

Université A. MIRA - Bejaïa  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

## Mémoire de Master

Présenté par :

-M<sup>lle</sup> BERRANI Tinhinane

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

Simulation atomistique du nitrure de  
gallium sous contrainte biaxiale.

Soutenu le : 13/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr. ZIDANE Youcef	Chimie	Président
Mme. TOUATI Djahida	Chimie	Examineur
Mr. BELABBAS Imad	Chimie	Encadrant

2021-2022

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents qui sont la source de ma motivation, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A mes chers frères Youva, Syphax et Mazigh pour leurs encouragements et soutien moral.*

*A mes chères sœurs Kahina, Roza, Hassiba, Ouezna et Thiziri celles qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotions lors de réalisation de ce mémoire.*

*A mon beau-frère et mes nièces adorées Lucia, Léa et Liza.*

*A mon fiancé Adel et toute ma belle-famille.*

*A tous mes ami(e)s qui m'ont toujours encouragé Fadhma, Ferial, Nadjoua, Koukou, Fares et Toufik, à qui je souhaite le succès.*

*A tous ceux que j'aime.*

# *Remerciements*

*Je remercie d'abord mes chers parents pour leurs sacrifices consentis mon éducation et ma formation.*

*Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide précieuse de mon encadrant Pr. BELABBAS Imad à qui je dois ma profonde gratitude et mes remerciements les plus vifs pour sa qualité exceptionnelle d'enseignement et d'encadrement.*

*Je remercie également Mlle NAMIR Ouahiba pour son orientation, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa présence durant tous ces mois de préparation de ce travail.*

*Je remercie les membres du jury, M<sup>me</sup> TOUATI Djahida et M' ZIDANE Youcef d'avoir accepté d'évaluer mon travail.*

*Je remercie tous les enseignants de mon parcours universitaire ainsi que tout le staff administratif et pédagogique de l'université de Abderrahmane MIRA de Bejaia.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont encouragé à aller jusqu'au bout.*

## Liste des abréviations :

**DFT:** Density Functional Theory

**CASTEP:** Cambridge Serial Total Energy Package

**BGFS:** Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

**LDA:** Approximation de la densité locale

**GGA:** Approximation du gradient généralisé

**PZ:** Perdew Zunge

**PBE:** Perdew Burk Ernzerhof

**PBESol :** Perdew Burk Ernzerhof revised for solids

**a :** Paramètre de maille suivant l'axe x.

**c :** Paramètre de maille suivant l'axe z.

**$\alpha$  :** Angle de la maille entre l'axe y et z.

**$\beta$  :** Angle de la maille entre l'axe x et z.

**$\gamma$  :** Angle de la maille entre l'axe x et y.

**Å:** Angström.

**$\sigma$  :** Contrainte.

**$\epsilon$ :** Déformation.

**Cij:** Constantes élastiques.

**B :** Module de compression.

**G :** Module de cisaillement.

**$\nu$ :** Coefficient de Poisson.

**E :** Module de Young.

**Ecoh:** Énergie de cohésion.

**$\Theta$ D:** Température de Debye.

**Vt :** Vitesse transversale des ondes acoustiques.

**Vl :** Vitesse longitudinale des ondes acoustiques.

**Vm :** Vitesse moyenne des ondes acoustiques.

**Ry :** Rydberg.

**eV :** Electron Volte.

**GPa :** Giga Pascal.

**Ecut:** Energie de coupure.

**$\delta_{max}$ :** Amplitude de déformation maximale.

**Np:** Nombre des points du fit parabolique.

**Kg :** Grille de points-K

## Table des matières

<b>Introduction générale :</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	
<b>I.1 Introduction :</b> .....	<b>3</b>
I.2 Problème à N-corps : .....	3
I.3 Approximation de Born Oppenheimer 1927 : .....	5
I.4 approximation de Hartree-Fock (approximation du potentiel effectif) : .....	6
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : .....	8
I.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	8
I.5.2 Approximation de Kohn et Sham .....	11
I.5.2.1 Fonctionnelle d'échange et corrélation : .....	13
I.5.3 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes .....	14
I.5.4 Échantillonnage de la zone de Brillouin .....	16
I.5.5 L'optimisation géométrique : .....	16
I.5.6 Le Pseudo-potentiel .....	18
I.5.7 Le Code de calcul .....	19
<b>I.6 Conclusion .....</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre II: Propriétés physiques du nitrure de gallium GaN</b>	
<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>21</b>
II.2 Détails des calculs : .....	21
II.3 Propriétés structurales : .....	22
II.3.1 Etudes de convergence : .....	23
II.3.1.1 Convergence par rapport aux points-K : .....	23
II.3.1.2 Convergence par rapport à l'énergie de coupure $E_{cut}$ : .....	26
II.4 Propriétés élastiques : .....	29
II.4.1 Les constantes élastiques : .....	29
II.4.1.1 La contrainte : .....	29
II.4.1.2 La déformation : .....	30
II.4.1.3 L'élasticité : .....	31
II.4.1.4 La densité d'énergie élastique : .....	33
II.5 Etude de convergence des constantes élastiques : .....	34
II.5.1 : Convergence par rapport à $K_g$ : .....	34
II.5.2 Convergence par rapport à $E_{cut}$ : .....	35
II.5.3 Convergence par rapport à $N_p$ : .....	36

II.5.4 Convergence par rapport à $\delta_{\max}$ :	37
II.6. Les modules élastiques :	39
II.6.1 Module de compression :	39
II.6.2 Module de cisaillement :	39
II.6.3 Coefficient de Poisson :	39
II.6.4 Module de Young :	40
II.7 Vitesse de propagation des ondes acoustiques :	41
II.8 Propriétés thermodynamiques :	43
II.8.1 température de Debye :	43
II.8.2 Energie de cohésion :	44
II.8.2.1 convergence par rapport à L :	44
II.8.2.2 Convergence de $E_{\text{coh}}$ par rapport à $E_{\text{cut}}$ :	45
II.9 Propriétés électroniques :	48
<b>II.10 Conclusion :</b>	<b>52</b>
<b>Chapitre III : Effet d'une contrainte biaxiale sur les propriétés du GaN wurtzite</b>	
<b>III.1 : Introduction :</b>	<b>53</b>
III.2 : Détails des calculs:	53
III.3 : Propriétés structurales et transition de phase :	54
III.2. Effet de la contrainte biaxiale sur les propriétés élastiques :	62
III.2.1 : Les constantes élastiques :	62
III.4.2 Les modules élastiques:	64
III.4.3 Stabilité élastique :	65
III.4.4 Validation de la correction de Poisson :	67
III.5 Effet de la contrainte biaxiale sur les propriétés électroniques :	70
III.4.1 : Structures de bandes :	70
III.4.2 Energie du gap ( $E_g$ ):	72
III.5 Conclusion :	72
<b>Conclusion générale :</b>	<b>74</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>76</b>
<b>Résumé</b>	

# **Introduction générale**

### Introduction générale :

Le nitrure de gallium (GaN) est un semi-conducteur appartenant à la famille des nitrures-III à large bande interdite direct. C'est un composé solar-blind (peu sensibles aux rayonnements ionisants et à l'ultraviolet) qui fait de lui un matériau approprié pour des applications de détections des objets sur fond de rayonnement solaire puisqu'il n'est pas (ou peu) affecté par la lumière du soleil (radars militaires, satellites,...etc)[1]. Au cours de ces dernières décennies, le nitrure de gallium a suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique grâce à ses propriétés particulières et très attractives qui font de lui un matériau très prometteur pour les applications optoélectroniques et microélectroniques. Sa large bande interdite directe de 3.4 eV, sa forte conductivité thermique, son grand module de compression de 195 GPa, et sa haute température de fusion, font de lui un matériau de choix pour la réalisation des dispositifs optiques et électroniques tel que les LEDs blanches ou de couleur, les diodes LASER, les transistors haute-fréquence pour les radars de communication [2,3].

Afin de subvenir aux besoins de la technologie actuelle, en termes de performances, durée de vie, d'efficacité énergétique ou encore la fiabilité des produits dans les différents domaines d'applications dans lesquels s'introduit de GaN, la demande sur ce dernier est en croissance exponentielle depuis le début des années 1990 [1]. Cependant, ce matériau n'existe pas à l'état naturel sur terre. Le procédé d'élaboration du GaN se fait par synthèse artificielle dans des laboratoires en utilisant la technique hétéro-épitaxiale [4]. Ce processus est une technique qui sert de moyen à faire croître des couches minces de GaN sur la surface d'un substrat. Malgré son efficacité en terme de rendement, cette méthode présente bien évidemment des inconvénients. L'utilisation d'un substrat désaccordé sur lequel les couches minces de GaN sont élaborées limite les performances des dispositifs électroniques. Les surfaces des substrats désaccordés utilisés lors de la croissance peuvent contenir une énorme quantité de défauts et de déformations qui vont probablement affecter les propriétés physiques de GaN.

L'objectif de notre présente étude est d'évaluer l'effet de la déformation du plan de contact entre le substrat et les couches de GaN sur les différentes propriétés de ce dernier. Cette étude a été réalisée en utilisant une méthode de calcul largement utilisée en simulation atomistique qui s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT exploité par le code CASTEP.

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres, le premier chapitre est consacré à la présentation du cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur lequel se base notre

travail. Il comporte une description de la DFT ainsi que les approximations qui ont contribuées au développement de cette théorie.

Le second chapitre est consacré à l'étude des différentes propriétés physiques du semi-conducteur GaN dans la structure de type wurtzite tels les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques aux conditions d'équilibre ou à contrainte nulle en adoptant un code de calcul CASTEP et une fonctionnelle d'échange et corrélation de type GGA-PBESol.

En troisième et dernier chapitre, nous avons étudié l'effet d'une déformation biaxiale appliquée dans le plan d base (0001) sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques du nitrure de gallium et la description des résultats de la simulation dans le code CASTEP d'une contrainte biaxiale sur le plan de GaN.

# **Chapitre I :**

## **Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité**

## I.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, connue sous l'acronyme DFT pour (Density Functional Theory), constitue la base d'un ensemble d'approches ab-initio utilisées pour décrire et prédire les structures et les propriétés physico-chimiques des matériaux de tout genre à partir de quelques informations de bases définissant le système [5]. La DFT est une théorie issue de la collaboration de Hohenberg et Kohn puis celle de Kohn et Sham qui a fait valoir à Walter Kohn le prix Nobel de la chimie en 1998. Le principe de base de la DFT consiste à reformuler le problème de Schrödinger à N-corps sur lequel se base toute la théorie quantique en un problème mono-corps.

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'ensemble des hypothèses et approximations qui ont contribué à la rendre de plus en plus efficace et faire d'elle une méthode dominante de la simulation quantique de nos jours.

## I.2 Problème à N-corps :

Selon les lois de la théorie quantique, toutes les informations concernant les propriétés d'un système microscopique constitué de N noyaux et n électrons sont contenues dans sa fonction d'onde  $\Psi$ . Pour déterminer la fonction d'onde de ce système on doit passer par la résolution de l'équation de Schrödinger exprimée comme suit :

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot} (\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E_{tot} \Psi_{tot} (\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (1.1)$$

Avec,  $E_{tot}$  désignant l'énergie totale du système et  $\Psi_{tot}$  la fonction d'onde totale du système,  $\{\vec{r}\}$  sont les positions des l'électrons et  $\{\vec{R}\}$  sont les positions des noyaux.  $\hat{H}_{tot}$  l'opérateur Hamiltonien du système composé par l'énergie cinétique  $\hat{T}$  et l'énergie potentielle  $\hat{V}$  décrit comme suit :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.2)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (1.3)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{e-e} (\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{N-N} (\{\vec{R}\}) + \hat{V}_{e-N} (\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (1.4)$$

avec  $\hat{T}_e$  est l'énergie cinétique des électrons,  $\hat{T}_N$  énergie cinétique des noyaux,  $\hat{V}_{e-e}$  est l'énergie potentielle d'interaction électron-électron,  $\hat{V}_{N-N}$  est l'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau et  $\hat{V}_{e-N}$  décrit l'interaction électron-noyau.

L'Hamiltonien peut s'écrire donc comme :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e}(\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{N-N}(\{\vec{R}\}) + \hat{V}_{e-N}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (1.5)$$

Les expressions des termes composants l'opérateur Hamiltonien sont données par :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (1.6)$$

$$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (1.7)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (1.8)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.9)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta K e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (1.10)$$

Avec  $m$  et  $M_\alpha$  sont les masses des électrons et noyaux respectivement,  $Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont les numéros atomiques des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ ,  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique du vide,  $e$  la charge élémentaire en Coulomb et  $\nabla^2$  l'opérateur Laplacien.

La forme détaillée de l'hamiltonien s'écrit donc:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tot} = & \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta K e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \end{aligned} \quad (1.11)$$

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

$$\left\{ \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M\alpha} \nabla_i^2 \alpha^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta Ke^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right\} \Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (1.12)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (1.12) permet de déterminer les propriétés physiques d'un système quelconque. Toutefois, la complexité de cette équation due à l'implication d'un grand nombre de variables, fait que la résolution exacte de ce problème soit impossible. Pour pouvoir surmonter cette complexité, plusieurs scientifiques ont essayé de ramener ce problème à N-corps à un ensemble d'équation plus simple par biais d'approximations.

### I.3 Approximation de Born Oppenheimer 1927 :

L'approximation de Born et Oppenheimer est établit par les deux physiciens quantistes Max Born et Robert Oppenheimer en 1927 par laquelle ils ont visé la simplification de l'équation de Schrödinger d'un système à N corps. L'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique [6] est basée sur le fait que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Leurs énergies cinétiques peuvent donc être négligées et les interactions entre noyaux sont considérées constantes. Cette approche permet de décrire l'hamiltonien comme étant la somme d'un hamiltonien électronique  $\hat{H}_e$  et un hamiltonien nucléaire  $\hat{H}_n$  :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (1.13)$$

$$\text{Avec, } \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad \text{et} \quad \hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + E_e \quad (1.14)$$

La fonction d'onde pourra s'écrire comme produit de deux fonctions :

$$\Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \Psi_e(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \cdot \Psi_n(\{\vec{R}\}) \quad (1.15)$$

En remplaçant (1.14) et (1.15) dans l'équation de Schrödinger

$$\hat{H} [\Psi_e \Psi_n] = [\Psi_e (\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}) \Psi_n + \Psi_n (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}) \Psi_e] = E_{\text{tot}} [\Psi_e \Psi_n] \quad (1.16)$$

Cette approximation se résout en deux étapes.

- a. Calcul des énergies électroniques pour les positions des noyaux fixes :

$$\{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}\} \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E_e(\{\vec{R}_\alpha\}) \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.17)$$

- b. Calcul des énergies nucléaires dans un potentiel d'électrons :

$$\{\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}\} \Psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = \{E_{tot} - E_e(\vec{R}_\alpha)\} \Psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) \quad (1.18)$$

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

$$E_{tot} = E_e + E_n \quad (1.19)$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer réduit le nombre de variables inclut dans l'équation de Schrödinger, celle-ci demeure complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron (1.17). La simplification du terme d'interaction électron-électron met en évidence la recherche d'autres méthodes telles la méthode de Hartree, la méthode de Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

#### **I.4 approximation de Hartree-Fock (approximation du potentiel effectif) :**

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer a permis de réduire le nombre de variables dans le problème à N-corps, le problème de complexité de l'équation de Schrödinger persiste toujours. En 1929, Douglas Hartree propose une méthode permettant d'écrire la fonction d'onde poly-électronique comme étant le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques qui dépendent des coordonnées des électrons.

Dans cette approche un potentiel dit effectif est introduit. Le potentiel effectif  $V_{eff}(r_i)$  décrit l'interaction d'un électron de coordonnée  $r_i$  avec tous les électrons ainsi que noyau [7]. L'Hamiltonien  $\hat{H}$  d'un système poly-électronique s'écrit alors comme somme d'hamiltoniens mono-électroniques  $\hat{h}_i$  décrivant le comportement des électrons indépendants.

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i \quad (1.20)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \quad (1.21)$$

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = U_i(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \quad (1.22)$$

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_a \frac{ZKe^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (1.23)$$

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.24)$$

Avec,  $\hat{h}_i$  l'opérateur mono-électronique,  $U_i(\vec{r}_i)$  énergie potentiel de l'électron (i) dans un champ de noyaux (a),  $V_H(\vec{r}_i)$  potentiel de Hartree et  $\vec{R}_a$  la position fixe des noyaux. L'introduction du potentiel effectif conduit à équation de Schrödinger monoélectronique qui s'écrit comme:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.25)$$

Avec  $\varepsilon_i$  l'énergie totale d'un électron.

Selon Hartree, la fonction d'onde poly-électronique s'écrit comme produit de fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \Psi(\vec{r}_1) \cdot \Psi(\vec{r}_2) \cdot \Psi(\vec{r}_3) \dots \Psi(\vec{r}_{Ne}) \quad (1.26)$$

En prenant compte du principe de Pauli, V. Fock a proposé d'écrire la fonction d'ondes poly-électronique sous forme de déterminant de Slater :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \Psi(\vec{r}_1) & \dots & \Psi(\vec{r}_{Ne}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \text{Det } \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.27)$$

$\Psi_i(\vec{r}_i)$  sont les solutions du système d'équation de Hatree-Fock :

$$\hat{F}_i[\Psi_i(\vec{r}_i)] = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] [\Psi_i(\vec{r}_i)] = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.28)$$

$\hat{F}_i$  est l'opérateur de Fock avec :

$$\hat{f}_i(\Psi_i(\vec{r}_i)) = \int \frac{|\Psi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r} \quad (1.29)$$

$$\hat{K}_j(\Psi_i(\vec{r}_i)) = \int \delta_{\sigma_i\sigma_j} \frac{\Psi_j^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} \Psi_j(\vec{r}_j) d\vec{r} \quad (1.30)$$

$J_j$  est l'opérateur représentant le potentiel moyen crée par tous les autres électrons, l'opérateur  $\hat{K}_j$  est l'opérateur d'échange entre deux électrons et représente la correction à l'opérateur coulombien dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde et  $\delta_{\sigma_i\sigma_j}$  est une contribution dont l'existence nécessite un même état de spin des électrons (i) et (j)[8].

## I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT (Density Functional Theory) est une méthode efficace pour l'étude des propriétés physiques des matériaux solides. Développée en 1964 par Hohenberg et Kohn, puis rénovée en 1965 par Kohn et Sham, la DFT a pour but de réduire la complexité de l'équation de Schrödinger à N-corps en la ramenant à une équation à un seul corps. Son principe est basé sur l'adoption de la densité de charge électronique  $n(\vec{r})$  comme quantité fondamentale pour les calculs au lieu de la fonction d'ondes poly-électronique. La densité de charge s'écrit donc :

$$n(\vec{r}) = \int |\Psi_e(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{Ne} \quad (1.31)$$

En connaissant les positions de tous les électrons, on pourra évaluer la densité de charge électronique du système. Et en connaissant la densité de charge électronique on pourra remonter à l'énergie du système. A partir de cette énergie, on pourra déterminer les propriétés physiques du système en question.

### I.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie exacte basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits Pierre Hohenberg et Walter Kohn.

#### a) Le premier théorème[9]

Ce théorème stipule que pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $\hat{V}_{\text{ext}}$ , la densité est déterminée de manière unique ceci dit que  $\hat{V}_{\text{ext}}$  est une fonctionnelle unique de la densité  $n(\vec{r})$ . En d'autres termes, le théorème de Hohenberg-Kohn

affirme qu'il existe une relation d'unicité entre la densité de charge électronique et l'énergie du système.

Ceci peut être démontré, en supposant deux potentiels extérieurs différents  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  et  $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$  avec deux états différents  $\Psi_e(\vec{r})$  et  $\Psi'_e(\vec{r})$  qui ont la même densité  $n(\vec{r})$  tel que :

$$\hat{H}[\Psi_e] = E_e \Psi_e \quad (1.32)$$

$$\hat{H}'[\Psi'_e] = E'_e \Psi'_e \quad (1.33)$$

$$\text{Avec } \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (1.34)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \quad (1.35)$$

En utilisant les données ci-dessus on aura alors :

$$\begin{aligned} E'_e &= \langle \Psi'_e | \hat{H}' | \Psi'_e \rangle < \langle \Psi_e | \hat{H}' | \Psi_e \rangle \\ &< \langle \Psi_e | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H} | \Psi_e \rangle \\ &< \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_e \rangle \\ &< E_e + \int n(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] dr \end{aligned} \quad (1.36)$$

Le même raisonnement s'applique si nous remplaçons  $E'_e$  par  $E_e$  et  $\Psi'_e$  par  $\Psi_e$ , nous aurons ainsi :

$$E_e < E'_e + \int n'(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] dr \quad (1.37)$$

En faisant la somme de (1.46) et (1.47) on obtient :

$$E_e + E'_e < E'_e + E_e \quad (1.38)$$

L'inégalité (1.38) montre que si deux potentiels extérieurs agissent sur un système, ils ne donneront pas la même densité  $n(\vec{r})$ . Ceci dit que l'hamiltonien du système est une fonctionnelle unique de la densité de charge électronique. L'énergie du système à l'état fondamental s'écrit alors :

$$E_e[n(\vec{r})] = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \quad (1.39)$$

$$= F_{HK}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \quad (1.40)$$

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

**b) Le deuxième théorème (théorème variationnel) :**

La densité de charge de l'état fondamental minimise l'énergie totale d'un système électronique. C'est-à-dire que :

$$\left. \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (1.41)$$

Démonstration :

On considère le potentiel extérieur  $\hat{V}_{ext}$  correspondant à l'état fondamental,  $n_0(\vec{r})$  la densité de charge fondamentale qui décrit la fonction d'onde  $\Psi_0$  et  $n(\vec{r})$  la densité d'une fonction d'essai  $\Psi_e$ .

$$E[\Psi_e] = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (1.42)$$

$$\text{Avec } \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle = \int \Psi_e^* \hat{H}[\Psi_e] d\vec{r} \quad (1.43)$$

En appliquant le principe variationnel, on démontre que l'énergie qui correspond à l'état décrit par  $\Psi_e$  est supérieur à celle de  $\Psi_0$ .

$$E[\Psi_e] = \langle \Psi_e | \hat{H}_{ext(\vec{r})} | \Psi_e \rangle > E[\Psi_0] \quad (1.44)$$

Et en tenant compte du 1<sup>er</sup> théorème, l'équation (1.44) s'écrit :

$$E[n(\vec{r})] > E[n_0(\vec{r})] \quad (1.45)$$

Ceci montre que :

$$E_e[n_0(\vec{r})] = \min E_e[n(\vec{r})] \quad (1.46)$$

Où

$$E_e[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \quad (1.47)$$

Vue que le théorème de Hohenberg Kohn ne permet pas de déterminer la forme exacte de la fonctionnelle  $F_{HK}[n(\vec{r})]$  il devient nécessaire de trouver autre formulation de celle-ci.

## I.5.2 Approximation de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) proposent de remplacer le système d'électrons en interaction, dont l'équation de Schrödinger est impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif.[10]. Dans un tel système la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit comme:

$$F_{HK} [n(\vec{r})] = T_s [n(\vec{r})] + E_H [n(\vec{r})] + E_{XC} [n(\vec{r})] \quad (1.48)$$

Avec,  $T_s [n(\vec{r})]$  l'énergie cinétique des électrons sans interaction et  $E_H [n(\vec{r})]$  l'énergie Coulombienne de Hartree,  $E_{XC} [n(\vec{r})]$  l'énergie des échanges et corrélations.

