



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique Energétique et Matériaux

Par :

Mr Lotfi Ibrahim KARAOUZENE

Sur le thème

**Etude ab initio des Propriétés Physiques des
Semiconducteurs à Base de Nitrure à Hétérointerfaces**

Soutenue publiquement le 02/07/2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Mohammed HAMOUNI	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr Abdelkrim Elhasnaïne MERAD	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr Boumediène LASRI	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Mr Kamel BENYELLOUL	Maître de Recherche A	URAER Ghardaïa	Examineur
Mr Smaïne BEKHECHI	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
Département de Physique – Faculté des Sciences
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein de l'équipe Physique de l'état solide qui appartient au Laboratoire de Physique Théorique (LPT), département de physique, faculté des sciences, université de Tlemcen. J'adresse alors mes remerciements au directeur du LPT qui a bien voulu m'accueillir au sein du laboratoire qu'il dirige.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse Mr Abdelkrim Elhasnaïne MERAD qui a su orienter mon travail et me faire part de ses connaissances. Sa disponibilité, ses qualités scientifiques et la confiance qu'il a placée en moi, m'ont permis de mener ce travail et de le faire aboutir dans d'excellentes conditions.

Ma profonde gratitude est exprimée à Mr Mohammed HAMOUNI pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à tous les membres du jury de cette thèse, Mr Kamel BENYELLOUL, Mr Boumediène LASRI et Mr Smaïne BEKHECHI pour leur disponibilité et pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

Qu'il me soit également permis d'exprimer ma gratitude et mes remerciements à Mr Tarik OUAHRANI et Mr Réda BOUFATAH pour leur disponibilité, leur esprit critique et leur précieuse aide pour l'aboutissement de ce travail et qui m'ont toujours prodigué d'excellents conseils.

Je remercie aussi mes amis Mr Sidi Mohammed KHEFIF, Mr Nabil BRAHMI, Mr Rafik BENALLAL, Mr Kamel KARA-ZAÏTRI et Mr Fawzi BENDAHDANE qui ont toujours répondu présent lorsque j'avais besoin de leur aide.

A ma précieuse femme

A mes adorables enfants

A mes très chers parents

A mes frères et sœur

A mes neveux

A ma belle famille

A toute ma famille

A mes amis

A la mémoire de mes amis décédés (اللهم ارحمهم)

Table des matières

Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	4
Chapitre 1 : Les semiconducteurs III-N	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Propriétés des semiconducteurs III-N.....	6
I.2.1. Propriétés structurales.....	6
I.2.2. Propriétés optiques.....	7
I.2.3. Propriétés électroniques.....	9
I.2.3.1. Dopage résiduel.....	9
I.2.3.2. Dopage intentionnel.....	9
I.2.3.2.1. Dopage de type P.....	9
I.2.3.2.2. Dopage de type N.....	10
I.3. Alliages ternaires III–N de type hétérostructures.....	10
I.4. Avantages des semiconducteurs III–N.....	11
I.5. Systèmes III-N à base de bore.....	12
I.6. Caractéristiques des porteurs de charges.....	13
I.6.1. Le couplage avec les impuretés.....	13
I.6.2. Le couplage avec les phonons.....	14
I.6.2.1. Le couplage avec les phonons acoustiques.....	14
I.6.2.2. Le couplage avec les phonons optiques.....	14
I.7. Technologie des diodes laser à base de nitrides.....	15
I.8. Diodes lasers à puits quantiques.....	16
I.9. Conclusion.....	20

Références bibliographiques.....	20
Chapitre 2 : Méthodes de calculs ab initio.....	23
II.1. Introduction.....	23
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	24
II.3. Approximation de Hartree.....	25
II.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	26
II.4.1. Equations de Kohn-Sham.....	27
II.4.2. L'approximation de la densité locale LDA.....	28
II.4.3. L'approximation de la densité locale de spin LSDA.....	28
II.4.4. L'approximation du gradient généralisé GGA.....	29
II.4.5. L'approche mBJ (modified Becke-Johnson).....	30
II.4.6. Le cycle numérique de la DFT.....	30
II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.....	32
II.5.1. La méthode des ondes plane augmentées APW.....	32
II.5.2. La méthode des ondes plane augmentées Linéarisées LAPW.....	34
III.6. Le code WIEN2K.....	36
III.7. Conclusion.....	38
Références bibliographiques.....	39
Chapitre 3 : Résultats et discussions.....	40
III.1. Introduction.....	40
III.2. Paramètres de convergence.....	40
III.3. Propriétés structurales des binaires GaN, AlN, InN et BN.....	41
III.4. Propriétés électroniques des binaires GaN, AlN, InN et BN.....	45
III.5. Propriétés chimiques des binaires GaN, AlN InN et BN.....	48
III.6. Etude des propriétés structurales des super réseaux $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$	58
III.7. Propriétés électroniques des structures $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$	61
III.8. Analyse de la liaison chimique.....	64
III.9. Propriétés optiques.....	68
Références bibliographiques.....	72
Conclusion générale.....	75
Publication.....	77

Liste des figures

1.1 : Structure cristalline du GaN : (a) zinc blende, (b) wurtzite.....	6
1.2 : Schématisation d'un gap direct (a) et indirect (b) d'une structure de bande [7].....	7
1.3 : Structure de bande du wurtzite GaN (a) et du zinc blende GaN (b) [8].....	8
1.4 : Structure de bande du wurtzite AlN (a) et du zinc blende AlN (b) [9].....	8
1.5 : Structure de bande du wurtzite InN (a) et du zinc blende InN (b) [10].....	8
1.6 : Energie de bande interdite en fonction des paramètres du réseau des semiconducteurs III-N [12].....	10
1.7 : (a) Spectre d'émission des LED bleues InGaN/GaN, vertes InGaN/GaN et rouges AlGaInP/GaAs à température ambiante, (b) Lumière blanche générée par un mixage de couleurs par des LEDs [15].....	11
1.8 : Evolution des performances de diodes électroluminescentes [16].....	12
1.9 : Effet des interactions sur la mobilité en fonction de la température pour le GaN/AlGaN [27].....	15
1.10 : Illustration schématique d'une structure laser à double hétérojonction.....	16
1.11 : Schéma de la région de confinement du puits quantique et axes [35].....	17
1.12 : Représentation des niveaux d'énergie dans un puits quantique [36].....	19
2.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	31
2.2 : Répartition de la cellule unité selon la méthode APW.....	33
2.3 : Fonctionnement du code WIEN2K.....	37
3.1 : Variation de l'énergie en fonction du volume (BN).....	43
3.2 : Variation de l'énergie en fonction du volume (AlN).....	43

3.3 : Variation de l'énergie en fonction du volume (GaN).....	44
3.4 : Variation de l'énergie en fonction du volume (InN).....	44
3.5 :La première zone de Brillouin pour un réseau de FCC, avec un paramètre de réseau a	45
3.6 : Structure de bande du composé BN.....	46
3.7 : Structure de bande du composé AlN.....	46
3.8 : Structure de bande du composé GaN.....	47
3.9 : Structure de bande du composé InN.....	47
3.10 : Densité électronique du composé BN et son laplacien (en rose).....	49
3.11 : Densité électronique du composé AlN et son laplacien (en rose).....	50
3.12 : Densité électronique du composé GaN et son laplacien (en rose).....	50
3.13 : Densité électronique du composé InN et son laplacien (en rose).....	51
3.14 : Représentation 1D des domaines de liaison ELF des composés (a) BN, (b) AlN, (c) GaN, (d) InN.....	54
3.15 : Modèle BCM pour une molécule (a) homonucléaires A ₂ (b) hétéronucléaire AX..	54
3.16 : Schématisation du profil ELF unidimensionnel normalisé.....	57
3.17 : Schématisation d'une hétérostructure à période ultra-courte ou à une seule période.....	59
3.18 : Structure de bande du super réseau (BN) ₁ /(InN) ₁	62
3.19 : Structure de bande du super réseau (AlN) ₁ /(InN) ₁	63
3.20 : Structure de bande du super réseau (GaN) ₁ /(InN) ₁	63
3.21 : Densité partielle d'états électroniques du composé (BN) ₁ /(InN) ₁ après la relaxation structurale.....	64
3.22 :Profil 1D de la fonction de localisation électronique des trois super réseaux (a) (BN) ₁ /(InN) ₁ , (b) (AlN) ₁ /(InN) ₁ et (c) (GaN) ₁ /(InN) ₁	65
3.23 : Représentation 3D des isosurfaces du NCI pour les composés non relaxés (en haut) et relaxés (en bas).....	67
3.24 :Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour les composés relaxés (BN) ₁ /(InN) ₁ , (AlN) ₁ /(InN) ₁ et (GaN) ₁ /(InN) ₁	69
3.25 : Coefficient d'absorption des composés (BN) ₁ /(InN) ₁ , (AlN) ₁ /(InN) ₁ et (GaN) ₁ /(InN) ₁ avec l'approche mBJ.....	71

Liste des tableaux

3.1 : Paramètres de mailles $a(\text{Å})$, module de compression $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivée première B' pour les binaires (BN ; AlN, GaN et InN).....	42
3.2 : Gap d'énergie (eV) pour les binaires (BN, AlN, GaN et InN).....	48
3.3 : Paramètres du modèle BCM non empiriques, $[q_B; R_B; r_1 = r_2]$, pour nos solides de type zinc blende.....	57
3.4 : Paramètres de mailles (a et c) (Å), module de compression $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivée première B' pour les structures relaxées et non relaxées.....	60
3.5 : Gap d'énergie (eV) pour les structures relaxées et non relaxées.....	62

Introduction générale

Au milieu des années 1970, le groupe de Leo Esaki [1] conçoit la première hétérostructure quantique à base de semiconducteurs ouvrant ainsi un horizon immense de possibilités dans le domaine des applications du nanoélectronique. Il devient, en effet, possible de régler les propriétés optiques et de transport d'un dispositif par confinement quantique, en réglant la taille d'une ou plusieurs dimensions confinées. Il est également possible de séparer spatialement les électrons des trous, tout comme on peut construire des barrières tunnels pour un type de porteurs, ou les deux, ou encore construire des super réseaux à l'échelle mésoscopique. Au fil des années suivantes, l'amélioration des techniques de croissance des semiconducteurs a rendu accessible une panoplie de composés III-V de paramètres de maille, d'énergie de bande interdite et de compositions chimiques variés. Cette vaste gamme de propriétés a permis d'améliorer et de fabriquer une collection de nouveaux dispositifs à base d'hétérostructures (HS) émettant aux longueurs d'onde des télécommunications. Celles-ci, ont été choisies en raison des pertes en transmission des fibres optiques, qui sont de 1.3 et 1.55 μm . Ici, la première longueur d'onde correspond au minimum de dispersion alors que la deuxième correspond au minimum d'atténuation. Compte tenu de ces possibilités, les semiconducteurs III-V et particulièrement à base de nitrure forment des circuits intégrés de transistors à effet de champ et de transistors bipolaires à hétérojonction. Les applications utilisant ces dispositifs s'étendent des communications sans fil aux calculateurs à grande vitesse. Le challenge qui suscite les travaux actuels est de pouvoir étaler l'utilisation de ces semiconducteurs à d'autres applications utiles comme le photovoltaïque. Dans ce contexte, il est primordial de comprendre le mécanisme électronique et chimique régnant à l'intérieur de ces dispositifs.

