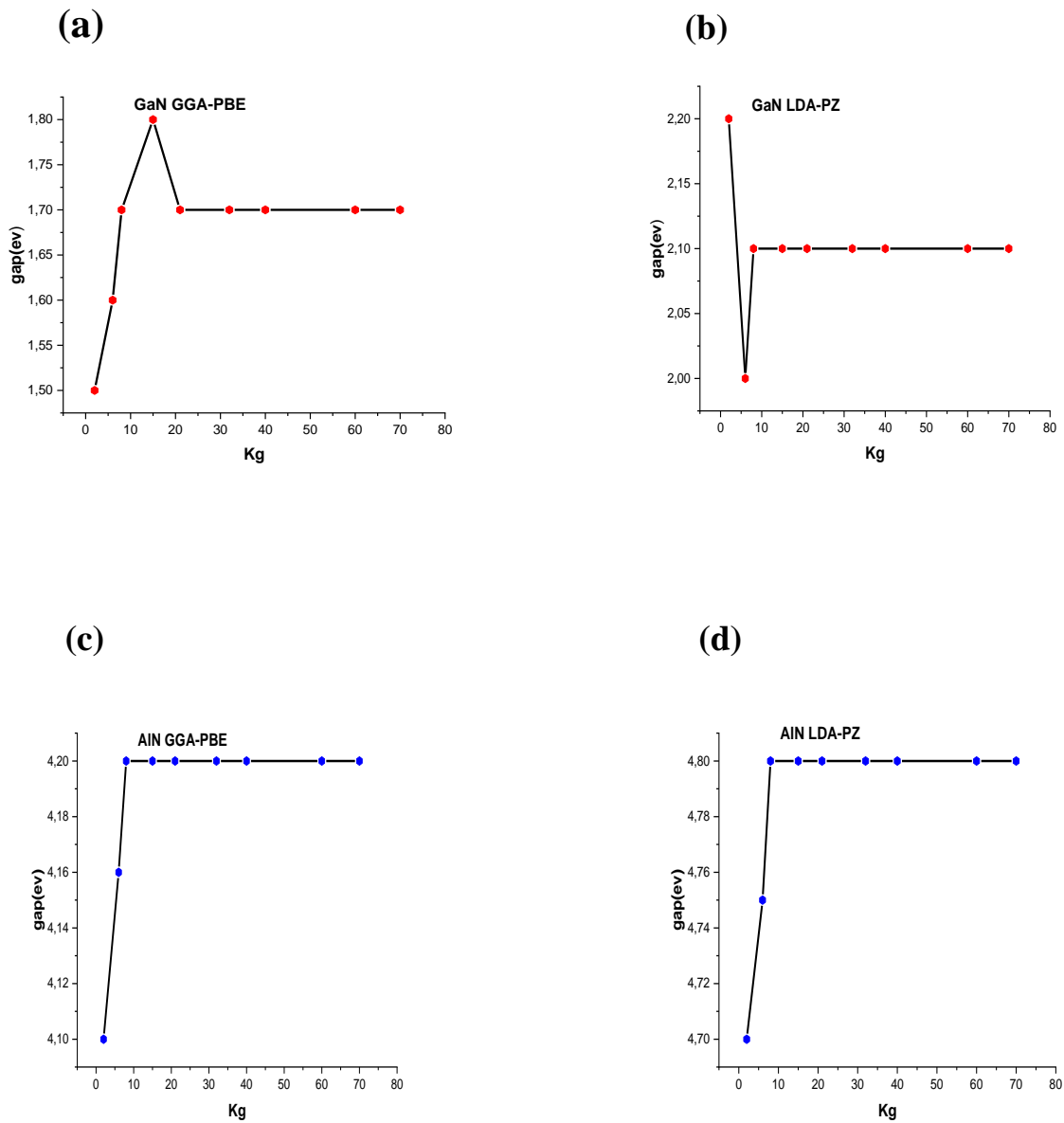


Figure III-12 : Evolution des énergies de gap de GaN, AlN en fonction du nombre de points-k, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

III-4-2-2 Convergence par rapport à l'énergie de coupure E_{cut}

La détermination définitive des énergies de gap de GaN, AlN et InN s'est faite à l'issue d'une nouvelle étude convergence. Celle-ci portera sur l'énergie de coupure (E_{cut}) qui est un paramètre lié à la taille de la base des ondes planes utilisée pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Cette nouvelle étude sera menée en tenant compte des résultats obtenus lors de l'étude précédente.

