



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



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME
DE MASTER 2 EN PHYSIQUE
OPTION

Physique des matériaux

Propriétés structurale et phases de transition de Nitrure d'Aluminium (AlN), étude et Simulation

Présenté par : **Maamar Sara & Harkous Fatiha Ahlem**

La Soutenance aura lieu le 21/06/2023 à 13h

Devant le jury :

Président :	Mr A. MERRICHE	M.C.A	Univ. Bouira
Rapporteur :	Mr H. REKAB DJABRI	M.C.A.	Univ. Bouira
Examineurs :	Mr S. DAOUD	PR.	Univ. BBA
	Mr M. DRIEF	M.C.B	Univ. Bouira

ANNEE UNIVERSITAIRE 2022/2023

Remerciements

Nous remercions avant tout Allah le tout puissant d'avoir guidé nos pas vers les portes du savoir et nous avoir donné suffisamment de courage et de volonté pour mener notre travail à terme.

En guise de reconnaissance, nous exprimons nos remerciements les plus sincères à notre promoteur Monsieur REKAB DJABRI HAMZA pour son encadrement et ses conseils et sa patience.

Nous exprimons nos remerciements à Monsieur le président A. MERRICHE et le professeur S. DAUD et n'oublie pas Monsieur M. DRIEF Honorez-nous pour les accepter à présider le jury.

Finalement, nous remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, sans oublier le chef département HACHEMI ZITOUNE et les enseignants de département physique, et tous ceux qui nous ont en courage le long de notre parcours universitaire.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à,

Mes parents,

À ma merveilleuse mère, Lalmaya kheira mon pilier de soutien et ma plus grande source d'inspiration,

À mon cher père, Mohamed merci pour tout ce que tu as fait et continues de faire pour moi.

À mon merveilleux mari, Ben Ammar Djamel mon compagnon de vie et mon plus grand soutien, ta présence indéfectible et ton amour inconditionnel ont été ma force tout au long de ce parcours d'étude.

À ma fille Loudjeine, et mon fils, et Amdjad mes rayons de soleil et ma motivation quotidienne, je vous aime du plus profond de mon cœur.

À mes sœurs, Warda et Wafda et bien sur mon frère Nassrdine

À mon amie Sara, je te dis que tu étais le meilleure binôme et amie, merci d'avoir enduré tous les obstacles que nous avons rencontrés ensemble, et à la fin je vous dis tout l'amour et l'appréciation.

À mon amie,

Massa Meriem et son mari

À madame batraoui fatima

À frère de mon mari Abdel wadjed

Je n'oublie pas toute les familles Harkous et Lalmaya et Ben ammar et Maamar.

Ahlem...

À Mes très chers parents AHMED TAÏB et ZINEB à qui je dois tout ce que j'ai été et tout ce que je suis devenue, merci du fond du cœur, pour leur amour, leur disponibilité, et leur affection tout au long de mes études. Que Dieu me les garde.

À Mes très chères sœurs Aicha, Nacéra et Khawla qui ayant été disponible à mes côtés pour m'avoir atteint le stade où je suis arrivé aujourd'hui, je vous aime tellement.

Mes très chère frères Bouzid et Samir merci pour vos sacrifices le long de ces années. Merci pour votre présence rassurante. Vous avez toujours été pour moi les frères idéals, la lumière qui me guide dans les moments les plus obscurs...

À Avec toute ma fidélité et mon amour pour vous ma famille. Je ne pourrais jamais égaler votre mérite...

A ma moitié et mon binôme Ahlem merci de me soutenir tout le temps et sans oublier son mari.

Et bien sûr n'oublie pas Madame Betraoui Fatima pour nous soutenir dans ce travail.

SARA...

Sommaire

Introduction Générale	12
Chapitre I : Présentation du matériau	
I. Introduction :	17
II. Notion sur le Nitrure d'Aluminium :	17
III. Généralités sur Nitrure d'Aluminium (AlN) :	18
IV. L'indication de ce matériau selon le tableau périodique :	18
V. Fabrication d'AlN :	19
1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :	19
2. Synthèse par réaction de combustion :	19
3. Synthèse par réaction à haute température :	20
4. Synthèse par réaction solide :	20
VI. Domaines d'application d'AlN :	20
VII. Les Avantages principaux d'AlN :	22
1. Haute conductivité thermique :	22
2. Stabilité thermique :	22
3. Faible coefficient de dilatation thermique :	23
4. Haute résistance diélectrique :	23
5. Compatible avec les semi-conducteurs :	23
VIII. Les inconvénients d'AlN :	23
IX. Les propriétés structurales :	23
1. Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1) :	24
2. Structure de type de chlorure de césium CsCl (B2) :	24
3. Structure de type zinc blende ZnS (B3) :	25
4. Structure de type wurtzite Wz (B4) :	26
Chapitre II : Fondement théorique et méthodes de calcul	
I. Introduction :	30
II. Approche ab-initio :	30
1. L'approximation de Born-Oppenheimer :	32
2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock :	33
3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :	34
III. Traitement d'échange-corrélation :	38
1. L'approximation de la densité locale (LDA) :	39

2.	L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	40
3.	Résolution des équations de Kohn-Sham :	40
IV.	Méthode FP-LMTO :	44
I.	Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO :	44
II.	Le code de calcul Mstudio Mindlab :	47
Chapitre III: Résultats et Discussions		
I.	Introduction :	51
II.	Détails et techniques de calcul :	51
III.	Les propriétés structurales :	52
1.	Stabilité de phases :	52
2.	Transitions des phases :	68
IV.	Les propriétés électroniques :	70
1.	Structure de bande du matériau :	70
2.	Structure d'AlN en phase WZ (B4) LDA et GGA :	70
3.	Densité d'états électronique (DOS) :	71
Conclusion Générale		77

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure hexagonal WZ (B4) du matériau AlN.	18
Figure I.2	Position d'AlN dans le tableau périodique.	19
Figure I.3	Les composants électroniques de puissance.	20
Figure I.4	Diode électroluminescente, Lampe (LED).	20
Figure I.5	Capteurs thermiques.	21
Figure I.6	Les cellules de l'énergie solaire.	21
Figure I.7	Les dissipateurs thermiques pour les composants électroniques.	21
Figure I.8	Les fenêtres de spectromètre.	22
Figure I.9	Les implants médicaux.	22
Figure I.10	présentation de la structure rock-salt (B1) du matériau AlN.	24
Figure I.11	Structure cristalline CsCl (B2) du matériau AlN.	25
Figure I.12	Présentation de la structure blende de zinc (B3) du matériau AlN.	26
Figure I.13	Structure de wurtzite (B4).	27
Figure II.1	Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	33
Figure II.2	Interdépendance des équations de Kohn et Sham.	38
Figure II.3	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	42
Figure II.4	Schémas du cycle auto cohérent du code FP-LMTO.	46
Figure II.5	Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.	47
Figure III.1	Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de la maille élémentaire, en utilisant la LDA.	54
Figure III.2	Zoom d'une partie de figure III.1.	54
Figure III.3	L'optimisation de l'énergie totale de l'AlN en phase rock-salt (B1) avec le volume de la maille élémentaire LDA.	55

Figure III.4	L'optimisation de l'énergie totale de l'AlN en phase CsCl (B2) avec le volume de la maille élémentaire LDA.	56
Figure III.5	L'optimisation de l'énergie totale de l'AlN en phase blende de zinc (B3) avec le volume de la maille élémentaire.	57
Figure III.6	L'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase Wurtzite (B4) avec le volume de la maille élémentaire LDA.	59
Figure III.7	Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de la maille élémentaire, en utilisant la GGA.	61
Figure III.8	Zoom d'une partie de figure III.7.	61
Figure III.9	L'optimisation de l'énergie totale de l'AlN en phase rock-salt (B1) avec le volume de la maille élémentaire GGA.	62
Figure III.10	L'optimisation de l'énergie totale de l'AlN en phase CsCl (B2) avec le volume de la maille élémentaire GGA.	63
Figure III.11	L'optimisation de l'énergie totale de l'AlN en phase blende de zinc (B3) avec le volume de la maille élémentaire GGA.	64
Figure III.12	L'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase Wurtzite (B4) avec le volume de la maille élémentaire GGA.	66
Figures III.13.14	Variations de l'enthalpie ΔH (eV/atom) en fonction de pression (GPa) pour les différentes phases (B4→B1) LDA et GGA.	68
Figures III.15.16	Variations de l'enthalpie ΔH (eV/atom) en fonction de pression (GPa) pour les différentes phases (B4→B2) LDA et GGA.	69
Figure III.17.18	Structures de bandes d'énergie d'AlN WZ (B4) calculé par la LDA et la GGA, le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les bandes d'énergie sont calculées en utilisant les paramètres fondamentaux $a= 5.864$ (u.a), $\frac{c}{a}=1.601$, $u=0.381$ pour LDA et $a= 5.908$ (u.a), $\frac{c}{a}=1.601$, $u=0.381$ pour GGA.	71
Figures III.19.20	Densités d'états partielles calculées pour les orbitales de l'aluminium et de l'azote dans les approximations LDA et GGA pour la phase WZ (B4).	72

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Quelques propriétés physiques et chimiques d'Al et de N.	18
Tableau I.2	Regroupant le matériau AlN avec les autres composés binaires.	19
Tableau III.1	Paramètres constitutifs de Nitrure d'aluminium utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO pour l'AlN.	52
Tableau III.2	Présentation de nos résultats avec celles présentées dans certaines références.	56
Tableau III.3	Les résultats de paramètres de maille pour la phase CsCl (B2) de l'AlN.	57
Tableau III.4	Les valeurs des paramètres de maille de la phase blende de zinc (B3) avec les autres résultats qui sont plus proches.	58
Tableau III.5	Les valeurs des paramètres de maille de la phase hexagonale (B4) avec les autres résultats qui sont plus proches.	60
Tableau III.6	Présentation de nos résultats avec celles présentées dans certaines références.	63
Tableau III.7	Les résultats de paramètres de maille pour la phase CsCl (B2) de l'AlN.	64
Tableau III.8	Les valeurs des paramètres de maille de la phase blende de zinc (B3) avec les autres résultats qui sont plus proches.	65
Tableau III.9	Les valeurs des paramètres de maille de la phase hexagonale (B4) avec les autres résultats qui sont plus proches.	67
Tableau III.10	Présentation des valeurs de la pression de transition avec les autres résultats.	69
Tableau III.11	Présentation de nos résultats avec celles présentées dans certaines références.	70

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
AlN	Nitruire d'Aluminium
NaCl	Chlorure sodium
CsCl	Chlorure de césium
ZB	Zinc de blende
WZ	Wurtzite
Al	Aluminium
N	Azote
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
CFC	Cubique face centré
DFT	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
V_{ext}	Le Potentiel externe
LDA	L'Approximation de la Densité Locale
GGA	L'Approximation du Gradient Généralisé
KS	Relatif à la théorie de Kohn et Sham
HF	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn
FP-LMTO	Orbitales en boîte à muffins linéarisées à plein potentiel
MT	Muffin-Tin
L_{MAX}	Maximum de l'harmonique de réseau
NPLW	Le nombre d'ondes planes utilisées dans les régions interstitielles
E_{CUT}	L'énergie de cut-off exprimée en Rydberg
RMTS	Le rayon muffin-tin exprimé en unités atomiques
FP-LAPW	First Principale Linearized Augmented Plane Wave
DOS	Densité d'état électronique
H	Hamiltonien d'un système
T_E	Energie cinétique des électrons

T_n	Energie cinétique des noyaux
ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules
V_{n-n}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux
V_{e-e}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons
V_{n-e}	Energie potentielle d'attraction noyaux- électrons
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif
$V_{hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{xc}	Potentiel d'échange et corrélation

Introduction Générale

La physique des matériaux est une branche de la physique qui s'intéresse à l'étude des propriétés physiques des matériaux, tels que leur structure, leur composition, leur comportement thermique, mécanique, électrique et optique. Elle vise à comprendre les propriétés macroscopiques des matériaux à partir de leurs propriétés microscopiques, en examinant les interactions entre les atomes, les molécules et les électrons qui les composent. La physique des matériaux a des applications dans de nombreux domaines, tels que l'ingénierie des matériaux, l'électronique, l'énergie et la médecine, entre autres.

Les propriétés physiques des matériaux sont des caractéristiques qui déterminent comment un matériau se comporte en réponse à divers stimuli, tels que la chaleur, la lumière, la force et l'électricité. Parmi ces propriétés, on peut citer la densité, qui mesure la quantité de matière dans un volume donné, la conductivité thermique, qui mesure la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur, la conductivité électrique, qui mesure la capacité d'un matériau à transporter des charges électriques, la résistance mécanique, qui mesure la capacité d'un matériau à résister à la rupture ou à la déformation, et l'indice de réfraction, qui mesure la capacité d'un matériau à ralentir la lumière qui le traverse. Ces propriétés peuvent varier considérablement selon le type de matériau, sa composition chimique et la manière dont il a été traité ou fabriqué.

Le nitrure d'aluminium est un composé chimique inorganique de formule AlN , le nitrure d'aluminium possède le plus grand gap de la famille des nitrures III-V (6,2eV) et une constante diélectrique de 8,5 [1]. Il est composé d'atomes d'aluminium et d'azote liés entre eux par des liaisons covalentes pour former un cristal solide. Le nitrure d'aluminium est un matériau céramique dur et résistant à la chaleur, qui possède des propriétés exceptionnelles de conductivité thermique et électrique, ainsi qu'une excellente résistance à l'usure et à la corrosion. Il est utilisé dans des applications industrielles telles que la production de semi-conducteurs, les revêtements de surface, les outils de coupe, les composants électroniques et les matériaux réfractaires.

Nitrure d'aluminium à un certain nombre d'intérêts dans divers domaines, certains de ses avantages sont : Haute conductivité thermique, haute résistance mécanique, haute résistance à la corrosion, faible coefficient de dilatation thermique, haute résistance diélectrique. En plus des utilisations qu'on va les détailler dans le chapitre I, le nitrure d'aluminium est utilisé dans la fabrication de papier, d'engrais, de médicaments et de produits chimiques.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui

un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, afin d'éviter des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Ces derniers constituent une approche qui, à partir d'une description quantique des électrons et des hypothèses variationnelles telles que la théorie de la densité fonctionnelle DFT, permet d'obtenir les informations de base de la matière condensée, telles que les structures électroniques.

Parmi ces méthodes ab-initio, les méthodes des orbitales muffins-tins linéarisée (LMTO) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2].

Depuis plus d'une dizaine d'années de nombreuses recherches ont été effectuées sur les nitrures d'éléments III tels que : AlN, GaN et InN et leurs alliages cristallisant dans la phase hexagonale, et plus récemment, sur ceux cristallisant dans la phase cubique. Ces semi-conducteurs à bande interdite directe offrent un énorme potentiel pour les dispositifs optoélectronique [3].

Ce mémoire s'articule sur trois chapitres. Dans le premier chapitre nous présentons le matériau étudié en l'occurrence le nitrure d'aluminium AlN ainsi que ses principales propriétés et applications dans divers domaines.

Dans le deuxième chapitre nous avons représenté une introduction aux principes généraux de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Il indique les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode de premiers principes. D'autre part, ce chapitre inclut également les différentes méthodes utilisées pour calculer la structure de bande, en utilisant la méthode FP-LMTO.

Le troisième chapitre sera consacré à étaler les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs concernant l'étude des propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur AlN massif dans les quatre phases NaCl (B1), CsCl (B2), Zb (B3), WZ (B4).

Nous terminons ce travail de mémoire par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

[1] : B. Abdallah, A. Chala, P-Y. Jouan, M.P. Besland, M.A. Djouadi Deposition of AlN films by reactive sputtering: effect of radio frequency substrate bias Thin Solid Films (en ligne 12 Mars 2007).

[2] : Thèse doctorale de “ Mme Boudaoud Lahuarria” : contribution à l’étude des nanostructures, 2010, USTO- Oran.

[3] : Thèse doctorale de « Esteban Martlnez- Guerrero » : << Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d’éléments III en phase cubique>>, (2002) Lyon, France.

Chapitre I

Présentation du matériau

I. Introduction :

Au sein de la famille des nitrures III-V, le nitrure d'aluminium (AlN) possède des propriétés particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications. Au cours des dernières décennies, le nitrure d'aluminium (AlN) a été largement étudié pour ses propriétés électriques, piézoélectriques, thermiques, acoustiques, ou encore pour sa stabilité chimique. Aussi dans sa structure hexagonale Wurtzite, AlN est utilisé surtout dans le domaine de l'optoélectronique. En effet, le nitrure d'aluminium possède le plus grand gap de la famille des nitrures III-V (6.2eV) [1].

Le Nitrure d'aluminium se cristallise sous trois structures : wurtzite (B4), Zinc Blende (B3) et Rock salt (B1), mais généralement ce matériau cristallise dans la phase hexagonale (B4).

La méthode FP-LMTO s'avère permis les plus précises pour le calcul de la structure électronique. Nous avons utilisé cette dernière méthode pour étudier les propriétés structurales et électroniques de Nitrure d'aluminium.

II. Notion sur le Nitrure d'Aluminium :

La première synthèse d'AlN, obtenu par nitruration directe d'aluminium liquide dans l'azote gazeux, remonte à 1862 par F. Briegler et A. Guether [2]. Cependant ce matériau n'a été réellement étudié et développé qu'à partir de 1970. Ses excellentes propriétés électriques et thermiques et sa non-toxicité ont fait que ce matériau est fortement présent dans plusieurs applications pour la microélectronique [3].