Notre choix s'est porté sur trois structures formées de super réseaux modélisés comme des hétérostructures à puits quantiques. Ces structures sont respectivement le $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, le $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et le $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$. En fait, des études théoriques et expérimentales récentes ont montré une importante utilisation de puits quantiques InN/GaN et de super réseaux à courte période pour l'ingénierie des bandes passantes [2, 3]. En particulier, nous citons l'étude comparative menée par Miao et al. qui évalue l'écart d'énergie effective d'un seul puits quantique monocouche InN/GaN à 2,17 eV [4]. D'autre part, des discordances entre l'émission optique mesurée et la bande interdite effective prédite dans les doubles hétérostructures InN/GaN [5] ont été rapportées. La situation actuelle est que les études expérimentales sont encore limitées en particulier sur les super réseaux à période ultra-courte $(\text{XN})_n/(\text{YN})_m$, dans lesquelles la construction de monocouches (n,m) est limitée à des structures (4,4) [6, 7]. Pour contourner ce problème, Wei et ses collaborateurs se sont concentrés sur l'étude théorique sur les nanostructures de super réseaux à ultra-courte période (InN)/(GaN) en évaluant ses propriétés électroniques et optoélectroniques [8]. L'étude présente une analyse numérique complète de la bande passante efficace accordable ainsi qu'un spectre d'absorption correspondant pour une série de monocouches (n,m) allant de (1,1) à (4,4). De plus, l'étude fait, de la modulation du super réseau de nitrure à ultra-courte période III-Nitrure au moyen d'alliages numériques (1,1), une excellente alternative à l'utilisation de grands ternaires conventionnels. Ici les structures (1,1) possèdent une rentabilité comparable aux doubles hétérostructures et présentent des propriétés optoélectroniques intéressantes [8].

Dans cette perspective, nous visons dans ce travail à étudier les super réseaux ultra-courts en nitrure à base d'InN. Nous allons ensuite sélectionner une série de super réseaux $(\text{XN})_n/(\text{InN})_m$ où $X = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ et $(n,m) = (1,1)$ monocouches. Le but ici est de prédire les propriétés électroniques, optoélectroniques et de liaison détaillées des systèmes $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$, en utilisant des calculs de premiers principes. Le second objectif est de révéler l'origine des interactions influençant les valeurs du gap dans ces super réseaux. A cet égard, la fonction de localisation électronique (ELF) et l'approche du gradient réduit sont utilisées. Elles peuvent fournir une riche caractérisation de la chimie de nos structures qui méritent d'être exploitées en détail. Ceci a été réalisé grâce à une collaboration fructueuse avec le groupe des méthodes numériques interprétatives de la structure électronique des matériaux dirigé par le professeur Tarik Ouahrani au sein du laboratoire de physique théorique (LPT). Nous visons, dans cette étape, à illustrer comment l'analyse

ELF/NCI peut contribuer à la compréhension des liaisons chimiques ainsi que leurs forces subsistantes autour d'elles.

Afin de familiariser le lecteur avec le cadre de notre investigation, nous présenterons dans le chapitre (1) un rassemblement de fondements théoriques liés à nos structures ainsi qu'au domaine de leurs applications. Dans le chapitre (2) nous présenterons le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Le chapitre (3) résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec quelques travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur le problème de l'étude des hétérostructures bidimensionnelles de type Van der Waal.

Références bibliographiques:

- [1] "The Nobel Prize in Physics 1973". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 2 Jun 2018. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1973/
- [2] M. Jr. Ribeiro and M. Marques, Theoretical study of InN/GaN short period superlattices to mimic disordered alloys, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 223708.
- [3] I. Gorczyca, K. Skrobas, T. Sushi, N. E. Christensen, A. Svane, Band gaps and internal electric fields in semipolar short period InN/GaN superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 232101
- [4] M.S. Miao, Q.M. Yan, C.G. Van de Walle, Electronic structure of a single-layer InN quantum well in a GaN matrix, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 102103
- [5] T. Suski, T. Schulz, M. Albrecht, X. Q. Wang, I. Gorczyca, K. Skrobas, N. E. Christensen, A. Svane, The discrepancies between theory and experiment in the optical emission of monolayer In(Ga)N quantum wells revisited by transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 104(2014) 182103
- [6] A. Yoshikawa, S. B. Che, N. Hashimoto, H. Saito, Y. , X. Q. Wang. Fabrication and characterization of novel monolayer InN quantum wells in a GaN matrix. *J. Vac. Sci. Technol. B.*26, 1551-1559 (2008).
- [7] L. Zhou, E. Dimakis, R. Hathwar, T. Aoki, D. J. Smith, T. D. Moustakas, S. M. Goodnick, M. R. McCartney. Measurement and effects of polarization fields on one-monolayer-thick InN/GaN multiple quantum wells. *Phys. Rev. B.* 88, 125310 (2013)
- [8] W. Sun, C. K. Tan, N. Tansu, III-nitride digital alloy: Electronics and optoelectronics properties of the InN/GaN ultra-short period superlattice nanostructures, *Scientific Report* 7:6671 (2017) 1

Chapitre 1 : Les semiconducteurs III-N

I.1. Introduction :

Les semiconducteurs à base de nitrure (III-N) et leurs alliages sont constitués des éléments de la colonne III du tableau périodique de Mendeleïev et du nitrogène (N) ont une plage de gaps assez importante, dans la phase wurtzite, qui couvrent un spectre allant de l'infrarouge 0.70eV (InN) [1] à l'ultraviolet 6.28 eV (AlN) [2] ce qui correspond à une gamme de longueur d'onde allant de 200 nm jusqu'à 1800 nm. De ce fait, ils sont très utilisés en optoélectronique. En particulier, les alliages III-N à base de Bore nous permettent d'améliorer les performances optoélectroniques et de fabriquer de nouveaux dispositifs optiques. Ils ont aussi un très grand intervalle de fréquences s'étendant de 1Ghz à plus de 10Ghz. Parmi les semiconducteurs III-N on trouve le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure d'indium (InN) et le nitrure de bore (BN). Leurs applications sont nombreuses ; le GaN est un bon semiconducteur pour la micro-électronique et l'optoélectronique. Il peut être utilisé dans les radars et les réseaux sans fil.

On trouve les applications de l'AlN en optoélectronique dans le domaine des ultraviolets et en électronique de puissance pour la fabrication de transistors hyperfréquence de puissance.

L'InN est un semiconducteur très prometteur pour la fabrication des dispositifs photoniques [3].

Parmi les applications du BN on peut citer ses applications en optoélectronique et en micro-électronique.

Par conséquent, nous allons traiter, dans ce chapitre, quelques propriétés des semiconducteurs à base de nitrures.

I.2. Propriétés des semiconducteurs III-N :

I.2.1. Propriétés structurales :

Les semiconducteurs à base de nitrures (III-N) peuvent aussi bien cristalliser dans la phase zinc blende représentée sur la figure 1.1a que dans la phase wurtzite représentée sur la figure 1.1b. On note que cette dernière est plus stable thermodynamiquement à température ambiante [4] pour les composés GaN, AlN et InN. Toutefois, La phase zinc blende est aussi stable pour des couches minces du GaN et InN. Dans la phase wurtzite, la croissance se fait sur l'axe (0001). Pour le BN, la structure la plus stable thermodynamiquement à hautes température et pression est la structure zinc blende. Pour une fraction de bore d'environ 10%, le composé B_{0.1}Ga_{0.9}N peut être en accord de maille avec AlN [5].

La structure zinc blende est formée de deux réseaux cubiques à faces centrées, l'un occupé par les atomes de la colonne III du tableau périodique et l'autre occupé par les atomes d'azote, décalés d'un quart de la diagonale du cube d'un vecteur $(a/4, a/4, a/4)$ où a représente le paramètre du réseau. La structure wurtzite est, quant à elle, constituée de deux sous réseaux hexagonaux compacts, l'un occupé par les éléments de la colonne III et l'autre occupé par les atomes d'azote, décalés suivant l'axe c d'une valeur de $3c/8$ [5].

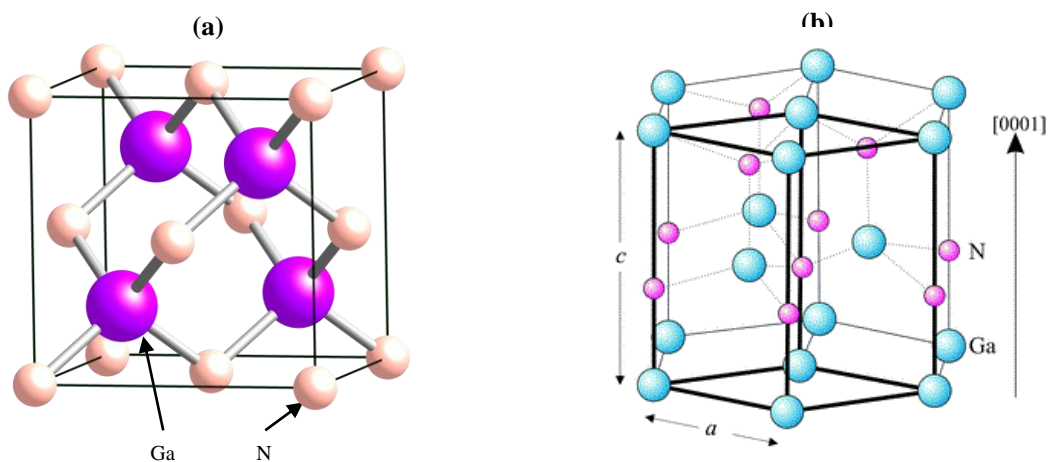


Figure 1.1 : Structure cristalline du GaN : (a) zinc blende, (b) wurtzite

I.2.2. Propriétés optiques:

La cellule unitaire des semiconducteurs III-N contient huit électrons qui contribuent aux liaisons chimiques tandis que les autres n'interviennent pas. Les liaisons covalentes de type sp^3 sont formés à partir des orbitales atomiques de type s et de type p. De ce fait, on obtient la bande de valence formée par les quatre orbitales liantes et la bande de conduction formée par les quatre orbitales anti liantes. La bande de valence est occupée par tous les électrons du semiconducteur à $T=0K$ alors que la bande de conduction est vide. Ces deux bandes sont séparées par la bande interdite qui détermine les propriétés de transport des semiconducteurs. La différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est appelée : gap d'un semiconducteur. Il y a deux types de gap : direct, où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent sur le même point de symétrie Γ de la première zone de Brillouin (figure 1.2a), et indirect, où le minimum et le maximum ne coïncident pas sur le même point de symétrie (figure 1.2b).