La convergence des énergies de gap des trois composés nitrures par rapport à l'énergie de coupure a été étudié en adoptant la grille des points-k de (8×8×8), qui a été révélée comme grille de convergence dans l'étude précédente. Nous avons varié la valeur de l'énergie de coupure entre 30 et 120Ry avec un pas de 10Ry. L'étude de convergence par rapport à E_{cut} a été menée dans le cas des deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations LDA-PZ et GGA-PBE.

Les résultats de la figure III-13, représente l'évolution des énergies de gap de GaN, AlN en fonction des différentes valeurs des énergies de coupures, dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

Pour les deux fonctionnelles d'échanges et corrélations GGA-PBE et LDA-PZ, les figures représentant l'évolution des énergies de gap en fonction des différentes valeurs des énergies de coupures de GaN et AlN respectivement, présentent des allures similaires qui consiste en une croissance en premier lieu ensuite un palier de stabilisation à partir d'une certaine valeur de l'énergie de coupure. La convergence énergies de gap est atteinte à partir de la valeur de l'énergie de coupure qui correspond à $E_{cut}=80\text{Ry}$.

*Pour le matériau Nitrure d'Indium : les résultats des deux études de convergences n'ont pas été obtenus (soit par rapport à la grille de points-k ou par rapport à l'énergie de coupure) ; car le composé InN ne présente pas de gap avec les fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ. InN présente un caractère métallique ceci est une insuffisance des fonctionnelles d'échange et corrélations standard utilisées en DFT.

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau III-10, ce dernier comporte aussi les valeurs expérimentales auxquels sont comparés nos résultats.