Aujourd'hui, l'AlN est une céramique de plus en plus utilisée dans de nombreux domaines tels qu'en optique, électronique de puissance et mécanique... etc.

La formation du matériau AlN résulte de la liaison entre l'azote (N) et l'aluminium (Al) représenté dans la figure I.1 ci-dessous. L'azote, également appelé nitrogène, possède un numéro atomique de 7 et est représenté par le symbole N. La molécule d'azote (N₂) est principalement présente dans l'air, mais des nitrates et des nitrites peuvent être trouvés dans l'eau et le sol, faisant partie du cycle de l'azote. L'aluminium, un métal argenté et malléable, est représenté par le symbole Al et possède un numéro atomique de 13. C'est un élément important sur terre, constituant 1,5% de la masse totale. Les propriétés physiques et chimiques de ces deux éléments sont importantes et sont résumées dans le tableau I.1.

La liaison Al-N est la seule liaison entre Aluminium et Azote qui soit stable. AlN a une structure cristalline et sa coloration vient d'impuretés ou d'éléments ajoutés. Ainsi, sa couleur gris clair est dû à des traces de carbone [2].

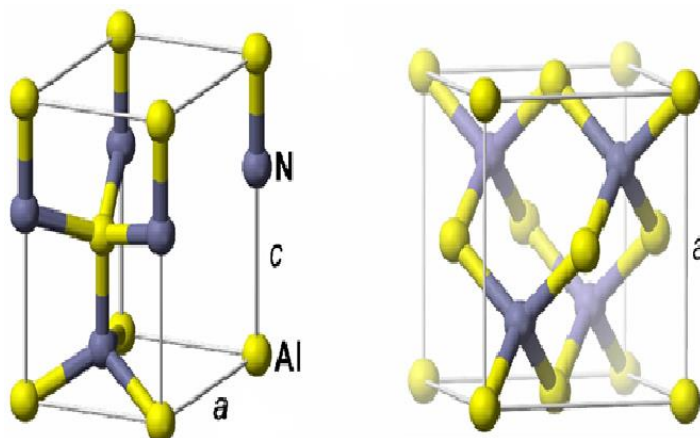


Figure I.1 : Structure hexagonale WZ (B4) du matériau AlN.

III. Généralités sur Nitrure d'Aluminium (AlN) :

<i>Paramètre</i>	<i>Al</i>	<i>N</i>
<i>Masse molaire (g/ mole)</i>	26.981539	14.0067
<i>Configuration électronique</i>	[Ne] 3s ² 3p ¹	[He] 2s ² 2p ³
<i>Température de fusion (°C)</i>	660.3	-210
<i>Température d'ébullition (°C)</i>	2467	-196
<i>Potentiel d'ionisation (1er) (Ev)</i>	5,9858	14,5341
<i>Electronégativité</i>	1,61	3.04
<i>Masse volumique (g/Cm³)</i>	2.6989	1.25 10 ⁻³
<i>Rayon atomique (pm)</i>	143	65

Tableau I.1 : quelques propriétés physiques et chimiques d'Al et de N.

IV. L'indication de ce matériau selon le tableau périodique :

Le matériau AlN est constitué des éléments des colonnes III-B et V-B de la classification périodique des éléments représenté dans la figure I.2 ci-dessous. Le tableau I.2 suivant regroupe ce composé binaire avec les autres matériaux III-V (le chiffre en haut représente le numéro atomique).

Composés Binaires III-V 7 N	5 <u>B</u> <u>BN</u>	13 <u>Al</u> <u>AlN</u>	31 <u>Ga</u> <u>GaN</u>	49 <u>In</u> <u>InN</u>	81 <u>Tl</u> <u>TlN</u>
--	----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

Tableau I.2 : Regroupant le matériau AlN avec les autres composés binaires.

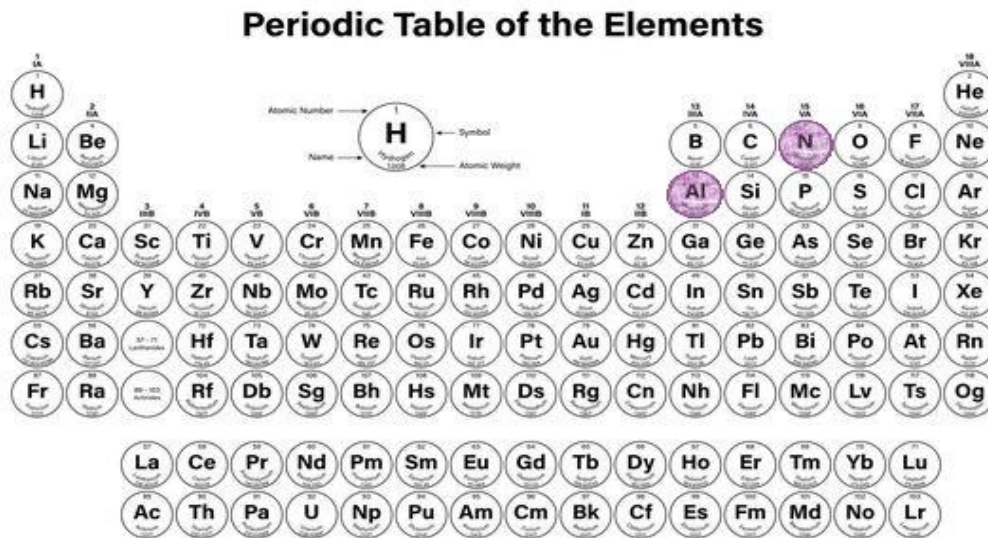


Figure I.2 : Position d'AlN dans le tableau périodique.

V. Fabrication d'AlN :

Nitrure d'aluminium (AlN) peut être fabriqué par plusieurs méthodes, dont voici quelques exemples :

1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Cette méthode implique la réaction d'un précurseur d'aluminium et de gaz d'azote dans un réacteur à haute température et à pression contrôlée pour déposer une fine couche d'AlN sur un substrat.

2. Synthèse par réaction de combustion :

Cette méthode implique la réaction d'un mélange d'aluminium et de poudre de nitrure d'aluminium dans un four à haute température pour produire de l'AlN.

3. Synthèse par réaction à haute température :

Cette méthode implique la réaction d'aluminium en poudre et de gaz d'azote à haute température pour former d'AlN.

4. Synthèse par réaction solide :

Cette méthode implique la réaction de poudres d'aluminium et de nitrure de bore à haute température pour produire d'AlN.

Ces méthodes sont utilisées à grande échelle pour produire de l'AlN pour des applications telles que les semi-conducteurs, les substrats de LED, les composants électroniques et les isolants thermiques.

VI. Domaines d'application d'AlN :

1.Électronique de puissance : Le Nitrure d'Aluminium est utilisé comme matériau de substrat pour les composants électroniques de puissance tels que les transistors, les diodes et les circuits intégrés en raison de sa capacité à dissiper la chaleur et à résister aux tensions élevées, représenté dans la figure I.3 suivante :



Figure I.3 : Les composants électroniques de puissance.

2.Éclairage : Le Nitrure d'Aluminium est utilisé pour fabriquer des LED haute performance, car il permet une dissipation thermique efficace et une meilleure conversion de l'énergie électrique en lumière, représenté dans la figure I.4 suivante :

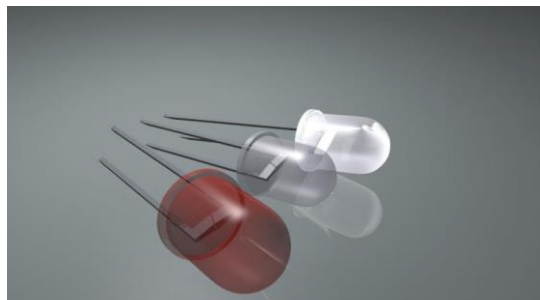


Figure I.4 : Diode électroluminescente, Lampe (LED).

3. Capteurs : Le Nitrure d'Aluminium est utilisé pour fabriquer des capteurs de température et de pression en raison de sa stabilité thermique et de sa résistance à la corrosion, représenté dans la figure I.5 suivante :



Figure I.5 : Capteurs thermiques.

4.Énergie solaire : Le Nitrure d'Aluminium est utilisé comme matériau de substrat pour les cellules solaires en raison de sa transparence et de sa résistance aux chocs thermiques, représenté dans la figure I.6 suivante :

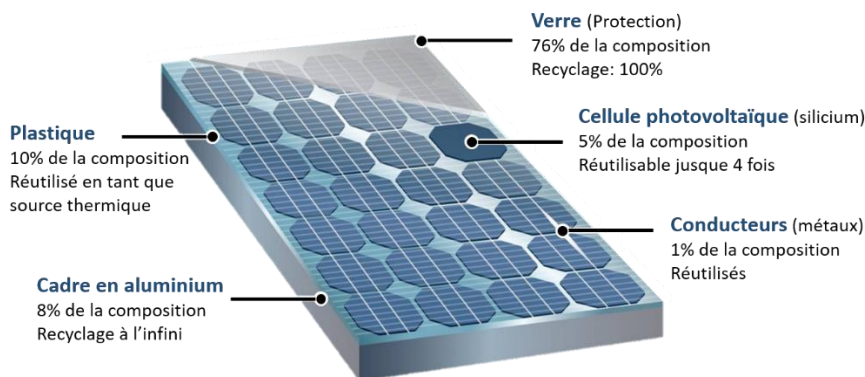


Figure I.6 : Les cellules de l'énergie solaire.

5. Refroidissement électronique : Le Nitrure d'Aluminium est utilisé pour fabriquer des dissipateurs thermiques pour les composants électroniques en raison de sa conductivité thermique élevée, représenté dans la figure I.7 suivante :



Figure I.7 : Les dissipateurs thermiques pour les composants électroniques.

6. Optique : Le Nitrure d'Aluminium est utilisé comme matériau pour les fenêtres de spectromètre en raison de sa transparence dans les ultraviolets et les infrarouges, représenté dans la figure I.8 suivante :

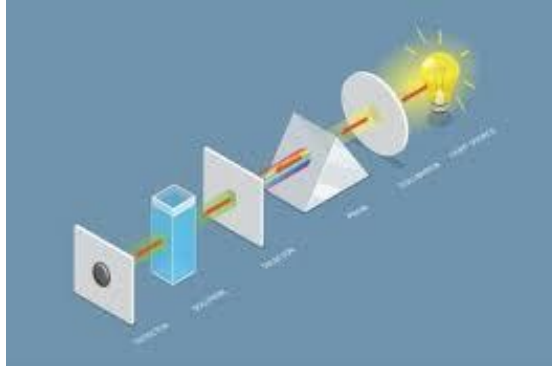


Figure I.8 : Les fenêtres de spectromètre.

7. Médical : Le Nitrure d'Aluminium est utilisé pour fabriquer des implants médicaux en raison de sa biocompatibilité et de sa résistance à la corrosion, représenté dans la figure I.9 suivante :



Figure I.9 : Les implants médicaux.

VII. Les Avantages principaux d'AlN :

Nitrure d'Aluminium est un matériau qui présente plusieurs avantages importants :

1. Haute conductivité thermique :

L'AlN a une conductivité thermique élevée, ce qui le rend très utile pour la dissipation de chaleur dans les applications électroniques.

2. Stabilité thermique :

L'AlN est stable thermiquement jusqu'à des températures très élevées, ce qui le rend adapté à une large gamme d'applications dans des environnements à haute température

3. Faible coefficient de dilatation thermique :

L'AlN a un coefficient de dilatation thermique très faible, ce qui le rend utile pour les applications où des matériaux doivent être reliés sans créer de tensions thermiques.

4. Haute résistance diélectrique :

L'AlN a une forte résistance diélectrique, ce qui le rend approprié pour les applications où une isolation électrique est nécessaire.

5. Compatible avec les semi-conducteurs :

L'AlN est compatible avec les semi-conducteurs tels que le silicium, le gallium nitride et le carbure de silicium, ce qui le rend utile pour les applications électroniques à semi-conducteur.

VIII. Les inconvénients d'AlN :

Nitride d'aluminium présent certains inconvénients, notamment :

- **Coût élevé** : L'AlN est relativement coûteux à produire par rapport à d'autres matériaux céramiques.
- **Fragilité** : L'AlN est un matériau relativement fragile, ce qui le rend plus susceptible de se casser ou de se fissurer lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques.
- **Difficulté de traitement** : En raison de sa fragilité, l'AlN peut être difficile à usiner et à façonner, ce qui peut limiter son utilisation dans certains contextes.
- **Conductivité thermique élevée** : Bien que la conductivité thermique élevée de l'AlN soit un avantage dans certaines applications, Elle peut également être un inconvénient dans d'autres cas où une isolation thermique est nécessaire.
- **Réactivité chimique** : L'AlN est réactif avec certains types de gaz et de liquides, ce qui peut limiter son utilisation dans certains environnements chimiques.

IX. Les propriétés structurales :

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression B et sa dérivée B' , elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Le nitride d'aluminium se présente sous trois formes cristallines : les structures de type wurtzite (B_4), la phase cubique (ZnS) appelée blende de zinc, et la phase cubique ($NaCl$) appelée aussi rock- Salt. Celle de type wurtzite est la plus stable thermodynamiquement [4].

1. Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1) :

Dans la phase cubique NaCl (B1), les atomes de sodium occupent les nœuds d'un réseau de translation cubique à faces centrées et les atomes du chlore occupent la cavité octaédrique de la structure au centre du cube et aux milieux des arêtes [5].

La structure NaCl (B1) est une combinaison d'un réseau CFC d'anions et d'un réseau CFC des cations décalés l'un par rapport à l'autre d' $a/2$ le long d'une arête .Elle est présentée dans la figure I.10 [6].

a) Données cristallographiques de la phase :

Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)$

Les positions des atomes sont :

Cl : $(0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2)$

Na : $(1/2, 1/2, 1/2) ; (0, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 0)$.

Espace de groupe : **Fm3m**

Système cristallin : **Cubique**

Le volume de la maille élémentaire : $V = a^3/4$.

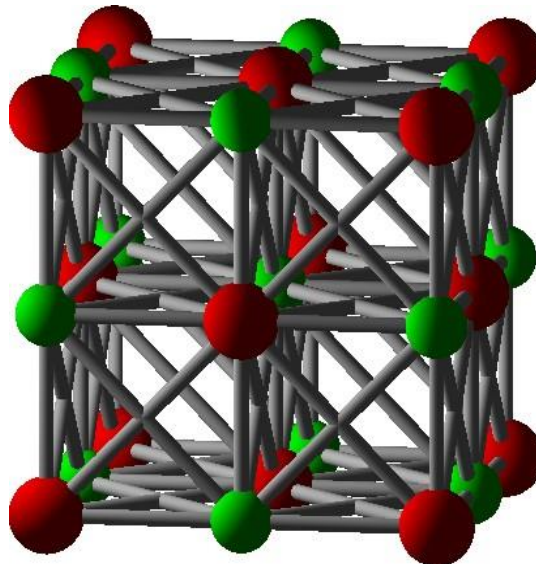


Figure I.10 : présentation de la structure rock-salt (B1) du matériau AlN [5].

2. Structure de type de chlorure de césium CsCl (B2) :

Dans cette structure CsCl (B2), les nœuds forment un réseau cubique simple. La maille élémentaire contient 8 nœuds comptant chacun pour $1/8$ représenté dans la figure I.11

ci-dessous. Chaque cation est entouré de 8 nœuds situés à la même distance ; il en est de même pour chacun des anions, donc la coordinence des ions dans cette structure est 8-8 [5].

a) Données cristallographiques de la phase :

Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$

Et les positions des atomes sont :

Cs : $(0, 0, 0)$

Cl : $(1/2, 1/2, 1/2)$

Espace de groupe : **Pm3m**

Le volume de la maille élémentaire : $V = a^3$

Système cristallin : **Cubique**

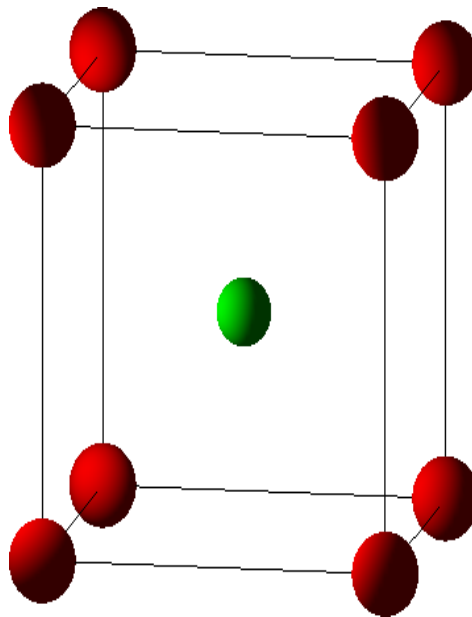


Figure I.11 : structure cristalline CsCl (B2) du matériau AlN [7].

3. Structure de type zinc blende ZnS (B3) :

Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du diamant de tel sorte que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proche voisin. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, la figure I.12 représente structure cubique du zinc blende ou la phase (B3) [5].

a) **Données cristallographiques de la phase :**

Les positions des atomes sont [8-9] :

Zn : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$;

S : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

Son groupe d'espace est : **F-43m**.