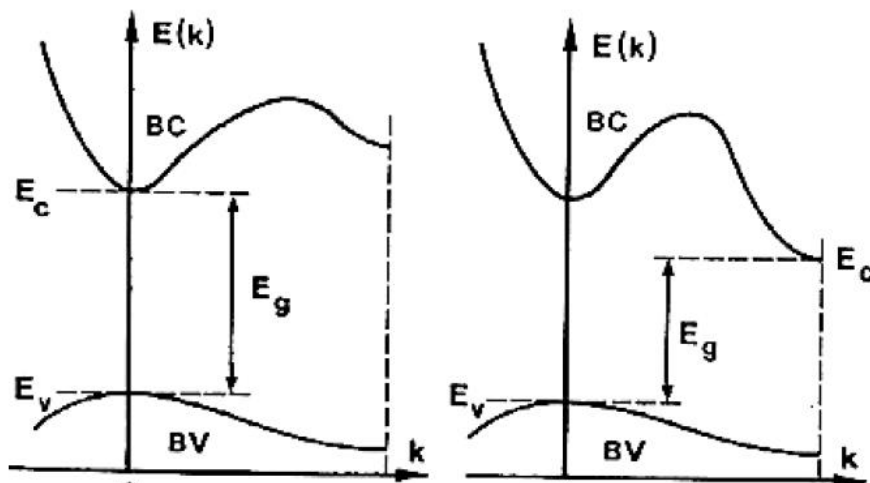


Figure 1.2 : Schématisation d'un gap direct (a) et indirect (b) d'une structure de bande [7]

Dans les semiconducteurs à gap direct, le minimum de la bande de conduction correspond à des électrons de faibles masses effectives (très mobiles) tandis que ceux à gap indirect, la bande de conduction correspond à des électrons de grandes masses effectives (peu mobiles) [6].

Les structures de bande peuvent être calculées à partir de méthodes de calcul empirique ou semi-empirique. Elles nous renseignent sur les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction du vecteur d'onde k . On peut montrer ci-dessous la structure de bande du wurtzite GaN (figure 1.3a) et zinc blende GaN (figure 1.3b) ainsi que celle du wurtzite AlN (figure

1.4a) et du zinc blende AlN (figure 1.4b). La structure de bande du wurtzite InN (figure 1.5a) et zinc blende InN (figure 5.b).

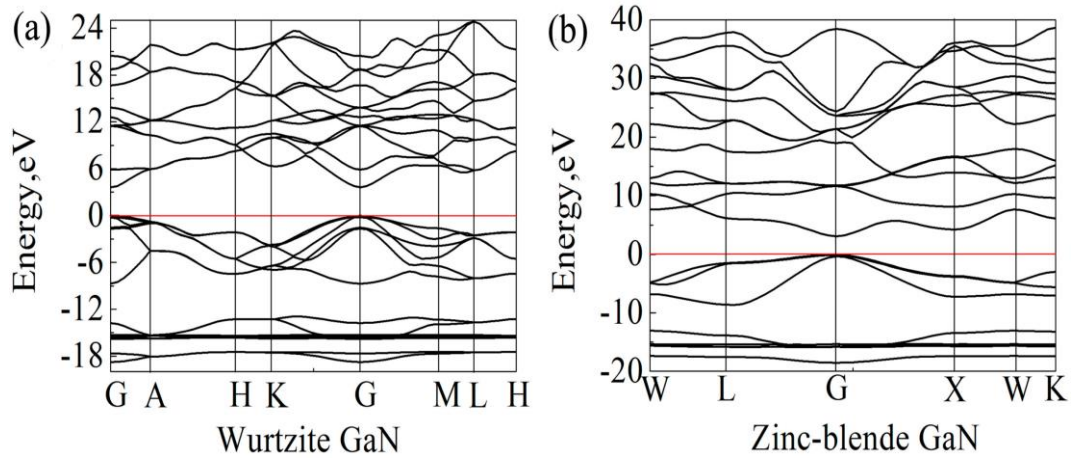


Figure 1.3 : Structure de bande du wurtzite GaN (a) et du zinc blende GaN (b) [8]

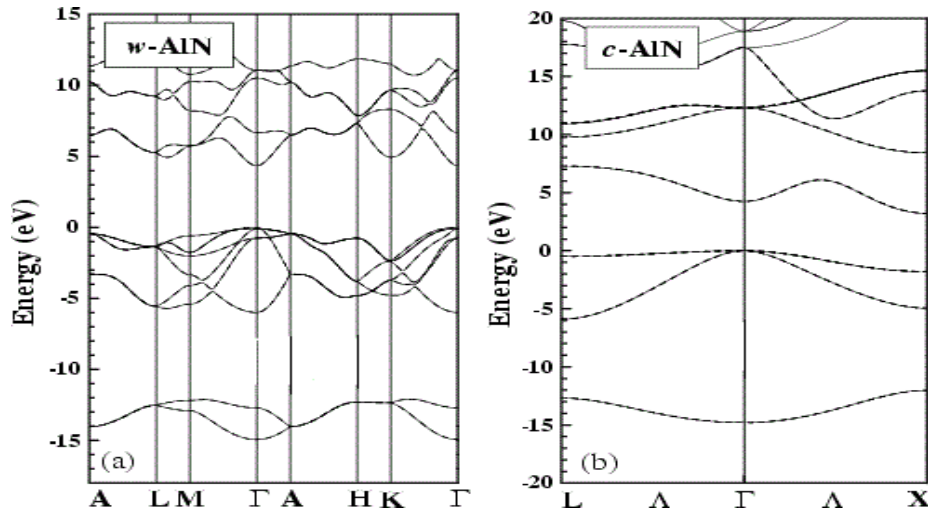


Figure 1.4 : Structure de bande du wurtzite AlN (a) et du zinc blende AlN (b) [9]

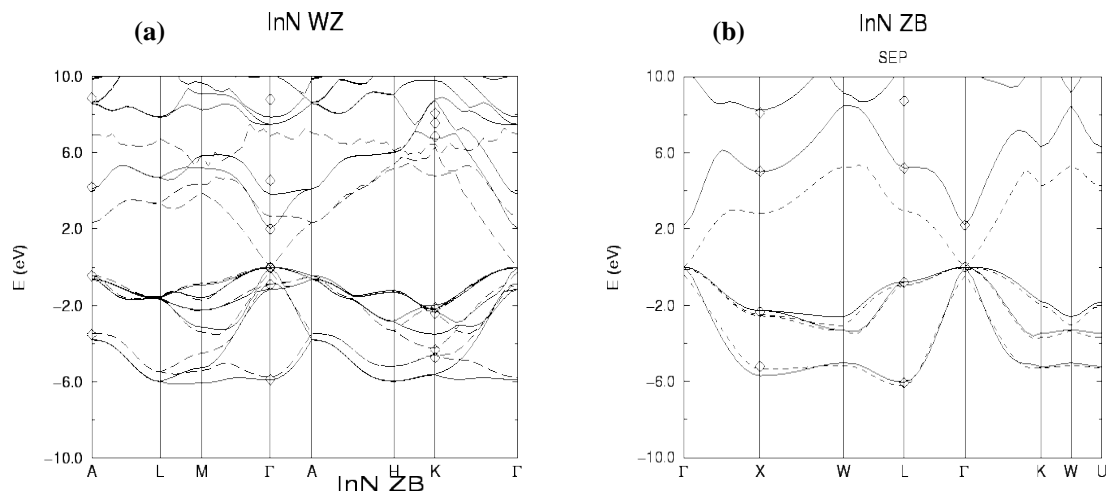


Figure 1.5 : Structure de bande du wurtzite InN (a) et du zinc blende InN (b) [10]

L'interaction d'un semiconducteur avec des rayonnements électromagnétiques ainsi que le fonctionnement des composants optoélectroniques sont fortement liés à la nature du gap du semiconducteur.

I.2.3. Propriétés électroniques :

Pour déterminer les propriétés électriques des matériaux III-N, on doit déterminer la mobilité des porteurs de charges (électrons et trous), leur concentration ainsi que la nature des défauts structuraux présents dans le semiconducteur. La concentration de porteurs est déterminée par le dopage intentionnel. Toutefois, dans les matériaux III-N, à cause de la présence d'impuretés et de défauts structuraux, difficiles à contrôler, il existe un dopage résiduel non intentionnel. Par conséquent, afin de bien maîtriser la réalisation des dispositifs semiconducteurs, il faut bien maîtriser le niveau du dopage.

I.2.3.1. Dopage résiduel :

Plusieurs théories s'opposent pour la détermination du dopage résiduel [5]. Parmi les défauts ponctuels qui pourraient être à l'origine du dopage résiduel dans les semiconducteurs III-N, nous citons:

- Lacunes de nitrogène.
- Atomes d'impuretés en site substitutionnel.
- Atomes en site interstitiel.

I.2.3.2. Dopage intentionnel :

L'implantation ionique, la diffusion à l'état solide et l'incorporation lors de la croissance sont les trois techniques avec lesquelles s'effectue le dopage intentionnel.

I.2.3.2.1. Dopage de type P :

Le dopage de type P des semiconducteurs III-N est particulièrement complexe et consiste à produire un excès de trous donc une carence en électrons en injectant au semiconducteur un atome dopant (appelé accepteur) appartenant à une colonne qui précède l'atome remplacé. On aura alors un manque d'électrons périphériques afin de rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. D'où l'apparition des trous. Parmi les accepteurs les plus efficaces, on cite le magnésium à cause de sa grande solubilité dans les semiconducteurs III-N [11].

I.2.3.2.2. Dopage de type N :

Le dopage de type N des semiconducteurs III-N consiste à produire un excès d'électrons donc une carence en trous en y injectant un atome dopant appartenant à une colonne qui suit l'atome remplacé. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. Ce dopant est appelé atome donneur. Dans ce type de dopage, le donneur le plus utilisé est le silicium (Si) [5].

I.3. Alliages ternaires III-N de type hétérostructures :

Les propriétés physiques du GaN, InN, AlN et BN et leurs alliages du type hétérostructures tels que InN/GaN, AlN/GaN, BN/InN ou AlN/InN sont les causes du succès des semiconducteurs III-N. Leurs gaps, généralement directs, sont larges (à l'exception de l'InN) et sont très utilisés en optoélectronique dans le domaine de l'ultraviolet.

Les variations de l'énergie de gap en fonction du paramètre du réseau des semiconducteurs III-N sont illustrées dans la figure 1.6. Ce diagramme nous permet de connaître le domaine d'émission des alliages ternaires susceptibles d'être déposés en couche mince, sur un substrat binaire comme GaN ou InN.