L'intérêt de cette reformulation appelée équation de Kohn-Sham est qu'elle permet la résolution de l'équation de Schrödinger mono-électronique en la ramenant dans un système fictif qui permet de décrire des électrons indépendants évoluant dans un potentiel moyen. Dans cette procédure les deux systèmes d'électrons réel et fictif possèdent la même densité de charge. Chaque électron du système fictif obéit à une équation mono-électronique, dite de Kohn et Sham, du type :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.49)$$

Avec,

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (1.50)$$

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

(1.51)

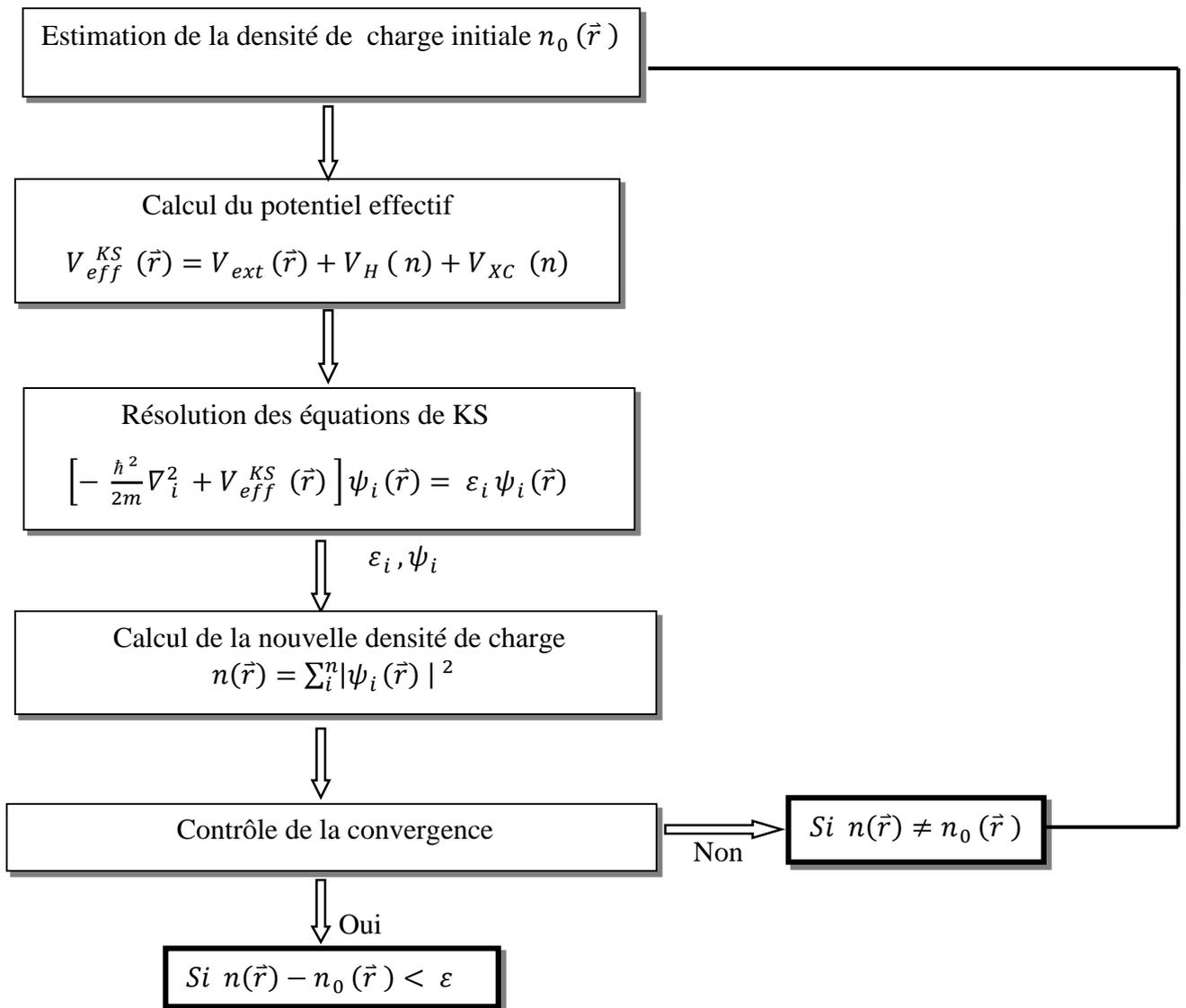
$V_{ext}(\vec{r})$  le potentiel externe qui décrit l'interaction noyau-électron,  $V_H(\vec{r})$  est le potentiel de Hartree qui décrit l'interaction électron-électron, et  $V_{XC}(\vec{r})$  est le potentiel d'échange et corrélations.

L'équation de Kohn-Sham se résout d'une manière itérative ou auto-cohérente (ou self-consistent en anglais) tel qu'il a été schématisé dans l'organigramme de la figure I.1. Cette résolution auto-cohérente permet de déterminer les fonctions d'onde mono-électronique  $\psi_i(\vec{r})$  et reproduire la densité de charge  $n(\vec{r})$  du système poly-électronique et aussi déterminer son énergie totale ( $E_{tot}$ ). la densité de charge électronique totale du système s'écrit :

$$n(\vec{r}) = n_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.52)$$

Et l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i + \left[ \iint \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' + E_{XC}[n(\vec{r})] - \int V_{XC}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) dr + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right] \quad (1.53)$$



**Figure I.1 :** Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre l'équation de Kohn-Sham [11].

La résolution de l'équation de Kohn-Sham passe par les étapes suivantes :

- Introduire une densité de charge initiale  $n_0(\vec{r})$  qui va permettre le calcul du potentiel effectif  $V_{eff}^{KS}(\vec{r})$ .
- Résoudre l'équation de Kohn-Sham pour trouver les énergies  $\varepsilon_i$  et les fonctions  $\psi_i$
- $\varepsilon_i$  et  $\psi_i$  vont être utilisés pour calculer une nouvelle densité de charge  $n_1(\vec{r})$  qui sera différente de la densité initiale.
- Utiliser  $n_1(\vec{r})$  pour résoudre une deuxième fois l'équation de Kohn-Sham et remonter à une nouvelle valeur de la densité de charge  $n_2(\vec{r})$  qui sera différente des deux premières.
- Cette procédure sera reproduite jusqu'à ce qu'on obtient une valeur de la densité de charge qui sera inférieure au seuil de tolérance  $\varepsilon$  qui a été préalablement fixée.

Ceci est schématisé dans la figure I.1 qui représente le cycle théorique de la résolution auto-cohérente proposé par Kohn et Sham.

### I.5.2.1 Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Les fonctionnelles d'échange et corrélation ont été introduites dans le but de donner des approximations pour le terme de l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}$ . La première fonctionnelle d'échange et corrélation qui a apporté les premiers résultats concluants a été introduite en 1965 c'est la fonctionnelle LDA, puis de nouvelles fonctionnelles sont apparues.

#### I.5.2.1.1 L'approximation de la densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) (Local Density Approximation) consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquelles la densité est considérée comme constante. Dans les conditions du gaz homogène l'expression de l'énergie d'échange et corrélation s'écrit [12] :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})] dr \quad (1.54)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n(\vec{r})$ . Cette approximation a connu un grand succès en physique des solides, mais il a été constaté très peu après que la LDA manque de précision, d'autres fonctionnelles donc ont été développées.

### I.5.2.1.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisée (GGA) (Gradient Generalized Approximation) est une version améliorée de la LDA qui tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en tout point à travers le gradient de la densité :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] dr \quad (1.55)$$

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

La PBEsol (Perdew Burk Ernzerhof revised for solids)[13] est une approximation de gradient généralisé GGA conçue pour améliorer la précision pour les propriétés d'équilibre des solides et des grosses molécules, et c'est cette approximation que nous allons adopté pour faire nos calculs dans les deux chapitres suivants.

### I.5.3 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Dans une structure cristalline parfaite, les atomes sont arrangés de manière ordonnée et périodique. La symétrie de translation de maille et du motif du réseau permet de modéliser le cristal par une seule maille élémentaire. La périodicité caractéristique du potentiel cristallin s'exprime par la relation suivante:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}). \quad (1.56)$$

Avec,  $\vec{R}$  est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (1.57)$$

Tenant compte de la symétrie de translation du réseau direct, le théorème de Bloch démontre que la fonction d'onde d'un électron  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  peut s'écrire :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.58)$$

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

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (1.59)$$

Avec,  $C_{\vec{G}}$  les coefficients de développement de la fonction  $u(\vec{r})$  en série de Fourier.  $\vec{G}$  le vecteur du réseau réciproque exprimé par :

$$\vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3 \quad (1.60)$$

Avec,

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \quad (1.61)$$

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

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (1.62)$$

$C_{\vec{G}+\vec{k}}$  sont les coefficients du développement de la fonction d'onde sur une base d'ondes planes.

Il faut un nombre infini d'ondes planes pour décrire une fonction d'onde mono-particule. En pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée  $E_{cut}$ . Cette énergie de coupure permet de limiter la base des ondes planes dont le vecteur  $\vec{G} + \vec{k}$  vérifie la relation:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut} \quad (1.63)$$

Où  $m$  est la masse de l'électron. Plus la valeur de  $E_{cut}$  est élevée, plus la base d'onde est élargi et la précision est plus améliorée, mais aussi le temps de calculs est élevé.

### I.5.4 Échantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch a permis d'exprimer un système d'équations infini en un système fini. Cependant, ce système dépend d'un nombre infini de points  $k$ . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer sur la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. C'est-à-dire qu'il faut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin par une somme discrète du nombre de points  $k$  [14] tels que :

$$n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \int_{ZB} |\psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \longrightarrow n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \sum_k w_k |\psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \quad (1.64)$$

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

La taille de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin est inversement proportionnelle à la taille de la maille du réseau direct. C'est-à-dire que plus le volume de cette maille est grand, plus le nombre de points- $k$  nécessaire pour un bon calcul est petit. Inversement, si le volume de la maille est petit, le nombre de points- $k$  est grand.

La méthode d'échantillonnage proposée par Monkhorst et Pack [15] est la méthode la plus répandue pour diminuer le nombre de points  $k$ , qui permet d'obtenir une grille uniforme de points  $k$  de dimension choisie.

### I.5.5 L'optimisation géométrique :

Les forces qui agissent sur les atomes d'un système peuvent être évaluées lorsque  $\psi_e$  est connue, en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman :

$$\vec{F}_I(\vec{R}_I) = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_I} \quad (1.65)$$

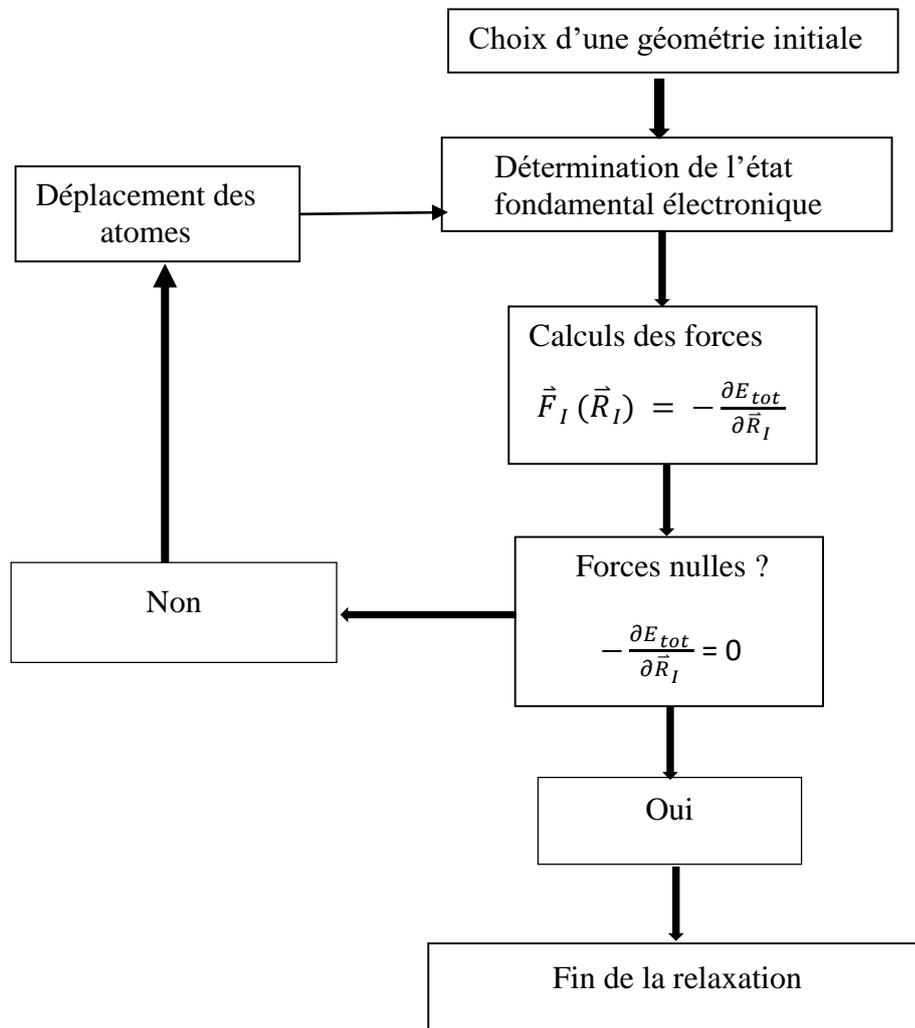
Où  $\vec{R}_I$  décrit la position d'un atome  $I$ ,  $\vec{F}_I$  la force qui s'exerce sur l'atome en  $\vec{R}_I$ .

Le théorème de Hellmann-Feynman offre la possibilité de trouver la position d'équilibre des atomes, autrement dit, la configuration de maille pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale du système. Cette procédure est menée grâce à des algorithmes de relaxation géométrique qui fonctionnent de manière itérative en conduisant à des

configurations successives de la maille de plus faible énergie jusqu'à atteindre la configuration d'équilibre.

Plusieurs algorithmes de relaxation ou de minimisation qui permettent de générer de manière systématique les configurations de plus basses énergies ont été élaborés, on cite : la steepest descent, la conjugate gradients, BFGS...etc. Ces algorithmes diffèrent dans la manière dont ces configurations successives sont produites. L'algorithme BFGS (Broyden Fletcher Goldfard Shanno)[16] est le plus utilisé puisqu'il permet une détermination plus rapide de la configuration d'équilibre. C'est d'ailleurs l'algorithme adopté pour la réalisation de nos calculs dans les chapitres qui vont suivre.

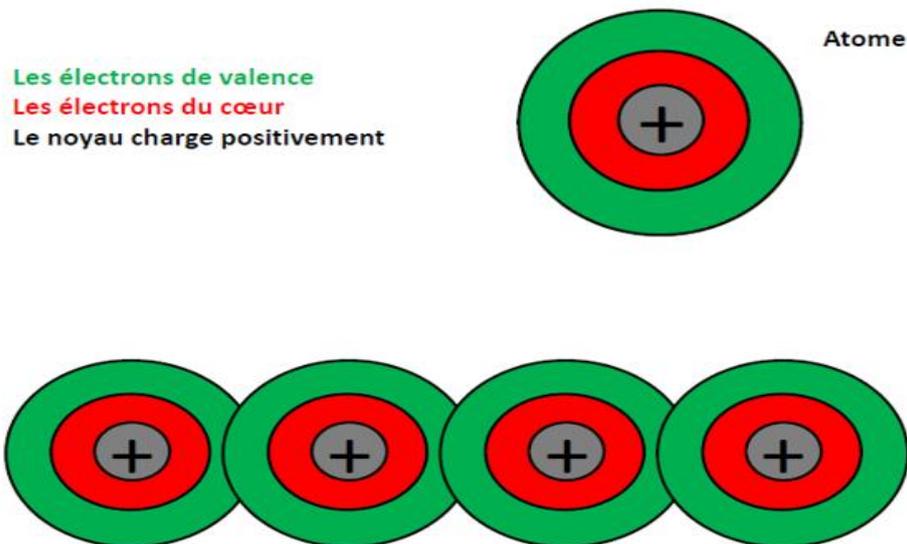
Le schéma suivant reproduit le principe de fonctionnement de l'algorithme BFGS pour déterminer la configuration d'équilibre d'un système.



**Figure I.2 :** Schéma de principe de détermination de la géométrie d'équilibre [17].

### I.5.6 Le Pseudo-potentiel

La résolution de l'équation de Kohn-Sham est un processus très coûteux en termes de temps de calcul. Ceci revient au fait que le nombre d'équations à résoudre est égal au nombre d'électrons contenus dans le système. Pour pouvoir palier à ce problème sans autant affecter la précision des calculs, les chercheurs ont développé la méthode des pseudo-potentiels. Le principe de fonctionnement de cette méthode repose sur la possibilité de la séparation des électrons en deux catégories soient les électrons de valence et les électrons du cœur. Comme il apparaît dans le schéma (figure I.3), les électrons de valence sont les électrons les plus extérieurs et ils sont responsables de l'établissement des liaisons avec d'autres atomes, se sont donc les seuls électrons sensibles à l'environnement chimique.



**Figure I.3 :** Description des couches d'électrons dans un atome.

L'utilisation d'un pseudo-potentiel dans les calculs a pour objectif de minimiser les temps de calculs en faisant intervenir explicitement que les électrons de valence.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [18].
- Les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [19].
- Les pseudo-potentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [20].
- Les pseudo-potentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmented wave » [21].

Grace à la convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure et à sa simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique, le pseudo-potentiel ultra-doux est adopté dans notre travail.

### **I.5.7 Le Code de calcul**

L'ensemble des calculs que nous avons effectué dans notre étude ont été réalisés en utilisant un code de calcul appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al. CASTEP est un code de calcul ab initio qui fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation nommé Matériau Studio commercialisé par la compagnie Accelrys [22] et puis BIOVIA depuis 2014.

Le code de calcul CASTEP est fondé sur de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui résout les équations de Kohn-Sham en adoptant des ondes planes couplées aux pseudo-potentiels. Ce code nous permet de calculer les énergies totales, les forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les paramètres de maille, les constants élastiques, ...etc. Le code CASTEP nécessite des paramètres d'entrée tel que le nombre et les positions des atomes et le groupe d'espace, les paramètres de maille, le type du pseudo-potentiel et le type des fonctionnelles des échanges et corrélation (LDA.GGA...).

### **I.6 Conclusion**

Dans ce premier chapitre nous avons abordé les principes de base de théorie de fonctionnelle de la densité et nous avons tracé le cheminement de son développement à travers les différentes approximations. Nous avons aussi décrit le code CASTEP qui a servi d'outils de nos calculs dans le cadre de nos simulations atomistiques.

## **Chapitre II**

# **Propriétés physiques du nitrure de gallium GaN**

## II.1 Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats de nos calculs réalisés dans le cadre de la simulation atomistique du nitrure de gallium (GaN) dans sa structure wurtzite. Dans cette étude on s'est focalisés sur la reproduction des différentes propriétés physiques de GaN, soient structurales (paramètres de la maille cristalline), élastiques (constantes élastiques, modules élastiques et les vitesses de propagation des ondes acoustiques), thermodynamiques (énergie de liaison et température de Debye) et électroniques (structure de bandes et énergie du gap).

L'ensemble des études décrites dans cette partie du manuscrit, ont été réalisées à l'aide du code CASTEP, en condition d'équilibre, c'est à dire : sous contrainte nulle, tout en traitant l'échange et les corrélations dans le cadre de l'approximation des gradients généralisés en adoptant une fonctionnelle de type PBESol (Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids). Les noyaux ainsi que les électrons du cœur ont été pris en compte à travers des pseudo-potentiels ultra-doux (ultrasoft) et les relaxations structurales ont été exécutés à l'aide de l'algorithme de minimisation dit BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno). Pour une meilleure précision des résultats, les électrons de l'orbitale 3d du gallium ont été inclus explicitement dans les calculs. Ainsi les configurations de valence adoptées pour les atomes constituants de GaN sont : Ga ( $3d^{10} 4s^2 4p^1$ ) et N ( $2s^2 2p^3$ ).

## II.2 Détails des calculs :

Pour une détermination précise des propriétés physiques du GaN, déjà citées en introduction, nous avons menés plusieurs études de convergence. Celles-ci concernent, principalement, la densité de la grille des points-k utilisée dans l'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, ainsi que la taille de la base des ondes planes utilisée pour le développement des fonctions d'ondes des électrons de valence, caractérisée par l'énergie de coupure Ecut.

Dans le cas des propriétés structurales, les deux tests de convergence précédents ont été réalisés. La convergence des paramètres de la maille cristalline du GaN dans la structure wurtzite a été étudiée en fixant dans un premier lieu une valeur donnée pour l'énergie de coupure Ecut et en faisant varier la densité de la grille des points-k notée Kg. En deuxième lieu, nous avons adopté la grille des points-k pour laquelle les paramètres de maille ont convergés dans le premier test, et nous avons varié l'énergie de coupure.

Dans le cas des propriétés élastiques, au total quatre études de convergence ont été réalisées. En plus de la convergence par rapport à la grille Kg et par rapport à l'énergie de coupure Ecut, deux tests supplémentaires ont été réalisés. Un test par rapport à l'amplitude du paramètre de la déformation élastique  $\delta_{\max}$  et en fin un autre test par rapport au nombre de points inclus dans le fit parabolique de la courbe de l'énergie de la déformation élastique notée Np..

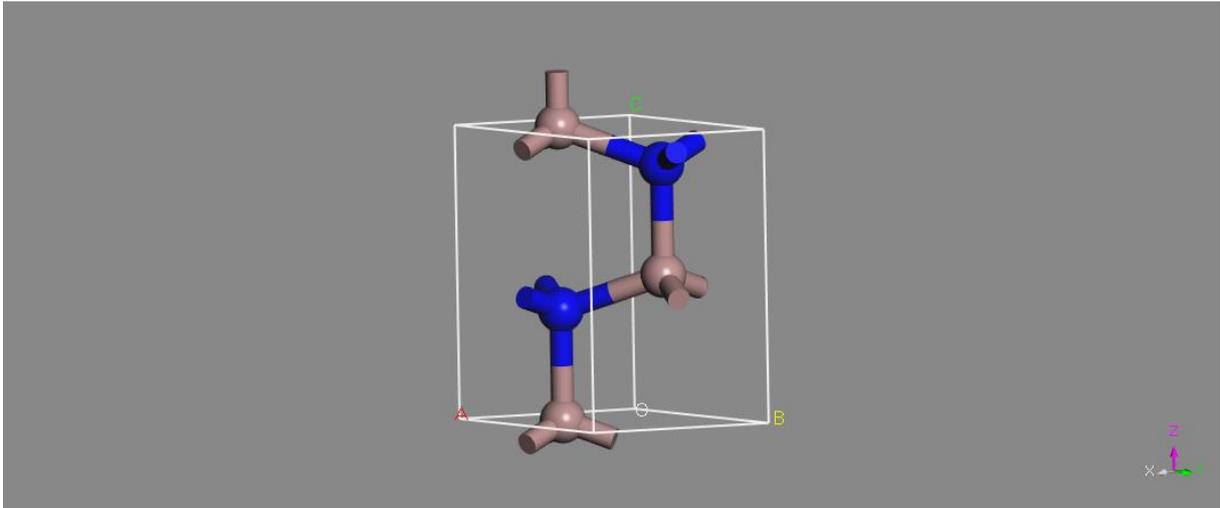
Dans le cas de l'énergie de cohésion trois tests de convergence ont été exécutés. Les deux premiers tests concernent la grille des points-k et l'énergie de coupure Ecut. Le troisième test a porté sur la largeur du vide utilisé pour la simulation des atomes isolés de Ga et de N. Enfin en ce qui concerne les propriétés électroniques (structure de bandes et énergie du gap) seulement deux tests de convergence ont été réalisés. Un test par rapport à la grille des points-k (Kg) et un autre relatif à l'énergie de coupure (Ecut).

### II.3 Propriétés structurales :

Le nitrure de gallium (GaN) est un composé appartenant à la famille des matériaux nitrures-III. Le GaN peut se former dans différents systèmes cristallins, dont les systèmes cubique et hexagonal. Ce dernier étant son polymorphe le plus stable, il possède une structure dite wurtzite avec un groupe d'espace de P6<sub>3</sub>mc N°186. La maille primitive de la structure wurtzite est décrite par des paramètres des mailles tels que :  $a=b \neq c$  et  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$  et comporte deux atomes d'azote et deux de gallium. Ces derniers occupent dans la maille primitive les positions suivantes: Ga (0, 0, 0), Ga (1/3, 2/3, 1/2), N (0, 0, 3/8), N (1/3, 2/3, 7/8). Le tableau suivant résume les paramètres de définitions d'une maille wurtzite.

**Tableau II-1** : propriétés structurales de GaN wurtzite.

Matériau semi-conducteur	structure	Paramètre de maille (Å)	Angle (°)	Nombre d'atomes par maille	Groupe d'espace	Maille
Nitrure de gallium (GaN)	wurtzite	a = 3.190 c = 5.189	$\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120$	4 (2Ga, 2N)	P6 <sub>3</sub> mc N° 186	Hexagonale primitive



**Figure II-1** : Maille primitive du GaN wurtzite. Les boules marron représentent les atomes de gallium et les boules bleues représentent les atomes d'azote.

### II.3.1 Etudes de convergence :

Comme cela a été précisé dans la section précédente, la convergence des paramètres de la maille cristalline de GaN a été étudiée par rapport à deux paramètres. Par rapport aux points de la grille K et par rapport à l'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Les paramètres de calcul adoptés dans le code CASTEP sont comme suit :

- Pseudo-potentiel: ultrasoft (ultra-doux) [21].
- Fonctionnelle d'échange et corrélations : GGA-PBESol [13].
- Algorithme de minimisation : BFGS [16].
- Décalage de la grille : (0, 0, 0.5).
- Convergence des cycles SCF en énergie:  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/Atome.
- Maximum de force : 0.03 eV/Å°.
- Maximum de contrainte : 0.05 GPa.
- Maximum de déplacement 0.002 Å.