Le volume de la maille élémentaire : $V = a^3/4$

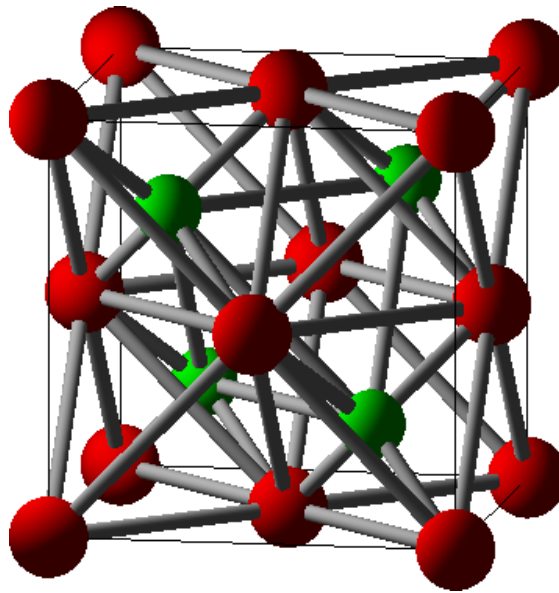


Figure I.12 : présentation de la structure blende de zinc (B3) du matériau AlN [7].

4. Structure de type wurtzite Wz (B4) :

La structure hexagonale (B4) possède des liaisons covalentes tétraédriques comme la structure cubique du diamant [8-9]. La structure de wurtzite ou la phase (B4) est représentée sur la figure I.13.

a) **Données cristallographiques de la phase :**

Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$$\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), (0, 0, c)$$

Avec : **c** représente le paramètre interne.

Et les positions des atomes sont :

$$\mathbf{Zn} : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\mathbf{S} : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \mathbf{u}\right), \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2}, +\mathbf{u}\right)$$

Espace de groupe : **P63mc**

Le volume de la maille élémentaire : $V = \frac{1}{2} a^3 \sqrt{3} (c/a)$.

Système cristallin : **Cubique**

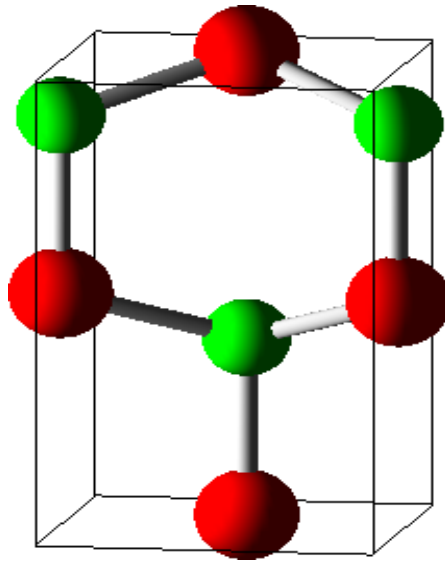


Figure I.13 : structure de wurtzite (B4) [10].

Références bibliographiques

- [1] : B. ABDALLAH, A. CHALA, P-Y. JOUAN, M.P. BESLAND, M.A. DJOUADI
Deposition of AlN films by reactive sputtering : effect of radio frequency substrate bias **Thin Solid Films (en ligne 12 Mars 2007)**.
- [2] : F. Briegler et A. Guether à 1862
- [3] : Thèse doctorale de « Nizar BEN HASSINE » : <<Etude de la fiabilité des composants à ondes acoustiques de volume (BAW) pour des applications Radio Fréquence>> (2009), Grenoble I, France
- [4] : Thèse doctorale de « M^{elle} Annaïg DENIS » : << Elaboration, cristallogénèse et caractérisation physico- chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN>>, 2003, Bordeaux i, Espagne.
- [5] : Cristallo, 2009, “cours-épreuve / chapitre I 1, “Etude stéréochimique des edificescristallo”, cristallo 209-v2, (2009).
- [6] : Mémoire de magister de Mr BADAOUI Abdelhamid : « Origine du ferromagnétisme dans l’AlN dopé par Mg », Tlemcen, Algerie(2008).
- [7] : G.P.Srivastava,J.L.Martins and Zunger,” Atomic structure and ordering in semiconductor alloys”,Phys.Rev. B 31, 2561-2564 (Rapid Commun) (1985).
- [8] : C. kittel, physique de l’état solide, édition Dunod, Paris, (1998).
- [9] : S. Boucenna, memoire de Magister, Université Farhat Abbas-Setif, (2010).
- [10] : WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.

Chapitre II

**Fondement théorique
et méthodes de calcul**

I. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Density Functional Theory), est une méthode de calcul en physique et en chimie quantique qui permet de décrire les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires, qui introduite en 1964 par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [1] et améliorée en 1965 par Walter Kohn et Lu Sham [2]. Elle repose sur le concept de densité électronique, qui représente la probabilité de trouver un électron à un endroit donné dans l'espace.

L'idée centrale de la DFT est de relier la densité électronique d'un système à son énergie totale, en passant par une fonctionnelle de la densité. Cette fonctionnelle est une formule mathématique qui permet de calculer l'énergie du système à partir de sa densité électronique. Ainsi, la DFT permet de calculer l'énergie et les propriétés électroniques d'un système sans avoir à résoudre explicitement l'équation de Schrödinger, ce qui la rend plus rapide et plus pratique que d'autres méthodes de calcul quantique.

La DFT a des applications dans de nombreux domaines, tels que la chimie des matériaux, la catalyse, la physique des surfaces, la biologie moléculaire, etc...

En résumé, la théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de calcul quantique qui permet de calculer les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires à partir de leur densité électronique. Elle est largement utilisée dans de nombreux domaines de la recherche en physique et en chimie.

II. Approche ab-initio :

Les calculs numériques ab-initio sont des techniques pour déterminer la structure électronique de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, particulièrement l'énergie de son état fondamental. Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, le calcul ab-initio moyennant les paramètres atomiques comme données. Aujourd'hui, nous sommes capable à l'aide des stations de calcul de traiter des dizaines d'atomes, et mêmes des centaines voire un millier d'atomes dans les années prochaines en utilisant des codes sur des machines reliées en parallèles.

II.1 Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal :

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger [3] en 1925 appelée équation de Schrödinger dont la relation ci-dessous :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien du cristal.

Ψ : Fonction d'onde décrivant l'état du système.

E : L'énergie totale du système.

L'hamiltonien précis du cristal \hat{H} résulte de la présence d'interactions électrostatiques répulsion ou attraction selon la charge de la particule (ion, électron) :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II. 2})$$

Où :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

M : la masse de noyau.

\vec{r}_i, \vec{r}_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

\vec{R}_i, \vec{R}_j : définissent les positions des noyaux (i) et (j), respectivement.

Z_i : le nombre atomique de noyau (i).

De nombreuses méthodes mises au point au cours des dernières décennies ont été développées pour résoudre cette équation multiélectronique à N-corps, et qui reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1-L'approximation de Born-Oppenheimer.

2-L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

3-Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer 1927 est la première approximation utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant plusieurs électrons. Selon Born et Oppenheimer [4], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation

$$(II.2) \text{ devient : } \hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (II.3)$$

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R}) \cdot \Psi_e(\mathbf{r}) \quad (II.4)$$

Avec :

Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

L'approximation de Born-Oppenheimer est appelée approximation adiabatique car elle sépare le problème électronique du problème vibrationnel de l'équation de Schrödinger.

La solution de Born-Oppenheimer peut être traduite par l'organigramme suivant :

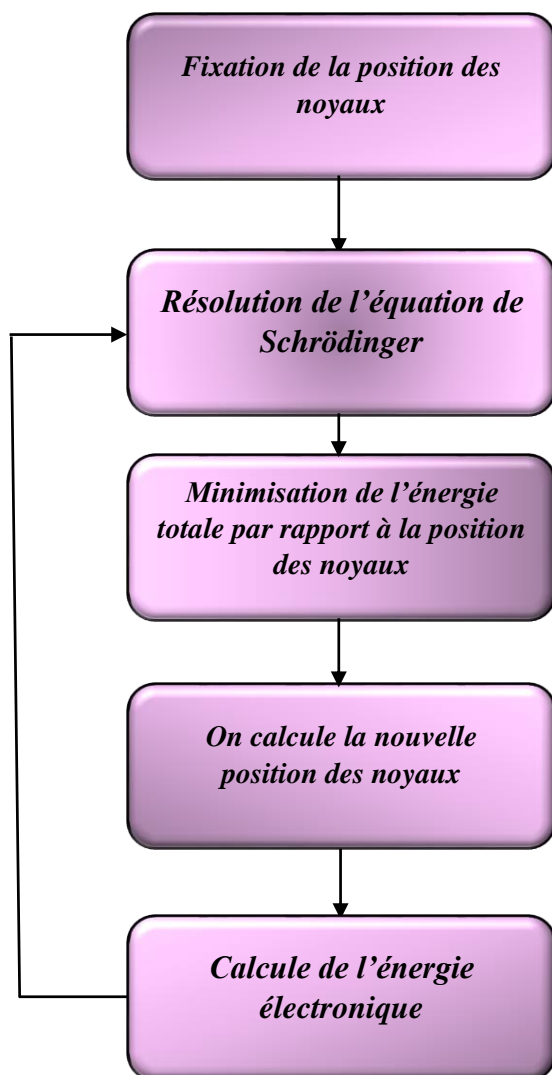


Figure II.1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II. 3), la première étant les méthodes de Hartree [5] et Hartree-Fock [6] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont davantage utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Cependant, il existe une approche moderne et bien sûr, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est plus puissante.

2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock :

En 1928, Hartree-Fock [6] a proposé que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par tous les autres électrons et noyaux.

On peut être écrit l'Hamiltonien comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II. 5})$$

Avec :

$$H_i = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 6})$$

$V(\mathbf{r})$: possède la périodicité du réseau.

L'équation générale du solide s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{K}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 7})$$

Avec :

$\Psi(\mathbf{r})$: La fonction d'onde propre du système.

$E(\mathbf{K})$: L'énergie propre du système.

Ces dernières méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter des atomes et molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde. L'idée est de remplacer la fonction d'onde $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, qui est un objet compliqué dépendant de $3N$ coordonnées spatiales et de N coordonnées de spin, par la densité $\rho(x)$, qui est un objet plus simple, ne dépendant que des trois coordonnées (x, y, z) et puis le spin σ . A priori le remplacement de Ψ par ρ semble d'impliquer une perte d'informations qui devrait empêcher le calcul des propriétés.

L'importance des théorèmes de Hohenberg et Kohn publié en 1964 [1] dans la DFT que l'énergie de l'état fondamental est déterminée en principe en minimisant une fonctionnelle de la densité, objet plus simple que la fonction d'onde. Malheureusement il n'y a pas de réalisation pratique de cette fonctionnelle et donc des approximations sont nécessaires. En générale ces approximations sont des fonctions de la densité et de ces gradients et sont manipulées grâce au calcul des variations qui seront aussi présentée ici.

➤ Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche de la fonctionnelle de la densité exprime les propriétés de l'état fondamental, telles que l'énergie totale, les positions d'équilibre et les moments magnétiques, en termes de densité électronique $\rho(r)$ ou de densité par spin $\rho_\sigma(r)$. Le problème du système d'électrons à $3N$ variables est ainsi réduit à un problème de 3 variables de la densité seulement. En plus cette méthode évite d'avoir à calculer la fonction d'onde de l'état fondamental [7].

La DFT est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1] dont la théorie est tirée des travaux de Slater [8] et de Thomas [9] et Fermi [10]. Le premier établit que l'énergie de l'état fondamental E d'un système électronique en présence d'un potentiel externe $V(r)$ est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho, V] = \int dr V(r)\rho(r) + F(\rho) \quad (\text{II. 8})$$

$F(\rho)$ ne dépend que de la densité $\rho(r)$. Cette fonctionnelle est inconnue mais universelle dans le sens où elle ne dépend ni de $V(r)$ ni d'un système spécifique, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II. 9})$$

Le deuxième théorème établit que $E[\rho, V]$ est minimisé par la densité de l'état fondamental. $F(\rho)$ est une fonctionnelle unique de la densité mais elle est inconnue, avec :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 10})$$

➤ Méthode de Kohn et Sham (KS) :

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation $V(r)$ est inconnue. C'est en 1967 que Walter Kohn et Lu Sham [2] proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 11})$$

Avec :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction avec la densité de l'état fondamental $\rho(r)$.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme de Hartree (l'interaction de coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: est appelée l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce sont les termes les plus cruciaux pour traiter l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, ainsi que la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$.

Dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham, l'équation de Schrödinger à résoudre est la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II. 12})$$

Avec :

$\varphi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron.

ϵ_i : Son énergie.

\bar{V}_i^2 : L'opérateur du Laplacien.

$V_{eff}(\vec{r})$: Le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II. 13})$$

Où :

$V_H(\vec{r})$: Fonctionnelle de Hartree est donnée par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II. 14})$$

$V_{xc}(\vec{r})$: Le potentiel d'échange et de corrélation a été défini par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 15})$$

$\rho(\vec{r})$: La densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 16})$$

L'équation (II. 13) devient :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II. 17})$$

Les équations (II. 15) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de manière auto-cohérente. En commençant par une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour résoudre l'équation (II. 13) et une nouvelle densité est obtenue. Une nouvelle densité électronique est ensuite choisie. Un nouveau potentiel effectif peut être calculé à partir de cette nouvelle densité. Jusqu'à ce que la convergence soit atteinte et que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente, le processus est répété de manière auto-cohérente.

On résume les équations de Kohn et Sham interdépendants :

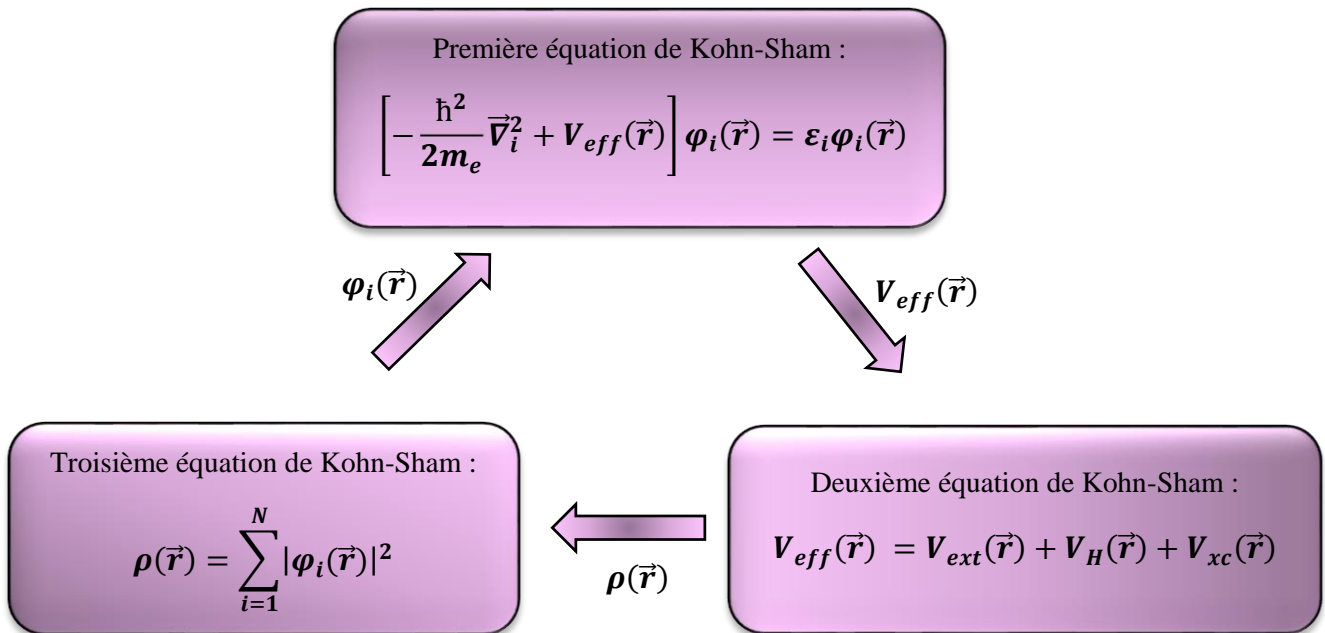


Figure II.2 : Interdépendance des équations de Kohn et Sham.

Afin de déterminer la densité de l'état fondamental, les trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente, car le potentiel KS dépend de la densité. La densité est utilisée pour extraire toutes les caractéristiques issues de l'énergie totale du système. Notez que seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont une signification physique pour la DFT. Les états et les énergies de Kohn et Sham sont uniquement des outils de calcul. Pour le moment, la DFT est une méthode précise, mais il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} qui est inconnue. Pour cette raison, diverses approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été proposées.

III. Traitement d'échange-corrélation :

Les équations de Kohn et Sham ont démontré que la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ est la seule fonctionnelle de la densité qui reste inconnue dans ce formalisme. Par conséquent, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Il existe trois types d'effets résultant des interactions entre les électrons : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange est le résultat de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale par rapport à l'échange de coordonnées électroniques. Il répond au principe de Pauli, qui dit que deux électrons avec le même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit.

À cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde, cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock. Le terme "effet de corrélation" fait référence à la relation entre les mouvements électroniques provoqués par la répulsion inter-électronique coulombienne $\frac{1}{r-r'}$.