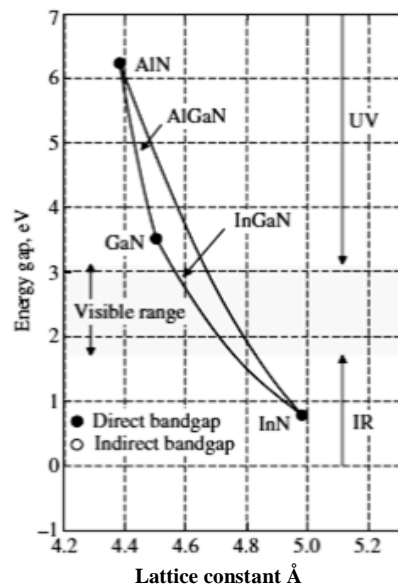


Figure 1.6 : Energie de bande interdite en fonction des paramètres du réseau des semiconducteurs III-N [12]

En particulier, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est un alliage ternaire dépendant de la concentration x qui varie entre 0 et 1. L'introduction des atomes In dans la maille cristalline du GaN conduit à une augmentation du paramètre du réseau a de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ qui contient un gap direct

variant de 0.7 eV (InN) à 3.4 eV (GaN) à la température ambiante [13]. Ceci permet de couvrir un large spectre allant du proche infrarouge au proche ultraviolet d'où son utilisation dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques diodes laser et LEDs. La couche active de confinement quantique InGaN (QW) est utilisée pour l'émission dans la région bleu-vert du spectre visible [14]. Les sources de lumière à base de InGaN QW utilisent le GaN comme des barrières. La combinaison des LED rouge AlGaInP/GaAs avec les LED InGaN/GaN bleues et vertes permet de générer de la lumière blanche comme le montre la figure 1.7.

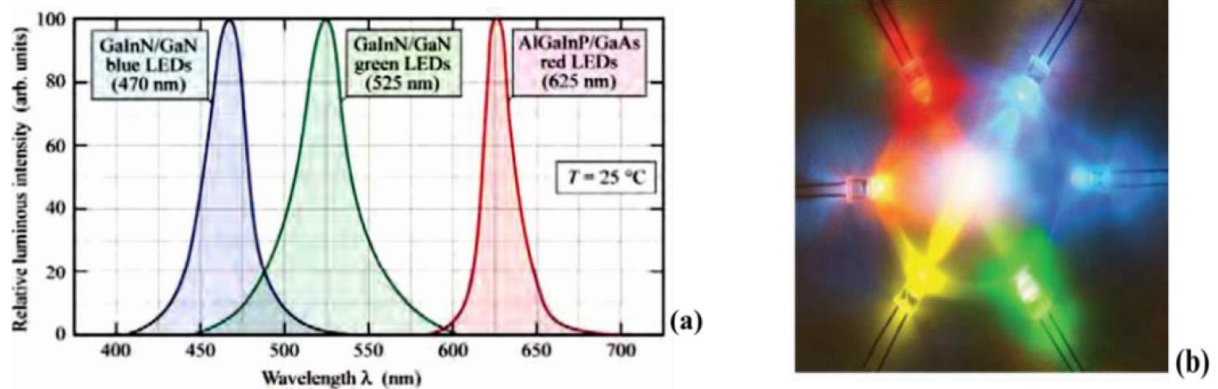


Figure 1.7 :(a) Spectre d'émission des LED bleues InGaN/GaN, vertes InGaN/GaN et rouges AlGaInP/GaAs à température ambiante, (b) Lumière blanche générée par un mixage de couleurs par des LEDs [15]

I.4. Avantages des semiconducteurs III–N :

L'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ où x peut varier entre 0 et 1, est un semiconducteur à gap direct variant entre 3.4 eV (GaN) et 6.2 eV (AlN) à la température ambiante [13]. Ce gap correspond au rayonnement ultraviolet. Les puits quantiques $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont utilisés comme émetteurs LEDs dans le spectre ultraviolet. Plus la concentration en Al est élevée, plus la longueur d'onde d'émission se décale vers le bleu. On obtient alors une amélioration des performances des Laser bleus. La figure 1.8 illustre l'évolution des performances de diodes électroluminescentes durant les 50 dernières années.

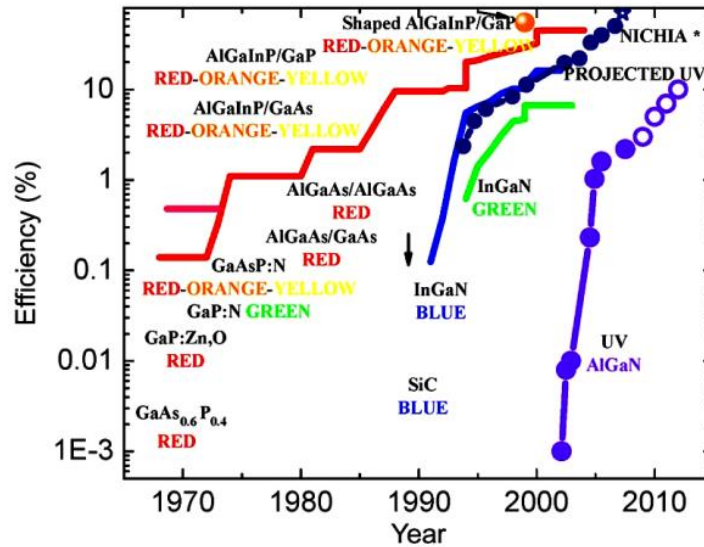


Figure 1.8 : Evolution des performances de diodes électroluminescentes [16]

I.5. Systèmes III-N à base de bore :

Durant les dernières années, les alliages du types BN/AlN, BN/GaN ou BN/InN après l'introduction du Bore (B) dans les systèmes III-Nitrides, nous ont permis de découvrir une nouvelle technologie avancé. Ces alliages possèdent des propriétés uniques, une bonne conductivité thermique, un grand gap d'énergie, un point de fusion élevé et un module de rigidité élevé [17-18]. Ces alliages ont été proposés pour les dispositifs optiques qui opèrent dans l'intervalle spectral visible-ultraviolet. Ils ont l'avantage d'être en accord de maille avec les substrats AlN ou SiC. L'incorporation d'une petite quantité de Bore, qui est le principal intérêt de ces nouveaux semiconducteurs, favorise la diminution du désaccord de maille, la réduction des défauts cristallins dans les hétérostructures [19,20] et affecte les propriétés optiques. En effet ; l'introduction de 1% de Bore dans des structures multicouches du type BGaN/GaN donne un indice de contraste de réfraction $\Delta n > 0.1$, alors qu'il faudrait incorporer 22% d'Aluminium dans AlGaIn/GaN pour obtenir le même indice de réfraction [21].

Ces propriétés permettent le développement de dispositifs optiques comme les couches de confinement de Bragg distribués ainsi que les réflecteurs de Bragg distribués à base de BGaN/GaN avec un contraste d'indice de réfraction et de réflectivité élevés par rapport aux réflecteurs de Bragg distribués à base de AlGaIn/GaN [21]. Aussi, les transistors HEMTs qui utilisent les structures BGaN/GaN voient une amélioration assez conséquente de leurs propriétés de transport et de leurs performances en général en comparaison avec les

structures conventionnelles à base de AlGaIn/GaN [22]. De plus, en incorporant du Bore dans le substrat GaN implique une augmentation de la résistivité du BGaIn d'où l'utilité pour des applications à haute puissance et hyperfréquence [23].

I.6. Caractéristiques des porteurs de charges :

La résistivité du semiconducteur a un lien direct avec la concentration des électrons et leur mobilité mesurée par la technique van der Pauw [24]. La mobilité des porteurs est par définition la capacité qu'ont les porteurs à se déplacer dans le semiconducteur. Cette caractéristique est très importante en télécommunication ou en optoélectronique. La mobilité des porteurs dépend de deux paramètres : la fréquence des interactions des porteurs avec le réseau cristallin et la masse effective des électrons. Les électrons se déplacent grâce à leur accélération due au champ électrique ainsi qu'à la diffusion par le réseau cristallin. La masse effective décrit l'action du potentiel cristallin. D'autres effets perturbateurs s'ajoutent à l'action de ce dernier. D'une part, il existe des perturbations locales du potentiel cristallin (dopant, alliages, ...) qui sont aussi sources d'autres types d'interactions des porteurs avec le réseau, d'autre part, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre (phonon) sous l'effet de l'agitation thermique. Par conséquent, les différentes interactions qui limitent la mobilité sont principalement :

I.6.1. Le couplage avec les impuretés :

Les impuretés ionisées contenues dans le cristal engendrent un potentiel coulombien qui perturbe la distribution périodique du potentiel cristallin. Alors, au voisinage d'une impureté ionisée, les trajectoires des électrons seront modifiées. Ceci diminue considérablement leur efficacité dans le transport du courant mais conservent leur énergie cinétique à cause des interactions élastiques. L'expression de la mobilité limitée par les impuretés ionisées varie en $N_i^{-1}T^{3/2}$ [25] où N_i représente le nombre total d'impuretés ionisées et T représente la température.

L'interaction entre les impuretés neutres et les porteurs de charges n'est pas coulombienne. Elle est présente dans toute la gamme de température que ce soit les basses ou hautes températures. Les impuretés ne sont pas ionisées quand le niveau énergétique correspondant à une impureté est en dessous du niveau de Fermi du semiconducteur.

I.6.2. Le couplage avec les phonons :

Il existe deux types de phonons : les phonons optiques où les atomes vibrent en opposition de phase et les phonons acoustiques pour lesquels les atomes vibrent en phase. Ces interactions phonon-électron se font par absorption ou émission de phonons, en respectant la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde.

I.6.2.1. Le couplage avec les phonons acoustiques :

Bien que l'interaction avec les phonons acoustiques soit présente dans toute la gamme de températures, elle est rarement prépondérante. Les collisions entre les électrons et les phonons acoustiques sont dues aux couplages par déformation du potentiel cristallin et aux interactions coulombiennes. Les chocs avec les phonons acoustiques sont des collisions élastiques dont l'effet principal est de rendre aléatoire la direction du vecteur de vitesse des électrons.

I.6.2.2. Le couplage avec les phonons optiques :

L'interaction avec les phonons optiques devient prépondérante aux hautes températures. Ceci est dû au fait qu'à basse température, le nombre de phonons est faible et par conséquent la probabilité qu'une interaction électron-phonon se produise soit faible, tandis qu'à haute température les vibrations du réseau augmentent.

Pour les semiconducteurs III-N, la mobilité des porteurs est due aux interactions élastiques des impuretés ionisées avec les porteurs libres [26]. Le calcul de la mobilité 2D d'une couche de GaN déposé sur AlGaN en fonction de la température [27] est représenté sur la figure 1.9. On constate d'après les résultats expérimentaux qu'aux températures élevées, les interactions avec les phonons optiques sont les plus prépondérantes, alors qu'aux faibles températures, les interactions avec les impuretés ionisées sont les plus pénalisantes pour la mobilité.