#### II.3.1.1 Convergence par rapport aux points-K :

Dans l'étude de la convergence des paramètres de la maille cristalline de GaN (a et c) par rapport à la densité de la grille des points-k, une valeur fixe raisonnable pour l'énergie de coupure  $E_{cut}=90Ry$  a été fixée alors que le nombre des points-k constituant la grille

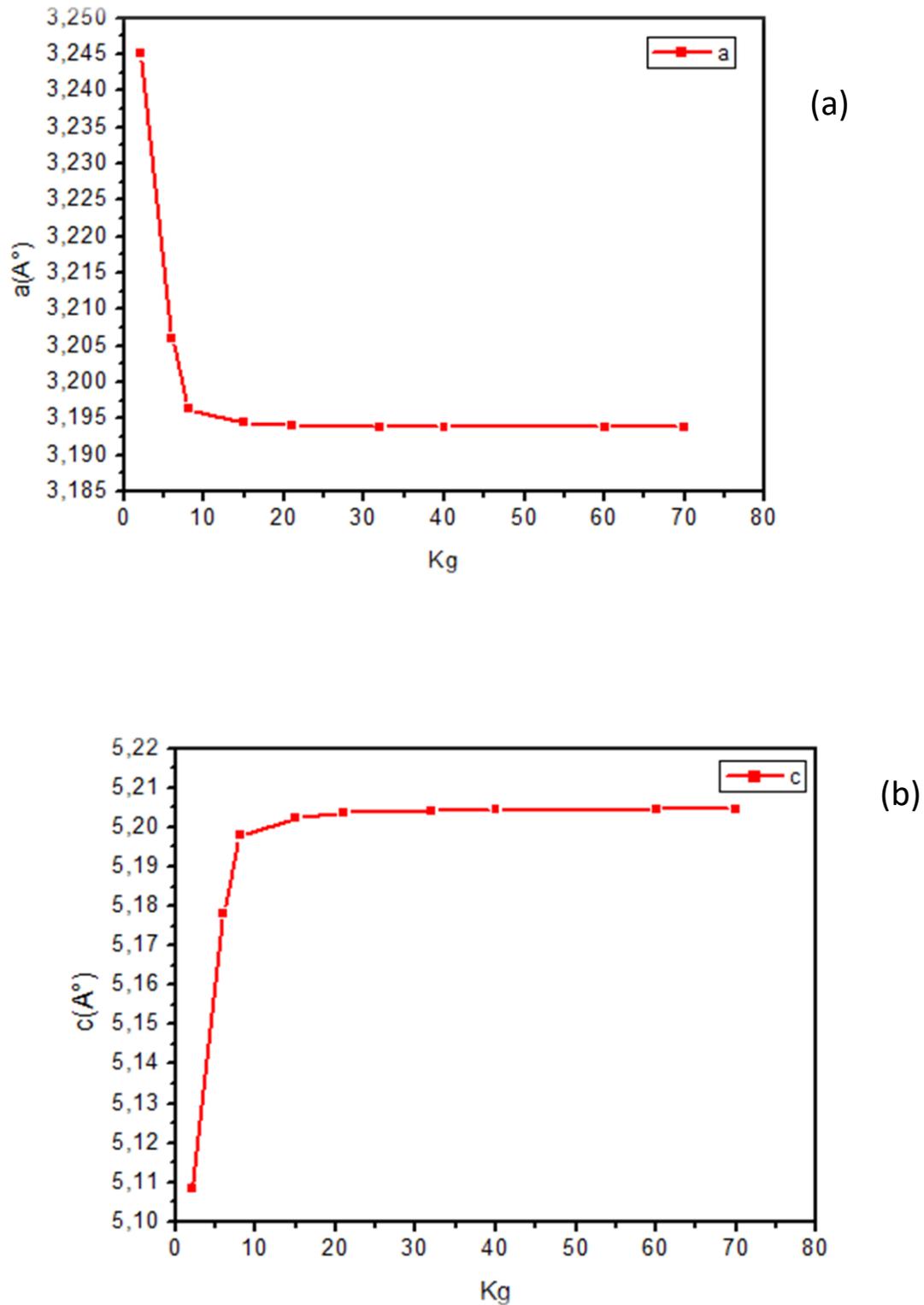
d'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin a été varié. Des grilles homogènes de type Monkhorst et Pack [15] dont la densité de points varie de (2×2×2) à (10×10×10) ont été testées. Pour une meilleure efficacité numérique, le nombre de points-k utilisé effectivement dans le calcul est réduit par symétrie. Les grilles des points-k utilisées ainsi que le nombre de points réduits par symétrie correspondant à chacune d'elles sont indiqués dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 :** Valeurs des paramètres a et c de GaN wurtzite pour différentes grilles Kg.

<b>Kg</b>	<b>Nb de points réduits</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
2×2×2	2	3,24508	5,10822
3×3×3	6	3,20603	5,1782
4×4×4	8	3,19632	5,19782
5×5×5	15	3,19444	5,20217
6×6×6	21	3,19401	5,20365
7×7×7	32	3,19389	5,2042
8×8×8	40	3,19386	5,20442
9×9×9	60	3,19386	5,2045
10×10×10	70	3,19385	5,20454

L'évolution des paramètres de la maille cristalline de GaN (a et c) en fonction du nombre de points de la grille Kg réduits par symétrie est représentée dans les courbes des figures II.2.a et II.2.b .

La courbe d'évolution du paramètre de maille a (Figure II.2.a), par rapport au nombre de point-k réduits par symétrie, présente une phase descendante suivie par un palier de stabilisation alors que celle du paramètre de maille c (Figure II.2.b) présente plutôt une phase ascendante suivie d'un palier de stabilisation. Les deux courbes d'évolution présentent une convergence à partir de 32 points réduits par symétrie ce correspond à la grille (7×7×7). Pour plus de sécurité la grille (8×8×8), correspondant à 40 points, a été finalement adoptée.



**Figure II.2 :** Evolution du paramètre de maille du GaN wurtzite par rapport à Kg. (a) évolution du paramètre a. (b) évolution du paramètre c.

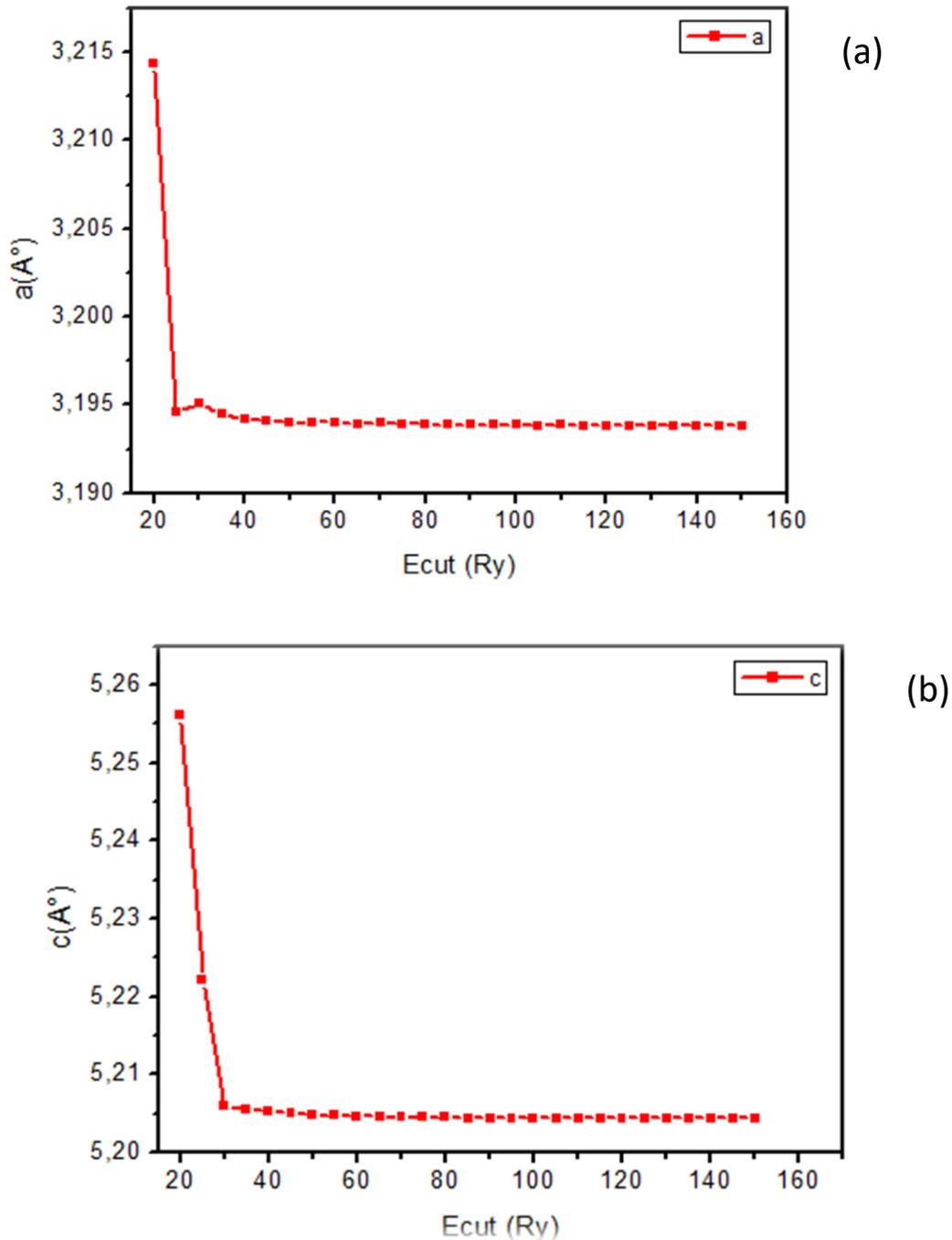
### II.3.1.2 Convergence par rapport à l'énergie de coupure $E_{cut}$ :

En second lieu, la convergence des paramètres de la maille cristalline de GaN (a et c) par rapport à l'énergie de coupure  $E_{cut}$  a été étudié en adoptant la grille Kg convergente ( $8 \times 8 \times 8$ ), obtenue dans le test précédant. La valeur de  $E_{cut}$  a été variée entre 20 et 150Ry avec un pas égal à 5Ry. Les valeurs relatives à l'évolution des paramètres a et c en fonction de  $E_{cut}$  sont résumés dans le tableau II.3.

**Tableau II.3:** Valeurs des paramètres a et c de GaN wurtzite en fonction de  $E_{cut}$ .

$E_{cut}$	a (Å)	c (Å)
30	3,2143	5,25609
35	3,19456	5,22209
40	3,19512	5,20591
45	3,19451	5,20543
50	3,19422	5,20529
55	3,19408	5,20514
60	3,19399	5,20474
65	3,19402	5,20479
70	3,19402	5,20466
75	3,19394	5,20452
80	3,19396	5,20459
85	3,19395	5,20453
90	3,19391	5,20448
95	3,19387	5,20443
100	3,19387	5,20444
105	3,19387	5,20444
110	3,19387	5,20444
115	3,19386	5,20442
120	3,19387	5,20441
125	3,19386	5,20438
130	3,19384	5,20436
135	3,19384	5,20434
140	3,19384	5,20434
145	3,19385	5,20435
150	3,19386	5,20435

L'évolution des paramètres de la maille cristalline de GaN (a et c) en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  est représentée dans les courbes des figures II.3.a et II.3.b



**Figure II.3 :** Evolution du paramètre  $c$  de GaN wurtzite en fonction de Ecut.

Les deux courbes d'évolution des paramètres de maille de GaN wurtzite ( $a$  et  $c$ ) présentent la même allure ; c'est-à-dire une phase décroissante suivie par un palier de stabilisation. Le paramètre de maille  $a$  converge à partir d'une valeur de Ecut égale à 75Ry (figure II.3.a) alors que le paramètre de maille  $c$  converge à partir de la valeur de 60Ry (figure II.3.b). Pour plus de sécurité, la valeur convergente de l'énergie de coupure a été choisie égale à 100Ry.

Les deux études précédentes ont montré que les paramètres de la maille cristalline du GaN wurtzite convergent pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ), correspondant à 40 points réduits par symétrie, et une valeur de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  égale à 100Ry. Les valeurs obtenues des paramètres de maille optimisées sont comme suit :

$$a_{opt} = 3.194 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c_{opt} = 5.205 \text{ \AA}$$

Le tableau suivant est un récapitulatif des résultats que nous avons obtenus avec la fonctionnelle PBESol, comparés à des résultats d'autres auteurs obtenus avec les fonctionnelles LDA-PZ (Predew-Zunger) et GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

**Tableau II.4 :** Récapitulatif des résultats relatifs aux paramètres  $a$  et  $c$  de la maille cristalline de GaN.

Fonctionnelle d'échange et corrélation	Paramètres de maille optimisés (Å)		Valeurs expérimentales		Erreur $\Delta$ (%)	
	a	c	a	c	a	c
GGA-PBESol	3.194	5.205	3.190	5.189	+0.13	+0.31
LDA-PZ	3.155	5.145			-1.1	-0.85
GGA-PBE	3.224	5.253			+1.06	+1.23

Les écarts relatifs entre les valeurs des paramètres de mailles calculées et les valeurs expérimentales sont évalués en utilisant les relations suivantes :

$$\Delta a(\%) = \frac{a_{opt} - a_{exp}}{a_{exp}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\Delta c(\%) = \frac{c_{opt} - c_{exp}}{c_{exp}} \times 100 \quad (2.2)$$

$a_{opt}$  : la valeur optimale du paramètre  $a$ .

$c_{opt}$  : la valeur optimale du paramètre  $c$ .

$a_{exp}$  et  $c_{exp}$  : les valeurs expérimentales.

Les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  calculés avec la fonctionnelle GGA-PBESol sont surestimés de 0.13% et 0.31%, respectivement, par rapport aux valeurs expérimentales. Les valeurs calculées par S.Oumessaoud et N.Kebiche [23], avec la fonctionnelle LDA-PZ sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales ; alors que celles obtenues avec la fonctionnelle GGA-PBE sont plutôt surestimées. D'après les résultats du tableau II.3, il en ressort que la fonctionnelle PBESol offre une bien meilleure précision pour les paramètres de maille du GaN wurtzite par rapport aux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE.

## II.4 Propriétés élastiques :

### II.4.1 Les constantes élastiques :

#### II.4.1.1 La contrainte :

La contrainte est, par définition, une force qui est appliquée à la surface d'un solide provoquant sa déformation. La contrainte compte plusieurs types, parmi lesquelles on peut citer : la contrainte de traction, la contrainte de cisaillement, la contrainte de torsion et la contrainte de compression ... etc. Les différents types de contraintes sont distingués par la direction de la force appliquée par rapport à la surface.

Dans un solide anisotrope, l'état de contrainte est décrit par un tenseur symétrique de rang 2 (3x3) symbolisé par  $\bar{\bar{\sigma}}$ .

$$[\bar{\bar{\sigma}}_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Avec :  $\bar{\bar{\sigma}}_{ij} = \bar{\bar{\sigma}}_{ji}$

$i$  : la direction de la force exercée et  $j$  : indice de la face

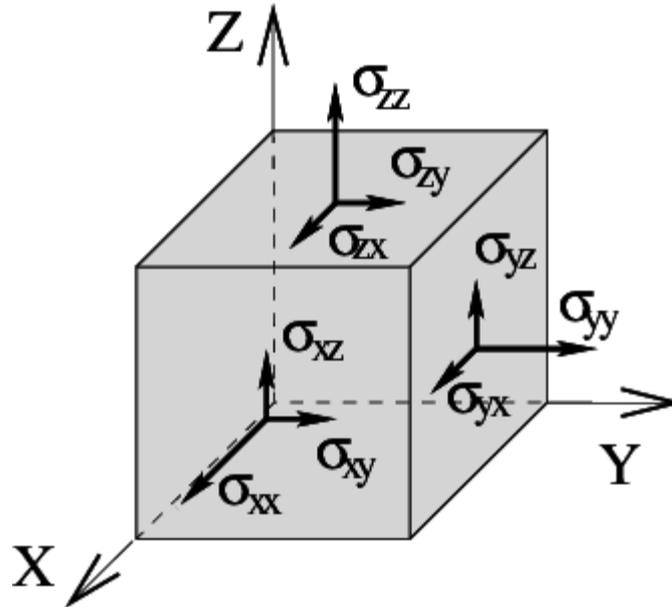


Figure II.4: Composantes du tenseur des contraintes [24].

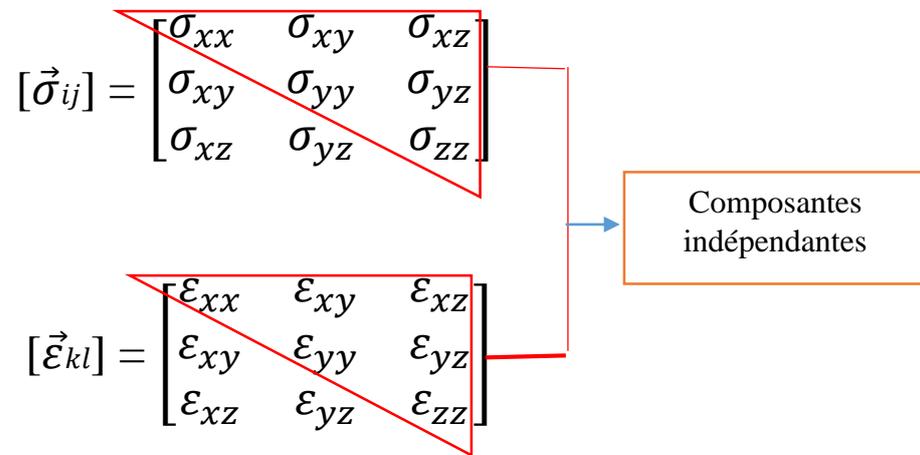
### II.4.1.2 La déformation :

La déformation est la réponse d'un corps solide à une action imposée. Cette déformation consiste en une variation de dimensions ou de forme. Dans un solide anisotrope, la déformation est décrite par un tenseur noté  $\overline{\overline{\mathcal{E}}}$ . Le tenseur de déformation est un tenseur symétrique rang 2:

$$[\overline{\overline{\mathcal{E}}}] = \begin{bmatrix} \mathcal{E}_{xx} & \mathcal{E}_{xy} & \mathcal{E}_{xz} \\ \mathcal{E}_{yx} & \mathcal{E}_{yy} & \mathcal{E}_{yz} \\ \mathcal{E}_{zx} & \mathcal{E}_{zy} & \mathcal{E}_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Avec :  $\overline{\overline{\mathcal{E}}}_{ij} = \overline{\overline{\mathcal{E}}}_{ji}$

Par effet de cette symétrie, le nombre de composantes des deux tenseurs de contrainte et déformation se réduit de 9 à 6 composantes indépendantes de tel :



### II.4.1.3 L'élasticité :

L'élasticité est la réponse d'un solide aux contraintes externes qui engendrent des déformations, si cette dernière est réversible, le matériau est élastique [23].

La notation de Voigt

$ij \rightarrow n$

$kl \rightarrow m$

(ij),(kl)	xx	yy	zz	yz/zy	zx/xz	xy/yx
(n),(m)	1	2	3	4	5	6

Les tenseurs de contrainte et déformation s'écrivent alors :

$$\sigma_i = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \sigma_{zz} = \sigma_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix} \quad i=1,2,\dots,6 \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_j = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_1 \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_2 \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = \varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = \varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad j=1,2,\dots,6 \quad (2.6)$$

La loi de Hooke généralisée s'écrit dans la notation de Voigt:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^6 S_{ij} \sigma_j \quad (2.8)$$

$C_{ij}$  : les composantes du tenseur des constantes élastiques qui sont au nombre de 36.

Pour un cristal hexagonal, le tenseur des constantes élastiques possède 5 composantes indépendantes :

$$\bar{\bar{C}}_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Avec :  $C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$

La stabilité élastique d'un système de symétrie hexagonale est dictée par les conditions dites de Born-Huang :

$$C_{44} > 0 \quad (2.9)$$

$$C_{11} > |C_{12}| \quad (2.10)$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (2.11)$$

#### II.4.1.4 La densité d'énergie élastique :

La densité d'énergie de déformation élastique emmagasinée dans un cristal soumis à une déformation imposée est donnée, dans la notation de Voigt, par la relation suivante :

$$U = \frac{E - E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (2.12)$$

Où  $E$  l'énergie de la maille déformée,  $E_0$  l'énergie de la maille non-déformée et  $V_0$  le volume de la maille non-déformée. Les  $\varepsilon_i$  représentent les éléments du tenseur des déformations dans la notation de Voigt

La détermination des 5 constantes élastiques indépendantes du GaN wurtzite se fera en appliquant 5 déformations particulières à la maille. L'évaluation des densités d'énergie élastiques pour différentes amplitudes de déformation ( $\delta$ ) permettra de remonter aux constantes élastiques. Les 5 déformations imposées à la maille sont :

$$\varepsilon_1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon_2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & -2\delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ -2\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_4 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \delta \\ 0 \\ \delta/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_5 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & \delta & 0 \\ 0 & 0 & -2\delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \delta \\ -2\delta \\ \delta/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Les densités d'énergie des déformations élastiques correspondants aux 5 déformations élastiques précédentes s'écrivent :

$$U_1 = [C_{11} + C_{12}] \delta^2 \quad (2.18)$$

$$U_2 = [C_{11} - C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}] \delta^2 \quad (2.19)$$

$$U_3 = \frac{1}{2} C_{33} \delta^2 \quad (2.20)$$

$$U_4 = \frac{1}{4} [C_{11} - C_{12}] \delta^2 \quad (2.21)$$

$$U_5 = C_{44} \delta^2 \quad (2.22)$$

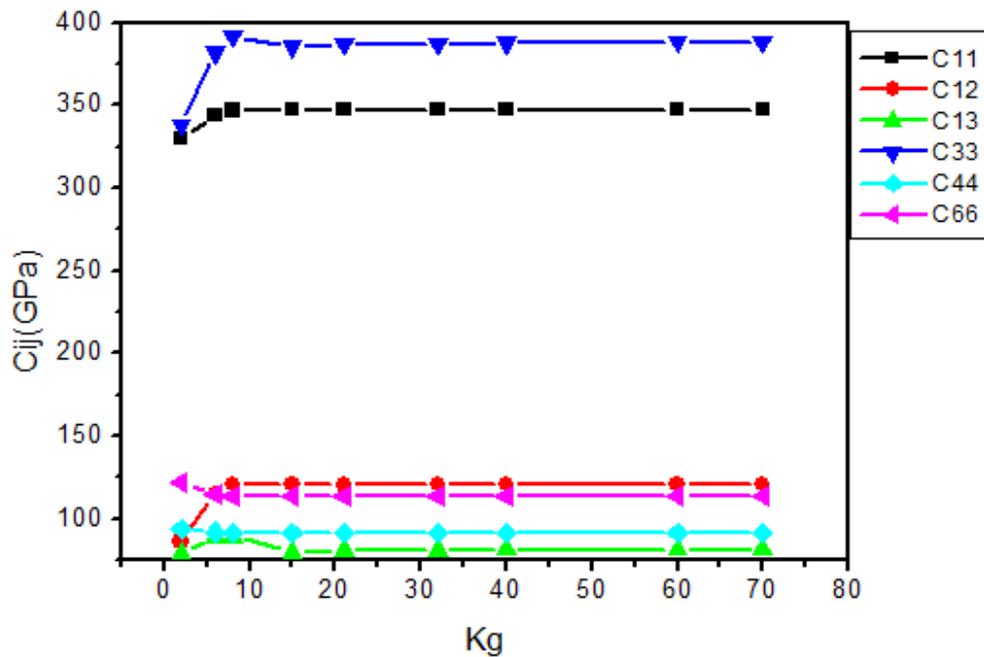
Pour une résolution numérique, le code CASTEP génère un fit (ajustement) parabolique des densités d'énergies élastiques  $U$  en fonction de la déformation  $\delta$ . Une optimisation géométrique s'effectue dans chaque point  $N_p$  du fit pour calculer les énergies  $U$  puis les constantes élastiques jusqu'à obtenir un point correspondant aux valeurs égales ou inférieures à l'amplitude de déformation maximale  $\delta_{\max}$ .