Il s'agit principalement d'effets de corrélation pour les électrons cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est indépendant du spin, mais la charge de l'électron est la cause. La théorie de Hartree-Fock néglige cet effet. Le troisième effet résulte de la formulation des fonctions d'onde électroniques en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit entraîner un comptage précis du nombre de paires d'électrons. En plus de ce qui a été énoncé, la fonction d'échange-corrélation doit tenir compte de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Par conséquent, un certain nombre d'approximations sont utilisées pour calculer l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation.

1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 18})$$

Ou :

ϵ_{xc}^{LDA} : L'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon vibrationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 19})$$

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA).

2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une façon d'améliorer la fonctionnelle d'échange-corrélation est de tenir compte de la densité locale $\rho(r)$ mais aussi de son amplitude de son gradient. La prise en compte du gradient de la densité permet ainsi de rendre compte du caractère inhomogène de la densité électronique autour de r. $E_{xc}[\rho(r)]$ est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 20})$$

Où :

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$: Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991)

[11] et Perdew et al (1996) [8] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang

[12] et Perdew [13].

3. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (II. 13) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

Où :

$\phi_j(\vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure II.3. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i \quad (\text{II. 22})$$

Où :

H : représente la matrice hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II. 19).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II. 23})$$

i : représente la ième itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

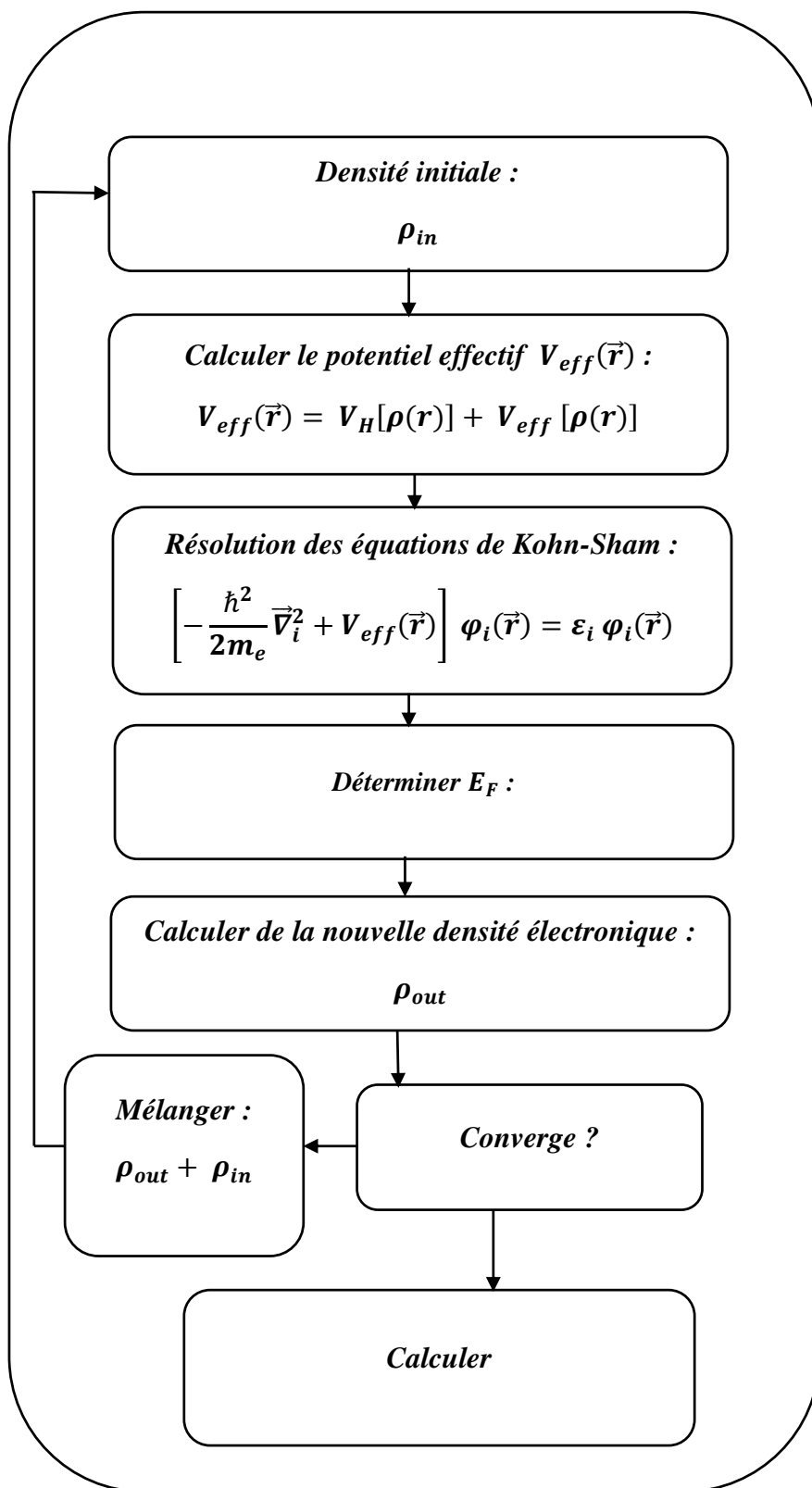


Figure II.3 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir des résultats à plus faible coût, d'une précision proche de celle des calculs post Hartee-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement vastes, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, qui ne peuvent pas être traités par les calculs post-Hartree-Fock. Cela explique pourquoi la DFT est actuellement largement utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.

Les calculs DFT sont efficaces sur divers systèmes (métalliques, ioniques, organométalliques,...) pour diverses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation,...) selon de nombreux travaux menés ces dernières années.

Cependant, ces techniques ont encore plusieurs inconvénients. En outre, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre, et on ne comprend pas toujours les bons ou mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. Il est parfois difficile de trouver des critères pour améliorer une fonctionnalité spécifique, ce qui rend l'utilisation de la DFT difficile. De plus, le formalisme développé ne permet pas l'accès aux états excités. Cependant, il y a eu des progrès récents dans la description des états excités en utilisant un formalisme dépendant du temps.

Les méthodes de calculs :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer quatre groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [15, 16], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [16,11] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [17, 18] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [20] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

IV. Méthode FP-LMTO :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [22-23], est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [24], pour un système électronique dans le domaine de matière condensée. Pour augmenter le nombre de système auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une base symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées [1-25], Parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (potentiel total-linéaire des orbitales muffin tin). Cette approche est caractérisée par deux points :

L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

I. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

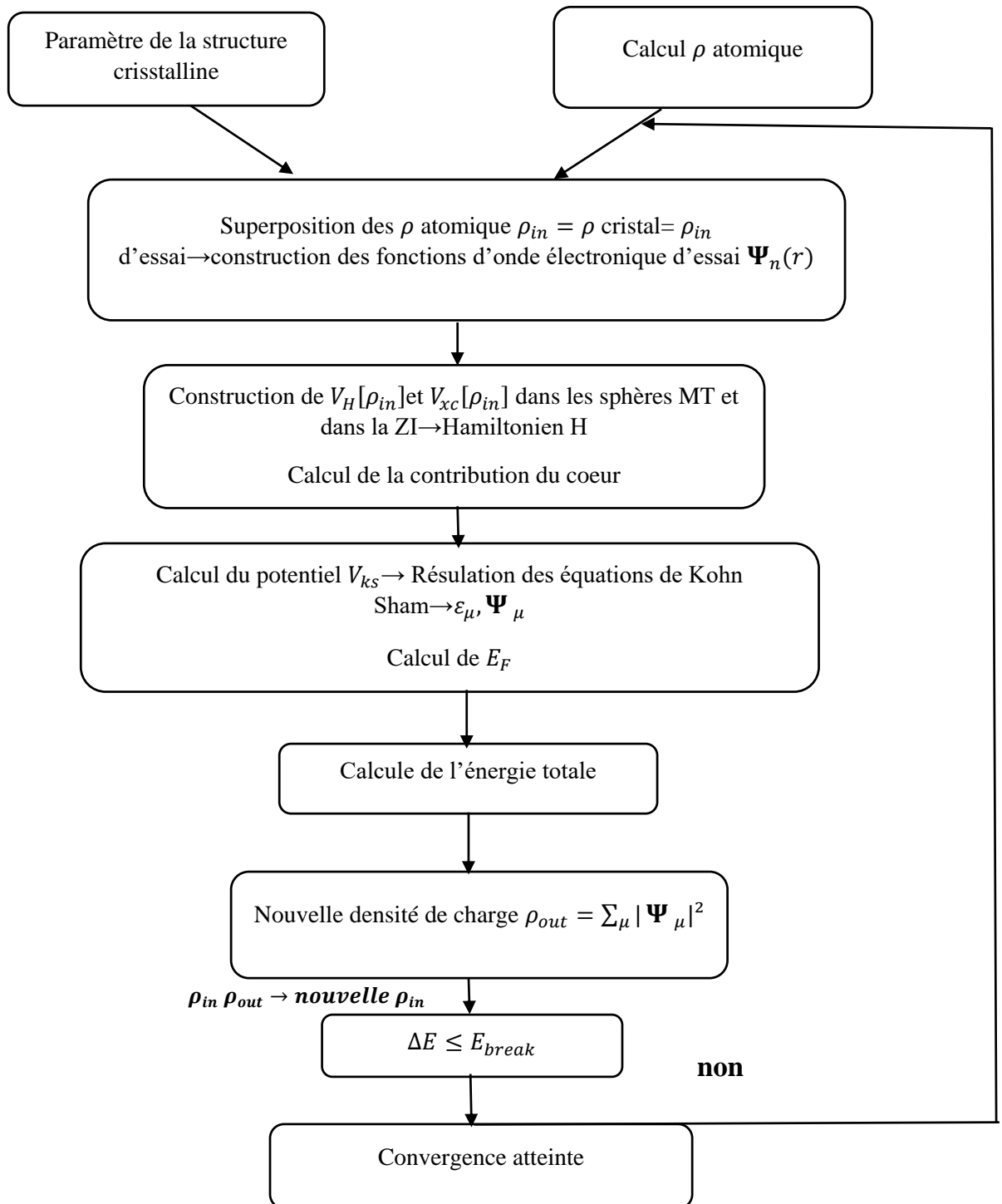


Figure II.4 : Schémas du cycle auto cohérent du code FP-LMTO. [26].

II. Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [17]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ». Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre le mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre elles d'une manière dynamique MStudio, la figure I.4 montre la plateforme de code de calcul Lmtart (Mindlab), utilisé dans nos calculs.

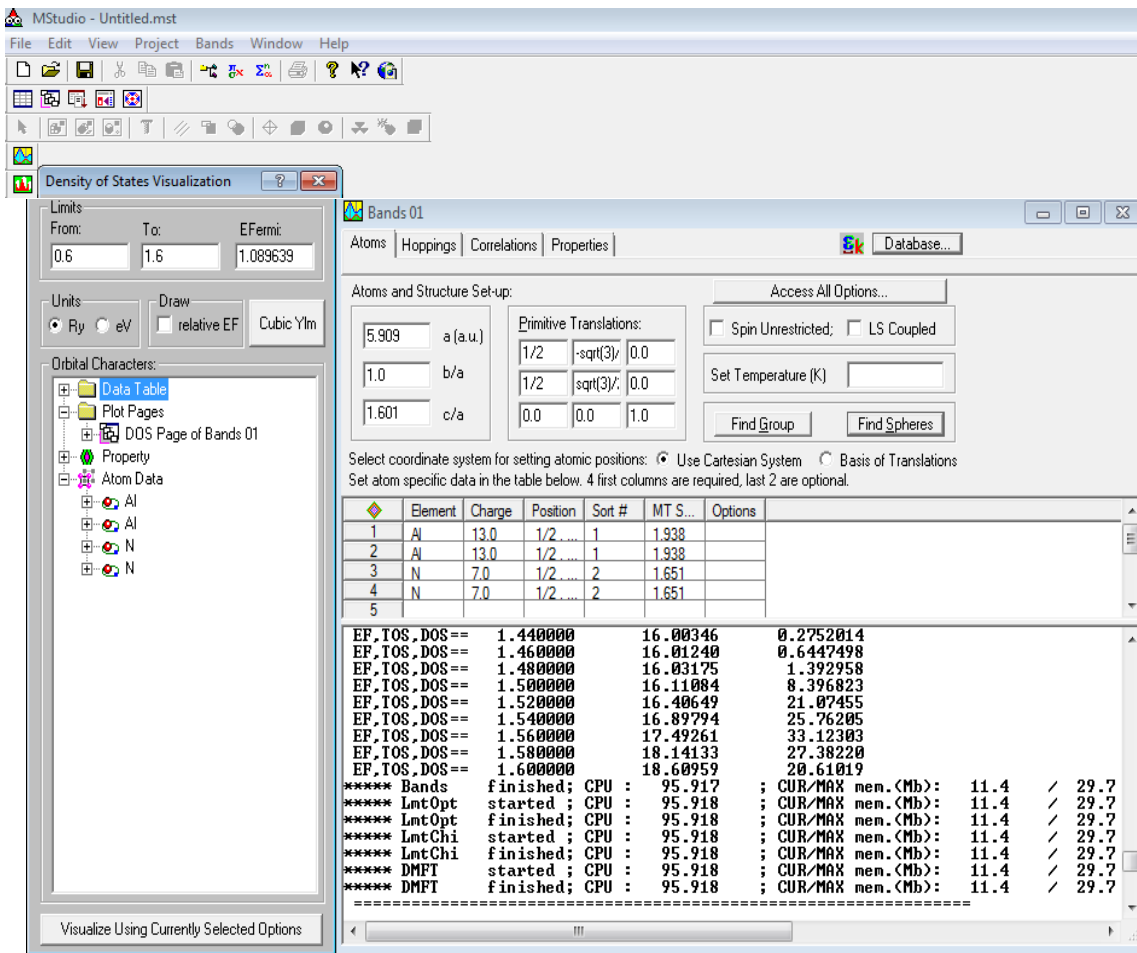


Figure II.5 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab [21].

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme (Comme représenté sur la figure II.5) :

- calcul du groupe d'espace.
- La structure de bande électronique.
- la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
- les propriétés optiques.
- visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- Visualisation de structure cristalline.
- Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

Références bibliographiques

- [1] : P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [2] : W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133, (1965).
- [3] : E.Schrodinger, Ann.Phys., 79, 361, (1926).
- [4] : M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] : D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] : V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930).
- [7] : Bouchet J., Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Paris 6, (2000).
- [8] : J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [9] : L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23, 542 (1928).
- [10] : E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [11] : C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169, (1940).
- [12] : J. Korryng, Physica13, 392, (1947).
- [13] : J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671, (1992).
- [15] : F. Bloch, Z. Phys. 52, 555, (1928).
- [16] : J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8, (1965).
- [17] : J. Korryng, Physica13, 392, (1947).
- [18] : F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786, (1961).
- [20] : O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [21] : WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [22] : O. K. Andersen, Solid State Commun.13, 133, (1973).
- [23] : Theory, editd by F.bassani, F. Funmi, and M. P.Tosi (North Holland, New york, (1985).
- [24] : W. R. L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439, (1986).
- [25] : R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [26] : S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181, (1992).

Chapitre III

Résultats et discussions

I. Introduction :

Beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux grâce aux développements récents dans la physique de la matière condensée. Pour comprendre la physique d'un matériau, il est nécessaire d'avoir une connaissance fondamentale de ces diverses caractéristiques électroniques et structurales. Pour cette raison, la simulation et d'autres techniques d'investigation jouent un rôle important dans la détermination de ces propriétés. La simulation numérique permet de simuler des phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement, ce qui réduit les coûts des expériences coûteuses et dangereuses. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des orbitales muffins-tins linéarisées (FP-LMTO), afin de déterminer les propriétés structurales et électroniques d'un semi-conducteur (AlN).

II. Détails et techniques de calcul :

Notre étude sur Nitrure d'aluminium est basée sur la méthode des orbitales muffins-tins linéarisée (FP-LMTO) associées à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code de calcul (MINDLAB). Nous avons utilisé dans nos calculs l'approximation de la densité locale (LDA), ainsi que celle du gradient généralisé (GGA), paramétrisée par Perdew et al 96 [1,2]. Les fonctions de bases, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Le tableau III.1 montrent les paramètres utilisés dans nos calculs pour les quatre phases : NaCl (B1), CsCl (B2), zinc blende (B3) et wurtzite (B4).

Avec :

- **L_{MAX}** : maximum de l'harmonique de réseau.
- **NPLW** : Le nombre d'ondes planes utilisées dans les régions interstitielles.
- **E_{CUT}** : L'énergie de cut-off exprimée en Rydberg.
- **RMTS** : Le rayon muffin-tin exprimé en unités atomiques.

Paramètres	L_{MAX}		NPLW		Ecut-off (Ryd)		RMT (u.a)			
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA		GGA	
							Al	N	Al	N
Rocksalt (B1)	6	6	2974	6566	134.039	224.905	2.072	1.765	2.082	1.774
CsCl (B2)	6	6	3070	7152	53.213	230.242	3.876	2.837	2.366	1.936
Zincblende (B3)	6	6	5064	12050	166.605	290.253	1.931	1.645	1.951	1.662
Wurtzite (B4)	6	6	12850	27798	194.342	321.571	1.923	1.638	1.938	1.651

Tableau III.1 : Paramètres constitutifs de Nitrure d'aluminium utilisés dans nos calculs par La méthode FP-LMTO pour l'AlN.