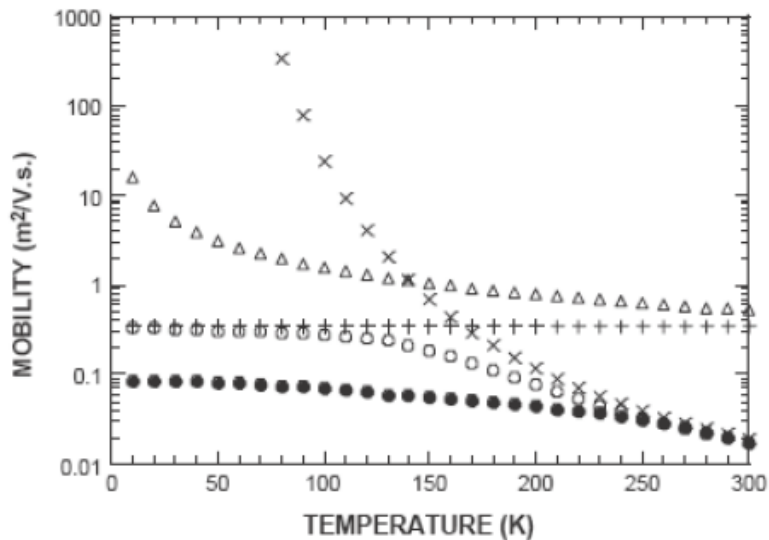


Figure 1.9 : Effet des interactions sur la mobilité en fonction de la température pour le GaN/AlGaN [27]

x : Phonons optiques ; Δ: Phonons acoustiques; + : impuretés ionisées;
 ○ :Total; ● :Expérimental

I.7. Technologie des diodes laser à base de nitrures

Les propriétés électroniques et optiques intéressantes des semiconducteurs III-N permettent à ces matériaux d'être conçus pour les applications dans les domaines optoélectroniques et micro-électroniques tels que les transistors et les diodes. Les diodes lasers sont des dispositifs optoélectroniques émettant un faisceau lumineux monochromatique cohérent amplifié (puissance optique).

L'idée du laser, qui signifie « amplification de lumière par émission stimulée, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation », a été proposée en 1957 par Watanabe et al. [28]. A partir de 1960, de nombreux travaux expérimentaux ont été effectués sur les diodes lasers [29,30] et l'intérêt pour la fabrication des diodes laser qui fonctionnent dans le régime continu n'a cessé d'augmenter.

La première diode laser fabriquée avec l'arséniure de gallium (GaAs) a été conçue en 1962. Puis en 1970 des chercheurs soviétiques et américains ont observé, à température ambiante, l'effet laser en régime continu pour une structure laser à double hétérojonction [31,32].

Les hétérostructures sont des structures semi-conductrices formées par deux ou plusieurs couches de semiconducteurs différents. En 1992, Akasaki et ses collaborateurs [33] réalisaient des LEDs AlGaIn/GaN à double hétérostructure.

Les structures à double hétérojonction ont plusieurs avantages, parmi lesquels :

- L'onde optique est confinée dans la couche d'indice de réfraction élevé grâce à un indice de réfraction élevé de la couche active par rapport à celui des couches adjacentes. On obtient un confinement de la lumière dans la couche active ainsi qu'une amélioration de la luminescence.
- La création de barrières de potentiel pour les électrons à cause de la discontinuité du gap d'énergie. Ceci aide à augmenter la densité des porteurs dans la couche active pour augmenter leur recombinaison.

La diode laser à hétérojonction est schématisée dans la figure 1.10.

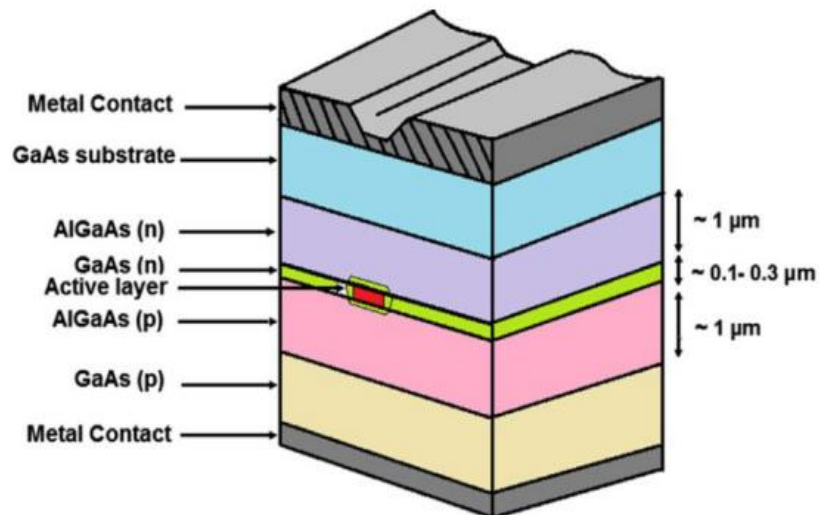


Figure 1.10 : Illustration schématisée d'une structure laser à double hétérojonction

En 1980, en remplaçant la zone active de la diode laser à hétérojonction par une couche nanométrique, la diode laser à puits quantique est née.

I.8. Diodes lasers à puits quantiques :

Les puits quantiques sont des structures de quelques nm d'épaisseur où on y trouve un empilement de couches d'un semiconducteur de faible gap. Afin de permettre le confinement des porteurs de charges, ce semiconducteur est entouré de matériaux de plus grands gaps. Ils présentent d'excellentes caractéristiques :

- Une bonne stabilité thermique.
- Un bon rendement quantique.
- Une densité de courant de seuil inférieure à celle des lasers à double hétérojonction.

Les semiconducteurs à puits quantiques présentent d'excellentes propriétés optiques et électriques [3].

Les niveaux d'énergie E_n dans lesquels les porteurs de charges confinés se situent sont discrets. Ils sont associés à une fonction d'onde Ψ_n . Cette dernière ainsi que les niveaux d'énergie peuvent être déterminés après la résolution de l'équation de Schrödinger en tenant compte des directions (x, y et z), la profondeur, la largeur et l'épaisseur du puits comme illustré sur la figure 1.11.

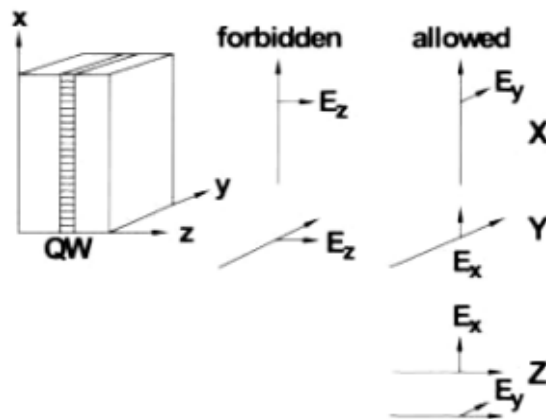


Figure 1.11 : Schéma de la région de confinement du puits quantique et axes [35]

Les niveaux d'énergie correspondent à un gaz de Fermi à deux dimensions selon les deux directions x et y [35] :

$$E = \frac{\hbar}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) \quad (1.1)$$

Tandis que suivant la direction z, l'équation de Schrödinger est résolue pour une particule confinée dans un puits de potentiel :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar}{2m^*} \frac{d^2\psi}{dz^2} = E_\psi & \text{à l'intérieur du puits} \\ -\frac{\hbar}{2m^*} \frac{d^2\psi}{dz^2} + V_\psi = E_\psi & \text{à l'extérieur du puits} \end{cases} \quad (1.2)$$

\hbar représente la constante de plank.

m^* représente la masse effective des électrons.

V_ψ représente la barrière de potentiel.

Les fonctions d'onde s'annulent aux frontières du puits à profondeur infinie [35]:

$$\begin{cases} E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{L_z}\right)^2 \\ \Psi_n = A \sin\left(\frac{nz}{L_z}\right) \end{cases} \quad (1.3)$$

Où A est une constante.

Pour le cas d'un puits à profondeur finie, la fonction d'onde est exprimée sous la forme suivante [35] :

$$\Psi = \begin{cases} A e^{k_1 z} & \text{à l'extérieur du puits} \\ B \sin(k_2 z + \delta) & \text{à l'intérieur du puits} \\ C e^{-k_1 z} & \text{à l'extérieur du puits} \end{cases} \quad (1.4)$$

A, B, C et δ représentent des constantes.

Les porteurs peuvent se distribuer aux frontières pour ce type de puits. Ce phénomène est contrôlé par l'écart d'énergie $\Delta E_g = E_g(\text{barrière}) - E_g(\text{puits})$.

D'après la relation (1.4) et en s'appuyant sur les conditions aux limites de la fonction d'onde ainsi que de sa dérivée, on trouve :

$$\begin{cases} k_1 = \left[\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}\right]^{1/2} \\ k_2 = \left[\frac{2mE}{\hbar^2}\right]^{1/2} \end{cases} \quad (1.5)$$

$$E(n, k_x, k_y) = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) \quad (1.6)$$

La figure 1.12 montre la répartition des électrons et des trous respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence. Les niveaux d'énergie des électrons sont quantifiés sur des niveaux E_{c1} , E_{c2} et E_{c3} . Ces énergies dépendent de l'épaisseur du puits. Les trous, quant à eux, sont répartis sur des niveaux de trous lourds hh_1 , hh_2 et hh_3 et des trous légers lh_1 et lh_2 .

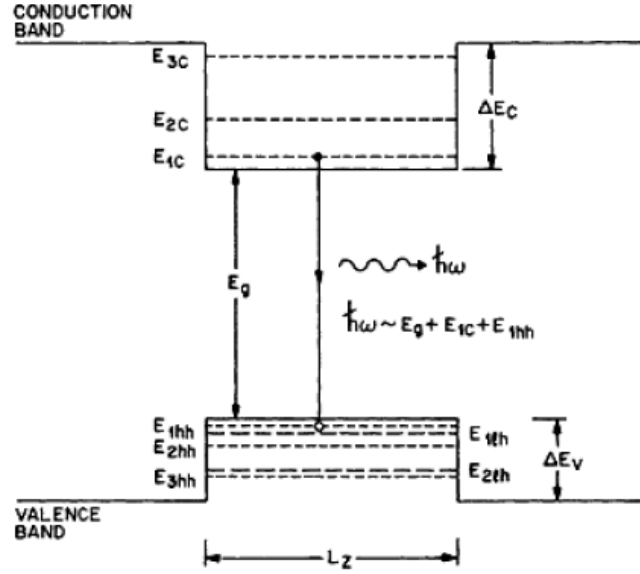


Figure 1.12 : Représentation des niveaux d'énergie dans un puits quantique [36]

Les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence sont la cause des émissions de la lumière.

$$E = E_g + E_{nc} + E_{nv} + \frac{\hbar^2}{2m_r} (k_x^2 + k_y^2) \quad (1.7)$$

Où m_r représente la masse réduite et que $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ avec m_e est masse de l'électron et m_h la masse du trou.

Puisque le niveau d'énergie des trous lourds est le plus élevé dans la bande de valence, alors la transition la plus dominante est celle des trous lourds pour les transitions suivantes:

$$\begin{cases} E_{c1} \rightarrow E_{1h1} \text{ ou } E_{c1} \rightarrow E_{hh1} \\ E_{c2} \rightarrow E_{1h2} \text{ ou } E_{c2} \rightarrow E_{hh2} \\ E_{c3} \rightarrow E_{1h3} \text{ ou } E_{c3} \rightarrow E_{hh3} \end{cases} \quad (1.8)$$

D'où

$$E = E_g + E_{1c} + E_{1hh} \quad (1.9)$$

I.9. Conclusions :

Nous avons présenté dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs III-V à base de nitrure. Ces derniers sont très utilisés en micro-électronique de puissance et l'optoélectronique avancée grâce à leurs excellentes propriétés.