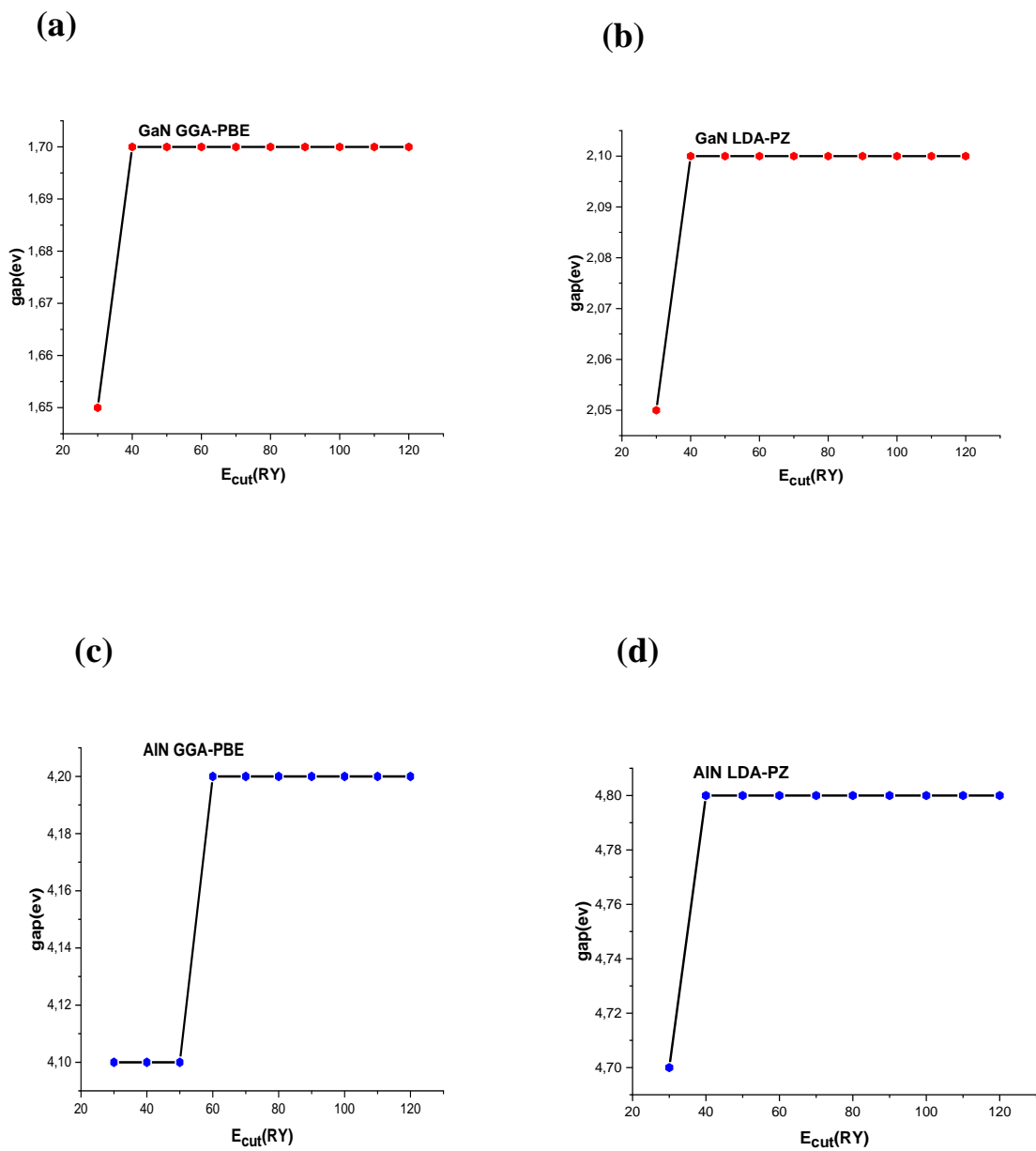


Figure III-13 : Evolution des énergies de gap de GaN, AlN en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE et LDA-PZ, respectivement.

Tableau III-9 : Résultats finaux des énergies de gap des trois semi-conducteurs GaN, AlN et InN calculées avec le pseudo potentiel Ultra-Soft et les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ, comparées aux valeurs expérimentales.

Matériaux	E_g (eV) LDA-PZ	E_g (eV) GGA-PBE	E_g Expérimentale (eV)
GaN	2,1	1,7	3,4 ³
AlN	4,7	4,2	6,2 ³
InN	0,1	0,0	0,7 ⁴

Afin d'évaluer et d'apprécier la qualité de nos résultats, l'erreur relative est calculée avec la relation suivante :

$$E_g(\%) = \frac{E_{g \text{ calc}} - E_{g \text{ exp}}}{E_{g \text{ exp}}} \quad (3.11)$$

Où $E_{g \text{ calc}}$ est la valeur du gap calculée et $E_{g \text{ exp}}$ est la valeur du gap expérimentale.

D'après les résultats du tableau III-10 et la relation (3-11) on constate que les valeurs des énergies de gap obtenues avec les deux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ sous estiment fortement les valeurs expérimentales de (50%) et de (38,24%) pour GaN, de (43,48%) et de (24,19%) pour AlN. Dans le cas d'InN, la sous-estimation est tellement importante que le gap obtenu est nul.

III-5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude de deux propriétés essentielles, à savoir les propriétés thermodynamique (température de Debye, Energie de cohésion et enthalpie de formation) et les propriétés électronique (structure de bande), des trois matériaux nitrures-III GaN, AlN et InN, dans la phase « Wurtzite ». Pour cela nous avons effectué des simulations atomistiques en utilisant le code de calcul CASTEP qui est basé sur la théorie de la DFT, en adoptant les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations GGA-PBE et LDA-PZ.

Dans le cadre de l'étude des propriétés thermodynamiques, on a procédé par le calcul des températures de Debye à partir des vitesses des ondes acoustiques. Les résultats obtenus pour GaN et AlN pour les deux fonctionnelles surestiment les valeurs expérimentales. Pour le

matériau InN, des valeurs de références ont été produites en utilisant les valeurs expérimentales des constantes élastiques et les relations théoriques. Les résultats obtenus avec ce matériau sous-estiment les valeurs expérimentales. Pour l'énergie de cohésion, les résultats obtenus avec la fonctionnelle LDA-PZ présentent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales, et la hiérarchie des énergies de cohésion calculées LDA-PZ et GGA-PBE peut être reliée à celle obtenue pour les constantes élastiques. En effet, les grandes valeurs des constantes élastiques correspondent à des liaisons cristallines fortes et par conséquent à de grandes valeurs des énergies de cohésion. Pour la troisième et dernière propriété thermodynamique, enthalpie de formation, Les résultats obtenus avec la fonctionnelle LDA-PZ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Concernant les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures de bandes des trois semi-conducteurs GaN, AlN et InN, où les largeurs des bandes interdites, ou gaps, ont été déterminées. En accord avec l'expérience, les composés GaN et AlN ont été révélés avec un gap direct. Les valeurs des gaps obtenues avec les fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ sont fortement sous-estimées. Dans le cas d'InN, la sous-estimation du gap est tellement importante que ce composé a été révélé métallique. Ces résultats nous ont permis de conclure que la DFT, ainsi que les deux fonctionnelles d'échanges et corrélations standards GGA-PBE et LDA-PZ utilisées, ne reproduisent pas correctement les propriétés électroniques des matériaux GaN, AlN et InN. Pour pallier à ce problème, il faut faire appel à des fonctionnelles d'échange et de corrélations plus élaborées, telles que les fonctionnelles dites hybrides.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans le présent travail nous avons mené une étude des propriétés physiques de la phase wurtzite de trois matériaux nitrides-III, à savoir le nitride de Gallium (GaN), le nitride d'Aluminium (AlN) et le nitride d'Indium (InN).