III. Les propriétés structurales :

1. Stabilité de phases :

Dans notre travail, nous avons effectué, sur le semi-conducteur composé Nitrure d'aluminium (AlN), des calculs de premiers principes basés sur la (DFT) en utilisant la PLW-FP- LMTO, implémentée dans le code de calcul LMTRAT (Mindlab).

Nous utilisons cette méthode dans le but de déterminer les paramètres structuraux et électroniques d'un matériau massif (AlN), nous nous intéressons à chercher la phase d'équilibre en évaluant les courbes de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. Les propriétés structurales de nos matériau sont obtenues par l'ajustement de ces courbes à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par :

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

Où :

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .

V_0 : est le volume de l'équilibre.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante :

$$B = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III. 2})$$

B' : la dérivée du module de compressibilité est déterminée par l'équation suivante :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

Dans la phase d'équilibre, cette équation nous a permis d'obtenir le paramètre d'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B_0) et la dérivée (B'_0) correspondante par rapport à la pression ambiante.

Lorsqu'on compare l'énergie totale de plusieurs structures, la structure ayant l'énergie la plus basse dans cette catégorie est considérée comme l'énergie appropriée du système (structure cristalline la plus stable). Nous avons examiné les quatre configurations cristallographiques suivantes (B1, B2, B3 et B4) afin de déterminer la phase cristalline la plus stable pour le matériau AlN en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Ces configurations ont été déjà représentées dans le chapitre I.

Dans le cas des trois structures NaCl(B1), CsCl(B2) et ZB(B4), nous avons fait varier un seul paramètre (paramètre de réseau $a(A^\circ)$), afin de déterminer les constantes structurales, telles que le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, sa dérivée $B'(\text{GPa})$ ainsi que les paramètres du réseau à l'équilibre.

Dans le cas de la phase (B4) nous avons travaillé sur le rapport (c/a), le paramètre interne (u) ainsi que le paramètre de réseau (a_0) pour trouver les courbes de minimisation.

L'optimisation structurale pour cette phase s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de ces trois variables. En première étape, nous avons déterminé le paramètre interne (u) pour un volume et un rapport (c/a) bien spécifique, ensuite nous avons utilisé le paramètre interne à l'équilibre (u_{eq}), pour optimiser le rapport (c/a) pour obtenir $(c/a)_{eq}$ à (V, u_{eq}) . En utilisant ensuite les paramètres u_{eq} et $(c/a)_{eq}$ nous avons optimisé le volume (V_0).

La figure III.1 suivante représente la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume V de la maille élémentaire, pour les quatre structures d'AlN (B1, B2, B3 et B4) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) :

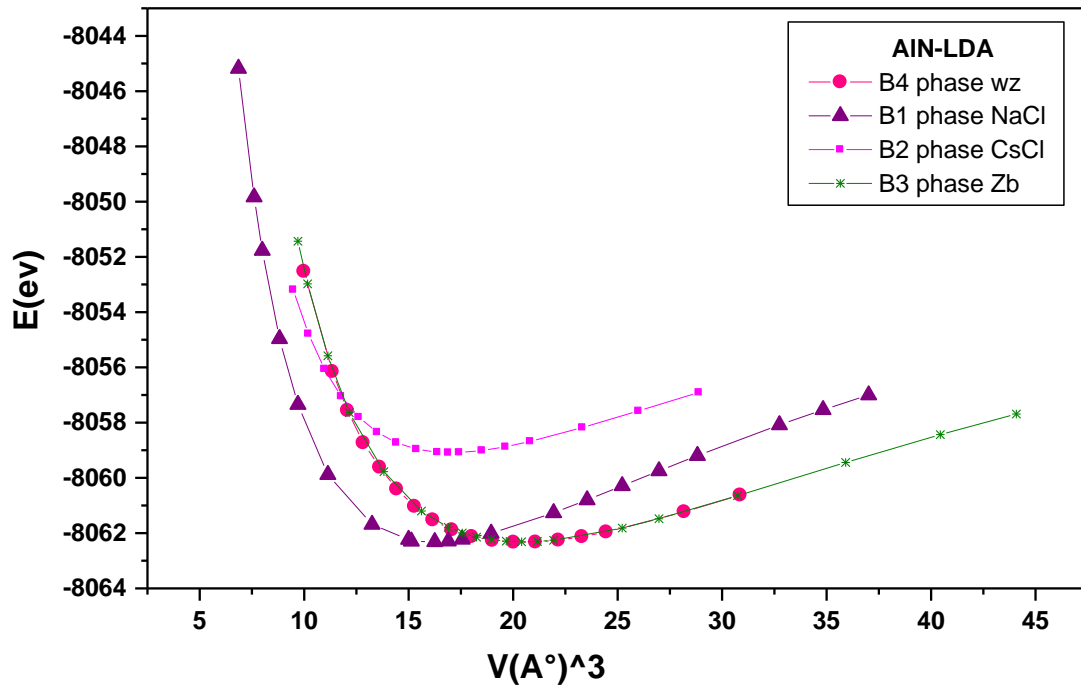


Figure III.1 : Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de la maille élémentaire, en utilisant la LDA.

- En comparant les valeurs des énergies à l'équilibre, on voit que la structure la plus stable est la phase Wurtzite (B4) (la structure ayant l'énergie la plus basse).
- Nous remarquons également que la structure B3 est méta stable avec une très légère différence de l'ordre **0,09 eV** en utilisant l'approximation LDA représenté dans la figure III.2 ci-dessous.
- Les deux structures B1 et B2 peuvent être obtenues sous pression (transition de phase étudiée dans la prochaine section).
- Des travaux antécédents sur Nitrure d'aluminium (AlN) référence [4] avaient rapporté que notre matériau cristallise dans la phase (B4) également.



Figure III.2 : Zoome d'une partie de figure III.1.

La figure suivante montre la variation de l'énergie totale d'AlN en phase NaCl (B1) en fonction du volume de la maille élémentaire :

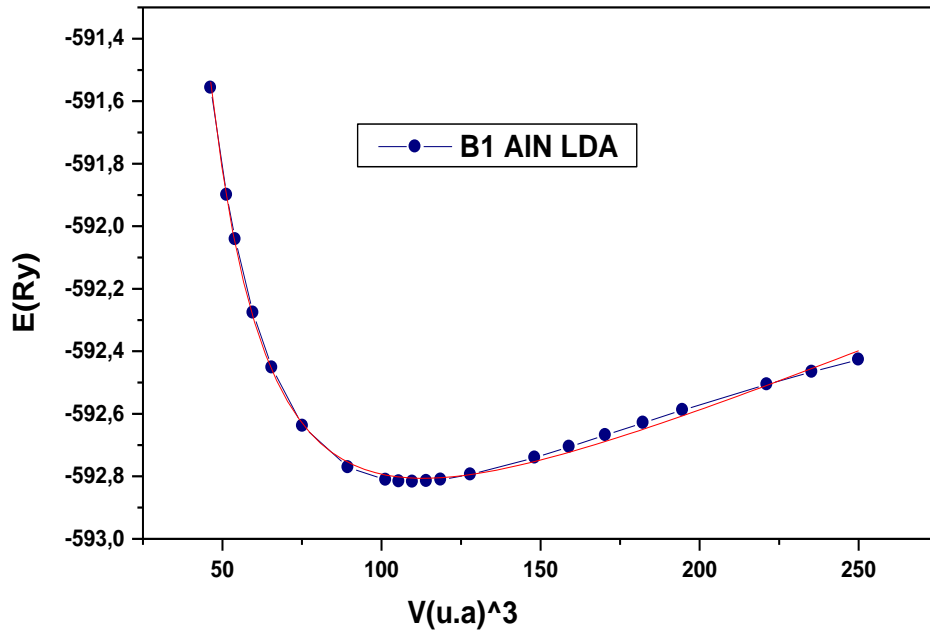


Figure III.3 : l'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase rock-salt (B1) avec le volume de la maille élémentaire LDA.

Les résultats pour la phase NaCl (B1) de notre matériau (AlN) avec la LDA sont rassemblés dans le tableau III.2 ci-dessous.

D'après ces résultats nous remarquons que le paramètre de réseau à l'équilibre est de l'ordre 4.06 \AA , le module de compression est de l'ordre 213.60 GPa et sa dérivé de l'ordre 3.47 GPa .

Nos résultats pour le paramètre du réseau $a(\text{Å})$ sont en bon accord avec le référence [5] avec une différences de 0.01% .

Notre valeur du paramètre du réseau $a(\text{Å})$ est compatible a cent pour cent (100%) avec la référence [6].

En examinant et comparant les valeurs du module de compressibilité $B(\text{GPa})$ avec les références [5,7], on trouve les différences de 0.35% et 0.27% respectivement et qui sont en très bon accord.

Les valeurs de dérivée du module de compressibilité B' (GPa) sont également comparables avec celles calculés par les références [5,7] et qui représentent les différences 0.15% et 0.09% respectivement.

Nos résultats de a (Å), B (GPa) et B' (GPa), ont été également comparé avec des valeurs expérimentales existants, comme exemple la référence [8] porte une différence de 0.004% avec notre valeur de paramètre de réseau a (Å) et la référence [9] porte une différence de 0.03% avec notre valeur du module de compressibilité B (GPa) et la référence [10] porte une différence de 0.008% concernant notre valeur de dérivé du module de compressibilité B' (GPa).

<i>Paramètres</i>	<i>a (Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>
<i>Nos calculs</i>	4.06	213.60	3.47
<i>Calculs théoriques</i>	4.002 ^[5] – 4.06 ^[6]	288.39 ^[5] – 272 ^[7]	4 ^[5] – 3.8 ^[7]
<i>Calculs expérimentales</i>	4.04 ^[8]	221 ^[9]	3.5 ^[10]

Tableau III.2 : présentation de nos résultats avec celles présenté dans certaines références.

La figure suivante montre la variation de l'énergie totale d'AlN en phase CsCl (B2) avec le volume de la maille élémentaire :

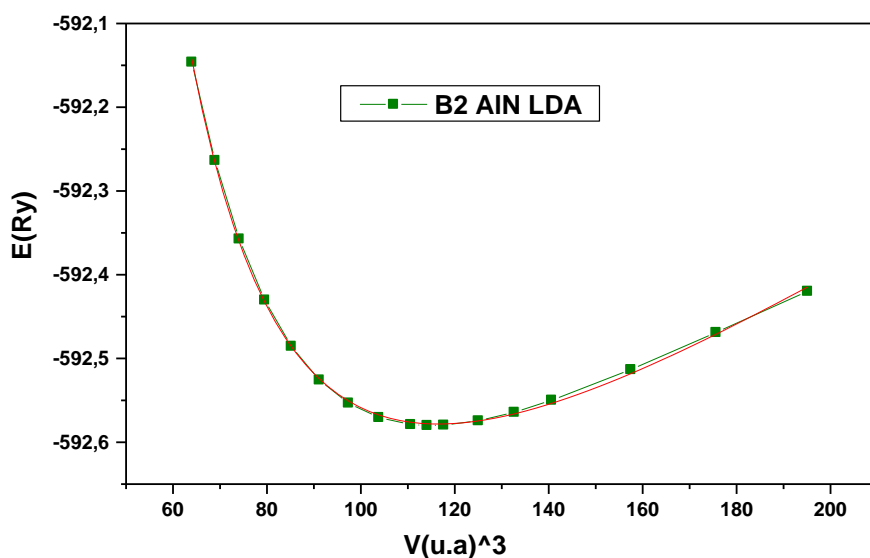


Figure III.4 : l'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase CsCl (B2) avec le volume de la maille élémentaire LDA.

Les résultats pour la phase CsCl (B2) d'AlN avec la LDA sont rassemblés dans le tableau III.3 ci-dessous.

Le paramètre de réseau à l'équilibre est égale à l'ordre 4.10\AA , le module de compression est de l'ordre 193.44 GPa et sa dérivé de l'ordre 3.73 GPa.

En ce qui concerne la structure B2 nous n'avons pas trouvé des résultats que ce soit théoriques ou expérimentaux pour faire la comparaison, donc nos résultats serons comme références pour des future travaux.

Paramètres	a (Å)	B (GPa)	B'
Nos calculs	4.10	193.44	3.73

Tableau III.3 : Les résultats de paramètres de maille pour la phase CsCl(B2) d'AlN.

La figure III.4 montre la variation de l'énergie totale d'AlN en phase blende de zinc (B3) avec le volume de la maille élémentaire :

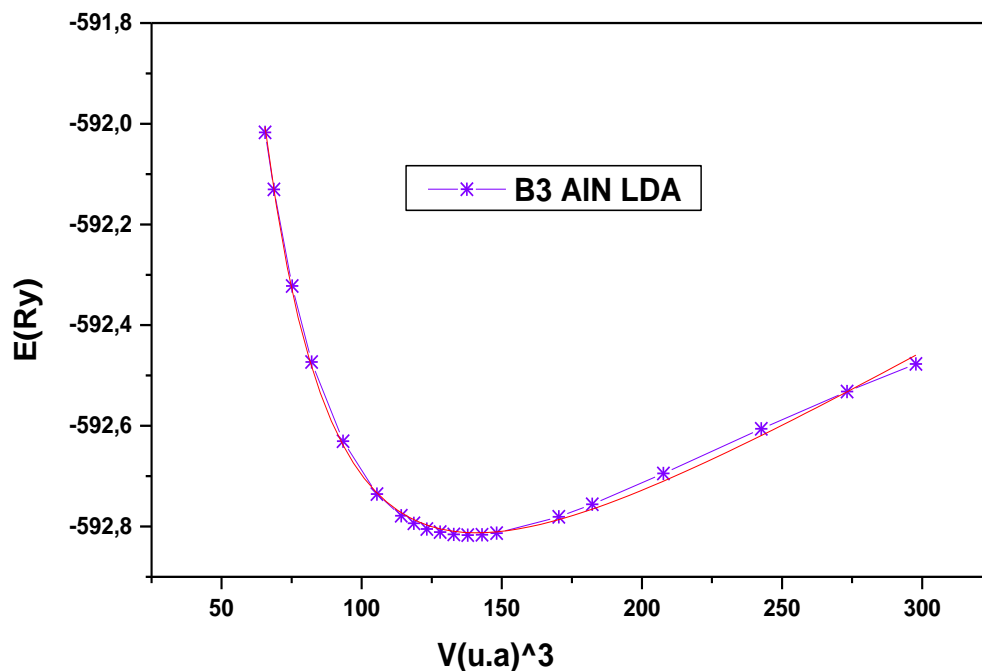


Figure III.5 : l'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase blende de zinc (B3) avec le volume de la maille élémentaire LDA.

Les résultats pour la phase ZB (B3) de notre matériau (AlN) avec la LDA sont rassemblés dans le tableau III.4 ci-dessous.

Le paramètre de réseau à l'équilibre est de l'ordre 4.37\AA , le module de compression est de l'ordre 166.23 GPa et sa dérivé de l'ordre 3.48 GPa .

Nos résultats pour le paramètre du réseau $a(\text{\AA})$ sont en bon accord avec les références de [5,11] avec les différences 0.004% et 0.006% respectivement.

Les valeurs de module de compressibilité $B(\text{GPa})$ ont été comparés également avec les références [12,13] et qu'ils présentent les différences de 0.16% et 0.17% respectivement.

Les valeurs de dérivée du module de compressibilité $B'(\text{GPa})$ sont comparables avec celles calculés par les références [14,11] qui présentent les différences de 0.02% et 0.08% respectivement.

Notre valeur du paramètre du réseau $a(\text{\AA})$ est compatible a cent pour cent (100%) avec la référence [15].

Nos résultats pour le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, ont été également comparés avec des valeurs expérimentales existant, par exemple la référence [16] porte une différence de 0.21% avec notre valeur.

En ce qui concerne la structure B3 nous n'avons pas trouvé des résultats de dérivée du module de compressibilité $B'(\text{GPa})$ expérimental pour faire la comparaison, donc nos résultats serons comme références pour des future travaux.

<i>Paramètres</i>	<i>a (Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>
<i>Nos calculs</i>	4.37	166.23	3.48
<i>Calculs théoriques</i>	4.35 ^[5] – 4.34 ^[11]	193.3 ^[12] – 195 ^[13]	3.58 ^[14] – 3.77 ^[11]
<i>Calculs expérimentales</i>	4.37 ^[15]	202 ^[16]	/

Tableau III.4 : les valeurs des paramètres de maille de la phase blende de zinc (B3) avec les autres résultats qui sont plus proches.

Comme nous avons détaillé dans la section précédente, cette phase (B4-hexagonale) porte des différents paramètres : c/a (le ratio de c sur a), u (la distance entre les deux réseaux de Bravais) et c (le pas du réseau).