Leur large plage du gap permet de balayer un spectre qui s'étend de l'infrarouge à l'ultraviolet d'où leurs multiples applications dans les dispositifs optoélectroniques. Nous avons cité quelques applications des matériaux III-V à base de nitrure telles que les Diodes Laser à puits quantiques, leur fonctionnement, leur structure ainsi que leurs intérêts.

Références bibliographiques :

- [1] Y.K. Kuo, M.C. Tsai, S.H. Yen, Numerical simulation of blue InGaN light-emitting diodes with polarization-matched AlGaInN electron-blocking layer and barrier layer, *Opt. Commun.* 282 (21 (2009) 4252–4255.
- [2] F. Tran, P. Blaha, Accurate bandgaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (22) (2009) 5–8.
- [3] A. Assali, Etude des dispositifs optoélectroniques à base des hétérostructures semiconductrices, ENPO 2016.
- [4] C. Lamberti, *Surf. Sci. Rep.* 53 (2004) 1–197.
- [5] T. Baghdadli, Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen 2009.
- [6] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, Paris (2001).
- [7] A. Philippon, Thèse de Doctorat, Université de Limoges 2007.
- [8] H. Qin, X. Luan, C. Feng, D. Yang, G. Zhang, Mechanical, Thermodynamic and Electronic Properties of Wurtzite and Zinc-Blende GaN Crystals, *Materials*, 10(12), 1419(2017)
- [9] F. Litimein, B. Bouhafs, Z. Dridi, P. Ruterana, The electronic structure of wurtzite and zinc blende AlN: an *ab initio* comparative study, *New J. Phys.* 4, 64 (2002)

- [10] S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand, R.A. Abram, Electronic structure calculations on nitride semiconductors, University of Durham 2000.
- [11] C. Stampfl, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, Doping of Al_xGa_{1-x}N alloys, Mater. Sci. Eng. B59, 253, 1999.
- [12] G. Ghione, Semiconductor Devices for High-Speed Optoelectronics, Cambridge University Press 2009.
- [13] W. Shan, J.W. Ager III, K.M. Yu, W. Walukiewicz, E.E. Haller, M.C. Martin, W.R. McKinney, W. Yang, J. Appl. Phys. 89 (1999) 8505.
- [14] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, H. Amano, Electron. Lett. 32 (1996) 1105.
- [15] E. Fred Schubert, Light Emitting Diodes and Solid-State Lighting, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY 12180.
- [16] M.S. Shur, IEEE transactions on electron devices, vol. 57, no.1, January 2010.
- [17] A. Goossens, J. Schoonman, Electrochim. Acta 40 (1995) 1339.
- [18] Y. Kumashiro, J. Mater. Res. 5 (1990) 2933.
- [19] V.A. Elyukhin, Phys. Stat. Sol. 2 (2005) 3556.
- [20] J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, R.C. Reedy, A.B. Swartzlander, B.M. Keyes, A.G. Norman, BGaInAs alloys lattice matched to GaAs, Applied Physics Letters 76(2000) 1443-1445.
- [21] S. Gautier, G. Patriarche, T. Moudakir, M. Abid, G. Orsal, K. Pantzas, D. Troadec, A. Soltani, L. Largeau, O. Mauguin, A. Ougazzaden, Journal of Crystal Growth 315 (2011) 288–291.
- [22] V. Ravindran, M. Boucherit, A. Soltani, S. Gautier, T. Moudakir, J. Dickerson, P. L. Voss, M.-A. di Forte-Poisson, J.-C. D. Jaeger, and A. Ougazzaden, Applied Physics Letters 99(2012) 243503.

- [23] V. Ravindran, A. Ougazzaden, M.-A. di Forte-Poisson, A. Soltani, J.-C. D. Jaeger. Patent pending (référence n° 11 01167).
- [24] A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape Phil.Res. Rep. 13, 1–9, Feb. 1958.
- [25] H. Brooks, Physics Review, vol 23, P 879, 1951.
- [26] G. E. Stillman, C. M. Wolfe, Thin solid Films, 31, 69-88, 1976.
- [27] S. Gökdena, A. Ilgaza, N. Balkanb, S. Mazzucato, The effect of scattering mechanisms on the low field mobility in GaN/AlGaN heterostructures, Physica E 25, 86–92, 2004.
- [28] Y. Watanabe and J. Nishizawa, Japan Patent 22, 273217, 1957.
- [29] N. G. Basov, O. N. Krokhin, and Yu. M. Popov, Sov. Phys. JETP. 13, 1320, 1961.
- [30] W.P. Dumke, Phys. Rev. 127, 1559, 1962.
- [31] I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, and S. Sumski, Appl. Phys. Lett. 17, 109, 1970.
- [32] H. Kressel and F. Z. Hawrylo, Appl. Phys. Lett. 17, 169, 1970.
- [33] I. Akasaki and H. Amano, Room temperature ultraviolet/blue light emitting devices based on AlGaIn/GaN multi-layered structure, Extended Abstracts of the 1992 International Conf. Solid State Devices and Materials, pp. 327–329, Aug. 1992.
- [34] H. Nasim, Y. Jamil, Diode Lasers: From laboratory to industry, Optics & Laser Technology 56, 211–222, 2014.
- [35] R. Maciejko, Optoélectronique, Ecole Polytechnique de Montréal, 2002.
- [36] P. Bhattacharya, Properties of III-V Quantum Wells and Superlattices, University of Michigan Ann Arbor, Michigan 48109-2122, USA, July 1996.

Chapitre 2 : Méthodes de calculs ab initio

II.1. Introduction :

La description des propriétés structurales, électroniques et optiques des interactions entre les particules a toujours été un défi majeur pour la physique de l'état solide. Le problème réside dans le fait de comment déterminer les propriétés des systèmes multi-particules à partir des lois de la mécanique quantique. Des efforts ont été consacrés pour le développement d'une multitude de méthodes théoriques afin de déterminer les propriétés physiques ainsi que d'interpréter des mesures expérimentales. Parmi ces méthodes, il y a tout d'abord les méthodes empiriques qui, pour déterminer les propriétés physiques des matériaux, ont besoin des données expérimentales. Ensuite il y a les méthodes semi-empiriques qui nécessitent la connaissance de données expérimentales ainsi que de paramètres atomiques. Enfin il y a les méthodes ab-initio qui n'ont besoin que de constantes atomiques pour déterminer les propriétés physiques des particules, qui se trouvent en interaction, en déterminant les valeurs propres et vecteurs propres associés aux régimes stationnaires d'un système donné, qui se fait par le biais de la résolution de l'équation de Schrödinger.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée au début des années 60 du siècle précédent [1]. La DFT est devenue parmi les méthodes les plus abordées lors des calculs quantiques de la structure électronique du solide.

Toutefois, Une méthode qui se base sur la DFT a été développée : c'est la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Elle est utilisée pour calculer les structures électroniques des matériaux semiconducteurs.

L'équation (2.1) représente l'équation de Schrödinger pour un système stationnaire formé de N_e électrons liés, de coordonnées d'espace \vec{r}_i et de N_N noyaux de coordonnées d'espace \vec{R}_N .

$$H\Psi(\vec{R}_N, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_N, \vec{r}_i) \quad (2.1)$$

H représente l'hamiltonien du système, Ψ_n sa fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n , où n est un nombre entier. L'hamiltonien exact du système (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction de répulsion ou d'attraction s'écrit :

$$H_{tot} = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{e-e} + V_{N-e} \quad (2.2)$$

Telles que :

T_N représente l'énergie cinétique des noyaux.

T_e représente l'énergie cinétique des électrons.

V_{N-N} représente l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

V_{e-e} représente l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{N-e} représente l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Dans cette approximation, on prend compte le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons (les noyaux ont un mouvement plus lent que celui des électrons) et donc on néglige le mouvement des noyaux et on ne prend en considération que celui des électrons. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux T_N ainsi que l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux V_{N-N} seront négligées. Cette approximation est aussi appelée « adiabatique » du fait qu'elle consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. L'hamiltonien sera réduit à :

$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} \quad (2.3)$$

Cette approximation atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter un problème à n_e électrons d'où l'apparition d'autres approximations telles que les approximations des électrons libres (Hartree) [2] et Hartree-Fock [3].

II.3. Approximation de Hartree :

Elle est basée sur l'hypothèse des électrons libres, autrement dit elle ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et les états de spin. Elle consiste à chercher les fonctions propres Ψ de l'Hamiltonien sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \quad (2.4)$$

Elle conduit aux constatations suivantes :

- Il y a un excès lors de l'estimation de l'énergie potentielle de répulsion V_{e-e} du système électronique.
- Elle ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli.

Ainsi l'approximation de Hartree-Fock [3] a été introduite afin de prendre en compte les interactions entre les électrons et le spin.

En utilisant la méthode variationnelle pour la minimalisation de l'Hamiltonien, on obtient l'énergie moyenne des électrons $\langle H \rangle$.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.5)$$

Pour minimiser l'énergie moyenne électronique, le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit être solution de l'équation de Schrödinger à une particule.

$$[-\nabla^2 + w(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (2.6)$$

Le terme $w(r)$ possède la périodicité du réseau de Bravais et représente l'attraction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du système.

Le terme $U_i(r)$ représente la répulsion coulombienne exercée par tous les électrons j se trouvant dans l'état Ψ_j sur l'électron i . Il est appelé potentiel moyen auto cohérent.

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (2.7)$$

Où

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (2.8)$$

L'équation (2.8) nous donne la densité électronique au point r' .

L'équation (2.6) n'est pas unique puisqu'il existe une équation pour chaque électron. Ces équations sont couplées entre elles par les différents potentiels $U_i(r)$. Ces équations ne peuvent pas être résolues sans l'introduction d'approximations supplémentaires. De ce fait, il existe quelques méthodes pour la résolution de ces équations :

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [4,5], applicables aux bandes de conduction « s-p » des métaux.
- Les méthodes qui utilisent la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) [4 ,6] adaptées aux bandes « d » des métaux de transition.
- Celles du type ondes planes augmentées (APW) [7] utilisables pour les études d'une large gamme de matériaux.

II.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

C'est une théorie dont la fonction fondamentale est la densité électronique et non pas la fonction d'onde ce qui permet de simplifier le problème à plusieurs corps, puisque la connaissance de toutes les fonctions d'ondes n'est plus nécessaire, on a seulement besoin de connaître la densité électronique. Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1] dont l'idée fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique. Ils ont montré que le extérieur fixe $V_{ext}(\vec{r})$ où se déplace un système de N_e électrons en interaction est rigoureusement représenté par une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(\vec{r})$:

$$E = E(\rho) \quad (2.9)$$

Alors la connaissance de la densité électronique est suffisante pour la détermination de toutes les fonctions d'ondes. Hohenberg et Kohn ont montré que la densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$, et toutes les propriétés sont fonctionnelles de cette densité fondamentale.

II.4.1. Equations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [8] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

Tels que :

$T_s[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie cinétique d'une particule libre.