Notre étude s'inscrit dans le cadre général de la simulation atomistique des matériaux. Nos simulations sont basées sur la Théorie Fonctionnelle de Densité DFT. Nos calculs ont été exécutés en utilisant le code CASTEP, qui permet de résoudre de manière auto-cohérente les équations de Kohn et Sham en adoptant des pseudo-potentiels avec une base d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes de valence. Les calculs en question ont été réalisés en utilisant des pseudo-potentiels de type ultra-doux et deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations de types GGA-PBE et LDA-PZ.

A travers notre travail, nous avons pu reproduire les propriétés structurales (paramètres de maille), les propriétés élastiques (les constantes élastiques, le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson), les propriétés thermodynamiques (la température de Debye, l'énergie de liaison et enthalpie de formation) et les propriétés électroniques (structure de bande et gap) des trois matériaux nitrides et ainsi comparer les performances des deux fonctionnelles d'échange et corrélations utilisées. Les résultats obtenus par simulations ont été comparés aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Pour ce qui est des propriétés structurales, les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, nous avons également montré que la fonctionnelle d'échange et de corrélation de GGA-PBE surestiment les paramètres de maille, tandis que la fonctionnelle LDA-PZ sous-estime les paramètres de maille. Ceci reproduit les tendances généralement admises en DFT pour les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations précédentes.

Par ailleurs, nous avons déterminé les constants élastiques des trois matériaux nitrides. Nous avons montré que les valeurs des constantes élastiques calculées avec la fonctionnelle LDA-PZ présentent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales, par rapport à ceux obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBE. La surestimation des constantes élastiques par la fonctionnelle LDA-PZ et leur sous-estimation par la fonctionnelle GGA-PBE peut être parfaitement reliée au comportement inverse des deux fonctionnelles en ce qui concerne les paramètres de maille. A partir de ces dernières, nous avons évalué les différents modules élastiques tels que le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson que nous avons comparé aux résultats expérimentaux. En raison de la

non-disponibilité des valeurs expérimentales dans la littérature des modules élastiques d'InN, nous avons procédé à leur évaluation à partir des constantes élastiques expérimentales. A travers nos résultats, nous avons évalué le caractère mécanique de chaque matériau, pour les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations. Le Nitrure d'Aluminium a été trouvé comme étant le moins compressible, plus résistant à la traction et plus résistant aux cisaillements que les deux autres matériaux. Les valeurs des modules élastiques nous ont également servi pour évaluer les vitesses de propagation des ondes acoustiques et ainsi les températures de Debye de chaque matériau.

L'évaluation des énergies de cohésion et des enthalpies de formation dans le cadre des propriétés thermodynamiques nous a permis d'avoir une idée sur la stabilité relative des trois matériaux nitrures. Les résultats obtenus montrent clairement que le Nitrure d'Aluminium est plus stable que les deux autres matériaux.

En calculant la structure de bande, nous avons déterminé pour chaque matériau la valeur de son gap, en adoptant les deux fonctionnelles d'échanges et de corrélations LDA-PZ et GGA-PBE. Comme cela est prévu, nous avons obtenus des valeurs des gaps qui sont fortement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Il est connu que la DFT ne produit pas correctement les propriétés électroniques, dont le gap, il va falloir faire appel à d'autres fonctionnelles d'échanges et de corrélations plus sophistiquées.