La figure III.6 montre la variation de l'énergie totale d'AlN en phase Wurtzite (B4) avec le volume de la maille élémentaire :

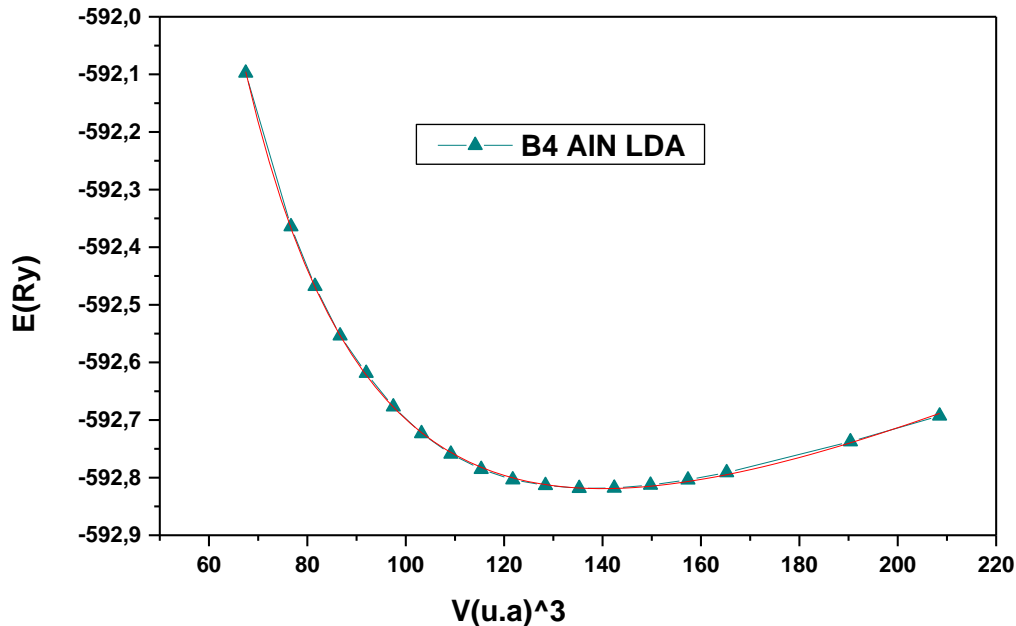


Figure III.6 : l'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase Wurtzite (B4) avec le volume de la maille élémentaire LDA.

Nous avons calculé les pas du réseau a_0 et c_0 à l'équilibre qui sont de l'ordre 3.10 Å et 4.963 Å respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles calculées par la référence [17], avec une compatibilité totale de 0% pour le paramètre du réseau $a(\text{Å})$ et de différence de 0.0006% pour le pas du réseau $c(\text{Å})$.

Nous avons aussi comparé nos valeurs de $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$ avec la référence [18] qui ont utilisé la méthode FP-LAPW (First Principle Linearized Augmented Plane Wave), les résultats sont en bon accord avec une légère différence de 0.0006% pour le paramètre du réseau $a(\text{Å})$ et une différence de 0.002% pour le pas du réseau $c(\text{Å})$.

Si on compare nos résultats avec les valeurs expérimentales [22], nous notons que la différence ne dépasse pas 0.003 % pour le paramètre de $a(\text{Å})$ et pour $c(\text{Å})$.

D'après le tableau III.6, on remarque que nos résultats concernant le ratio $\frac{c}{a}(\text{Å})$ est de l'ordre de 1.601 Å est en bon accord avec les résultats théoriques [17] avec une différence de 0.0006%

Notre valeur du ratio $\frac{c}{a}$ (Å°) est compatible à cent pour cent (100%) avec la référence théorique et expérimentale [18,22].

Nos résultats pour le paramètre interne u (Å°) est de l'ordre 0.381 Å° est compatible à cent pour cent (100%) avec les références théoriques [19,12] et la référence expérimentale [22] avec une différence de 0.002%.

La valeur du module de compressibilité B (Å°) est de l'ordre 193.74 Å°, on comparées avec les autres résultats des références théoriques [20,12] avec une différence de 0.006% et 0.007% respectivement, quand on compare avec les résultats des références expérimentales [9] on trouve une différence de 0.04%.

La valeur du dérivé du module de compressibilité B' (Å°) est de l'ordre 3.13 Å°, on comparées avec les autres résultats des références [5,21] avec une différence de 0.15% et 0.18% respectivement, quand on compare avec les résultats des références expérimentales [9] on trouve une différence de 0.8%.

Le tableau III.6 suivant représente les valeurs de nos paramètres de maille de la phase hexagonale WZ (B4) avec quelques références qui sont les plus proches :

<i>Paramètres</i>	<i>a (Å°)</i>	<i>c (Å°)</i>	<i>c/a</i>	<i>u (Å°)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'(GPa)</i>
<i>Nos calculs</i>	3.10	4.963	1.601	0.381	193.74	3.13
<i>Calculs théoriques</i>	3.10 ^[17]	4.96 ^[17]	1.6 ^[17]	0.381 ^[19]	195 ^[20]	3.63 ^[5]
	- 3.09 ^[18]	- 4.951 ^[18]	- 1.601 ^[18]	- 0.381 ^[12]	- 195.2 ^[12]	- 3.7 ^[21]
<i>Calculs expérimentales</i>	3.11 ^[22]	4.979 ^[22]	1.601 ^[22]	0.382 ^[22]	185 ^[9]	5.7 ^[9]

Tableau III.5 : les valeurs des paramètres de maille de la phase hexagonale WZ (B4) avec les autres résultats qui sont plus proches.

Dans cette nouvelle partie nous présentons dans la figure III.7 la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume V de la maille élémentaire, pour les quatre structures d'AlN (B1, B2, B3 et B4) en utilisant la deuxième approximation du gradient généralisée (GGA), afin de confirmer nos résultats et faire la comparaison avec la première approximation (LDA) :

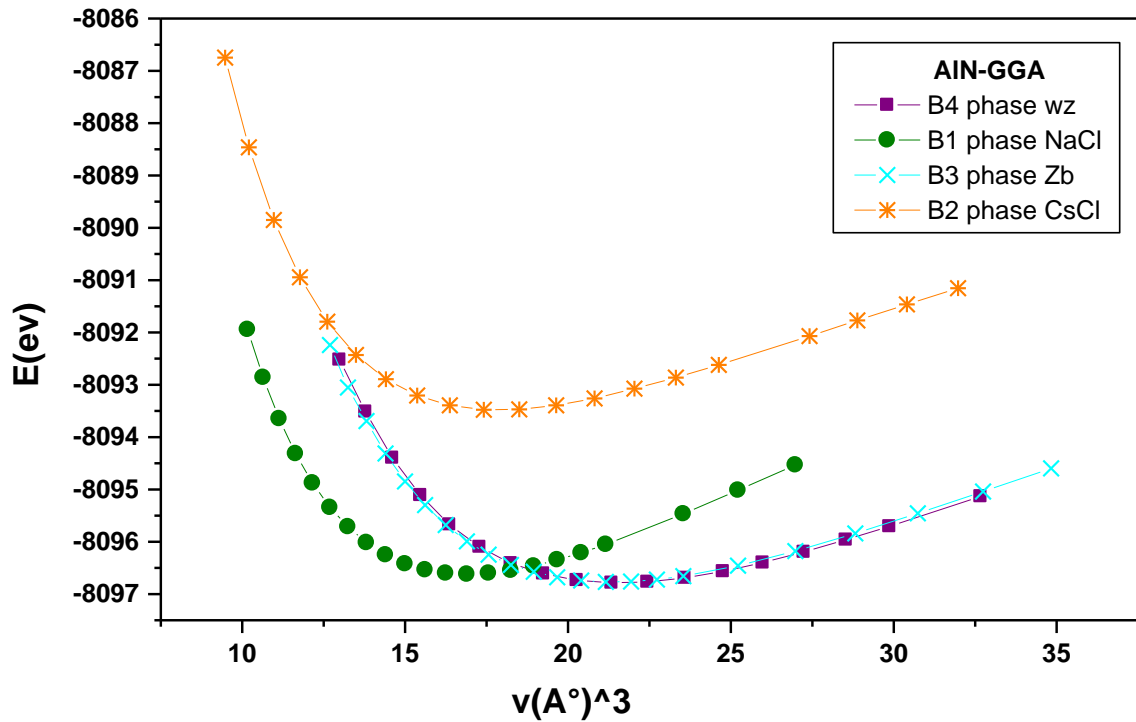


Figure III.7 : variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de la maille élémentaire, en utilisant la GGA.

- En comparant les valeurs des énergies à l'équilibre, on voit que la structure la plus stable est la phase wurtzite (B4) (la structure ayant l'énergie la plus basse), comme a indiqué la première approximation LDA.
- Nous remarquons également que la structure B3 est méta stable avec une très légère différence de l'ordre de **0,02 eV** pour l'approximation GGA représenté dans la figure III.8 ci-dessous.
- Les deux structures B1 et B2 peuvent être également obtenues sous pression (Transition de phase étudiée dans la prochaine section).

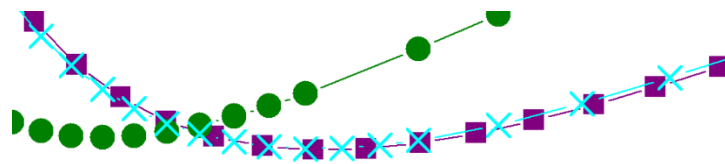


Figure III.8 : Zoome d'une partie de figure III.7.

La figure suivante montre la variation de l'énergie totale d'AlN en phase NaCl (B1) avec le volume de la maille élémentaire :

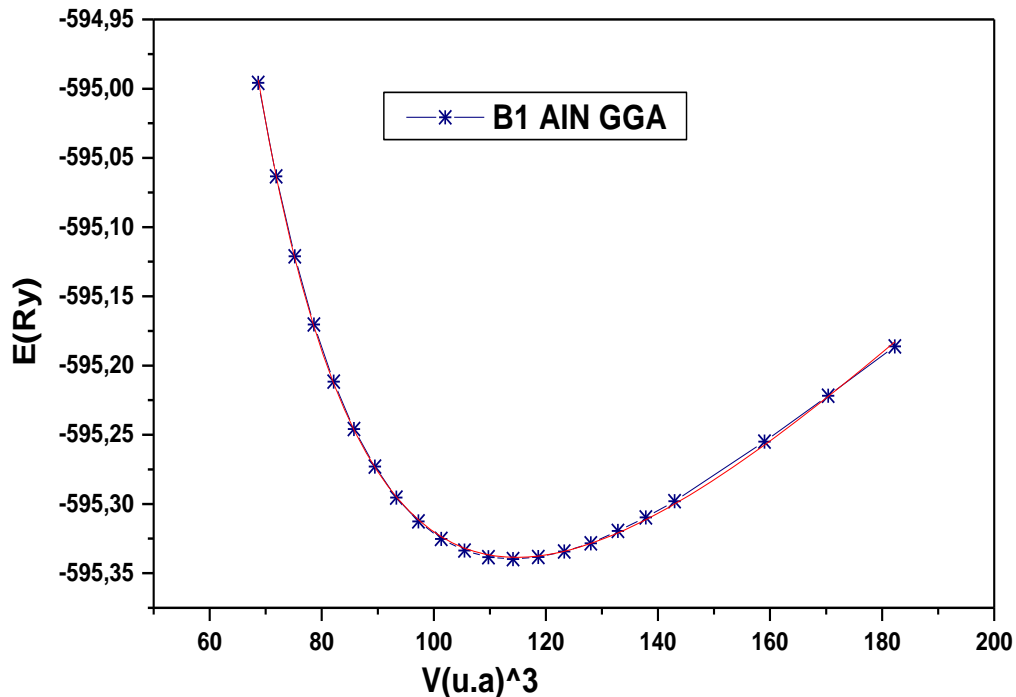


Figure III.9 : l'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase rock-salt (B1) avec le volume de la maille élémentaire GGA.

Les résultats pour la phase NaCl (B1) de notre matériau (AlN) avec la GGA sont rassemblés dans le tableau III.6 ci-dessous.

Le paramètre de réseau à l'équilibre est de l'ordre 4.08 \AA , le module de compression est de l'ordre 228.75 GPa et sa dérivé de l'ordre 3.73 GPa .

Nos résultats pour le paramètre de réseau $a(\text{Å})$ sont en bon accord avec les références de [5,12] avec une différence de 0.002% pour les deux références.

Les valeurs de module de compressibilité $B(\text{GPa})$ ont été comparés également avec les références [5,12] et qu'ils présentent les différences de 0.16% et 0.09% respectivement.

Les valeurs de dérivée du module de compressibilité $B'(\text{GPa})$ sont comparables avec celles calculés par les références [7,5] qui présentent les différences de 0.01% et 0.07% respectivement.

Nos résultats de $a(\text{Å})$, $B(\text{GPa})$ et $B'(\text{GPa})$, ont été également comparé avec des valeurs expérimentales existant, comme exemple la référence [8] porte une différence de 0.009% avec notre valeur de paramètre de réseau $a(\text{Å})$ et la référence [9] porte une différence de 0.03% avec notre valeur du module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et la référence [10] porte une différence de 0.06% concernant notre dérivé du module de compressibilité $B'(\text{GPa})$.

<i>Paramètres</i>	<i>a (Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>
<i>Nos calculs</i>	4.08	228.75	3.73
<i>Calculs théoriques</i>	4.09 ^[5] – 4.07 ^[12]	266.60 ^[5] – 250.2 ^[12]	3.8 ^[7] – 4 ^[5]
<i>Calculs expérimentales</i>	4.04 ^[8]	221 ^[9]	3.5 ^[10]

Tableau III.6 : présentation de nos résultats avec celles présenté dans certaines références.

La figure suivante montre la variation de l'énergie totale d'AlN en phase CsCl (B2) avec le volume de la maille élémentaire :

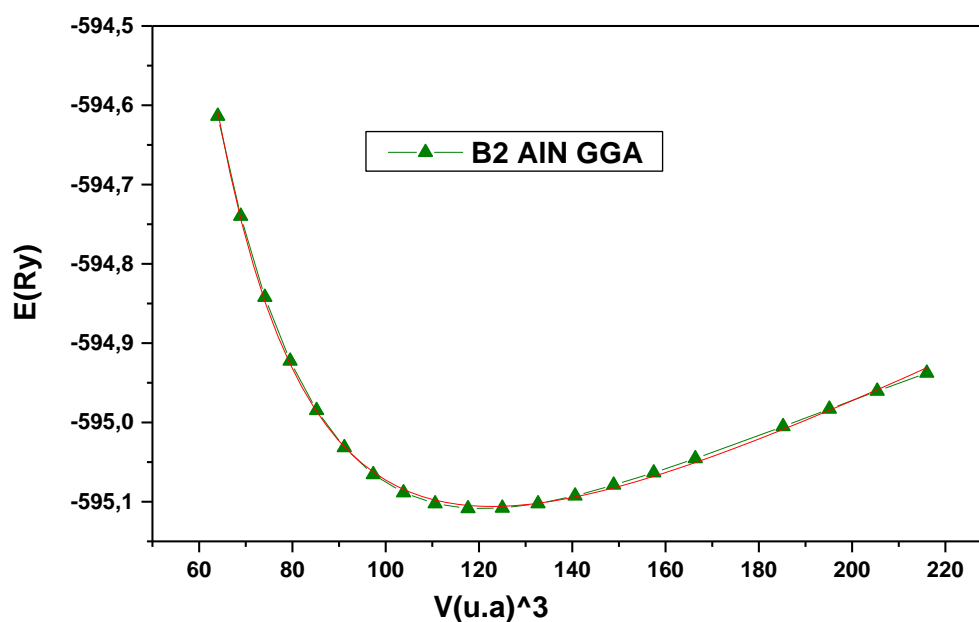


Figure III.10 : l'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase CsCl (B2) avec le volume de la maille élémentaire GGA.

Les résultats pour la phase CsCl (B2) d'AlN avec la GGA sont rassemblés dans le tableau III.7 ci-dessous.

Le paramètre de réseau à l'équilibre est égale à l'ordre 2.62 Å, le module de compression est de l'ordre 166.52 GPa et sa dérivé de l'ordre 3.76 GPa.

En ce qui concerne la structure B2 nous n'avons pas trouvé des résultats que ce soit théoriques ou expérimentaux pour faire la comparaison, donc nos résultats seront comme références pour des future travaux.

<i>Paramètres</i>	<i>a (Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>
<i>Nos calculs</i>	2.62	166.52	3.76

Tableau III.7 : Les résultats de paramètres de maille pour la phase CsCl (B2) d'AlN.

La figure III.11 montre la variation de l'énergie totale d'AlN en phase blende de zinc (B3) avec le volume de la maille élémentaire :

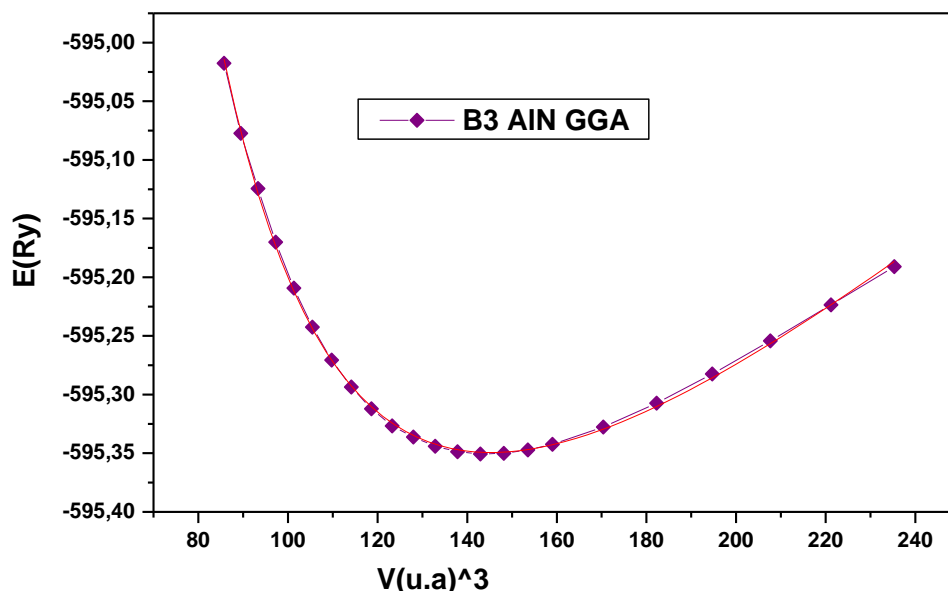


Figure III.11 : l'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase blende de zinc (B3) avec le volume de la maille élémentaire GGA.