## II.5 Etude de convergence des constantes élastiques :

La convergence des constantes élastiques du GaN wurtzite a été étudiée à travers 4 tests. Un par rapport à la grille  $K_g$  et un autre par rapport à l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . Un test par rapport à l'amplitude du paramètre de la déformation élastique  $\delta_{\max}$  et en fin un autre test par rapport au nombre de points inclus dans le fit parabolique de la courbe de l'énergie de la déformation élastique notée  $N_p$ . Les mailles de GaN utilisées pour le calcul des constantes élastiques sont les mailles dont les paramètres ont été optimisés avec le code CASTEP.

### II.5.1 : Convergence par rapport à $K_g$ :

La réalisation de ce test a été faite en fixant les valeurs des paramètres  $E_{\text{cut}}=100\text{Ry}$ ,  $N_p=4$  et  $\delta_{\max}=0.003$ , et en adoptant différentes grilles  $K$  allant de  $(2 \times 2 \times 2)$  à  $(10 \times 10 \times 10)$ . La figure ci-dessous représente la convergence des composantes du tenseur des contraintes  $C_{ij}$  par rapport au nombre de points- $k$  réduits par symétrie.

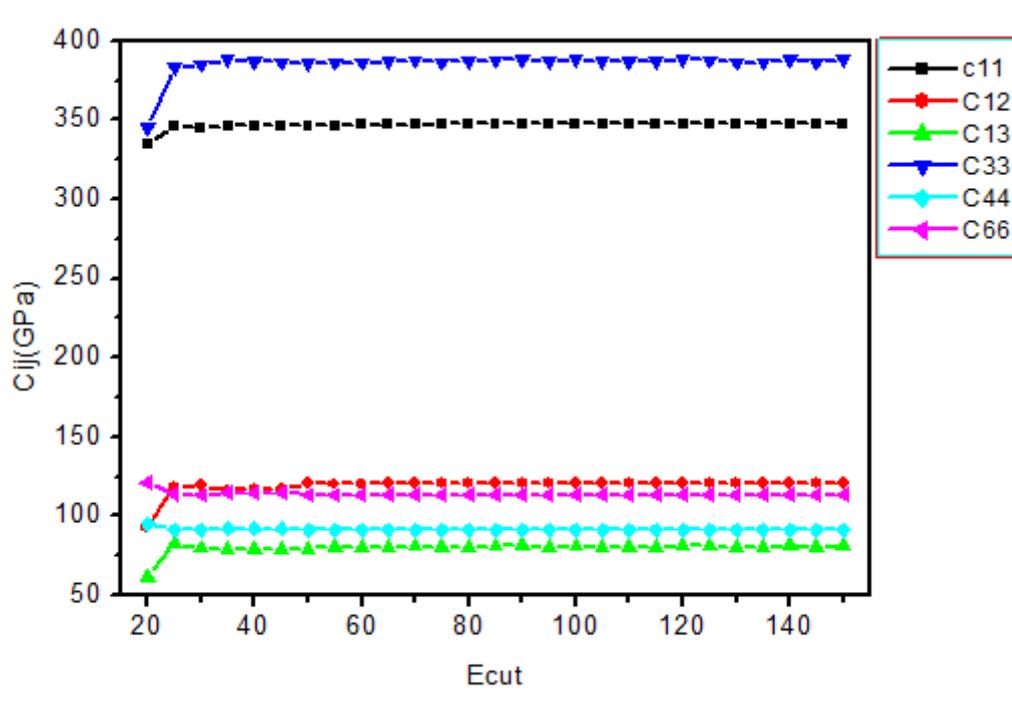


**Figure II.5 :** Evolution des constantes élastiques de GaN wurtzite en fonction de Kg.

La figure II-5 montre une convergence des composantes du tenseur des constantes élastiques à compter de 15 points réduits par symétrie qui correspondent à la grille (5×5×5). Pour une meilleure précision, la grille K sera fixée à (8×8×8) dans la suite des calculs.

### II.5.2 Convergence par rapport à Ecut :

La réalisation de ce test a été effectuée en adoptant la grille des points-k convergente, obtenue dans le test précédent à savoir (8×8×8), et en fixant les valeurs  $N_p=4$  et  $\delta_{\max}=0.003$ . La valeur de l'énergie de coupure Ecut a été variée de 20Ry à 150Ry, avec un pas de 5Ry. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

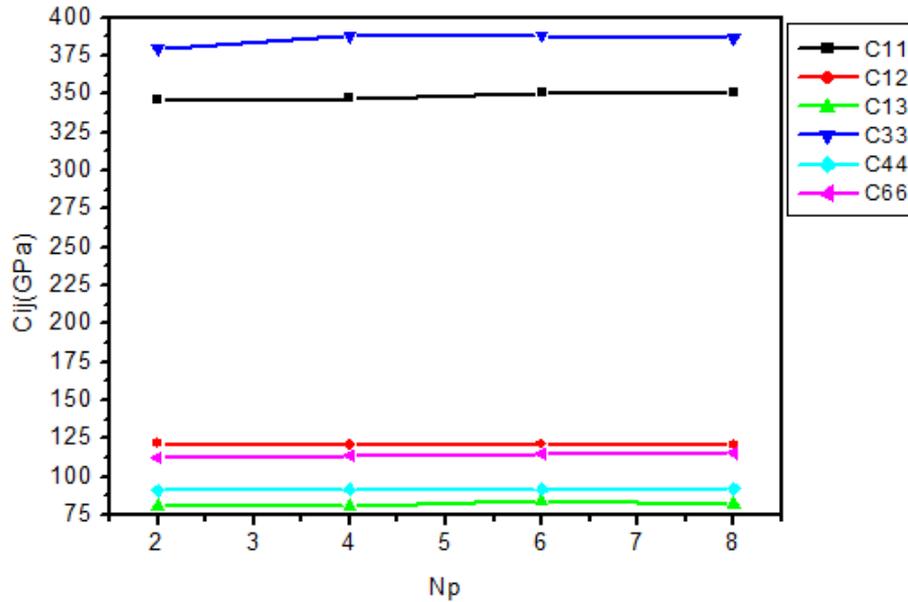


**Figure II.6** Evolution des constantes élastiques de GaN wurtzite en fonction d' $E_{cut}$ .

D'après la figure II.6 l'ensemble des composantes  $C_{ij}$  du tenseur des constantes élastiques convergent à partir d'une valeur de  $E_{cut}$  égale à 65Ry. Pour une meilleure précision, la valeur retenue de  $E_{cut}$  est égale à 100Ry.

### II.5.3 Convergence par rapport à $N_p$ :

En considérant les résultats des deux premiers tests, nous avons fixé  $K_g$  à  $(8 \times 8 \times 8)$  et  $E_{cut} = 100Ry$ . Par ailleurs, la valeur de l'amplitude de déformation a été fixée  $\delta_{max} = 0.003$ . Nous avons ainsi varié le nombre de points du fit parabolique de 2 à 8 points par pas de 2 points. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous.

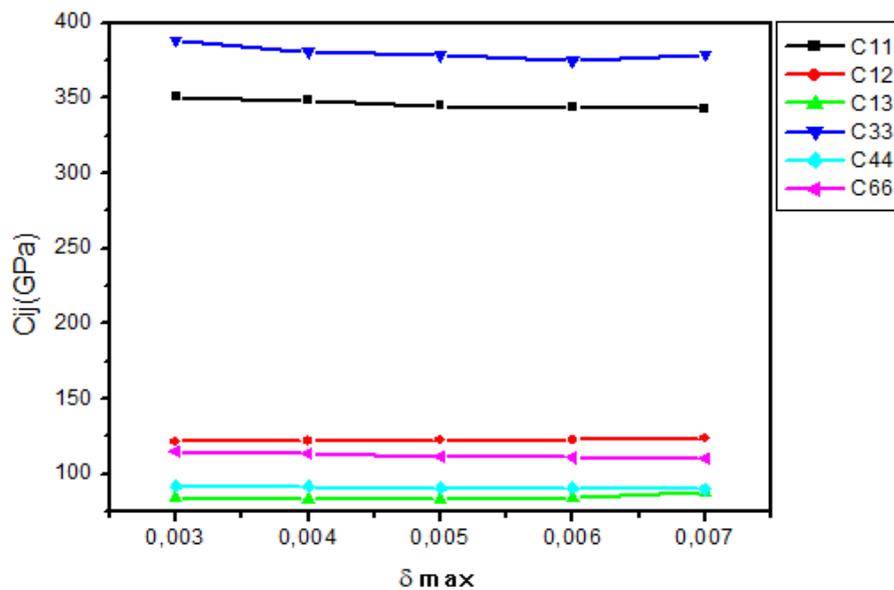


**Figure II.7** Evolution des constantes élastiques en fonction de  $N_p$ .

La figure II.7 montre que l'ensemble des constantes élastiques du GaN wurtzite converge à partir de  $N_p=6$ .

#### II.5.4 Convergence par rapport à $\delta_{\max}$ :

Ce dernier test a été exécuté en adoptant  $K_g=(8 \times 8 \times 8)$ ,  $E_{\text{cut}}=100\text{Ry}$ ,  $N_p=6$ . Nous avons varié la valeur de l'amplitude de la déformation élastique  $\delta$  de 0.003 à 0.007 avec un pas de 0.001. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous



**Figure II.8** Evolution des constantes élastiques de GaN wurtzite en fonction de  $\delta_{\max}$ .

La figure II.8 montre que l'ensemble des constantes élastiques du GaN wurtzite converge à partir d'une valeur de  $\delta_{\max}$  égale à 0.006.

Les valeurs des constantes élastiques du GaN wurtzite obtenues avec la fonctionnelle PBESol et les paramètres de calculs optimaux, à savoir  $K_g=8 \times 8 \times 8$ ,  $E_{\text{cut}}=100\text{Ry}$ ,  $N_p=6$  et  $\delta_{\max}=0.006$  sont rapportées dans le tableau II.6. Les valeurs expérimentales des constantes élastiques ainsi que ceux calculées avec d'autres fonctionnelles d'échange et de corrélation  $y$  sont aussi rapportées.

**Tableau II.5 :** Valeurs des constantes élastiques du GaN wurtzite. L'erreur relative est indiquée entre parenthèses. Les valeurs LDA et PBE ont été calculées par Oumessaoud et Kebiche [23].

	Valeurs Expérimentales[25]	Valeurs calculées		
		PBESol	LDA	PBE
$C_{11}$	353	343.7 (-2.6)	336.7 (-4.6)	323.6 (-8.3)
$C_{12}$	135	122.4 (-9.3)	136.1 (+0.8)	110.4 (-18.2)
$C_{13}$	104	83.7 (-19.5)	99.9 (-3.9)	79.4 (-23.6)
$C_{33}$	367	375.2 (+2.2)	408.5 (+11.3)	354.7 (-3.6)
$C_{44}$	91	90.3 (-0.8)	95.3 (+4.7)	88.1 (-3.18)
$C_{66}$	110	110.7 (+0.6)	115.3 (+0.04)	106.5 (-3.18)

Les erreurs relatives sur les constantes élastiques ont été évaluées à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta C_{ij}(\%) = \frac{C_{ij\text{opt}} - C_{ij\text{exp}}}{C_{ij\text{exp}}} \times 100 \quad (2.23)$$

Les résultats du tableau II.6 montrent que la fonctionnelle GGA-PBESol sous-estime les valeurs des composantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{44}$  et surestime les trois autres composantes, que sont  $C_{33}$  et  $C_{66}$ . La fonctionnelle PBESol présente une meilleure précision dans la reproduction des constantes élastiques de GaN wurtzite que la fonctionnelle PBE. La précision de la fonctionnelle PBESol est meilleure que celle de LDA-PZ pour la majorité des constantes élastiques, sauf pour la constante  $C_{13}$  où l'erreur relative est d'environ 20%.

## II.6. Les modules élastiques :

### II.6.1 Module de compression :

Le module de compression est lié à l'effort requis pour produire une déformation du volume dans les solides. Il donne et donne une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique externe. Le module de compression peut être défini suivant deux approximations : celle de Voigt, en fonction des constantes élastiques  $C_{ij}$ , ou celle de Reuss, en fonction des rigidités élastiques  $S_{ij}$ . Il est donné par les expressions suivantes :

$$B^V = \frac{1}{9} \{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})\} \quad (2.24)$$

$$B^R = \{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})\}^{-1} \quad (2.25)$$

Selon l'approximation de Hill, le module de compression est exprimé comme une moyenne des valeurs de Voigt et de Reuss :

$$B^{\text{Hill}} = \frac{B^V + B^R}{2} \quad (2.26)$$

### II.6.2 Module de cisaillement :

Le module de cisaillement est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Ses expressions dans les approximations de Voigt, Reuss et Hill, sont données par :

$$G^V = \frac{1}{15} \{C_{11} + C_{12} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})\} \quad (2.27)$$

$$G^R = 15 \{4(S_{11} + S_{12} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})\}^{-1} \quad (2.28)$$

$$G^{\text{Hill}} = \frac{G^V + G^R}{2} \quad (2.29)$$

### II.6.3 Coefficient de Poisson :

Le coefficient de Poisson  $\nu$  représente le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale. Le coefficient de Poisson est lié aux modules d'élasticité, dans les approximations de Voigt, Reuss et Hill, par les expressions suivantes :

$$\nu^V = \frac{1}{2} \left[ \frac{3B^V - 2G^V}{G^V + 3B^V} \right] \quad (2.30)$$

$$\nu^R = \frac{1}{2} \left[ \frac{3B^R - 2G^R}{G^R + 3B^R} \right] \quad (2.31)$$

$$\nu^{\text{Hill}} = \frac{\nu^V + \nu^R}{2} \quad (2.32)$$

### II.6.4 Module de Young :

Le module de Young  $E$  est la grandeur qui permet de caractériser la rigidité ou la résistance d'un matériau à une déformation élastique. Son expression en fonction des constantes élastiques dans les notations de Voigt, Reuss et Hill est donnée par:

- Approximation de Voigt : (déformation uniforme)

$$E^V = 2G^V(1 + \nu^V) \quad (2.33)$$

- Approximation de Reuss (contrainte uniforme)

$$E^R = 2G^R(1 + \nu^R) \quad (2.34)$$

- Approximation de Hill (moyenne des deux approximations de Voigt et Reuss)

$$E^{\text{Hill}} = \frac{E^V + E^R}{2} \quad (2.35)$$

Les valeurs des différents modules élastiques, à savoir le module de compression ( $B$ ), le module de Cisaillement ( $G$ ), le module de Young ainsi que le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), ont été évaluées en utilisant les valeurs des constantes élastiques optimisées dans la section précédente en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélations GGA-PBESol. Les valeurs obtenues des modules élastiques de GaN wurtzite sont rassemblées dans le tableau II.6.

**Tableau II.6** Modules élastiques de GaN wurtzite calculés avec la fonctionnelle PBESol. L'erreur relative est indiquée entre parenthèses. Les valeurs LDA-PZ et GGA-PBE ont été calculées par Oumessaoud et Kebiche [23].

Modules élastiques (GPa)	Méthodes	Valeurs calculées			Valeurs expérimentales
		GGA-PBESol	LDA-PZ	GGA-PBE	
Compression B	Voigt	182.47	201.5	171.136	170 [26]
	Reuss	182.45	201.543	171.139	
	Hill	182.46 (+7.32)	201.522 (+18.54)	171.138 (+0.67)	
Cisaillement G	Voigt	109.78	114.923	105.473	116 [27]
	Reuss	109.34	111.478	102.664	
	Hill	109.56 (-5.55)	113.201 (-2.41)	104.068 (-10.29)	
Young E	Voigt	274.3	289.705	262.494	295 [28]
	Reuss	267.1	282.381	256.668	
	Hill	270.7 (-8.24)	286.052 (-3.03)	259.581 (-12.01)	
Coefficient de Poisson $\nu$	Voigt	0.249	0.2604	0.2443	0.23 [29]
	Reuss	0.256	0.2665	0.2471	
	Hill	0.253 (+10)	0.2635 (+14)	0.2457 (+7.27)	

L'analyse des résultats du tableau II.6 montre que la fonctionnelle GGA-PBESol sous-estime les valeurs expérimentales du module de Young (E) et le module de cisaillement (G) de 8.24% et 5.55%, respectivement. Tandis qu'elle surestime le module de compression (B) et le coefficient de poisson ( $\nu$ ) de 7.32% et 10%, respectivement. En valeur absolue, l'écart relatif des valeurs calculées des modules élastiques se situe dans la limite de 10%, conformément à la tendance générale de la DFT. En comparant avec les résultats de Oumessaoud et Kebiche [23], la fonctionnelle GGA-PBESol présente des performances similaires à la GGA-PBE et à la LDA-PZ.

## II.7 Vitesse de propagation des ondes acoustiques :

Les vitesses des ondes acoustiques sont utilisées dans l'identification des transitions de phases dans les matériaux. La vitesse moyenne d'une onde acoustique s'exprime par :

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

Avec,  $V_l$  est la vitesse longitudinale dont l'expression est de :

$$V_l = \left[ \frac{4G+3B}{3\rho} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

$V_t$  est la vitesse transversale dont l'expression est :

$$V_t = \left[ \frac{G}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.38)$$

$\rho$  étant la densité ( $\text{g/cm}^3$ ).

Le tableau suivant résume les valeurs calculées des vitesses des ondes acoustiques pour le GaN wurtzite avec la fonctionnelle d'échange et corrélation GGA-PBESol et comparées aux valeurs expérimentales et aux études antérieurs disponible.

**Tableau II.7 :** Valeurs des vitesses des ondes acoustiques du GaN wurtzite mesurées avec la PBESol. L'erreur relative est indiquée entre parenthèses. Les valeurs LDA-PZ et GGA-PBE ont été calculées par Oumessaoud et Kebiche [23].

Vitesse des ondes acoustiques (m/s)	Méthodes	GGA-PBESol	LDA-PZ	GGA-PBE	Valeurs expérimentales [30]
Vitesse longitudinale $V_l$	Voigt	7368.4	7522.21	7281.68	7799
	Reuss	7316.5	7490.99	7237.83	
	Hill	7342.5 (-5.85)	7459.78 (-4.35)	7259.79 (-6.91)	
Vitesse transversale $V_t$	Voigt	4257.4	4281.53	4235.33	4444
	Reuss	4190	4216.86	4178.55	
	Hill	4223.8 (-4.95)	4249.32 (-4.38)	4207.04 (-5.33)	
Vitesse moyenne $V_m$	Voigt	4726.2	4122.99	4104.85	4939
	Reuss	4655	4094.36	4052.54	
	Hill	4690.7 (-5.03)	4108.68 (-16.81)	4078.82 (-17.41)	

D'après ce tableau, la fonctionnelle GGA-PBESol sous-estime les valeurs expérimentales des ondes acoustiques. L'erreur relative est dans la limite des 5%. Comparés aux résultats de Oumssaoud et Kebiche [23] les performances de la GGA-PBESol sont similaires à celles de la LDA-PZ et GGA-PBE sauf pour la vitesse moyenne.

## II.8 Propriétés thermodynamiques :

### II.8.1 température de Debye :

La température de Debye notée  $\theta_D$  représente la température-seuil qu'un solide cristallin peut supporter avant que les liaisons interatomiques le constituant se rompent. La température de Debye peut être calculée à partir de la vitesse des ondes acoustiques  $V_m$  qui intervient dans la formule suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3N}{4\pi V} \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (2.39)$$

$h$  : constante de Planck.

$k_B$  : constante de Boltzmann.

$N$  : nombre d'atomes par maille.

$V$  : volume.

$V_m$  : vitesse moyenne des ondes acoustiques.

Dans le tableau suivant, nous avons noté les valeurs de la température de Debye dans les approximations de Voigt, Reuss et Hill obtenues par la fonctionnelle GGA-PBESol et comparées à d'autres valeurs calculées avec la LDA-PZ et GGA-PBE.

**Tableau II.8:** Valeurs des températures de Debye dans les approximations de Voigt, Reuss, Hill du GaN wurtzite mesurées avec la PBESol. Les valeurs LDA et PBE ont été calculées par Oumessaoud et Kebiche [23].

	approximation	Valeurs calculées			Valeur expérimentale
		GGA-PBESol	LDA-PZ	GGA-PBE	
$\theta_D$ (K)	Voigt	623.905	425.88	423.26	653 [31]
	Reuss	614.506	420.45	418.78	
	Hill	619.226	423.17	421.03	
	Erreur (%)	-5.17	-35.19	-35.5	

Les résultats du tableau II.8 montrent que la fonctionnelle GGA-PBESol sous-estime d'environ 5% la valeur expérimentale de la température de Debye. Cet écart est bien plus inférieur que celui de 35% enregistré par les fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE.

### II.8.2 Energie de cohésion :

L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons entre les atomes ou molécules qui constituent le solide. La valeur de cette énergie est plus importante pour les cristaux dont les liaisons sont fortes.

L'énergie de cohésion par atome de GaN se calcule comme suit :

$$E_{\text{coh/atome}} = \frac{E_{\text{maille}} - 2(\varepsilon_{\text{Ga}} + \varepsilon_{\text{N}})}{4} \quad (2.40)$$

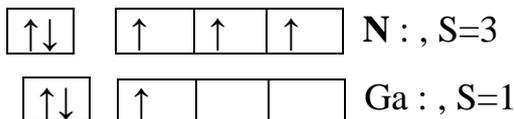
$E_{\text{maille}}$  : l'énergie totale de la maille GaN.

$\varepsilon_{\text{Ga}}$  et  $\varepsilon_{\text{N}}$  : les énergies des atomes individuels du gallium et de l'azote.

La convergence de l'énergie de cohésion a été étudiée par rapports à deux paramètres, dont l'énergie de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ) et la taille du vide ( $L$ ) utilisé dans la modélisation des atomes Ga et N.

#### II.8.2.1 convergence par rapport à $L$ :

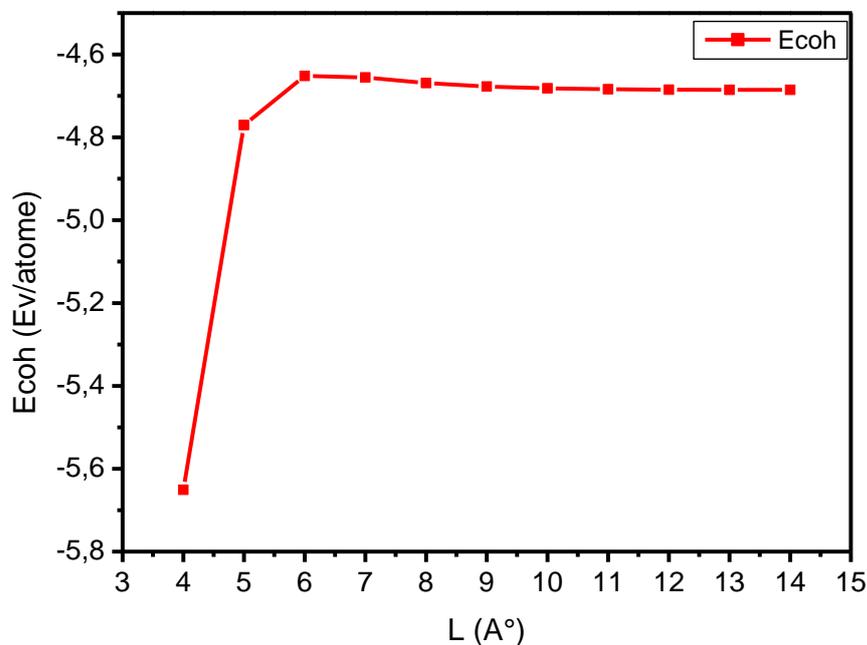
Pour le calcul de l'énergie de liaison du GaN nous devons calculer d'abord les énergies des atomes indépendants de Ga et N (la valeur de l'énergie totale de la maille de GaN est calculée dans le test de convergence préalablement réalisé à  $k_g=8 \times 8 \times 8$  et  $E_{\text{cut}}=100\text{Ry}$ ), et ce, en simulant pour chaque espèce un cube élémentaire contenant un seul atome puis nous allons ajuster la longueur  $L$  des arêtes de chacun de ces cubes de 2 Å à 14 Å dans l'objectif d'isoler cette le plus possible. Ces cubes sont simulés avec une grille de point-k de  $1 \times 1 \times 1$  avec un décalage de (0.5, 0.5, 0.5) et la prise en considération de la loi de Hund pour la configuration de spin impliqué dans le calcul.



Où  $S$  étant la différence entre le nombre des spin up et down. Le tableau suivant contient les résultats du test par rapport à la longueur  $L$ .

**Tableau II.9 :** Evolution des énergies des atomes Ga et N et l'énergie de cohésion du GaN wurtzite en fonction de la longueur  $L$ .