Bibliographie et références

Références bibliographiques

- ¹ S. Berrah, H. Abid, A. Boukort, M. Sehil, Turk J Phys 30, 2006.
- ² I. Belabbas, Mémoire de Magister, *Structure électronique des dislocations dans le nitrure de gallium (GaN)*, Université de Bejaia (2001).
- ³ S.Q. Wang and H.Q. Ye, J phys, condens. Matter, 14, (2002). 9579. gap exp.
- ⁴ Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, Ager J W III, Haller E, Lu H, Schaff W J, Saito Y and Nanishi Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* 80 3967.
- ⁵ W. Wladek Walukiewicz, Physica E 20, 300-307, 2004.
- ⁶ M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys, 87, 457 (1927).
- ⁷ D. R. Hartree, Proc, Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- ⁸ V. Z. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- ⁹ C. Le forestier, *Introduction à la chimie quantique*. Dunod (2005).
- ¹⁰ Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*. 403, Prentice Hall (1991).
- ¹¹ B. Koehler and M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 543, 73 (1986).
- ¹² W. Kohn, et L.J Sham, Phys, Rev, vol.140, n°4A, 1965, A1133-A1138 (DOI/PhysRev. 140.A1133).
- ¹³ V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation, New York.
- ¹⁴ S. MAMOUN. Thèse de Doctorat Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (Li Nbo3) stœchiométrique. Université de LORRAINE, 2013.
- ¹⁵ S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200- 1211 (1980).
- ¹⁶ Teter Pade fitting of PW92 data: see the appendix of S. Goedecker, M. Teter, and J Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).
- ¹⁷ J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048-5079 (1981).
- ¹⁸ W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. **71**, No. 5, p 1253 (1999).
- ¹⁹ J.P. Perdew, K. Burke, and M. Enzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- ²⁰ N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, New York, (1976).
- ²¹ F. Blöch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- ²² H. J. Monk-horst and J. D. Pack, J. Phys. Rev. 13, 5188 (1976).
- ²³ H. Hellmann. Leipzig: Franz Deuticke. 285. (1937).
- ²⁴ R. P. Feynman. Phys. Rev. 56, 340. (1939).

-
- ²⁵ S. Mahtout, Thèse de Doctorat, *Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters*, Université de Bejaia (2007).
- ²⁶ HELLMANN, H. *Journal of Chemical Physics* 3, 61 (1935).
- ²⁷ YIN, M., AND COHEN, M. *Review B* 25, 7403 (1982).
- ²⁸ D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- ²⁹ D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- ³⁰ N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
- ³¹ Blöchl, P. E., *Phys. Rev. B* 50 17953 (1994).
- ³² C. Malgrange, C. Ricolleau and M. Schlenkeret, *Symmetry and Physical Properties of Crystals*. 281, Springer (2014).
- ³³ R. Hill, *J. Proc. Phys. Soc.* 65, 349 (1952).
- ³⁴ I. BELABBAS, P. RUTERANA, J. CHEN, G. NOUED. *Philosophical Magazine*, Taylor Francis, 2006,86 (15).
- ³⁵ I.Vurgaftman and J.R. Meyer, *journal of Applied physics*, Vol.94, pp.3675-3696,2003.
- ³⁶ K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys.Rev.* B50(1994) 1502.
- ³⁷ M. Van Shilfgaarde, A. Sher, A. B. Chen, *J. Cryst. Growth*.178 (1997) 8.
- ³⁸ M.E. SHERWIN and T.J. DRUMMOND. *J. Appl.Phys.* 69, 8423(1991).
- ³⁹ School of Mechanical and Electronic Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, *Materials* 2017, 10, 1419.
- ⁴⁰ P. POLIAN, M. GRIMSDITCH and I. GRZEGORY. *J.Appl. Phys*, 79(1996).
- ⁴¹ S. P. Lepkowski and I. Gorczyca. *Phys. Rev. B*, 83:203201, 2011.
- ⁴² M.-Y. Xie, F. Tasnadi, I. A. Abrikosov, L. Hultman, and V. Darakchieva. *Phys. Rev. B*, 86:155310, 2012.
- ⁴³ L. E. McNeil, M. Grimsditch, and R. H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1132 (1993). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03730.x.
- ⁴⁴ A.F. Wright: *J. Appl. Phys.* Vol. 82 (1997), p. 5259.
- ⁴⁵ P. Germain, *Mécanique des milieux continus, Cours à l'usage de la licence*, Masson et Cie. 1962.
- ⁴⁶ H.C. Chen, L.J. Yang, *Physica B* 406, 4489. 2011.
- ⁴⁷ Nederveen, C.J. et van der Wal, C.W. *Rheol. Acta*, 6 (4), p. 316, 1967.