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

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

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

Kohn et Sham ont proposé de résoudre le système d'équation auto-cohérent suivant :

$$\begin{cases} H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS}\varphi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (2.11)$$

Où : ε_i^{KS} représente les valeurs propres monoélectroniques et $\varphi_i(\vec{r})$ représente les fonctions d'ondes propres monoélectroniques. Ces deux termes nous permettent de déterminer la densité électronique $\rho(\vec{r})$. $V_{eff}(\vec{r})$ est le potentiel efficace dans lequel se déplacent les particules, il est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Avec :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' \quad (2.13)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.14)$$

A partir des équations (2.10-2.14) on obtient :

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - \int d^3\vec{r} V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

En remplaçant un problème de N_e électrons en interaction par un problème de N_e électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale réduit considérablement les calculs.

Tous les termes des énergies ainsi que leurs potentiels associés peuvent être déterminés à partir des équations de Kohn et Sham à l'exception du potentiel d'échange-corrélation qui n'est pas connu exactement d'où l'introduction de quelques approximations afin de palier à ce problème.

II.4.2. L'Approximation de la Densité Locale LDA :

Les premiers à avoir proposé cette approximation sont Sham et Kohn [9] afin de résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement homogène. Pour cela, deux hypothèses ont été proposées :

- Les effets de l'échange et de la corrélation sont dominés par la densité au point r
- La densité est une fonction qui varie lentement.

Cependant, dans les molécules et les solides, la densité varie sensiblement dans l'espace. Malgré cela, L'approximation LDA a été utilisée avec beaucoup de succès dans de nombreux systèmes.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut s'exprimer par la formule suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.16)$$

Sachant que $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

II.4.3. L'Approximation de la Densité Locale de Spin LSDA :

L'approximation locale de densité de spin (LSDA) est une simple généralisation du LDA afin d'inclure le spin électronique, en effet la LSDA utilise les mêmes principes que la LDA en différenciant les populations électronique de spin majoritaire et minoritaire $\rho^\uparrow(r)$ et $\rho^\downarrow(r)$ dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation. Ainsi, la fonctionnelle d'énergie E_{xc} dépend à la fois des densités des spin hauts et spin bas:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] d\vec{r} \quad (2.17)$$

Où ρ est la densité électronique et ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation du gaz à électron homogène (HEG) :

$$\varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] = \varepsilon_x[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] + \varepsilon_c[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] \quad (2.18)$$

Avec ε_x est l'énergie d'échange et ε_c celle de corrélation.

ε_c d'un HEG est obtenue en utilisant la formule suivante [10]

$$\varepsilon_c = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[\rho_\uparrow^{4/3} + \rho_\downarrow^{4/3} \right] \quad (2.19)$$

Cette approximation s'est avérée incroyablement réussie et donne de bons résultats. Cependant, certaines quantités telles que le module et l'énergie cohésive sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de réseau et les longueurs de liaison sont sous-estimées, et donnent également une mauvaise description dans le cas de certains systèmes magnétiques.

II.4.4. L'Approximation du Gradient Généralisé GGA :

Les deux approximations précédentes (LDA ou LSDA) donnent d'excellents résultats fiables et bien adaptés aux calculs d'un système avec une densité électronique uniforme. Cependant, expérimentalement il est très difficile de trouver des solides ou molécules avec une densité électronique uniforme puisqu'en réalité la densité électronique possède une variation spatiale. Pour cela, une autre méthode a été introduite, elle est appelée l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est en fonction de la densité d'électrons et également de son gradient. Elle est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.20)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}), \nabla(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (2.21)$$

Mais il y a une certaine liberté pour incorporer le gradient de densité, et donc plusieurs versions de GGA existent comme celles de Perdew et ces collaborateurs [11-13].

Quoi qu'il en soit, ces méthodes offrent des avantages significatifs en précision et elles fournissent des résultats fiables en comparaison avec la LDA.

II.4.5. L'approche mBJ (modified Becke-Johnson):

Une nouvelle approche appelée « mBJ, modified Becke–Johnson » a été développée récemment [14]. Elle traite le potentiel d'échange-corrélation et elle est très efficace pour le calcul des propriétés optiques et électroniques. Les gaps d'énergie trouvés par cette nouvelle approche sont très proches aux gaps expérimentaux. Ce potentiel est donnée par l'équation suivante :

$$V_{x\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c \left(V_{x\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{10t_{\sigma}(r)}{3\rho_{\sigma}(r)}} \right) - \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{10t_{\sigma}(r)}{3\rho_{\sigma}(r)}} \quad (2.22)$$

Où $t_{\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et $V_{x\sigma}^{BR}$ est le potentiel de Becke–Roussel, qui modélise le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange. Le coefficient c a été proposé pour être déterminé de manière auto-cohérente à partir de la densité de charge $\rho_{\sigma}(r)$.

II.4.6. Le cycle numérique de la DFT :

Pour simplifier les calculs, la résolution des équations de Kohn et Sham se fait pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Elle se fait alors d'une manière itérative en utilisant le cycle auto-cohérent de la figure (2.1). La processus commence par une superposition de densités atomiques pour introduire la densité cristalline initiale $\rho_{in}(\vec{r})$, puis on utilise cette densité pour calculer le potentiel $V(\vec{r})$. Puis une densité de charge de sortie $\rho_{out}(\vec{r})$ est construite. Des tests de convergence se font alors sur cette densité de charge de sortie. Si la convergence est vérifiée alors le cycle se termine sinon on mélange les deux densités de charge $\rho_{in}(\vec{r})$ et $\rho_{out}(\vec{r})$ suivant l'équation (2.23) et la procédure se répète jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.23)$$

Où α représente le paramètre de mixage et i représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

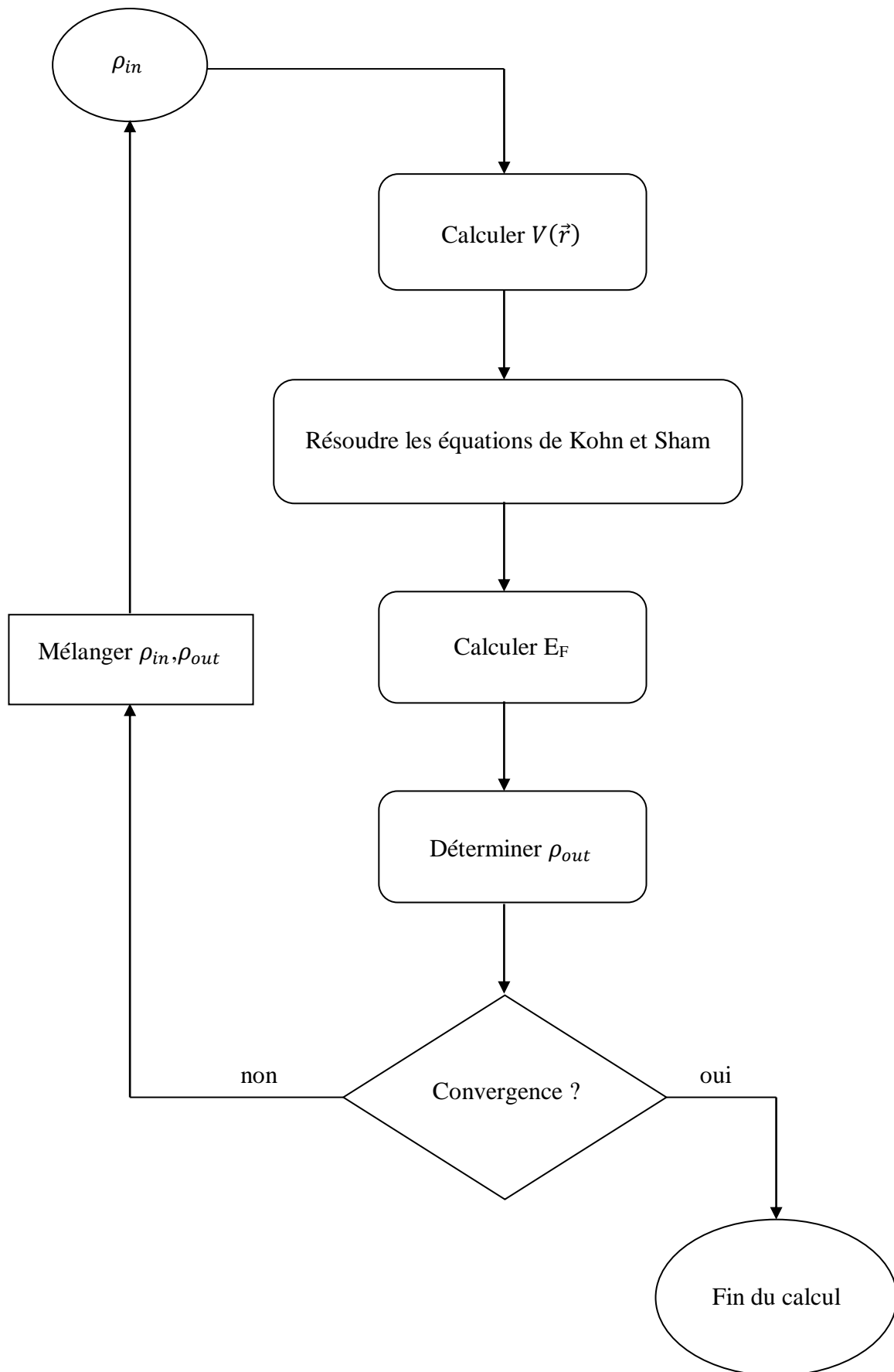


Figure 2.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW :

Les approches telles que la LDA et la GGA sont des approches approximatives pour la résolution des équations de Kohn et Sham. A cet effet, d'autres approches ab-initio ont été élaborées pour résoudre ces équations de Kohn et Sham afin de déterminer la structure de bande électronique des matériaux. On peut citer la méthode des ondes planes augmentées APW [7], la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW [15].

II.5.1. La méthode des Ondes Plane Augmentées APW :

La méthode APW consiste à supposer que la cellule unitaire d'un cristal peut être divisée en deux régions (voir la figure 2.2). Elle a été développée par Slater [7,16].

- La région des sphères, au voisinage des noyaux atomiques, où le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome et son de la forme « Muffin-Tin » (MT), ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- La région interstitielle, occupant l'espace entre les atomes, où le potentiel et les fonctions d'onde sont considérés comme lisses. Le potentiel dans cette région est considéré constant et les fonctions d'onde sont développées en ondes planes.

Par conséquent, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes suivant la région considérée :

- Des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère atomique MT (région I).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Alors la fonction d'onde $\phi(\vec{r}, E)$ est de la forme :

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad I \end{cases} \quad (2.24)$$

Où R_{α} , Ω , U_l et Y_{lm} représentent respectivement le rayon de la sphère MT, le volume de la cellule unitaire, la fonction radiale et l'harmonique sphérique

A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement en harmoniques sphériques.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (2.25)$$

$V(r)$ et E_l sont respectivement la composante sphérique du potentiel dans la région I et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales données par l'équation (2.25) sont orthogonales à tout état propre du cœur [17]. Mais cette orthogonalité disparaît au bord de la sphère [15]. Ceci est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (2.26)$$

U_1 et U_2 sont respectivement les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a montré que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas où le potentiel est constant. Les fonctions radiales sont, quant à elle, des solutions quand on a affaire à un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

On peut noter que cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux compacts tels que les structures cubiques à faces centrées. Toutefois, elle s'avère moins précise lorsque la symétrie de la structure devient faible.