L (Å)	$E_{\text{Ga}}$ (eV)	$E_{\text{N}}$ (eV)	$E_{\text{maille}}$ (eV)	$E_{\text{coh}}$ (eV)
4	-2044,2562	-265,25508	-2257,3663	-5,65063
5	-2046,12144	-265,1507		-4,77019
6	-2046,40229	-265,10646		-4,65189
7	-2046,40706	-265,0946		-4,65543
8	-2046,38307	-265,09128		-4,66909
9	-2046,36651	-265,09102		-4,6775
10	-2046,35789	-265,09096		-4,68184
11	-2046,35377	-265,09109		-4,68383
12	-2046,35195	-265,09085		-4,68487
13	-2046,35088	-265,091		-4,68532
14	-2046,35088	-265,09105		-4,6853



**Figure II.9 :** Evolution de l'énergie de liaison en fonction de la longueur L.

La figure II.9 représente l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de la longueur L calculée en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélation GGA-PBESol. Cette figure montre une courbe croissante des valeurs de l'énergie de cohésion suivie d'une légère diminution puis un palier de stabilisation. La convergence de  $E_{\text{coh}}$  est atteinte à partir d'une valeur optimale de la longueur  $L=10 \text{ \AA}$ .

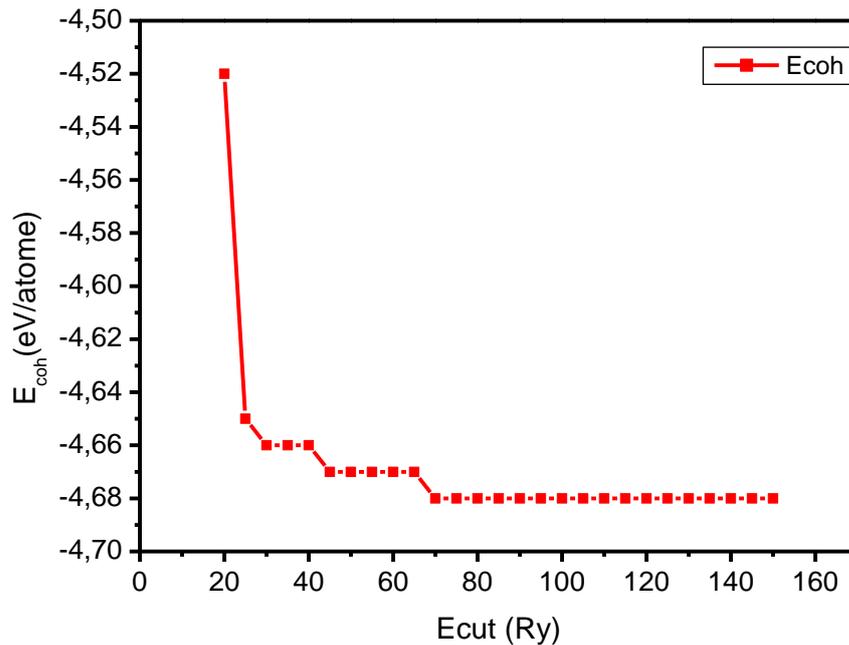
### II.8.2.2 Convergence de $E_{\text{coh}}$ par rapport à $E_{\text{cut}}$ :

Pour calculer l'énergie de cohésion par rapport à l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ , nous allons prendre en considérations, pour  $E_{\text{maille}}$  les valeurs des énergies de GaN calculées à des  $E_{\text{cut}}$

variables entre 20 Ry à 150 Ry dans la grille (8x8x8), et  $E_{\text{Ga}}$  et  $E_{\text{N}}$  les énergies des atomes des mailles élémentaires dont le paramètre est  $L=11\text{\AA}$ .

**Tableau II.10:** variation des valeurs de l'énergie de cohésion du GaN en fonction de l'énergie de coupure.

$E_{\text{cut}}$	$E_{\text{maille}}$	$E_{\text{Ga}}$	$E_{\text{N}}$	$E_{\text{coh}}$
20	-4640,97606	-2046,35377	-265,09109	-4,52159
25	-4641,52851	-2046,35377	-265,09109	-4,6597
30	-4641,5391	-2046,35377	-265,09109	-4,66235
35	-4641,55762	-2046,35377	-265,09109	-4,66697
40	-4641,56256	-2046,35377	-265,09109	-4,66821
45	-4641,57139	-2046,35377	-265,09109	-4,67042
50	-4641,57139	-2046,35377	-265,09109	-4,67042
55	-4641,58244	-2046,35377	-265,09109	-4,67318
60	-4641,59415	-2046,35377	-265,09109	-4,67611
65	-4641,60418	-2046,35377	-265,09109	-4,67862
70	-4641,61165	-2046,35377	-265,09109	-4,68048
75	-4641,6156	-2046,35377	-265,09109	-4,68147
80	-4641,61685	-2046,35377	-265,09109	-4,68178
85	-4641,61744	-2046,35377	-265,09109	-4,68193
90	-4641,61894	-2046,35377	-265,09109	-4,6823
95	-4641,62173	-2046,35377	-265,09109	-4,683
100	-4641,62505	-2046,35377	-265,09109	-4,68383
105	-4641,62774	-2046,35377	-265,09109	-4,68451
110	-4641,62935	-2046,35377	-265,09109	-4,68491
115	-4641,6299	-2046,35377	-265,09109	-4,68505
120	-4641,62998	-2046,35377	-265,09109	-4,68506
125	-4641,63008	-2046,35377	-265,09109	-4,68509
130	-4641,63055	-2046,35377	-265,09109	-4,68521
135	-4641,63134	-2046,35377	-265,09109	-4,6854
140	-4641,63226	-2046,35377	-265,09109	-4,68563
145	-4641,63304	-2046,35377	-265,09109	-4,68583
150	-4641,63355	-2046,35377	-265,09109	-4,68596



**Figure II.10** Evolution de l'énergie de cohésion en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  dans le cas de la fonctionnelle d'échange et corrélation GGA-PBESol.

La figure II.10, représente l'évolution l'énergie de cohésion du semi-conducteur GaN wurtzite en fonction des différentes valeurs de l'énergie de coupure en adoptant la fonctionnelle d'échange et corrélation GGA-PBESol. Cette figure montre que la convergence de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  est atteinte à partir de la valeur de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  qui correspond à 70 Ry.

La valeur de l'énergie de cohésion obtenue en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélation GGA-PBESol comparée à la valeur expérimentale est donnée dans le tableau II.10. La valeur du résultat est comparée à d'autres valeurs obtenues avec les fonctionnelles d'échanges et corrélation LDA-PZ et GGA-PBE, sont représentés dans ce tableau :

**Tableau II.11** : Valeurs de l'énergie de cohésion dans GaN wurtzite mesurées avec la GGA-PBESol. Les valeurs LDA et PBE ont été calculées par Oumessaoud et Kebiche [23].

Fonctionnelle	$E_{coh}$ (eV/atome)	$E_{coh}$ expérimentale	Erreur (%)
---------------	----------------------	-------------------------	------------

GGA-PBESol	-4,68	-4,53 [32]	+3.31
LDA-PZ	-3,78		-16.56
GGA-PBE	-4,24		-6.40

Les résultats du tableau II.11 montrent que la fonctionnelle GGA-PBESol surestime d'environ 3% la valeur expérimentale de l'énergie de cohésion. Cet écart est bien plus inférieur et meilleur que celui enregistré par les fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE qui sous-estime la valeur de l'énergie de cohésion d'environ 16 et 6 % respectivement.

## II.9 Propriétés électroniques :

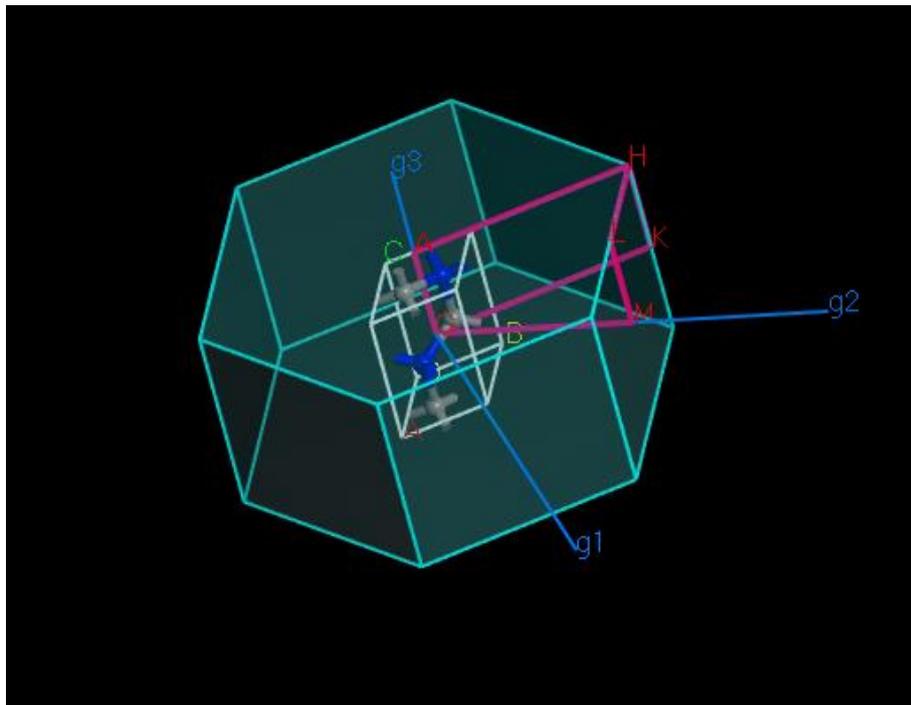
Un solide cristallin est constitué d'atomes dont les électrons qui, selon la valeur de leurs énergies, se répartissent dans différentes bandes d'énergies. Les électrons à basse énergie occupent la bande de valence et les électrons de haute énergie occupent la bande de conduction. Dans le cas des matériaux conducteurs, les deux bandes, de valence et de conduction, se chevauchent et le passage des électrons d'une bande à l'autre se fait avec aisance, alors que pour les matériaux semi-conducteurs et isolants un intervalle d'énergie sépare les deux bandes. Dans cet intervalle, aucun porteur de charge ne peut s'y retrouver, d'où son nom de bande interdite. On appelle le gap la largeur de la bande interdite. Dans un semi-conducteur, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent au même point, dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, on parle d'un gap direct. Si les deux extrema, c'est-à-dire le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ne coïncident pas avec le même point dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, on parle alors d'un gap indirect.

En premier lieu, nous avons calculé la structure de bandes du GaN wurtzite en utilisant la fonctionnelle GGA-PBESol. La structure de bande en question a été tracée en suivant le circuit de points de haute symétrie (tableau II.12), appartenant à la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, suivante (figure II.11) :

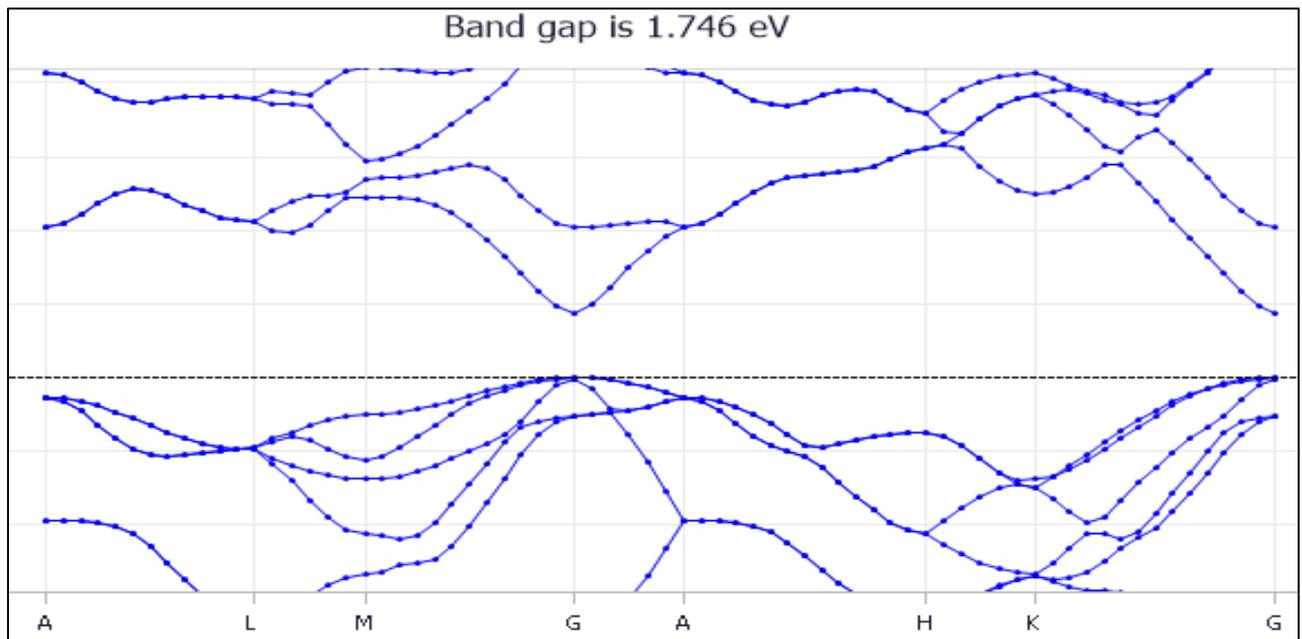
**Tableau II.12** : Le circuit des points dans l'espace réciproque de la première zone de Brillouin adopté dans nos calculs.

De :	à :
A : 0.000 , 0.000 , 0.500	L : 0.500 , 0.000 , 0.500

L : 0.500 , 0.000 , 0.500	M : 0.500 , 0.000 , 0.000
M : 0.500 , 0.000 , 0.000	$\Gamma$ : 0.000 , 0.000 , 0.000
$\Gamma$ : 0.000 , 0.000 , 0.000	A : 0.000 , 0.000 , 0.500
A : 0.000 , 0.000 , 0.500	H : 0.333 , 0.333 , 0.000
H : 0.333 , 0.333 , 0.000	K : 0.333 , 0.333 , 0.500
K : 0.333 , 0.333 , 0.500	$\Gamma$ : 0.000 , 0.000 , 0.000
$\Gamma$ : 0.000 , 0.000 , 0.000	A : 0.000 , 0.000 , 0.500



**Figure II.11** : Représentation de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin du GaN wurtzite et du circuit des points k utilisé dans le tracé de la structure de bandes.

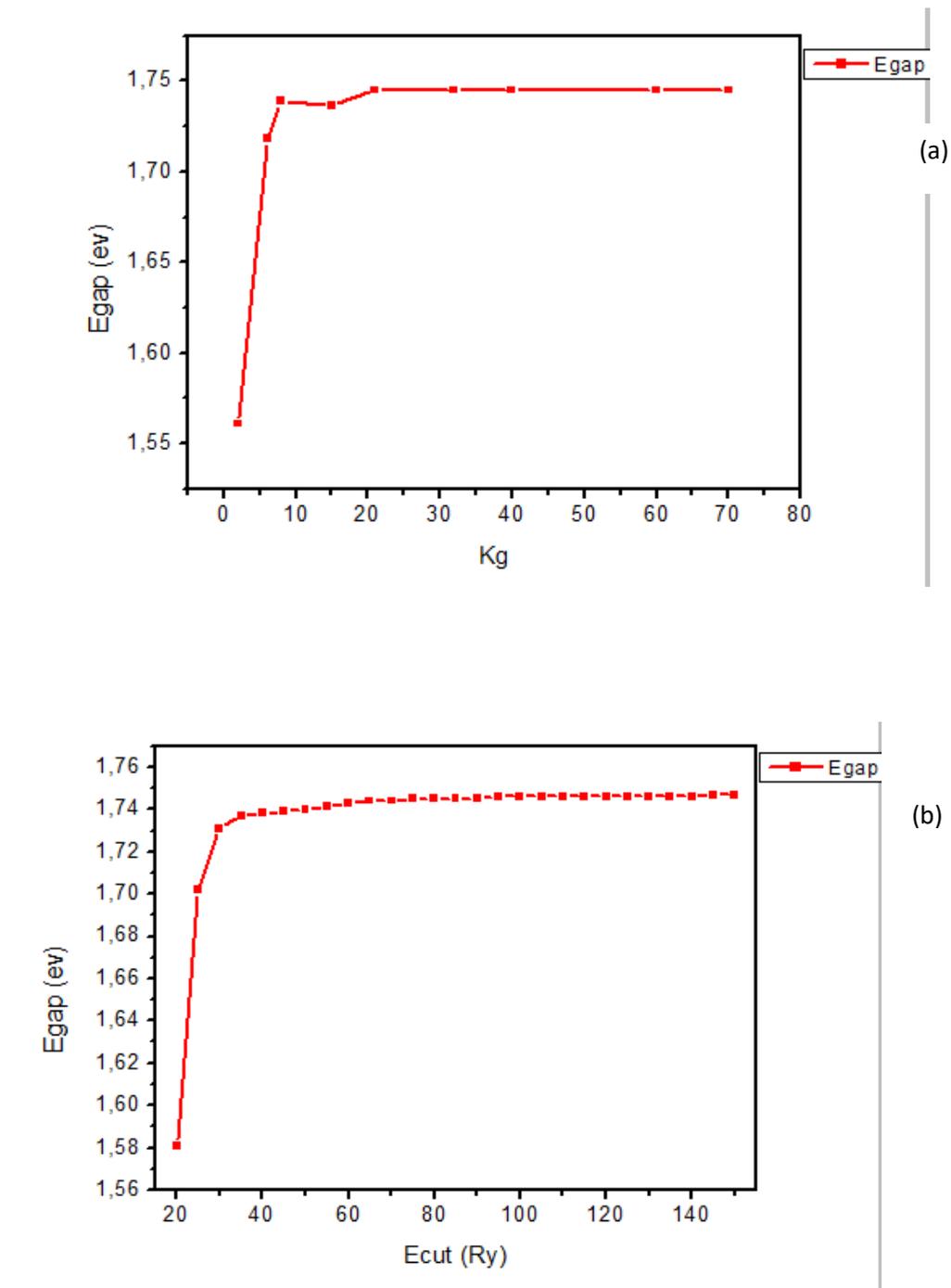


**Figure II.12 :** structure de bandes du GaN wurtzite.

La figure II.12 montre la structure de bande calculée de GaN wurtzite. Cette figure montre clairement que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident avec le point  $\Gamma$  (G), ce qui montre que GaN wurtzite est un matériau à gap direct.

En second lieu, nous avons mené une étude de convergence de l'énergie de gap par rapport à deux paramètres, à savoir la grille des points-k (Kg) utilisés dans l'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin et l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ). Les résultats de cette étude de convergence sont représentés dans les figures II.13.a et II.13.b.

L'énergie du gap converge pour des densités de points-K supérieures à (6x6x6) et une énergie de coupure supérieure à  $E_{cut}=80Ry$ . A la convergence, la valeur obtenue du gap de GaN wurtzite est égale à environ 1.75eV (Tableau II.13).



**Figure II.13 :** Evolution de l'énergie du gap. (a) énergie du gap en fonction de  $Kg$ . (b) énergie du gap en fonction de l'énergie de coupure.

**Tableau II.13** : valeur du gap du GaN wurtzite mesurée avec la fonctionnelle PBESol comparée à la valeur expérimentale et aux valeurs obtenues avec les fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE par Oumessaoud et Kebiche [23].

Fonctionnelle	Energie du gap (eV)	Valeur expérimentale (eV)	Erreur (%)
GGA-PBESol	1.746	3.4 [33]	-48.6
LDA-PZ	2.1		-38.2
GGA-PBE	1.7		-50

D'après ce tableau, la valeur de l'énergie du gap est sous-estimée de 48.64% par rapport à la valeur expérimentale. D'après les résultats de Oumessaoud et Kebiche [23], les performances des fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE ne sont guère meilleures que celles de la GGA-PBESol. En effet, la forte sous-estimation du gap est un trait commun des fonctionnelles d'échange et corrélations dites standard utilisées en DFT.

## II.10 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons évalué les propriétés physiques du matériau semi-conducteur GaN wurtzite sous contrainte nulle en utilisant un code CASTEP basé sur la DFT et en adoptant la fonctionnelle d'échange et corrélation de type GGA-PBESol avec un pseudo-potential ultra-soft. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs expérimentales et aux valeurs des résultats disponibles obtenus avec les fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE.

Nos résultats indiquent que les performances de la fonctionnelle GGA-PBESol sont bien plus supérieures que celles de la LDA-PZ et de la GGA-PBE pour ce qui est de la reproduction des propriétés structurales (paramètres de maille) et thermodynamiques (énergie de cohésion et température de Debye) du GaN wurtzite. Pour ce qui est des propriétés élastiques (constantes élastiques et modules élastiques) les performances de la fonctionnelle GGA-PBESol est meilleure que celles de la GGA-PBE et comparable à la LDA-PZ. Par ailleurs, on a montré que la fonctionnelle GGA-PBESol souffre, à l'instar de la LDA-PZ et la GGA-PBE, d'une forte sous-estimation du gap qui est une insuffisance de la DFT elle-même.

# **Chapitre III :**

## **Effet d'une contrainte biaxiale sur les propriétés du GaN wurtzite.**

### III.1 : Introduction :

Ce troisième chapitre est dédié à la discussion des résultats de nos calculs effectués dans le cadre de la simulation atomistique du nitrure de gallium (GaN) dans sa structure wurtzite soumis à une déformation biaxiale. Dans notre étude, on s'est intéressé à l'étude de l'effet que peut avoir l'application d'une contrainte biaxiale dans le plan de base (0001) de GaN sur l'ensemble de ses propriétés physiques, soient structurales (paramètre de maille  $c$ , volume, densité, longueur et angles de liaison et le paramètre interne  $U$ ), élastiques (constantes élastiques, module de Young ( $E$ ) et module biaxial ( $Y$ )) et électroniques (structure de bandes et énergie de gap) ainsi d'identifier le point de transition de phase induite.

L'étude de l'effet d'une contrainte biaxiale dans le plan de base (0001) du GaN wurtzite vise à comprendre les modifications résultantes de la croissance hétéroépitaxiale de ce composé sur un substrat désaccordé (figure III.1). En effet, la croissance du GaN wurtzite est souvent faite suivant la direction  $\langle 0001 \rangle$ , dite direction polaire, un substrat de saphir ou de carbure de silicium. Ces substrats étant désaccordés, en termes de paramètre de maille avec le GaN wurtzite, les couches minces ainsi obtenues contiennent des contraintes à l'interface et qui persistent dans l'ensemble de l'échantillon.

Nos calculs seront réalisés en utilisant la technique de simulation atomistique par le biais du code CASTEP, en traitant l'échange et les corrélations dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé de type PBEsol, un pseudo-potentiel ultrasoft pour prendre en compte les noyaux ainsi que les électrons du cœur, et un algorithme de minimisation BFGS pour les relaxations géométriques. Des contraintes biaxiales de compression et de traction ont été simulées dans la maille optimale de GaN wurtzite obtenue dans le chapitre précédent.

### III.2 : Détails des calculs:

Le nitrure de gallium est un semi-conducteur qui possède une structure cristalline de type wurtzite qui appartient au groupe spatial  $P6_3mc$ . La maille primitive du GaN wurtzite se compose de quatre atomes : deux atomes de Ga et deux autres de N. En plus des paramètres de maille  $a$  et  $c$ , la structure wurtzite est décrite par le paramètre interne  $U$ , qui est le rapport entre la longueur de la liaison Ga-N parallèle à l'axe OZ et le paramètre  $c$  de la maille :

$$U = \frac{L_z}{c} \quad (3.1)$$

Afin d'évaluer l'ensemble des implications d'une déformation biaxiale sur le plan croissance, à savoir le plan (0001), sur les propriétés du GaN, nous avons mené une étude atomistique basée sur la DFT dont les simulations ont été exécutés à l'aide du code CASTEP. Les calculs de relaxations géométriques ont été réalisés en adoptant les mêmes paramètres utilisés dans le chapitre précédent. Il s'agit de la fonctionnelle d'échange et corrélation de type GGA-PBESol, du pseudo potentiel ultra-doux (ultrasoft), l'algorithme de minimisation BFGS, un décalage de la grille de Monkhorst-Pack de (0, 0, 0.5), un critère de convergence des cycles SCF en énergie de  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atome, d'un maximum de contrainte de 0.05 GPa et enfin d'un maximum déplacement de 0.002Å.

Les calculs ont été effectués sur la maille de GaN wurtzite à l'équilibre, dont les paramètres ont été optimisés dans le chapitre précédent. Pour rappel, la convergence des paramètres de maille a été obtenue pour une base d'ondes planes de taille correspondant à 100 Ry et une grille d'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin de (8×8×8). A la place d'une contrainte, une déformation biaxiale a été imposée à la maille, dont l'amplitude en compression a atteint -10% et en expansion à atteint +20%. Un pas de déformation de 1% a été utilisé dans les simulations. Lors de ce dernières, les paramètres du la maille cristalline a, b,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été fixés, seul le paramètre c, perpendiculaire au plan (0001), a été relaxé. Le but de cette procédure étant de tenir compte de la déformation dite de Poisson.