Les résultats pour la phase ZB de notre matériau (AlN) avec la GGA sont rassemblés dans le tableau III.8 ci-dessous.

Le paramètre de réseau à l'équilibre est de l'ordre 4.41Å , le module de compression est de l'ordre 171.23 GPa et sa dérivé de l'ordre 3.55 GPa .

Nos résultats pour le paramètre de réseau $a(\text{Å})$ sont en bon accord avec les références de [5,23] avec une différence de 0.002% pour les deux références.

Les valeurs de module de compressibilité B(GPa) ont été comparées également avec les références [5,23] et qu'ils présentent les différences de 0.12% pour les deux références.

Les valeurs de dérivée du module de compressibilité B'(GPa) sont comparables avec celles calculés par les références [24,12] qui présentent les différences de 0.07% et 0.10% respectivement.

Nos résultats de $a(A^\circ)$, B(GPa), ont été également comparé avec des valeurs expérimentales existant, comme exemple la référence [15] porte une différence de 0.009% avec notre valeur de paramètre de réseau $a(A^\circ)$ et la référence [16] porte une différence de 0.17% avec notre valeur du module de compressibilité B(GPa).

En ce qui concerne la structure B3 nous n'avons pas trouvé des résultats de dérivée du module de compressibilité B'(GPa) expérimental pour faire la comparaison, donc nos résultats seront comme références pour des futures travaux.

<i>Paramètres</i>	<i>a (A°)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>
<i>Nos calculs</i>	4.41	171.23	3.55
<i>Calculs théoriques</i>	4.40 ^[5] – 4.40 ^[23]	192.26 ^[5] – 192.08 ^[23]	3.3 ^[24] – 3.92 ^[12]
<i>Calculs expérimentales</i>	4.37 ^[15]	202 ^[16]	/

Tableau III.8 : les valeurs des paramètres de maille de la phase blende de zinc (B3) avec les autres résultats qui sont plus proches.

Comme nous avons détaillé dans la section précédente, cette phase (B4-hexagonale) porte des différents paramètres c/a (le ratio de c sur a), u (la distance entre les deux réseaux de Bravais) et c (le pas du réseau).

La figure III.12 montre la variation de l'énergie totale d'AlN en phase Wurtzite (B4) avec le volume de la maille élémentaire :

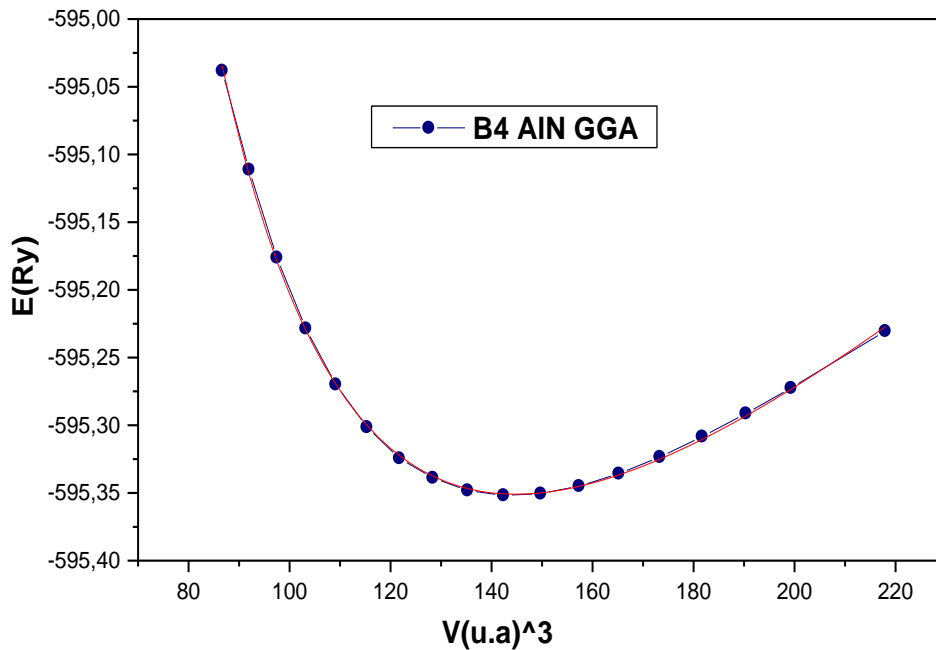


Figure III.12 : l'optimisation de l'énergie totale d'AlN en phase Wurtzite (B4) avec le volume de la maille élémentaire GGA.

Nous avons calculé les pas du réseau a_0 et c_0 à l'équilibre qui sont de l'ordre 3.12 \AA et de l'ordre 4.995 \AA respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles calculées par la référence [25] avec une différence de 0% pour le paramètre du réseau $a(\text{Å})$ et de différence de 0.0006% pour le pas du réseau $c(\text{Å})$.

Nous avons aussi comparé nos valeurs pour $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$ avec le référence [19] qui ont utilisé la méthode FP-LAPW (First Principale Linearized Augmented Plane Wave), les résultats sont en bon accord avec une légère différence de 0.003% pour le paramètre du réseau $a(\text{Å})$ et une différence de 0.0008% pour le pas du réseau $c(\text{Å})$.

Si on compare nos résultats avec les valeurs expérimentales [22], nous notons que la différence ne dépasse pas 0.003 % pour le paramètre de $a(\text{Å})$ et pour $c(\text{Å})$.

D'après le tableau III.9, on remarque que nos résultats concernant le ratio $\frac{c}{a}(\text{Å})$ est de l'ordre 1.601 Å est en bon accord avec les résultats théoriques [25,19] avec une différence de 0.0006% et 0.002% respectivement.

Nos résultats sont compatibles à cent pour cent (100%) avec la référence expérimentale [22].

Nos résultats pour le paramètre interne $u(A^\circ)$ est de l'ordre $0.381 A^\circ$ est compatible à cent pour cent (100%) avec les références théoriques [19,12] et la référence expérimentale [22] avec une différence de 0.002%.

La valeur du module de compressibilité $B(A^\circ)$ est de l'ordre $175.94A^\circ$, on comparées avec les autres résultats des références théoriques [5,20] avec une différence de 0.05% et 0.10% respectivement, quand on compare avec les résultats des références expérimentales [9] on trouve une différence de 0.05%.

La valeur du dérivé du module de compressibilité $B'(A^\circ)$ est de l'ordre $3.48 A^\circ$, on comparées avec les autres résultats des références [12,24] avec une différence de 0.12% et 0.05% respectivement, quand on compare avec les résultats des références expérimentales [9] on trouve une différence de 0.6%.

Le tableau III.9 suivant représente les valeurs de nos paramètres de maille de la phase hexagonale WZ (B4) avec quelques références qui sont les plus proches :

<i>Paramètres</i>	<i>a (A°)</i>	<i>c (A°)</i>	<i>c/a</i>	<i>u (A°)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'(GPa)</i>
<i>Nos calculs</i>	3.12	4.995	1.601	0.381	175.94	3.48
<i>Calculs théoriques</i>	3.12 ^[25]	4.998 ^[25]	1.602 ^[25]	0.381 ^[19]	185.69 ^[5]	3.7 ^[21]
<i>Calculs expérimentales</i>	- 3.11 ^[19]	- 4.991 ^[19]	- 1.605 ^[19]	- 0.381 ^[12]	- 195 ^[20]	- 3.73 ^[12]
	3.11 ^[22]	4.979 ^[22]	1.601 ^[22]	0.382 ^[22]	185 ^[9]	5.7 ^[9]

Tableau III.9 : les valeurs des paramètres de maille de la phase hexagonale WZ (B4) avec les autres résultats qui sont plus proches.

2. Transitions des phases :

La stabilité d'une structure particulière correspond à l'énergie libre de Gibbs la plus faible, qui est donnée par :

$$G = E + PV - TS \quad (\text{III. 4})$$

Où :

E : est l'énergie interne.

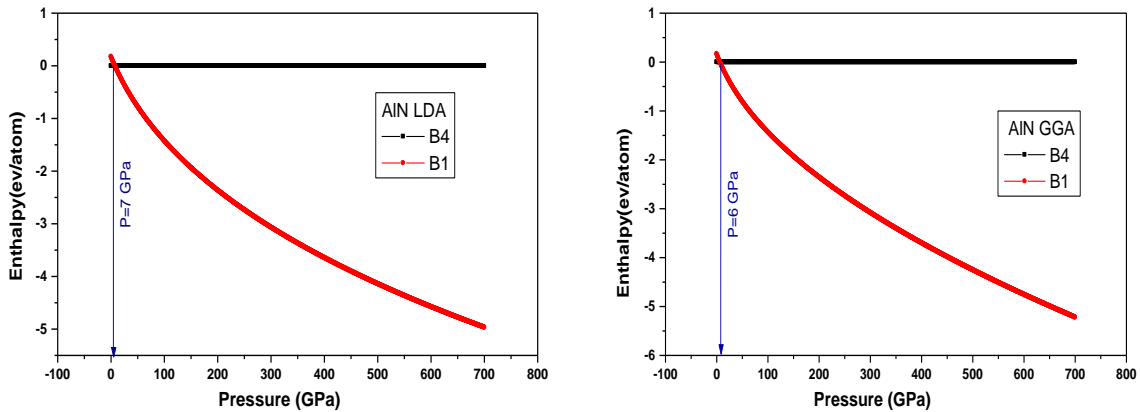
S : représente l'entropie vibrationnelle.

P : est la pression donnée.

V : représente le volume.

Puisque nous avons effectué les calculs à $T = 0^\circ\text{K}$, l'énergie libre de Gibbs G est alors équivalente à l'enthalpie $H = E + PV$ et la pression P_t pour lequel les énergies de Gibbs des deux phases sont égales est défini comme la transition entre ces deux phases [32].

Nous avons calculé les pressions des transitions des phases (B4→B1) LDA et (B4→B1) GGA et ont tracé dans les figures III.13.14 suivant :



Figures III.13.14 : Variations de l'enthalpie ΔH (eV/atom) en fonction de pression (GPa) pour les différentes phases (B4→B1) LDA et GGA.

A partir de la figure III.1 précédente, nous notons que la phase hexagonale wurtzite (B4) est plus stable que la phase rock-salt (B1), cette première peut transformer à la deuxième sous haute pression.

D'autre part, les calculs de FP-LMTO en utilisant les approximations LDA et GGA ont donnés les valeurs de pressions des transitions de la phase wz (B4) vers la phase NaCl (B1) qui égale 7 GPa et 6 GPa respectivement.

Nos résultats pour les pressions de transitions (P_t) sont en bon accord avec les références de [26,7] avec une différence de 0.17% et 0.3% pour LDA et GGA respectivement.

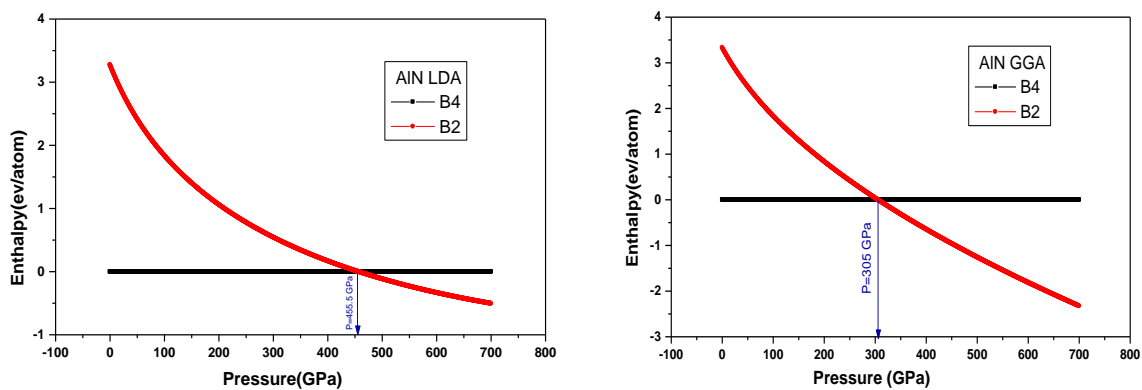
Les pressions de transitions (P_t)GPa calculées sont données dans le tableau suivant :

	<i>Nos calculs P_t(GPa)</i>	<i>Calculs théoriques P_t(GPa)</i>
<i>B4→B1 (LDA)</i>	7	8,2 ^[26]
<i>B4→B1 (GGA)</i>	6	9,1 ^[7]

Tableau III.10 : présentation des valeurs de la pression de transition avec les autres résultats.

Alors que la phase WZ (B4) peut se transformer à la phase CsCl (B2), les valeurs de la pression de transition est 455.5 GPa pour LDA et 305 GPa pour GGA, nous n'avons pas trouvé des résultats de pression de transition des phases (P_t) expérimentaux pour faire la comparaison, donc nos résultats seront comme références pour des future travaux.

Les figures III.15.16 représentent la variation de l'enthalpie ΔH (eV/atom) en fonction de la pression (GPa) pour les différentes phases (B4→B2) en utilisant la LDA et la GGA :



Figures III.15.16 : Variations de l'enthalpie ΔH (eV/atom) en fonction de pression (GPa) pour les différentes phases (B4→B2) LDA et GGA.

IV. Les propriétés électroniques :

1. Structure de bande du matériau :

Dans la physique des solides, la théorie des bandes représente les valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide. On peut calculer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), la densité d'états...etc. à partir de l'équation de dispersion $E(k)$, qui est une propriété cruciale pour les semi-conducteurs.

Il est possible de distinguer un isolant, un semi-conducteur et un conducteur en fonction de la valeur de l'énergie de gap.

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergies en employant les approximations GGA et LDA à l'aide d'un calcul ab-initio, en injectant les paramètres structuraux trouvés dans la section précédente.

2. Structure d'AlN en phase WZ (B4) LDA et GGA :

Ces résultats confirment que le matériau AlN dans la phase hexagonal (WZ) est un semi-conducteur à gap direct entre le point Γ et X, le gap est de 4.390 eV pour LDA et 4.032 eV pour GGA, quand on a calculé la différence de l'énergie de gap entre l'approximation LDA et GGA nous avons trouvé ± 0.358 sont schématisés dans les figures III.17.18 :

Nos résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats théoriques existant dans le tableau III.13 ci-dessous, comme exemple si on compare nos valeurs avec les références [5,12] on trouve une petite différence de l'ordre de 0.003% et 0.03% respectivement pour LDA.

Nous avons aussi comparé nos valeurs avec les références [5,12] avec une différence de 0.001% et 0.05% respectivement pour GGA.

On compare avec les résultats des références expérimentales [30,31] pour LDA et GGA on trouve une différence de 0.39% pour et de 0.55% pour respectivement.

	<i>nos calculs</i>	<i>Résultats théoriques</i>	<i>Calculs expérimentales</i>
<i>LDA</i>	4.390	4.374 ^[5] – 4.24 ^[12]	6.11 ^[30]
<i>GGA</i>	4.032	4.039 ^[5] – 4.24 ^[12]	6.28 ^[31]

Tableau III.11 : présentation de nos résultats avec celles présenté dans certaines références.