-
- ⁴⁸ M.W. Barsoum, T. El-Raghi, W.D. Porter, H. Wang, S. Chakraborty, *J. Appl. Phys.* 88.6313. 2000.
- ⁴⁹ J. Cao, F. Li, *Phill. Mag. Lett.* 96, 425 (2016).
- ⁵⁰ Chen, X.; Liang, J.; Xu, Y.; Xu, T.; Jiang, P.; Yu, Y.; Lu, K. *Mod. Phys. Lett. B* 1999, 13, 285–290.
- ⁵¹ Yonenaga, I. Hardness, yield strength. *Mater. Trans.* 2005, 46, 1979–1985.
- ⁵² Nowak, R. Pessa, M.; Sukanuma, M.; Leszczynski, M.; Grzegory, I.; Porowski, S.; Yoshida. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 2070–2072.
- ⁵³ Kisielowski, C. Krüger, J. Ruvimov, S. Suski, T. Ager, J., III, Jones, E. Lilienthal-Weber, Z.; Rubin, M.; Weber, E.; Bremser, M. *Strain. Phys. Rev. B* 1996, 54, 17745–17753.
- ⁵⁴ O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, Berlin Heidelberg, 2001.
- ⁵⁵ L.E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1132–1136.
- ⁵⁶ D. Gerlich, S.L. Dole, G.A. Slack *J. Phys. Chem. Solids* 47 (1986) 437–441.
- ⁵⁷ R. Thokala, J. Chaudhuri, *Thin. Solid Films* 266 (1995) 189–191.
- ⁵⁸ W.A. Hadi, P.K. Guram. M.S. Shur, S. K, o’learly. *J. Apply. phys.* 113, 113709 (2013).
- ⁵⁹ Befits, S.K. O’learly. M.S. Shur, L.F. Eastman: *J. Appl. phys.* 85, 916 (1999).
- ⁶⁰ Lei, T.; Fanciulli, M.; Molnar, R.J.; Moustakas, T.D.; Graham, R.J.; Scanlon, J. *Epitaxial. Appl. Phys. Lett.* 1991, 59, 944–946.
- ⁶¹ Bruls R J, Hintzen H T, de with G and Metselaar R 2001 *Journal of the European Ceramic Society*.
- ⁶² J-P. MERCIER, Gerald ZAMBELLI, W. KURZ. *INTRODUCTION Á LA SCIENCE DES MATÉRIAUX*. Presses polytechniques et universitaires Romandes 2002.
- ⁶³ M.GUYMONT. *Structure de la matière ; Atome, liaison chimique et cristallographie*. Edition BELIN 2001.
- ⁶⁴ C. Stumpf and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59 5521 (1999).
- ⁶⁵ J. H. Edgar, *EMIS Data reviews Series* (IEE, London, 1994).
- ⁶⁶ D’Ans-Lax *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band I, edited by E. Lax and C. Synowietz (Springer, Berlin 1967).
- ⁶⁷ R. D. Jones and K. Rose, *J. Phys. Chem. Sol.* 48, 587 (1987).
- ⁶⁸ MAIZ HADJ AHMED Hamza, Thèse de doctorat en physique, intitulé « exploration des alliages III-V-Nitrides (AlGaN, BGaN et BAlN) par l’algorithme évolutionnaire couplé à la théorie de la DFT » université d’Oran, (2019/2020).

Résumé

Les matériaux de la famille des nitrides-III, à savoir le Nitrure de Gallium (GaN), le Nitrure d'Aluminium (AlN) et le Nitrure d'Indium (InN), présentent des propriétés intéressantes et des performances exceptionnelles permettant leur application dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Dans ce travail, nous avons étudié par simulation atomistique différentes propriétés physiques (structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques) de trois composés appartenant à la famille des matériaux nitrides-III, à savoir GaN, AlN et InN, dans la phase wurtzite. Nos calculs ont été exécutés en utilisant le code CASTEP, qui est basé sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT), où nous avons utilisé des pseudo-potentiels de type ultra-soft et les deux fonctionnelles d'échanges et corrélations LDA-PZ et GGA-PBE. Nous avons pu obtenir des valeurs des différentes propriétés étudiées, pour les trois composés, en très bon accord avec les valeurs expérimentales publiées dans la littérature. Par ailleurs, notre étude nous a permis de reproduire les tendances générales de la DFT en employant les deux fonctionnelles standards LDA-PZ et GGA-PBE.