Cette étude nous a donc permis de remonter aux différents effets d'une déformation biaxiale homogène appliquée dans le plan (0001) sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques de GaN wurtzite ainsi d'identifier le point de transition de phase induite.

### III.3 : Propriétés structurales et transition de phase :

La figure III.2 représente l'orientation des différents paramètres structuraux de la maille de GaN wurtzite qui ont été étudiés dans le présent travail. Le réseau du GaN wurtzite appartient au groupe spatial  $P6_3mc$  ; il est défini par le paramètre  $a_0=3.193$  Å, qui représente la dimension de la maille dans le plan de la déformation (0001), le paramètre  $c_0=5.204$  Å qui est le paramètre perpendiculaire au plan de déformation. La longueur de la liaison  $L_z$ , parallèle à l'axe c, égale à 1.960Å et la longueur  $L_{xy}$ , de la liaison non parallèle à l'axe c, est égale à 1.953Å. L'angle  $\theta$  définit l'angle entre les liaisons  $L_z$  et  $L_{xy}$  alors que l'angle  $\varphi$  est définit entre les deux liaisons de type  $L_{xy}$  non-parallèles à l'axe c. Dans la maille à l'équilibre ces deux angles sont égaux à 109.6°.

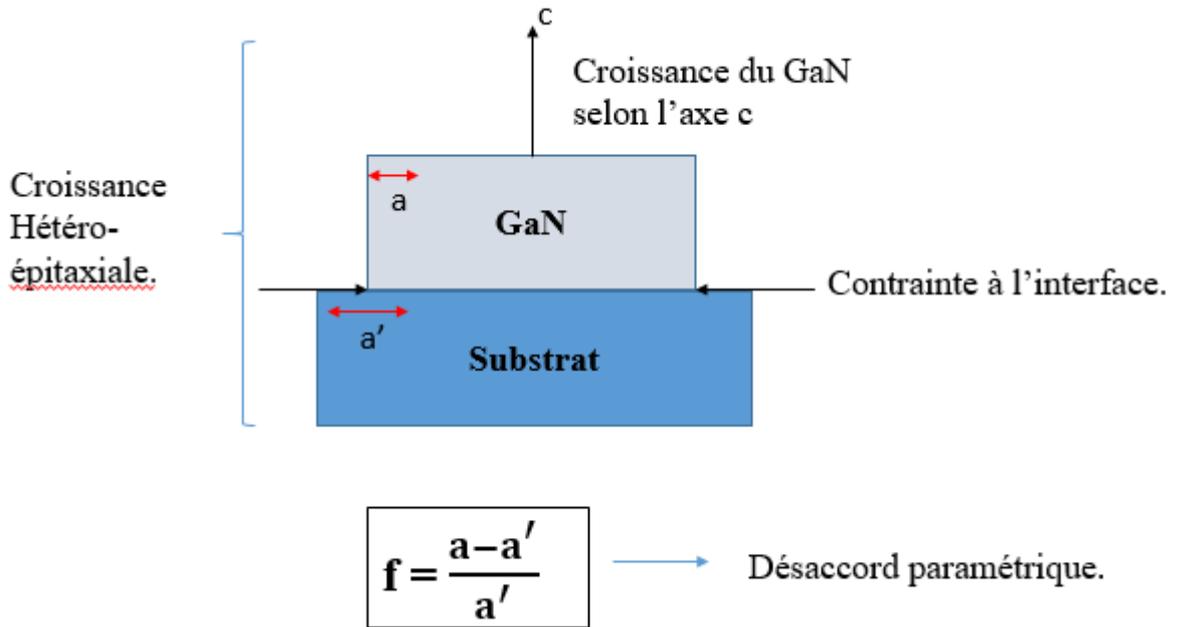


Figure III.1: Croissance hétéroépitaxiale du nitrure de gallium.

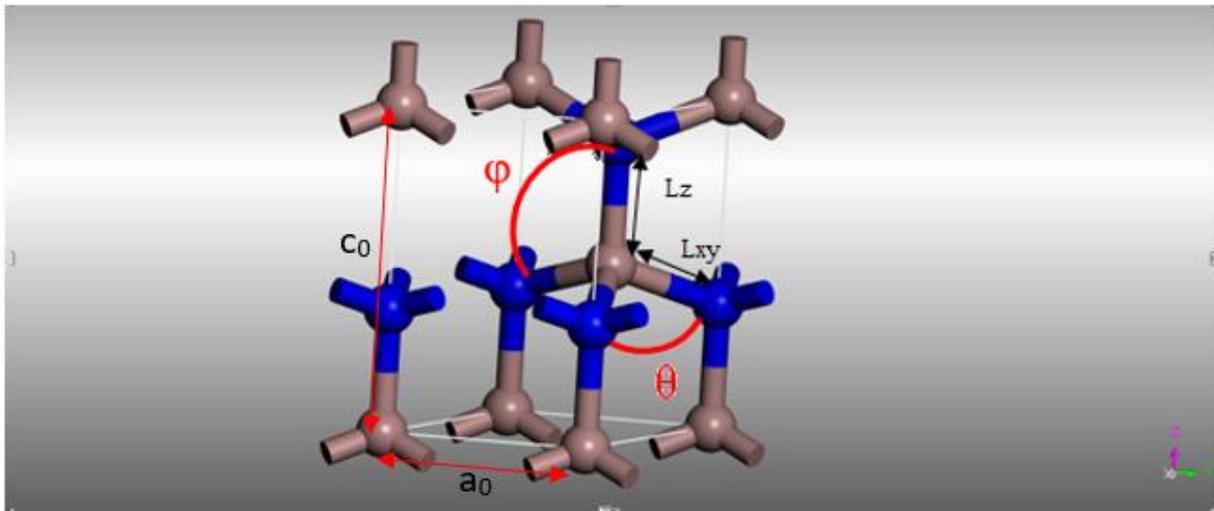
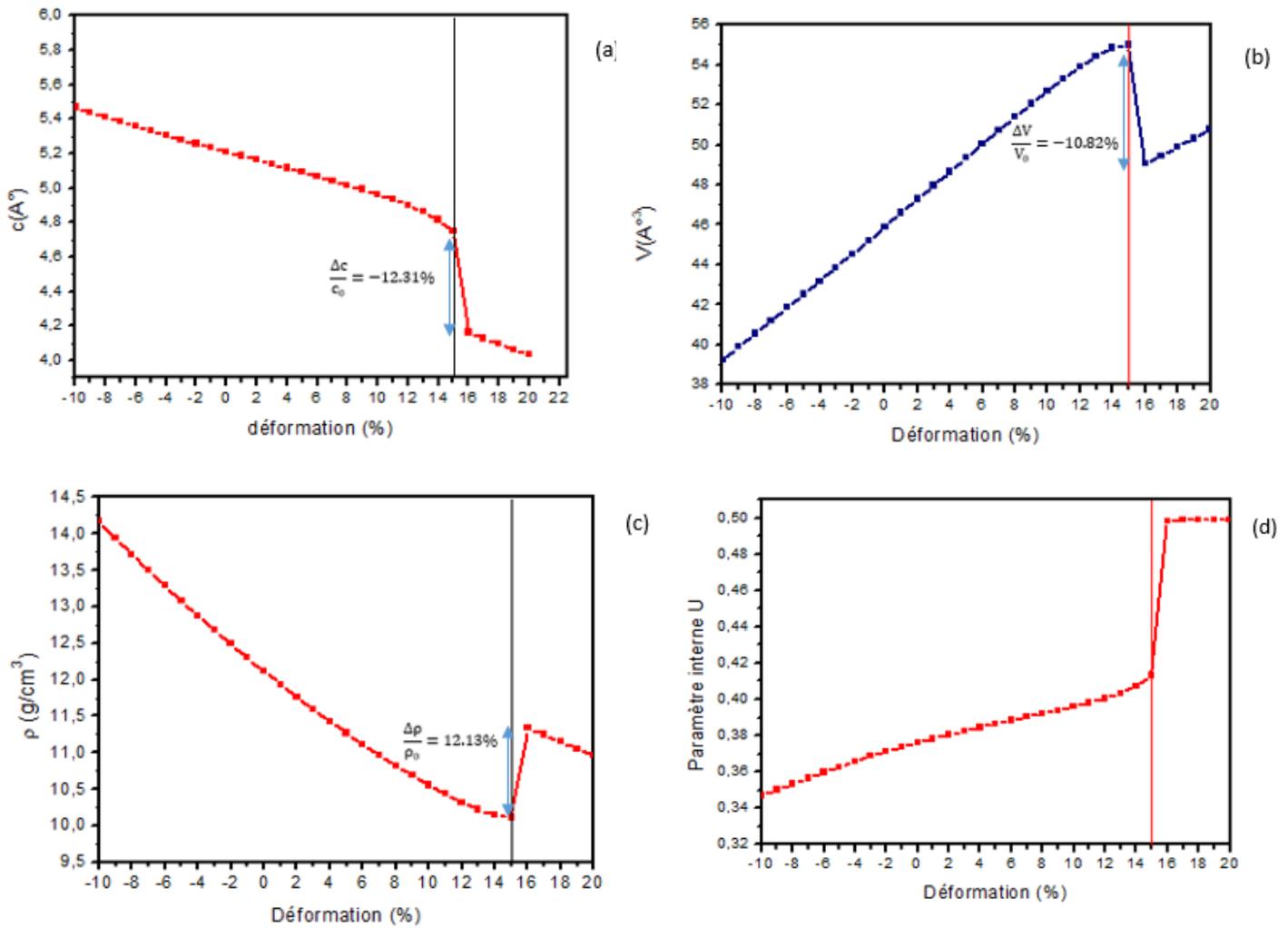


Figure III.2: représentation des paramètres structuraux de la maille de GaN wurtzite à l'équilibre.

Lors de l'application d'une contrainte (ou déformation) biaxiale sur le plan basal (0001) de la maille de GaN wurtzite, en compression ou en extension, les différents paramètres structuraux changent. L'évolution de ces différents paramètres structuraux (paramètres de maille, paramètre interne, densité, volume de la maille, les longueurs des liaisons  $L_z$  et  $L_{xy}$ , les angles  $\theta$  et  $\phi$  sont décrites dans les figure III.3 et figure III.4.



**Figure III.3** : Evolution des paramètres cristallins du GaN en fonction de la déformation biaxiale de -10% à 20%. (a) le paramètre c du plan perpendiculaire. (b) le volume V de la cellule unitaire. (c) la densité  $\rho$  de la cellule unitaire. (d) le paramètre interne U.

La figure III.3 représente l'évolution des paramètres structuraux, tel que le paramètre c, le volume, la densité et le paramètre interne U, par rapport à la déformation biaxiale imposées dans le plan (0001). La figure (III.3.a) représente l'évolution du paramètre hors plan par rapport à la déformation. Dans le domaine de la compression le paramètre c augmente alors que dans le domaine de la traction il diminue jusqu'à 15% de déformation. Entre 15 et 16 % de déformation, le paramètre c chute de manière abrupte de 4.74 Å à 4.16 Å et puis reprend sa diminution.

La figure (III.3.b) représente l'évolution du volume de la maille unitaire dans un intervalle de déformation allant de -10% à 20%. Dans le domaine de la compression, le volume unitaire V diminue en fonction de l'augmentation de la compression, alors que sur le

domaine de traction le volume  $V$  est en croissance jusqu'au point de déformation de 15% où il chute brutalement de  $54.99 \text{ \AA}^3$  à  $49.04 \text{ \AA}^3$  avant de reprendre sa croissance.

La figure III.3.c représente l'évolution de la densité de la maille de GaN par rapport à la déformation biaxiale. Dans le domaine de la compression la densité augmente. Dans le domaine de la traction la densité diminue jusqu'à 15% de déformation. À 15% de déformation la densité présente une discontinuité de 12.31% avant de reprendre sa croissance jusqu'à 20%.

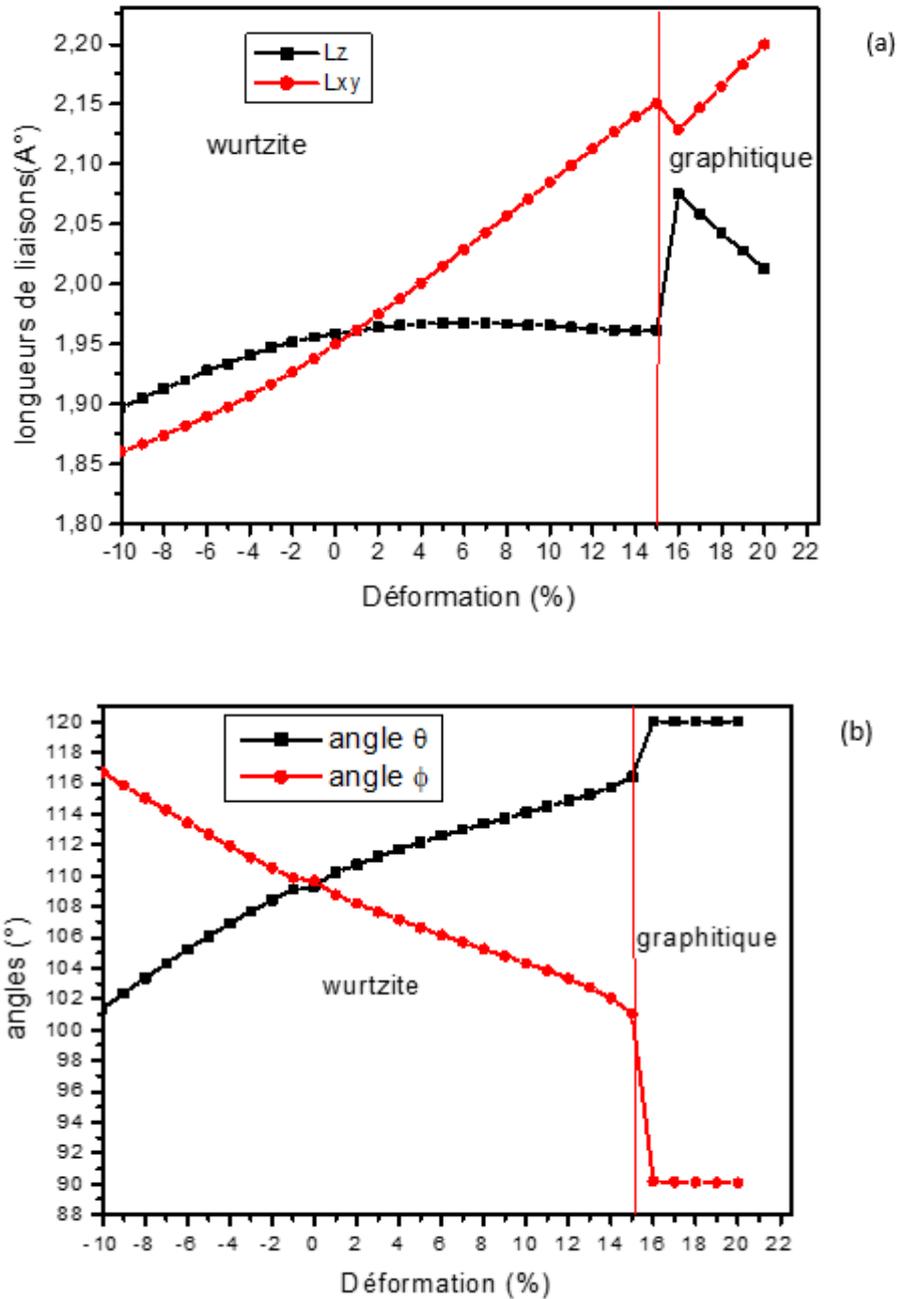
La figure(III.3.d) représente la courbe d'évolution du paramètre interne  $U$  de la maille de GaN en fonction de la déformation biaxiale. La courbe évolue dans le sens décroissant des valeurs du paramètre  $U$  en fonction de la contrainte de compression jusqu'à -10%, et dans le sens croissant par rapport à la contrainte de traction jusqu'à 15%. Au-delà de cette valeur, le paramètre  $U$  prend une valeur de 0.5 constante de 16% à 20% de contrainte de traction.

L'ensemble des courbes précédentes, relatives à l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la déformation, présentent un point de discontinuité à une déformation d'expansion de 15%. Pour pousser plus loin notre analyse, nous avons étudié l'évolution des longueurs et des angles de liaisons des atomes du tétraèdre formé le GaN wurtzite. Les courbes d'évolution des longueurs des liaisons  $L_z$ ,  $L_{xy}$  et les angles  $\theta$  et  $\varphi$  sont représentés dans figure III.4.

L'évolution des longueurs des liaisons parallèles et non parallèles à l'axe  $c$ , en fonction de la déformation biaxiale, est décrite dans la figure III.4.a. Les deux types de liaisons se raccourcissent durant la compression et s'allongent lors de l'extension. Dans ce dernier régime, les liaisons  $L_{xy}$  se déforment plus rapidement que les liaisons  $L_z$ . À la déformation +15%, les courbes d'évolution des longueurs des deux types de liaisons subissent une discontinuité et puis entreprennent deux comportements différents. En effet, alors que la longueur des liaisons parallèles à l'axe  $c$  diminue, celle des liaisons non-parallèles à cet axe augmente.

La figure III.4.b représente l'évolution en fonction de la déformation biaxiale des deux angles  $\theta$  et  $\varphi$ . Ces deux derniers présentent des comportements opposés à la fois en compression et en extension. En effet en compression l'angle  $\theta$  diminue alors que l'angle  $\varphi$  augmente ; l'inverse se produit en extension pour déformation inférieure à +15%. Au-delà de cette dernière valeur de la déformation les deux angles prennent des valeurs constantes

jusqu'à +20%. Ainsi, au-delà de +15%, où la discontinuité se manifeste, l'angle  $\theta$  prend la valeur de  $120^\circ$  alors que l'angle  $\phi$  prend la valeur de  $90^\circ$ .



**Figure III.4 :** Evolution des degrés de liberté atomistiques de la maille de GaN wurtzite en fonction de la contrainte biaxiale dans le domaine [-10, 20]. (a) évolution des longueurs des liaisons  $L_z$  et  $L_{xy}$ . (b) évolution des angles  $\theta$  et  $\phi$ .

Le comportement à l'échelle atomique du GaN wurtzite soumis à une contrainte (ou déformation) biaxiale dans le plan de base (0001), peut s'expliquer en considérant le tétraèdre unitaire centré autour d'un atome de gallium ou d'azote. En effet, par exemple, l'application d'une contrainte biaxiale extensive dans le plan (0001) de la maille de GaN induit l'expansion de la base du tétraèdre centré sur un atome de Ga dont les sommets sont occupés par quatre atomes de N. Cette extension est accompagnée par une contraction de la hauteur du tétraèdre qui est due à la diminution du paramètre  $c$ . Par ailleurs, l'expansion de la base du tétraèdre est aussi accompagnée d'une diminution de la longueur des liaisons  $L_z$  entre l'atome de N au sommet et celui de Ga au centre du tétraèdre et l'allongement de la liaison  $L_{xy}$  liant un atome de N de la base du tétraèdre à l'atome central Ga. Les modifications au niveau des longueurs des liaisons, parallèles et non-parallèles à l'axe  $c$ , expliquent parfaitement aussi l'augmentation de l'angle  $\theta$  et la diminution de l'angle  $\varphi$ . En effet, la contrainte biaxiale de traction qui agit sur l'atome central Ga du tétraèdre en le tirant vers le bas. Lorsque la déformation atteint 15% l'atome du centre finit par rejoindre la base du tétraèdre impliquant le passage de l'angle  $\theta$  à  $120^\circ$  et l'angle  $\varphi$  à  $90^\circ$ .

L'analyse de l'évolution des différents paramètres structuraux lors de l'application d'une déformation biaxiale dans le plan de base (0001) dans le GaN wurtzite montre un changement de structure au-delà d'une déformation expansive de +15%. Lors de ce processus de transformation, la symétrie hexagonale de GaN est préservée.

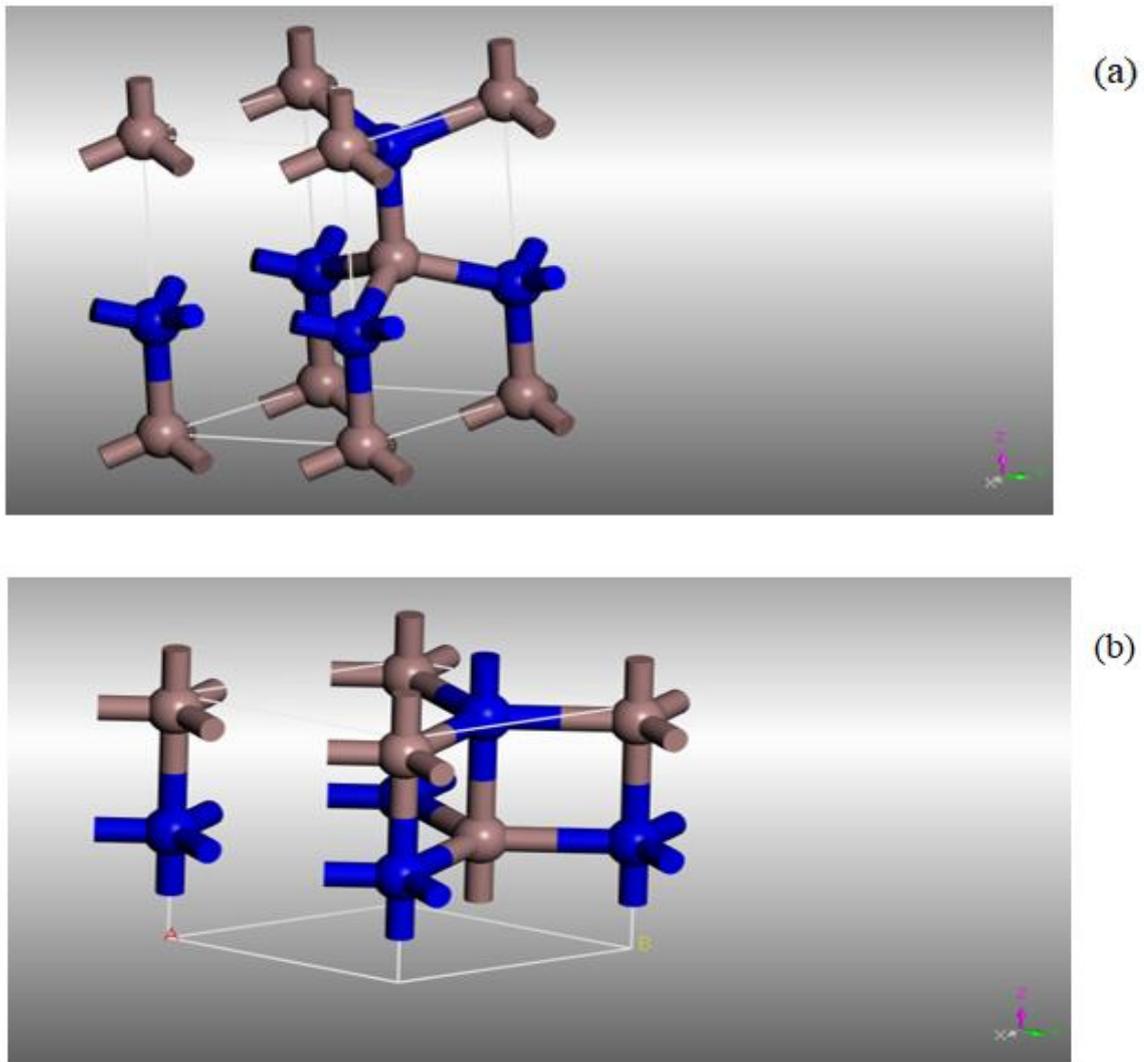
La nouvelle structure qui apparait est donc une structure hexagonale caractérisée par un paramètre interne  $U=0.5$  [34] et des angles entre liaisons  $\theta$  et  $\varphi$  égaux à  $90^\circ$  et  $120^\circ$ , respectivement. Dans cette nouvelle structure, dite graphitique, le nombre de coordination des atomes passe de 4 à 5. Les mailles primitives des structures wurtzite et graphitique du GaN sont représentées dans la figure III.5.