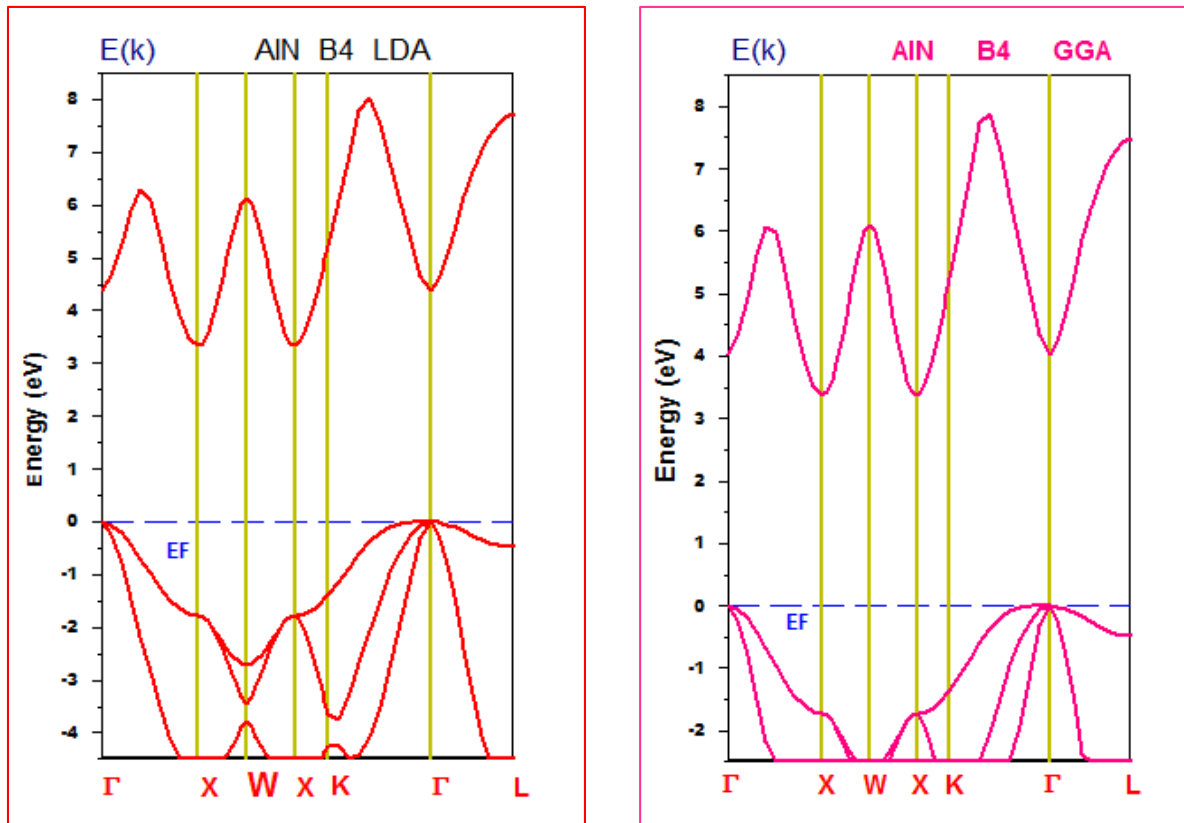


Figure III.17.18 : Structures de bandes d'énergie d'AlN WZ (B4) calculé par la LDA et la GGA, le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les bandes d'énergie sont calculées en utilisant les paramètres fondamentaux $a= 5.864$ (u.a), $\frac{c}{a}=1.601$, $u=0.381$ pour LDA et

$$a= 5.908 \text{ (u.a)}, \frac{c}{a}=1.601, u=0.381 \text{ pour GGA.}$$

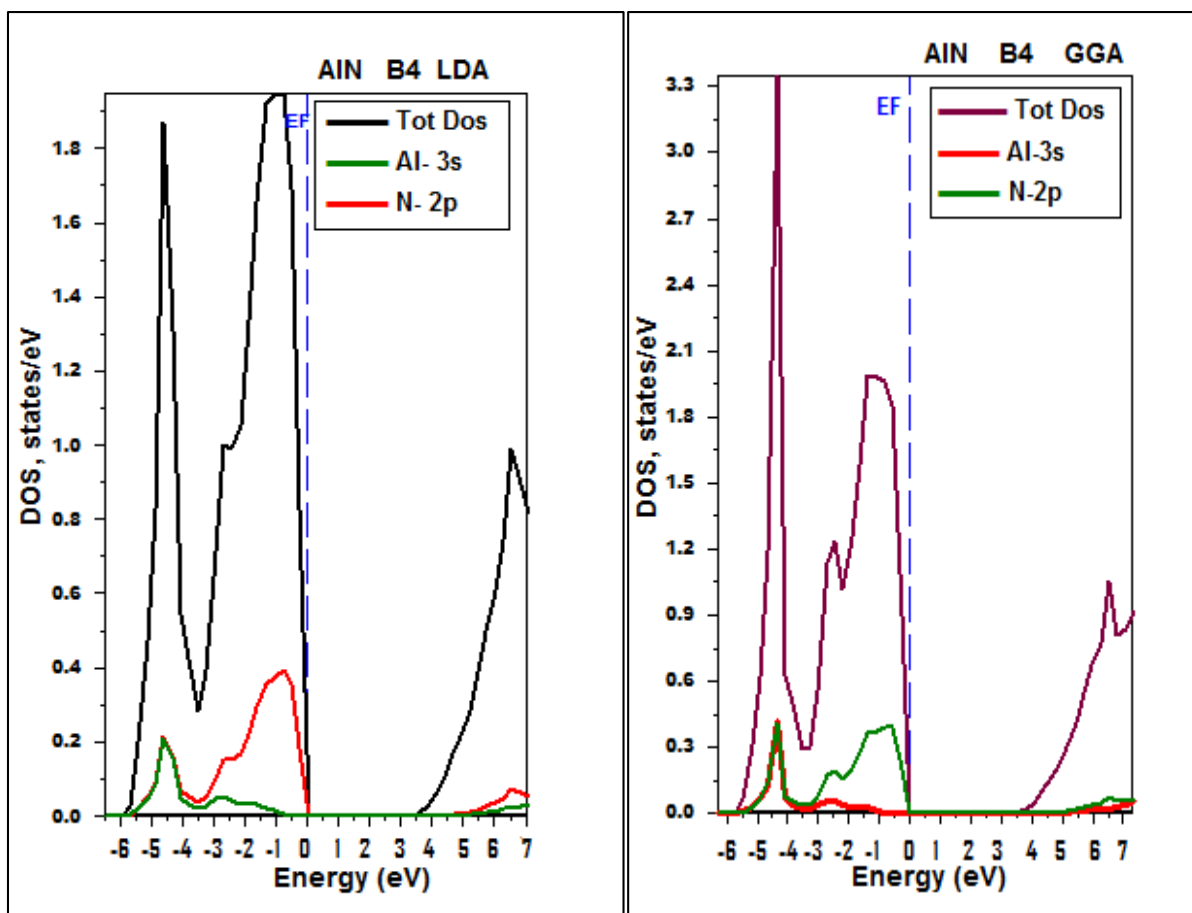
3. Densité d'états électronique (DOS) :

L'étude de la densité d'état DOS est importante dans de nombreux domaines de la physique. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés du transport ou encore le spectre de photoémission des solides qui exigent la connaissance de DOS. Du point de vue théorique, la densité d'état contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes de mécanique quantique comme par exemple l'énergie électronique total du solide, la position du niveau de fermi, la nature de la liaison chimique. Ces phénomènes réclament des calculs détaillés de la densité d'état électronique [33].

Les figures III.19.20 représenté les résultats des densités d'états partielles des orbitales atomiques de l'aluminium et de l'azote calculés par la LDA et la GGA :

D'après ces figures on observe que la domination orbitale de l'atome N-2P est entre l'intervalle [0,-3.5] et l'intervalle [-4,-5.5] pour l'atome Al-3s pour l'approximation LDA (B4).

La domination orbitale de l'atome N-2P est entre l'intervalle [0,-2] et l'intervalle [-4,-5.5] pour l'atome Al-3s pour l'approximation GGA (B4).



Figures III.19.20 : Densités d'états partielles calculées pour les orbitales de l'aluminium et de L'azote dans les approximations LDA et GGA pour la phase WZ (B4).

Références bibliographiques

- [1] : J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 13244, (1992).
- [2] : P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett, 77,3865, (1996).
- [3] : F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30,5390, (1944).
- [4] : Louhibi-Fasla, S., et al. "First-principles study of high-pressure phases of AlN." Physics Procedia 55 (2014) : 324-328.
- [5] : Mabrak, Imane. "Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure d'aluminium (AlN)." (2018).
- [6] : Siegel, A., Parlinski, K., & Wdowik, U. D. (2006). Ab initio calculation of structural phase transitions in AlN crystal. Physical Review B, 74(10), 104116.
- [7] : J. Serrano, A. Rubio, E. Hemrindez, A. Muffoz et A. Mujicq phys. Rev. B 62, 16612 (2000).
- [8] : Vollstädt, Heiner, et al. "High pressure synthesis of rocksalt type of AlN." Proceedings of the Japan Academy, Series B 66.1 (1990) : 7-9.
- [9] : Xia, Q., Xia, H., & Ruoff, A. L. (1993). Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition. *Journal of applied physics*, 73(12), 8198-8200.
- [10] : S. Uehara T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura et K Takemura J. phys. Chem. Solids 58,2093 (1997).
- [11] : B. Daoudi, M. Sehil A. Boukraa H. Abid Int. J. Nanoelectronics and Materials 1 (2008) 65-79.
- [12] : A. Bakhtatou et A. Meddour, pssb 253,442 (2016).
- [13] : Miwa, K., and A. Fukumoto. "First-principles calculation of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride." *Physical Review B* 48.11 (1993) : 7897.
- [14] : Liou, B. T., & Liu, C. W. (2007). Electronic and structural properties of zincblende Al_xIn_{1-x}N. *Optics communications*, 274(2), 361-365.

- [15] : Neumann, H. (1995). JH Edgar (ed.). Properties of Group III Nitrides.(EMIS Datareviews Series No. 11). INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London 1994. 302 Seiten, 121 Abbildungen, 77 Tabellen. ISBN 0–85296–818–3.
- [16] : RC Weast (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics (68th ed.), CRC Press,Inc, Boca Raton, FL (1988).
- [17] : Saib, S., & Bouarissa, N. (2005). Structural properties of AlN from first principles calculations. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 47, 379-383.
- [18] : Louhibi-Fasla, S., Achour, H., Kefif, K., & Ghalem, Y. (2014). First-principles study of high-pressure phases of AlN. *Physics Procedia*, 55, 324-328. Thesis M.Kanoun : version 1 - 3 Jul 2005.
- [19] : Shimada, K., Sota, T., & Suzuki, K. (1998). First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN. *Journal of Applied Physics*, 84(9), 4951-4958.
- [20] : Van Camp, P. E., Van Doren, V. E., & Devreese, J. T. (1991). High-pressure properties of wurtzite-and rocksalt-type aluminum nitride. *Physical Review B*, 44(16), 9056.
- [21] : Ueno, M., Yoshida, M., Onodera, A., Shimomura, O., & Takemura, K. (1994). Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN. *Physical Review B*, 49(1), 14.
- [22] : Schulz, H., & Thiemann, K. H. (1977). Crystal structure refinement of AlN and GaN. *Solid State Communications*, 23(11), 815-819.
- [23] : BOUTANA, K., & FEDJER, R. (2016). ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALE ET ELECTRONIQUE D'UN MATERIAU SEMI-CONDUCTEUR III-V (AlGaIn).
- [24] : K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone et D. Strauch, *Physica B*219,445 (1996).
- [25] : Z.-Y.Jiao, S.-H. Ma et J.-F. Yang, *Solid State Sciences* 13,331 (2011).
- [26] : Kanoun, M. B. (2004). *First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems* (Doctoral dissertation, Université de Tlemcen).
- [27] : Bechstedt, F., Seino, K., Hahn, P. H., & Schmidt, W. G. (2005). Quasiparticle bands and optical spectra of highly ionic crystals: AlN and NaCl. *Physical Review B*, 72(24), 245114.

- [28] : Thompson, M. P., Auner, G. W., Zheleva, T. S., Jones, K. A., Simko, S. J., & Hilfiker, J. N. (2001). Deposition factors and band gap of zinc-blende AlN. *Journal of Applied Physics*, 89(6), 3331-3336.
- [29] : Röppischer, M., Goldhahn, R., Rossbach, G., Schley, P., Cobet, C., Esser, N., ... & As, D. J. (2009). Dielectric function of zinc-blende AlN from 1 to 20 eV: Band gap and van Hove singularities.
- [30] : J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, P. Carrier et S.H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 83, 5163 (2003).
- [31] : P. B. Perry et R. F. Rutz, *Appl.Phys. Lett.* 33, 319 (1978).
- [32] : Rekab-Djabri, H., Daoud, S., & Louhibi-Fasla, S.FP-LMTO-PLW CALCULATIONS OF ELECTRONIC BAND STRUCTURE FOR LED MATERIAL : BORON NITRIDE. *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021 ISSN : 2588-1760.*
- [33] : ORAN, E. M. A. (2019). Etude et prédiction des propriétés structurales et optoélectroniques des composés binaires du type I et VII.

Conclusion générale

Le nitrure d'aluminium AlN, sein de la famille des nitrures III-V est un semi-conducteur à large gap qui a suscité beaucoup d'intérêts à cause de ses applications dans le domaine de l'optoélectronique .L'objectif de ce travail était de contribuer à l'étude des propriétés structurales et électroniques de ce binaire en utilisant la FP-LMTO-PLW.

La première étape de notre travail de mémoire s'est focalisé sur la présentation du nitrure d'aluminium, ses différentes propriétés ainsi que ces applications dans divers domaines. Nous avons résumé dans la dernière partie de ce chapitre, toutes les données disponibles dans la littérature concernant les propriétés structurales et électroniques de ce matériau.

La deuxième partie de ce travail de mémoire de master, résume notre contribution théorique par le biais des méthodes de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la FP-LMTO implémentée dans le code de calcul lmtART (Mindlab).

En utilisant les deux approximations d'échange et de corrélation la LDA (la Densité Locale) et la GGA (le gradient généralisé) nous avons déterminé les propriétés structurales du nitrure d'aluminium dans les quatre phases NaCl(B1), CsCl(B2) ZB(B3) et WZ(B4) pour les deux approximations.

La dernière partie de ce chapitre résulte que les transitions de phases éventuelles sous haute pression. Nous avons confirmé avec notre code de calcul que la structure la plus stable est la phase hexagonale (WZ) pour les deux approximations LDA et GGA. Étant donné que la structure zinc-blende (B3) est métastable avec une très légère différence de l'ordre de 0,09 eV et 0.02 eV pour la LDA et la GGA respectivement.

Les résultats obtenus pour les paramètres de réseau $a(A^\circ)$, les modules de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivé $B'(\text{GPa})$ sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et les autres calculs théoriques pour les quatre phases (B1, B2, B3 et B4) pour les deux approximations LDA et GGA.

Nous avons également étudié les propriétés électroniques de notre composé (AlN) en déterminant les structures de bandes (E_g) et les densités d'états (DOS). Les résultats ont montré que le composé présentait un gap direct dans le point Γ pour la phase wurtzite (B4) avec des valeurs en très bon accord avec l'expérience.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code lmtART et la puissance de la méthode FP-LMTO.

RESUME

La simulation numérique constitue aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales. Parmi les techniques de calcul de structure électronique mises au point durant ses dernières années, les méthodes de premiers principes (ab-initio) dont l'origine est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Elles sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Au sein de la famille des nitrures III-V, Le nitrure d'aluminium (AlN) a trouvé récemment de nombreuses applications, notamment comme substrat électronique, comme semi-conducteur potentiel à large bande interdite ce qu'il lui fait un candidat prometteur pour des applications en optoélectronique ou encore comme conducteur d'onde acoustique.

Dans ce travail nous avons contribué à l'étude de ce matériau en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la (DFT) à travers la méthode FPLMTO (*Full Potential Linearised Muffin-Tin Orbitals*) implémentée dans le code de calcul *lmtART*[MINDLAB].

En utilisant l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et celle de gradient généralisée (GGA), nous avons déterminé et exploité les propriétés structurales et électroniques de ce matériau. Nos résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales ainsi qu'avec d'autres méthodes de calculs théoriques.

Mots-clés: AlN, LDA, FPLMTO, Propriétés structurales, Propriétés électroniques.

Abstract :

Numerical simulation is now an essential complement to experimental research techniques. Among the electronic structure calculation techniques developed during his last years, the first principles methods (ab-initio) whose origin is the Density Functional Theory (DFT). They have now become a basic tool for calculating the electronic and structural properties of the most complex systems and of choice for the prediction of new materials.

Within the family of III-V nitrides, aluminum nitride (AlN) has recently found numerous applications, in particular as an electronic substrate, as a potential semiconductor with a direct bandgap, which makes it a promising candidate for applications in optoelectronics or as an acoustic wave conductor.

In this work we have contributed to the study of this material using first principles methods based on the (DFT) through the FPLMTO method (Full Potential Linearised Muffin-Tin Orbitals) implemented in the computer code *lmtART* [MINDLAB].

Using Local Density Approximation (LDA) and Generalized Gradient Approximation (GGA), we determined and exploited the structural and electronic properties of this material. Our results obtained are in very good agreement with the experimental values as well as with other methods of theoretical calculations.

Keywords : AlN, LDA, FPLMTO, Structural properties, Electronic properties.

خلاصة:

المحاكاة العددية هي الآن مكمل أساسي لتقنيات البحث التجريبي. من بين تقنيات حساب البنية الإلكترونية التي تم تطويرها خلال سنواته الأخيرة ، طرق المبادئ الأولى (ab-initio) التي نشأت في نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لقد أصبحت الآن أداة أساسية لحساب الخصائص الإلكترونية والهيكلية للأنظمة الأكثر تعقيدًا والاختيار للتنبؤ بالمواد الجديدة. ضمن عائلة نيتريد III-V ، وجد نيتريد الألومنيوم (AlN) مؤخرًا العديد من التطبيقات ، على وجه الخصوص كركيزة إلكترونية ، كأشباه موصلات محتملة ذات فجوة نطاق واسعة ، مما يجعلها مرشحًا واعدًا للتطبيقات في الإلكترونيات الضوئية أو كأداة صوتية موصل الموجة.

في هذا العمل ساهمنا في دراسة هذه المادة باستخدام طرق المبادئ الأولى القائمة على (DFT) من خلال طريقة FPLMTO (مدارات الكعك الخطية الكاملة المحتملة) المطبقة في كود الكمبيوتر. lmtART [MINDLAB] باستخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) ، حددنا واستغلنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية لهذه المادة. تتوافق نتائجنا التي تم الحصول عليها بشكل جيد جدًا مع القيم التجريبية وكذلك مع الطرق الأخرى للحسابات النظرية.

الكلمات المفتاحية: AlN ، LDA ، FPLMTO ، الخصائص الإنشائية، الخصائص الإلكترونية.