Pour l'étude de la transition de phase entre la structure wurtzite et graphitique induite par contrainte biaxiale dans le GaN, nous avons représenté, en premier lieu l'énergie de déformation de la maille en fonction de la déformation (Figure. III.6.a). L'énergie de déformation par atome est définie comme :

$$E_{\text{atome}} = \frac{E - E_0}{4} \quad (3.2)$$

La figure III.6.a montre que l'énergie de déformation de la maille de GaN est minimale dans la structure wurtzite à l'équilibre. L'augmentation de la contrainte, à la fois en

compression ou en expansion, conduit à une élévation de l'énergie de déformation de la maille. A la déformation correspondant à la transition de phase, c'est-à-dire à +15%, la courbe d'évolution de l'énergie présente une petite singularité. Au-delà de cette valeur de la déformation, l'énergie de la maille continue à augmenter.

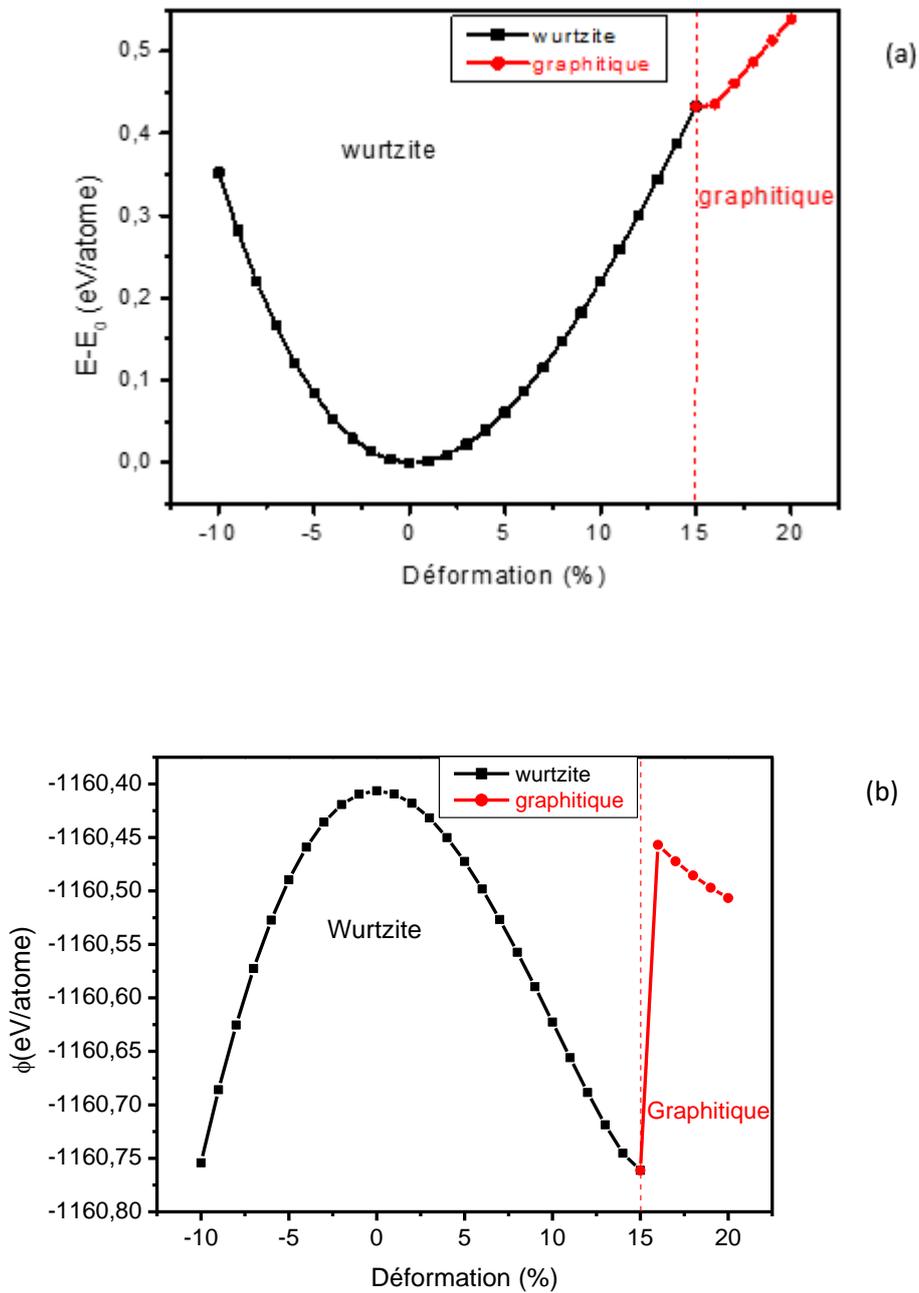


**Figure III.5:** Maille de GaN dans la phase wurtzite (a), maille du GaN dans la phase graphitique (b).

En second lieu nous avons évalué le potentiel thermodynamique  $\Phi$  de la maille de GaN en fonction de la déformation imposée dans le plan (0001). Le potentiel thermodynamique en question s'exprime comme suit :

$$\Phi = E - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (3.3)$$

Où  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  représentent les composantes des tenseurs de contraintes et de déformations.



**Figure III.6 :** (a) l'évolution de la différence de l'énergie de la maille déformée et non déformée en fonction de la contrainte biaxiale et (b) l'évolution du potentiel thermodynamique en fonction de la contrainte biaxiale sur un intervalle allant de -10% à 20%.

Le potentiel thermodynamique  $\Phi$  convient mieux que l'énergie à l'étude de systèmes soumis à des contraintes ou des déformations. La figure III.6.b représente l'évolution du potentiel thermodynamique de la maille de GaN en fonction de la contrainte. A la différence avec l'énergie, le potentiel thermodynamique  $\Phi$  présente un maximum pour la maille wurtzite à l'équilibre et diminue en compression et en extension. A la déformation correspondant à la transition de phase wurtzite  $\rightarrow$  graphitique, c'est-à-dire à +15%, la courbe d'évolution du potentiel thermodynamique  $\Phi$  présente une forte discontinuité, bien plus importante que celle de la courbe de l'énergie.

En somme l'application d'une contrainte ou déformation biaxiale homogène dans le plan de base (0001) à GaN, induit une transition de phase wurtzite  $\rightarrow$  graphitique, se traduisant par une discontinuité dans la courbe d'évolution du potentiel thermodynamique  $\Phi$ . Cette transition de phase étant accompagnée d'une discontinuité de volume (Figure III.3.b), elle est dite donc du 1<sup>er</sup> ordre.

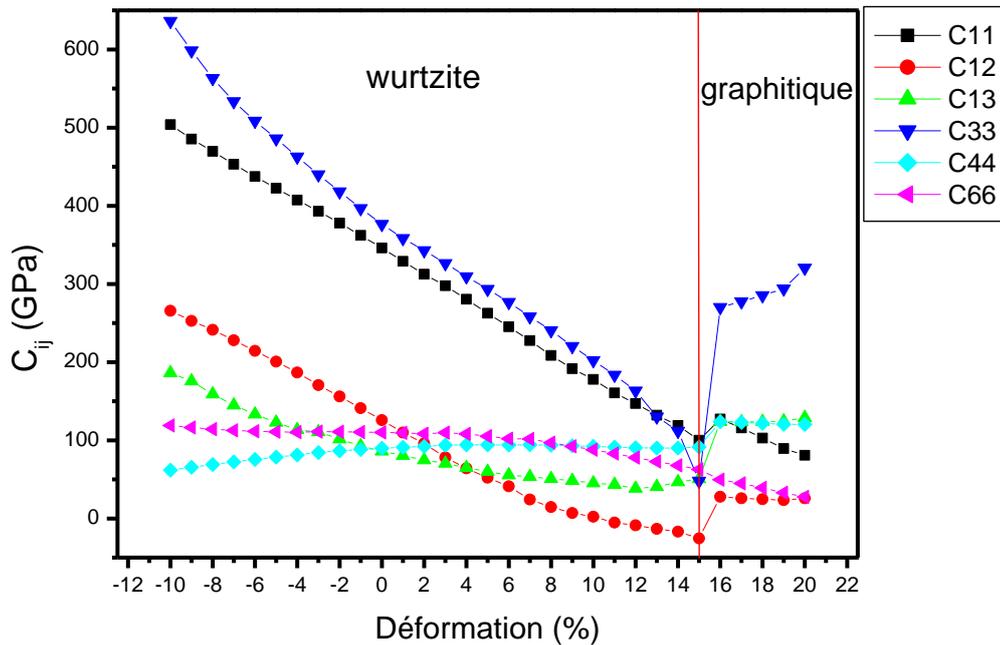
### III.2. Effet de la contrainte biaxiale sur les propriétés élastiques :

Dans cette partie nous avons examiné l'effet d'une contrainte ou déformation biaxiale homogène appliquée au GaN dans le plan de base (0001) sur ses propriétés élastiques. Parmi les propriétés élastiques étudiées nous avons les constantes élastiques ainsi que certains modules élastiques, dont le module de Young (E) et le module biaxial (Y). Ces propriétés ont été étudiées, comme dans le cas des propriétés structurales, en compression jusqu'à -10% et en extension jusqu'à +20%.

#### III.2.1 : Les constantes élastiques :

Comme il a été précisé dans le chapitre précédent, le GaN wurtzite compte six composantes élastiques indépendantes, que sont  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ . la composante  $C_{66}$  est liée aux deux composantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$  par :  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})$ .

L'évolution des six constantes élastiques de la maille de GaN par rapport à la déformation biaxiale étalée sur l'intervalle de -10% à +20% est représentée dans la figure III.6.



**Figure III.7:** Evolution des constantes élastiques de GaN en fonction de la contrainte biaxiale.

La figure III.7 montre l'évolution des six composantes du tenseur élastique de GaN en fonction d'une déformation biaxiale homogène appliquée sur le plan de base (0001). Les courbes d'évolution des six constantes élastiques présentent une discontinuité à une déformation de +15%, correspondant à la transition de phase wurtzite  $\rightarrow$  graphitique. Dans la phase wurtzite on remarque que toutes les composantes augmentent en compression et diminuent en traction à l'exception de la composante  $C_{44}$  qui présente une légère diminution en compression et  $C_{66}$  qui est presque constante le long de l'intervalle en question. Tandis que dans la phase graphitique les composantes  $C_{11}$  et  $C_{66}$  diminuent, alors que  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{44}$  sont constantes et  $C_{33}$  augmente.

Pour rappel, dans une structure hexagonale, les deux composantes élastiques diagonales  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont liées à la forces des liaisons non-parallèles et parallèles à l'axe  $c$ , respectivement. Une chute de la valeur de la constante élastique traduit un affaiblissement de la liaison correspondante alors qu'une augmentation traduit au contraire un renforcement de la liaison. D'après la figure III.7, il a été noté qu'en extension les deux constantes  $C_{11}$  et  $C_{33}$  décroissent de manière importante jusqu'à +15%. Ceci montre que pendant le processus

d'extension, les liaisons parallèle à l'axe c, reliées à  $C_{33}$ , et non-parallèles à l'axe c, reliées à  $C_{11}$ , s'affaiblissent fortement. Cet affaiblissement des liaisons chimique est à l'origine de la déstabilisation de la structure wurtzite et puis l'apparition d'une transition de phase. La déstabilisation de la structure wurtzite, enregistrée à +15%, est contrecarrée dans la structure graphitique par un renforcement de la coordination, c'est-à-dire un changement du nombre de coordination de 4 à 5.

### **III.4.2 Les modules élastiques:**

En général, les différents modules élastiques d'un solide peuvent être exprimés en fonction de ses constantes élastiques ou de ses rigidités élastiques. Dans notre cas, nous avons porté notre attention sur deux modules élastiques, à savoir le module de Young (E) et le module biaxial (Y).

Dans un cristal hexagonal, quand la contrainte unidirectionnelle est appliquée le long de l'axe c, le module de Young s'exprime comme suit [35]:

$$E = C_{33} - \frac{2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12}} \quad (3.4)$$

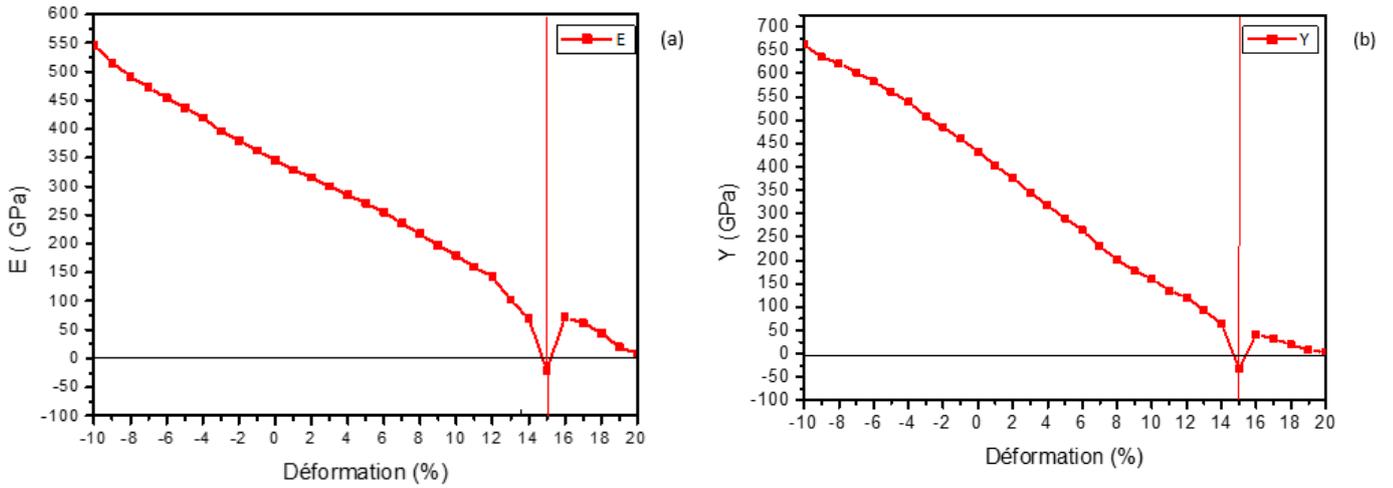
Par ailleurs, quand une contrainte biaxiale est appliquée à un cristal hexagonal dans le plan de base (0001) le module dit biaxial est défini comme suit [35]:

$$Y = C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}} \quad (3.5)$$

L'évolution de ces deux modules élastiques par rapport à la déformation appliquée dans le plan de base (0001) de la maille de GaN est représentée dans la figure III.8. La contrainte a été appliquée, comme dans le cas des constantes élastiques, entre -10% et +20%.

Les deux modules augmentent dans le domaine de la compression et passe de valeurs initiales de 345.3 et 432.8 GPa respectivement pour le module E et Y à des valeurs supérieures lorsque la contrainte atteint -10% qui sont égales à 660.7 et 546.3 GPa respectivement. Dans le domaine de la traction, le comportement de ces deux modules s'inverse et diminue sur l'intégralité de l'intervalle jusqu'à 20% pour atteindre des valeurs minimales de 9 GPa pour le module E et 3 GPa pour le module Y. Cependant, cette diminution est caractérisée par l'apparition d'un point singulier sur chaque courbe, ce point correspond à une valeur négative du module de Young et du module Y. Les valeurs négative enregistrées par les deux modules élastiques à +15%, expriment le fait que la structure

wurtzite devient instable ce qui la pousse à entreprendre une transition de phase vers la structure graphitique.



**Figure III.8:** Evolution des modules biaxiaux en fonction de la contrainte biaxiale. (a) évolution du module de Young E. (b) évolution du module biaxial Y.

### III.4.3 Stabilité élastique :

La stabilité élastique d'un solide cristallin peut être vérifiée grâce aux valeurs de ses constantes élastiques. Les conditions de stabilité élastique ont été introduites par Born et Huang [36] et s'expriment différemment selon le système cristallin du solide en question. Les conditions de Born-Huang s'écrivent pour un cristal hexagonal comme suit :

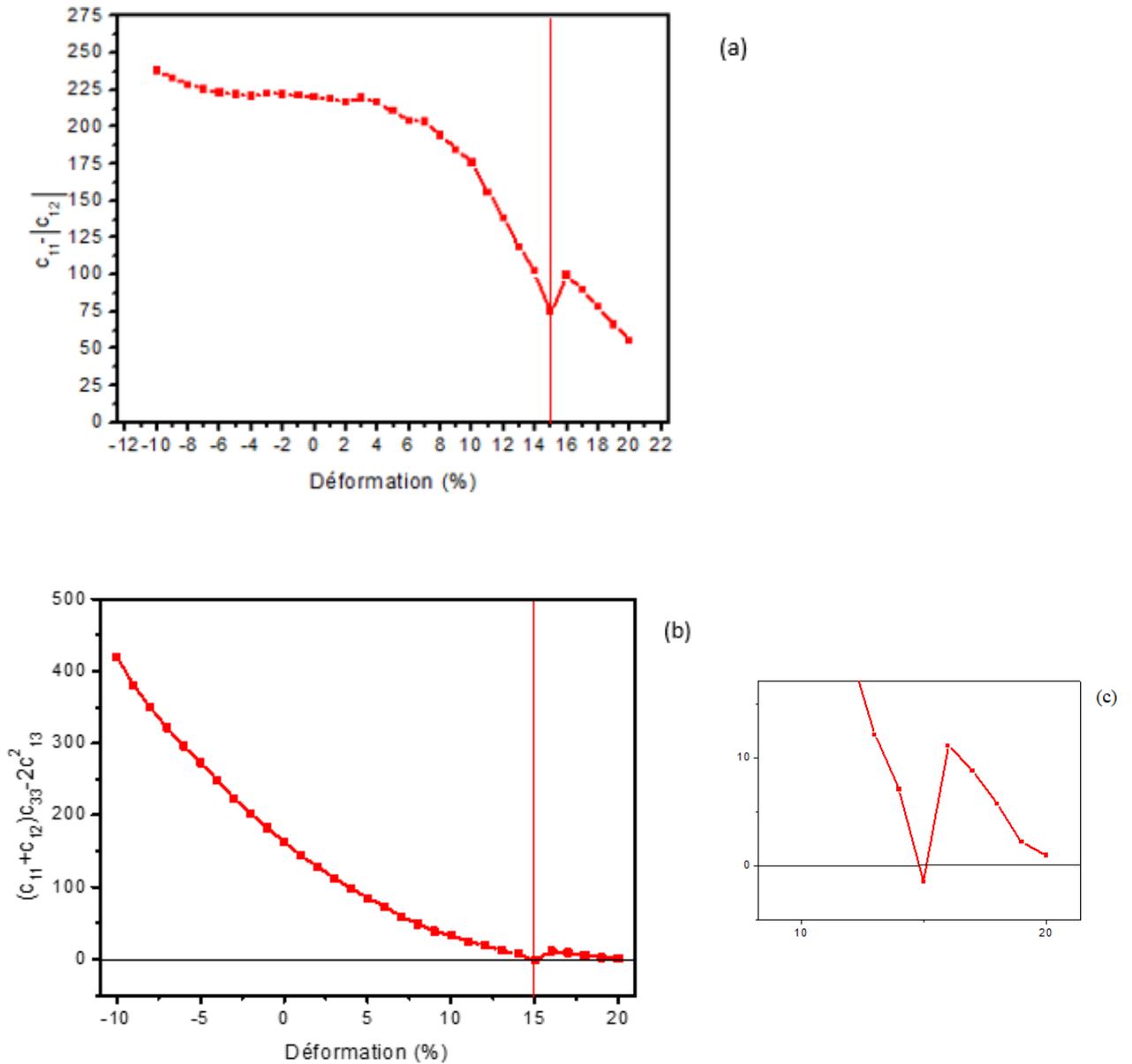
$$C_{11} > 0 \quad (3.6)$$

$$C_{44} > 0 \quad (3.7)$$

$$C_{11} - |C_{12}| > 0 \quad (3.8)$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (3.9)$$

Les deux conditions (3.6) et (3.7) qui dépendent chacune d'une seule constante élastique peuvent être vérifiées à partir de la figure III.7. On voit clairement à travers cette figure que ces deux conditions sont satisfaites sur le long des deux domaines de la contrainte allant de -10% à 20%.



**Figure III.9 :** Evolution des conditions de stabilité de la maille de GaN.(a) évolution des valeurs relatives à la condition  $C_{11} - |C_{12}| > 0$ . (b) évolution des valeurs relatives à la condition  $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$ . (c) zoom sur (b) au point de transition.

La condition (3.8) est représentée dans la figure III.9.a et montre que la condition est satisfaite pour tout l'intervalle des déformations alors que la dernière condition (3.9) présentée dans la figure III.9.b n'est pas remplie au point de déformation +15%. Ceci confirme définitivement que la structure wurtzite n'est pas stable au point de transition ce qui provoque son changement de structure vers une structure graphitique.

#### **III.4.4 Validation de la correction de Poisson :**

Lorsqu'un matériau est soumis à une déformation dans le plan, il se déforme élastiquement suivant la direction perpendiculaire, c'est l'effet Poisson. La déformation sous effet Poisson se manifeste naturellement dans le système traité dans cette étude, à savoir l'application d'une contrainte ou déformation dans le plan de base (0001) dans le GaN, et doit donc être prise en compte. Dans notre cas, la prise en compte de la déformation par effet Poisson s'est faite lors du calcul de relaxation, où la paramètre  $c$  de la maille a été autorisée à varier en présence d'une contrainte biaxiale. La correction de Poisson, obtenue par le calcul atomistique, s'écrit simplement comme :

$$\Delta_{\text{Atom}} = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (3.10)$$

où  $c_0$  est la valeur du paramètre de maille à l'équilibre et  $c$  est sa valeur après relaxation de la cellule en présence d'une contrainte biaxiale.

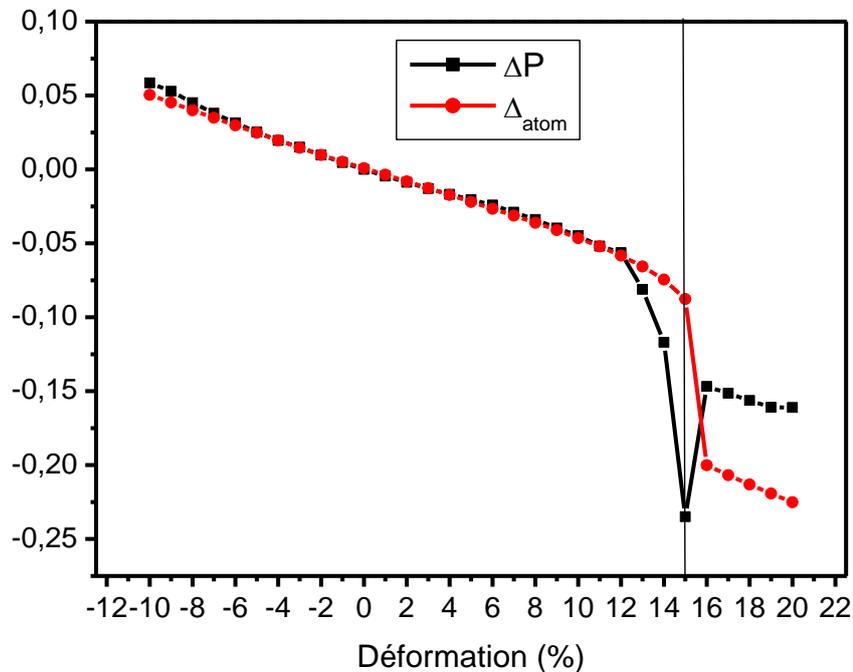
Par ailleurs, la théorie élastique linéaire permet d'évaluer la déformation par effet Poisson. Dans le cas d'un cristal hexagonal qui subit l'action d'une contrainte biaxiale dans le plan de base (0001), la correction de Poisson s'écrit comme suit [35]:

$$\Delta_{\text{Poisson}} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_1 \quad (3.11)$$

Où,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  sont des constantes élastiques et  $\varepsilon_1$  représente l'amplitude de la déformation biaxiale.

Sachant que tout calcul atomistique entraînant la relaxation des dimensions d'une cellule est coûteux en ressources et en temps de calcul, surtout quand le système en question compte un nombre important d'atomes, tout procédé permettant de l'éviter est recherché. Ainsi, dans notre cas, au lieu de faire un calcul de relaxation de la maille, le long de l'axe  $c$ , pour tenir compte de la déformation de Poisson, il serait intéressant de modifier préalablement la dimension de la cellule en utilisant l'expression obtenue par la théorie élastique et ne faire qu'un calcul de relaxation atomistique, peu coûteux. Dans ce qui suit nous allons examiner la validité de l'expression de la théorie élastique de la déformation de Poisson  $\Delta_{\text{Poisson}}$ , exprimée par la relation (3.11), en prenant comme référence la valeur obtenue par calcul atomistique  $\Delta_{\text{Atom}}$ , exprimée par la relation (3.10).

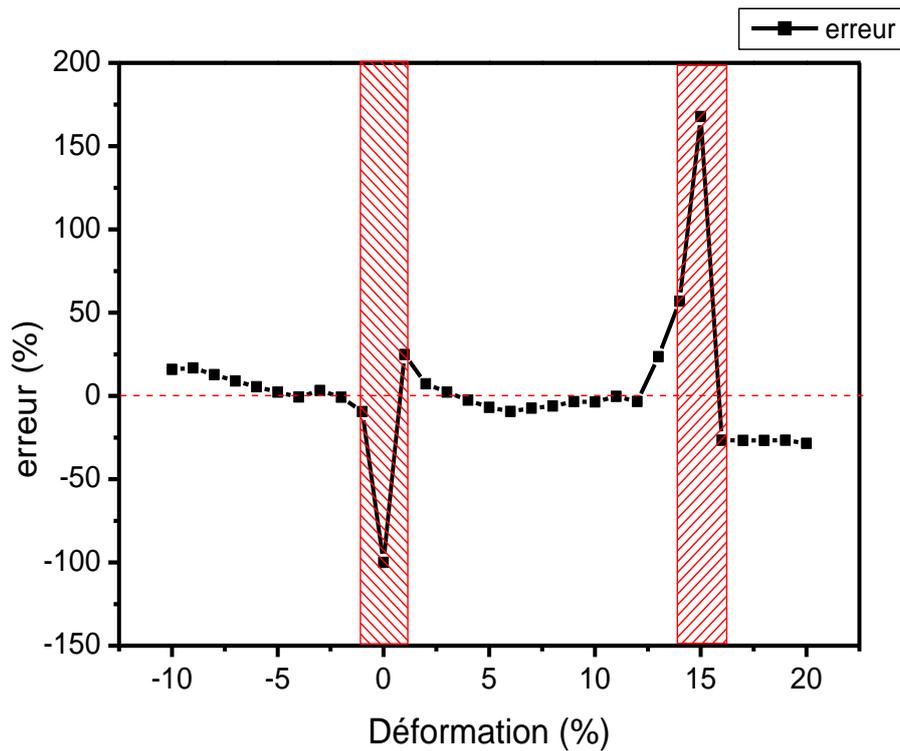
La figure III.10 représente les valeurs de la correction de Poisson, obtenue par la théorie élastique  $\Delta_{\text{Poisson}}$  et par calcul atomistique  $\Delta_{\text{Atom}}$  en fonction de la déformation biaxiale appliquée à GaN dans le plan de base (0001).



**Figure III-10 :** Evolution des valeurs de  $\Delta_{\text{Poisson}}$  et  $\Delta_{\text{Atom}}$  en fonction de la contrainte biaxiale.

D'après la figure III.10, la superposition des deux courbes d'évolution de  $\Delta_{\text{Poisson}}$  et de  $\Delta_{\text{Atom}}$  montre à première vue un bon accord dans le domaine de déformation allant de -5% à 12%. Ainsi l'approximation élastique de la déformation de Poisson semble valide dans l'intervalle précédent. L'écart entre les deux approches devient important en compression au-delà de -5% et en extension au-delà de +12%. En effet, cela peut s'expliquer par le fait que la théorie élastique n'est valide que dans le domaine des faibles déformations.

Pour plus de précision sur le degré de validité de l'approximation élastique de la déformation de Poisson, nous avons évalué l'erreur relative par rapport au calcul atomistique. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.11.



**Figure III.11** Validation de l'approximation de Poisson

La figure III.11 compte deux points singuliers qui sont délimités par les deux zones hachurées. L'apparition du premier point singulier au voisinage de 0% de contrainte est évident vu que la maille est en équilibre, et que aucune contrainte n'agit sur elle, ce qui donne au rapport atomistique une valeur nulle et par conséquent une erreur relative, en valeur absolue, de 100%. L'apparition du deuxième point singulier à 15% peut être due à une valeur importante du rapport ( $C_{13}/C_{33}$ ) induite par une chute de la valeur de la composante  $C_{33}$  au voisinage du point de transition.

L'erreur relative  $\Delta$  est évaluée pour trois intervalles, en dehors des régions comprenant les singularités. Les résultats obtenus se résument comme suit:

- $\Delta=5.47\%$  dans l'intervalle  $[-5,-1]$
- $\Delta=5.20\%$  dans l'intervalle  $[1,14]$
- $\Delta=-27.05\%$  dans l'intervalle  $[16,20]$

Ces résultats montrent que l'approximation élastique de la déformation de Poisson est valide en dehors des zones de singularité, à 0% et à +15%, dans le domaine compris entre -5% et +14%. Dans cet intervalle l'erreur relative est de l'ordre de 5%. Dans la zone au-delà de +15%, où se manifeste la structure graphitique, l'erreur relative est de l'ordre de 27%, ce qui montre l'approximation élastique est moins valide que dans l'intervalle où la structure wurtzite se manifeste.

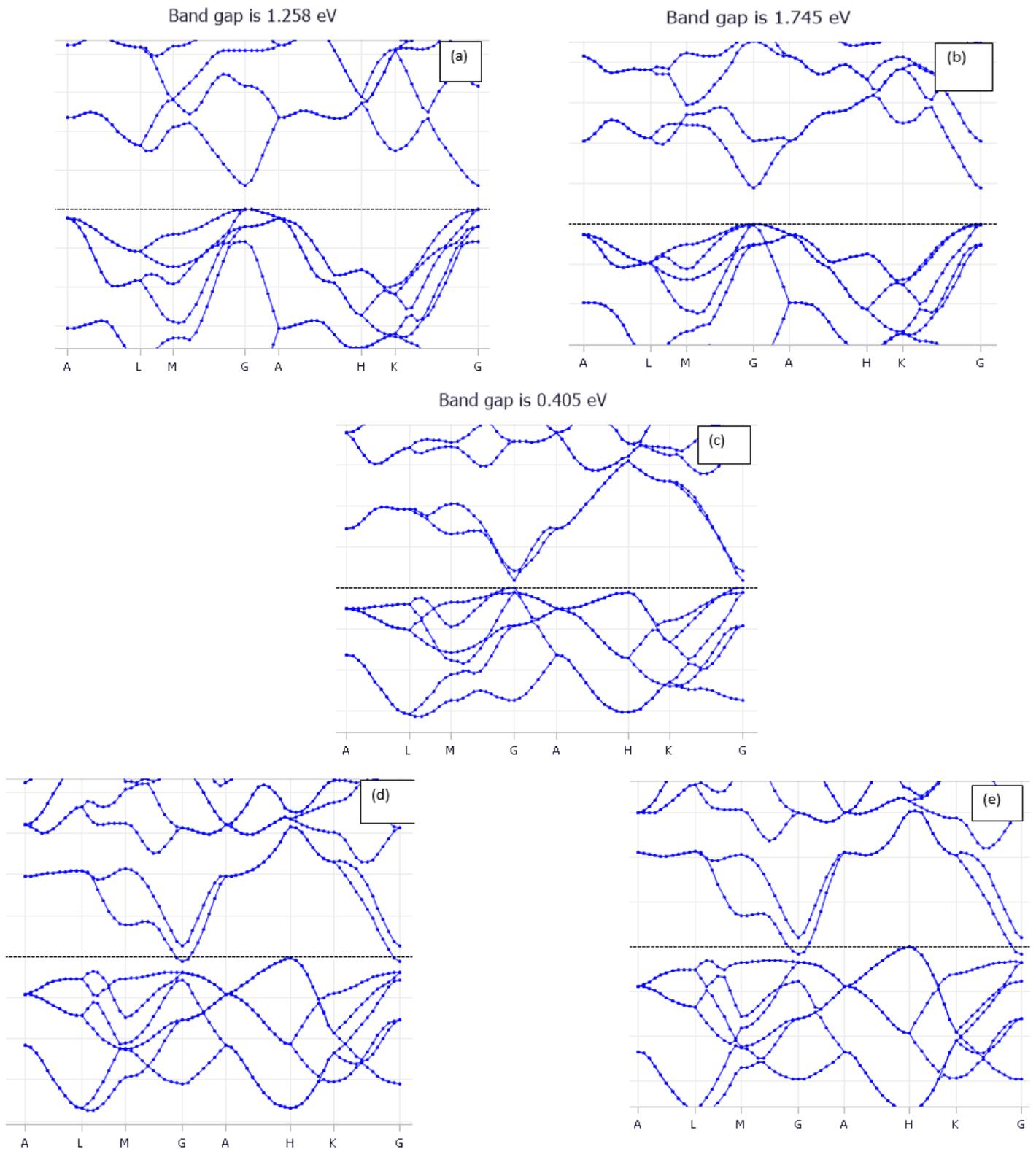
### **III.5 Effet de la contrainte biaxiale sur les propriétés électroniques :**

#### **III.4.1 : Structures de bandes :**

Pour étudier l'effet de la contrainte sur les propriétés électroniques du GaN, nous avons effectué des calculs de structure de bandes pour la maille à chaque valeur de la déformation dans l'intervalle [-10%,20%].

Le GaN wurtzite, tel qu'il a été précisé dans le chapitre précédent possède une bande interdite directe. Après l'application d'une contrainte biaxiale, on a analysé les structures de bandes de GaN et on a montré que, sur l'intervalle de contrainte de compression et sur l'intervalle de traction jusqu'à 15% le gap du GaN est direct c'est-à-dire que les deux extrema des bandes de valence et de conduction se situent au point  $\Gamma$ , qui se situe au milieu de la zone de Brillouin. Mais, au-delà de du point de la déformation de +15%, correspondant au point de transition, le gap direct du GaN passe en gap indirect ou le minimum de la bande de conduction se situe sur le point  $\Gamma$  de coordonnées (0, 0, 0) et le maximum de la bande de valence se décale vers le point H de coordonnées (0.33, 0.33, 0.5).

Dans la figure III.12 nous allons représenter quelques structures de bandes du semi-conducteur GaN au niveau de différents points correspondant à la déformation biaxiale de -10% à 20%.



**Figure III.12 :** Représentation des structures des bandes de GaN. (a) structure de bandes à -10%, (b) structure de bandes à 0%, (c) structure de bandes à 15%, (d) structure de bandes à 16% et (e) structure de bandes à 20% de déformation biaxiale.

### III.4.2 Energie du gap ( $E_g$ ):

L'évolution de l'énergie de la bande interdite de GaN influencée par l'application d'une contrainte biaxiale est illustrée dans la figure III.13.

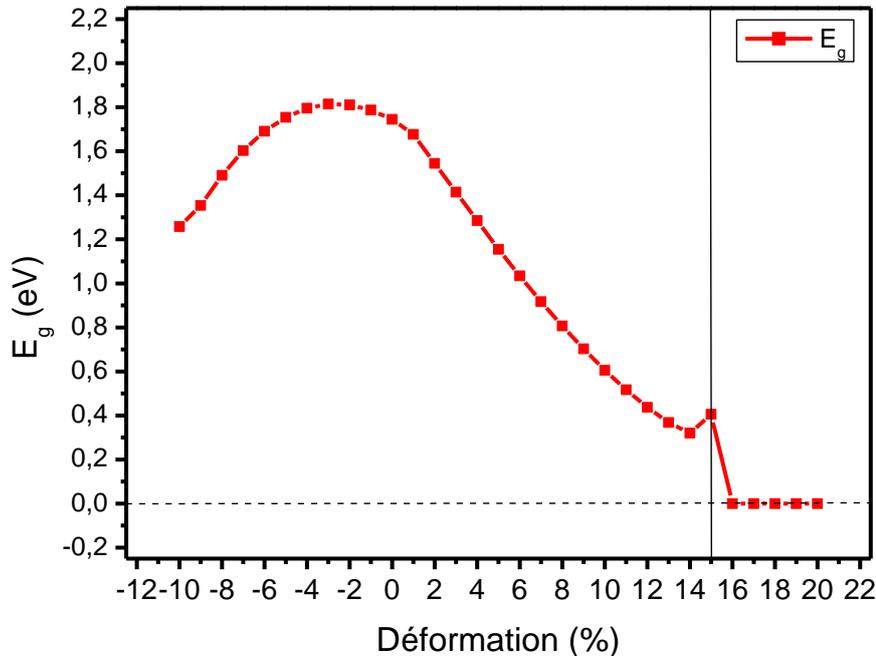


Figure III.13 : Evolution du gap en fonction de la contrainte biaxiale.

La courbe de l'évolution de l'énergie du gap de la maille déformée montre que l'énergie de la bande interdite augmente légèrement sur l'intervalle de compression entre 0% à -3% et puis diminue jusqu'à -10%. Sur le domaine de traction, l'énergie de la bande interdite diminue jusqu'à 14%, augmente légèrement entre 14 et 15%. Au-delà du point de transition, le gap devient nul et fait passer donc le GaN d'un matériau semi-conducteur, à gap direct non nul, à un matériau conducteur, à gap nul indirect.

### III.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet d'une déformation biaxiale homogène, appliquée dans le plan de base (0001), sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques du GaN wurtzite. Cette étude a été réalisée en utilisant le code CASTEP basé sur la DFT et en adoptant une fonctionnelle d'échange et corrélation PBESol avec un pseudo-potentiel ultrasoft.

Notre étude a montré que la soumission du GaN à une contrainte biaxiale dans le plan de base (0001) affecte ses propriétés physiques et induit une transition de phase de la structure wurtzite à une phase graphitique. Cette transition de phase qui apparaît à la contrainte de traction à 15% est accompagné par une variation de volume ce qui fait que c'est une transition du premier ordre.

L'analyse des changements qui ont eu lieu aux environ de la transition nous ont permis de mettre en évidence une instabilité élastique qui se traduit sous forme de singularités sur les courbes d'évolution des constantes et des modules élastiques. D'un point de vue électronique, on a montré que la transition de phase wurtzite → graphitique du GaN s'accompagne du passage de ce dernier d'un état semi-conducteur (phase wurtzite) à un état conducteur (phase graphitique).

Les résultats obtenus dans le présent travail concernant la transition de phase wurtzite → graphitique induite par une déformation biaxiale dans le plan de base (0001) dans GaN sont identiques à ceux publiés par Duan et al. [33]. Le mérite de notre travail revient au fait que nous avons réussi, en utilisant une fonctionnelle d'échange et corrélations standard à savoir la PBESol, à obtenir des résultats similaires à ceux obtenus avec une fonctionnelle d'échange et corrélations hybride, à savoir la HSE06. En effet, l'emploi d'une fonctionnelle d'échange et corrélations standard est plus avantageux d'un point de vue cout de calcul comparativement à une fonctionnelle hybride.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale :

Dans ce présent travail nous avons mené une étude des propriétés physiques du GaN wurtzite, un matériau semi-conducteur appartenant à la famille des matériaux nitrure-III. L'ensemble des propriétés de ce matériau ont été étudiées dans deux conditions différentes : en équilibre d'abord puis sous contrainte biaxiale.

Notre étude s'inscrit dans le cadre de la simulation atomistique des matériaux. Nos calculs ont été exécutés à l'aide du code CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce code permet de résoudre les équations de Kohn et Sham de manière auto-cohérente en adoptant des pseudo-potentiels avec une base d'ondes planes pour décrire les fonctions d'ondes de valence. CASTEP permet aussi d'adopter différentes fonctionnelles d'échanges et corrélations dont celle du gradient généralisée GGA-PBESol qui a été utilisée dans nos calculs.

Les propriétés physiques de GaN wurtzite étudiées à l'équilibre sont : les propriétés structurales (paramètres de maille cristalline), les propriétés élastiques (constantes élastiques, module de compression, module de cisaillement, module de Young et coefficient de Poisson), les propriétés thermodynamiques (énergie de cohésion et température de Debye) ainsi que les propriétés électroniques (structure de bandes et énergie du gap). Les résultats obtenus avec la fonctionnelle d'échange et corrélations GGA-PBESol ont été comparés à ceux obtenus par Oumessaoud et Kebiche [23] avec les fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que la fonctionnelle d'échange et corrélation de type PBESol surestime les paramètres de la maille ainsi que les propriétés la température de Debye. Pour ce qui est de ces propriétés les performances de la PBESol sont supérieures à celles de la LDA-PZ et GGA-PBE. Concernant les propriétés élastiques, il a été démontré que les valeurs des constantes élastiques reproduites avec la fonctionnelle GGA-PBESol présentent un bien meilleur accord avec les valeurs expérimentales comparées à celles obtenues avec la fonctionnelle GGA-PBE et moins meilleurs que celles obtenues avec la fonctionnelle LDA-PZ. Les performances de la fonctionnelle GGA-PBESol sont similaires à celles de la GGA-PBE et supérieures à celle de la LDA-PZ en ce qui est des modules élastiques ; pour ce qui est des vitesses des ondes acoustiques, les trois fonctionnelles ont donné un même niveau de performances. L'évaluation des propriétés électroniques du GaN indique que la fonctionnelle PBESol tel les deux autres, à savoir la LDA-PZ et la GGA-PBE sous-estime fortement les valeurs de l'énergie du gap. Ceci dit que pour une reproduction

correcte des propriétés électroniques en DFT, il est nécessaire d'utiliser des fonctionnelles d'échanges et des corrélations plus sophistiquées.

Dans une seconde étude, nous avons étudié l'effet d'une contrainte biaxiale homogène, appliquée dans le plan de base (0001), sur l'ensemble des propriétés du GaN. L'objectif de cette étude est de comprendre l'impact des contraintes résiduelles résultant de la croissance hétéro-épitaxiale de GaN sur un substrat désaccordé. Les propriétés étudiées dans cette partie sont : les paramètres structuraux (paramètre  $c$ , volume, densité, paramètre interne  $U$ , angles et longueur de liaison Ga-N), les propriétés élastiques (constantes élastiques, module de Young et module biaxial ( $Y$ )) les propriétés électroniques (structure de bandes et gap) ainsi que le point de transition de phase induite. Les résultats obtenus dans le cas de la deuxième étude sont comparés aux résultats de Duan et al [34] effectués avec la fonctionnelle hybride HSE06.

Nous avons pu démontrer que la soumission du GaN wurtzite à une contrainte biaxiale dans le plan de base (0001) affecte ses propriétés physiques à savoir les paramètres structuraux et élastiques et induit une transition de phase wurtzite en phase graphitique. Cette transition de phase qui est du premier ordre, car elle est accompagnée d'une variation de volume, et se manifeste à une contrainte de traction de +15 %. Pour ce qui est des propriétés électroniques, il a été démontré la transition de phase, induite par contrainte biaxiale, entraîne une transformation semi-conducteur (GaN wurtzite) vers métal (GaN graphitique). Nos résultats sont identiques à ceux obtenus par Duan et al [34] en utilisant la fonctionnelle hybride HSE06. Notre travail montre qu'en utilisant une fonctionnelle d'échange et corrélations standard de type GGA-PBE-Sol permet d'obtenir des résultats similaires à ceux d'une fonctionnelle hybride de type HSE06 moyennant un coût calcul modeste.

# **Références bibliographiques**

### Références bibliographiques

- [1] A. CHAKROUN. Mémoire de maîtrise : réalisation de structure métal-isolant-semiconducteur sur GaN par déposition PECVD de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ . Université de SHERBROOKE, 2010 .
- [2] I. BELABBAS. Mémoire de Magister : Structure électronique des dislocations dans le nitrure de gallium (GaN). Université de BEJAIA ,2001.
- [3] D.ANNAÏG. Thèse de Doctorat : Elaboration, cristallogenèse et caractérisation physicochimique des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN. Université de BORDAUX I ,2003.
- [4] S. Strite , M E. Lin , Morkoc, H 1992 Thin Solid Films 231 197.
- [5] R.T.Ranaivoson, R.Andriambololona, H.Andrianiaina, R.Hanitriarivo. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et ses applications en Nanotechnologie. BP 3907, Antananarivo 101, Madagascar.
- [6] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys, 87, 457 (1927).
- [7] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods , Math. Proc. Camb. Philos. Soc., vol. 24, no 1, p. 89-110, janv. 1928, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [8] I. N. Levine, Quantum chemistry, 4th ed. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall, 1991.
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », Phys. Rev., vol. 136, no 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [10] W. Kohn, et L.J Sham, Phys, Rev, vol.140, n°4A, 1965, A1133-A1138 (DOI/PhysRev. 140.A1133).
- [11] S. MAMOUN. Thèse de Doctorat Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium ( $\text{Li Nbo}_3$ ) stoeckiométrique. Université de LORRAINE,2013.
- [12] N. ONOFRIO : Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre. Chimie inorganique.Université de Grenoble, 2011.
- [13] JP.Perdew, A.Ruzinsky , GI.Csonka, et al : Restoring the density gradient expansion for exchange in solids and surfaces. Phys Rev Lett. 2008 ;100 :136406
- [14] O.NAMIR. Mémoire de Master : Etude par DFT des polymorphes du nitrure de gallium. Université de BEJAIA, 2017.
- [15] H. J. Monk-horst and J. D. Pack, J. Phys. Rev. 13, 5188 (1976).

- [16] Flecher, Roger. Practical Methods Of Optimization. New York : John Wiley & Sons, ISBN 978-0-471-91547-8 (1987).
- [17] S. MAHTOUT. Thèse de Doctorat : Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters. Université de Bejaia, mars 2007.
- [18] G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M .Shlüter. Pseudopotentials that Work : from H to Pu. Phys. Rev. B, 26 (8) : 4199-4228, Oct 1982.
- [19] D. Vanderbilt. Phys.Rev, B, 59, 1758 (1999).
- [20] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, (1991) 1993.
- [21] P.E Blöchl . Phys.Rev. B, 50, 17953 (1994).
- [22] M.C.Payne, M.P. Teter , D.C. Allan, T.A.Arial, J.D. Joannopoulos. Rev.Mod.Phys.64 (4) (1992), 1045.
- [23] S.OUMESSAOUD, N.KEBICHE. Mémoire de Master : Etude par DFT des propriétés des matériaux nitrures-III. Université de BEJAIA, 2021
- [24] R.E. Newnham. Stress and Strain, Oxford University Press, 2004.
- [25] J.E. Ayers , T. Kujofsa , P. Rago , J E. Raphael : Heteroepitaxy of Semiconductors : Theory Growth and Characterization (London : Taylor and Francis) 2017.
- [26] X. Chen, J. Liang, Y. Xu, T. Xu, P. Jiang, Y. Yu, K. Lu . Mod. Phys. Lett. B 1999, 13, 285–290.
- [27] I. Yonenaga , Hardness , yield strength. Mater. Trans. 2005, 46, 1979–1985.
- [28] R. Nowak, M. Pessa , M. Suganuma , M. Leszczynski , I. Grzegory, S. Porowski, Yoshida. Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 2070–2072.
- [29] 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
- [30] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, J. Appl. Phys. 79, 3343 (1996).
- [31] J. Wu, J. Appl. Phys. 106, 011101 (2009).
- [32] C.Stumpf and C.G. Van der Walle, Phys. Rev. B 59 5521 (1999)
- [33] S.Q. Wangand , H.Q. Ye, J phys, condens. Matter,14, (2002). 9579. gap exp
- [34] Duan et al : Hybrid density functional theory study of band gap tuning in AlN and GaN through equibiaxial strains Applied Physics Letters 100, 022104 (2012); doi: 10.1063/1.3675864.
- [35] O. Namir et al.2021 Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 29 065013.
- [36] B.M. Huang . K1954 Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford: Oxford University Press)

## Résumé

Le nitrure de gallium (GaN) est semi-conducteur appartenant à la famille des matériaux nitrures-III qui présente des propriétés remarquables pour des applications dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Dans ce travail, nous avons étudié le GaN dans sa forme wurtzite à l'état d'équilibre et sous contrainte biaxiale appliquée dans le plan de base (0001). Les simulations atomistiques réalisées sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où la fonctionnelle d'échange et corrélations GGA-PBESol a été utilisée. En premier lieu, nous avons pu déterminer différentes propriétés physique du GaN wurtzite, dont les propriétés structurales, les propriétés élastiques, les propriétés thermodynamiques et les propriétés électroniques. Nos résultats montrent que pour la majorité de propriétés étudiées la fonctionnelle GGA-PBESol présentent des performances supérieures comparées aux fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ. En Second lieu, nous avons montré que l'application d'une contrainte biaxiale dans le plan de base (0001) impacte les différentes propriétés physiques du GaN. L'application d'une contrainte extensive correspondant à une déformation de +15%, induit une transition de phase du GaN, d'une wurtzite à une structure graphitique. Cette transition de phase du premier ordre est accompagnée d'une transition d'un état semi-conducteur à un état métallique.

**Mots clés :** GaN, wurtzite, DFT, CASTEP, PBESol, propriétés physiques, contrainte biaxiale, transition de phase.