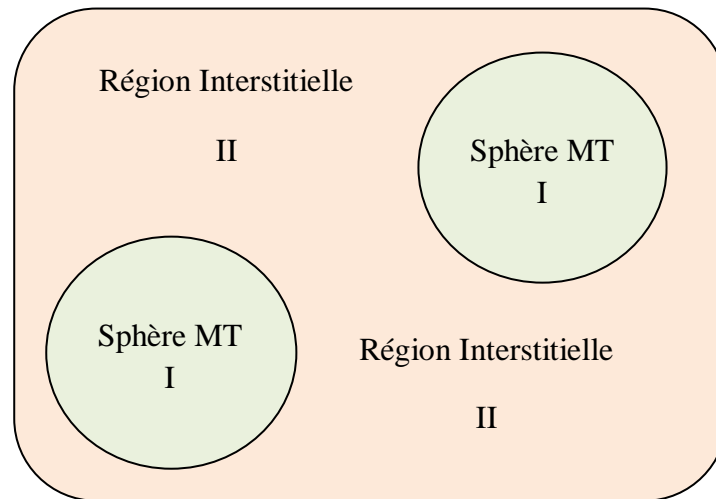


Figure 2.2 : Répartition de la cellule unité selon la méthode APW :

I : Région MT

II : Région interstitielle.

Pour que la continuité de l'énergie cinétique à la surface de la sphère MT soit assurée, les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction des coefficients $C_{\vec{G}}$ à partir du développement des harmoniques sphériques des ondes planes dans les régions interstitielles. Ces coefficients A_{lm} sont décrits par la formule suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (2.27)$$

L'origine est prise au centre de la sphère MT et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir des coefficients $C_{\vec{G}}$ des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l , qui constituent les coefficients vibrationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles notées par (G) deviennent alors des ondes planes compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères MT et par la suite correspondent à des ondes planes augmentées.

A partir de l'équation (2.27), on trouve que la fonction $U_l(r)$ pourrait être nulle pour certaines valeurs des paramètres d'énergie E_l . Les ondes planes et les fonctions radiales deviennent alors découplées au niveau de ces énergies.

Dans le but de surmonter les problèmes liés à la méthode APW, plusieurs changements ont été apportés à cette méthode. Parmi les changements, il y a ceux proposés par Koelling [17] et Andersen [15]. Les changements consistent à représenter les fonctions d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $E(r)$, on obtient ainsi la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW.

II.5.2. La méthode des Ondes Plane Augmentées Linéarisées LAPW :

C'est l'une des méthodes les plus précises pour le calcul des cristaux, développée par Andersen en 1975 [15]. Cette méthode a amélioré considérablement la méthode des ondes planes augmentées APW développée par Slater [16]. Les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2.28)$$

A la surface de la sphère MT, les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. En termes de base, les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW et s'écrivent :

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad II \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad I \end{cases} \quad (2.29)$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie $U_l(r)$. Ils sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW. A l'intérieur de la sphère MT, les fonctions LAPW sont développées en ondes planes linéairement augmentées (LAPW) qui montrent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW) dans la méthode APW. En effet, dans la méthode LAPW, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW qui sont constituées, quant à elles, que d'une seule fonction radiale. De plus, à l'intérieur de la sphère MT, les potentiels non sphériques peuvent être traités sans difficulté.

Parmi les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- Elle a résolu le problème d'asymptote, en introduisant la dérivée de la fonction radiale qui assure la continuité des ondes planes et les secteurs locaux à la surface des sphères.
- Les énergies de bandes aux points K sont calculées avec une seule diagonalisation. Par contre, dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

Toutefois la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Donc les calculs avec cette méthode sont moins précis que ceux de la méthode APW, puisque cette dernière reproduit les fonctions d'onde très correctement.

III.6. Le code WIEN2K :

Le code de calcul WIEN2K contient une multitude de programmes permettant d'effectuer plusieurs calculs auto-cohérents. On peut citer par exemple :

- NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins et vérifie le non chevauchement des sphères.
- KGEN : Ce programme génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie d'un groupe d'espace et détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- LSTART : Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique au rayon MT.
- DSTART : Il génère une densité de départ pour le lancement du cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées lors de l'exécution du programme LSTART. Le principe est d'initialiser et répéter un cycle self consistant jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Un cycle self consistant comprend les étapes suivantes :
 - LAPW0 : Il calcule le potentiel en utilisant la densité d'électron.
 - LAPW1 : Ce programme génère la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement S. Il génère aussi les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres.
 - LAPW2 : Ce programme génère les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres en résolvant l'équation de Kohn et Sham et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point k dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.
 - LCORE : Ce programme permet de résoudre les états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.
 - MIXER : Ce programme permet de combiner et mixer les densités d'électron.

Le code WIEN2K fonctionne suivant l'organigramme de la figure 2.3

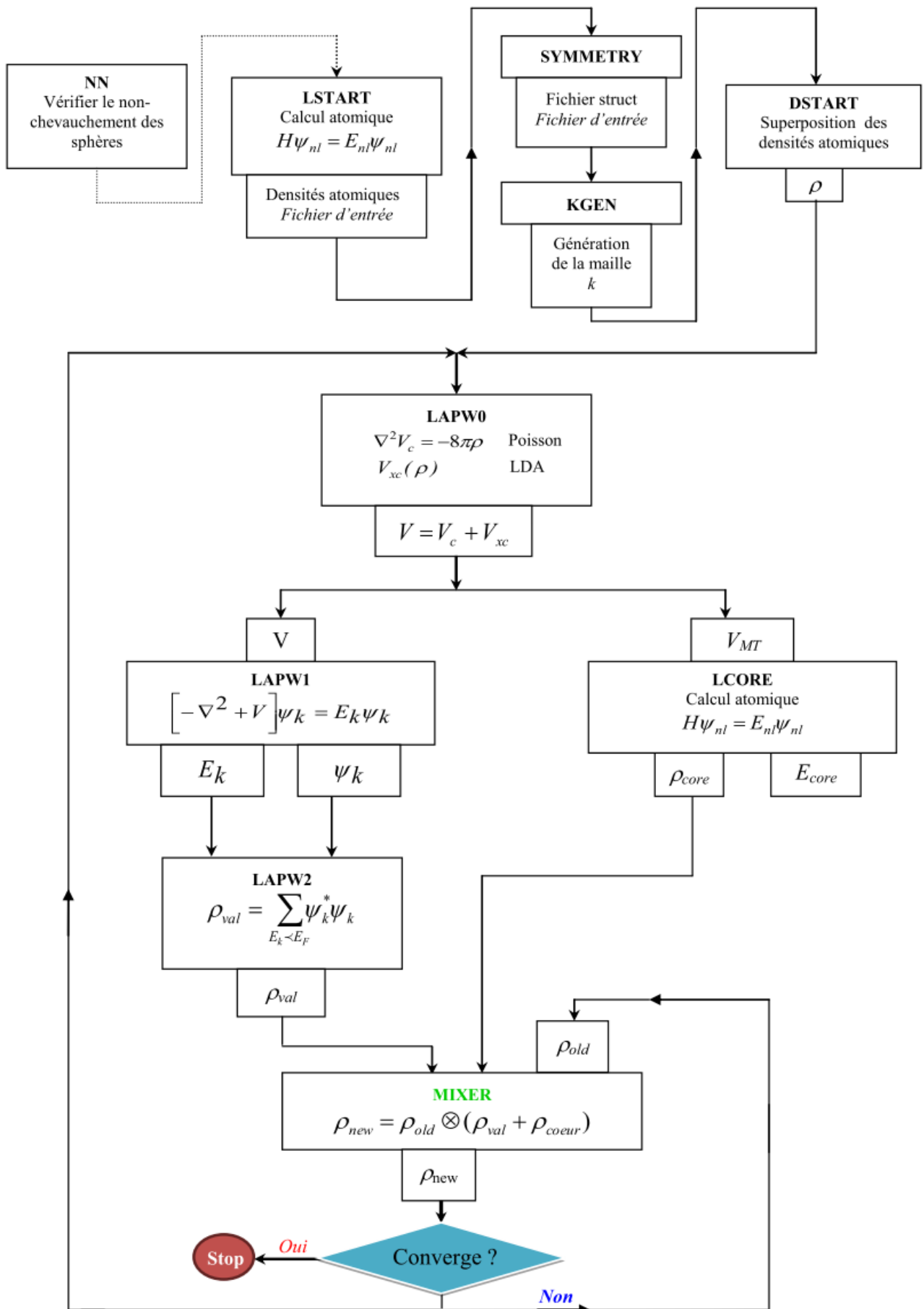


Figure 2.3 : Fonctionnement du code WIEN2K

III.7. Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de faire quelques rappels sur les méthodes ab-initio telles que la méthode des ondes planes augmentées APW ainsi que la méthode des ondes plane augmentées linéarisées LAPW qui sont basées sur les transformations de Kohn et Sham. La méthode LAPW est en général plus précise que celle de la méthode APW ou d'autres méthodes théoriques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est basée sur ces méthodes et a été développée par Hohenberg et Kohn afin d'étudier les propriétés de l'état fondamental des atomes, molécules ou solides en connaissant la densité électronique. La DFT est une méthode assez performante pour traiter les l'énergie et du potentiel à l'exception de l'énergie et du potentiel d'échange et de corrélation qui n'est pas encore connue avec précision. A cet effet, plusieurs approximations ont été apportées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. On peut citer l'approximation de la densité locale LDA, l'approximation du gradient généralisé GGA le potentiel Becke-Johnson modifié mBJ.

Enfin on a donné un petit rappel sur le code WIEN2K que nous avons utilisé dans nos calculs.

Références bibliographiques :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, (1964) 864.
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89
- [3] V. Fock, Z. Phys. 62 (1930) 795.
- [4] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, V2, Chap. 8 (1965).
- [5] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [6] F. Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [8] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [9] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. 145 (1966) 561.
- [10] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom", Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 (1930) 376.
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. 45 (1993) 13244.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996).
- [13] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. Let. 100 (2008) 136406.
- [14] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [15] O.K. Andersen, phys. Rev. B12 (1975) 3060.
- [16] J.C. Slater, Adv. Quantum. Chem. 1 (1964) 35.
- [17] D.D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

III.1. Introduction :

En vertu de l'approche théorique présentée dans le chapitre (2) permettant le calcul des structures périodiques sur des bases quantiques bien définies. Il nous a semblé important de faire une étude systématique avec un protocole bien établi. Tout d'abord, une étude *ab initio* des binaires parents constituant nos hétérostructures à puits quantique s'impose, cela dans le sens où les composés sont pris sans effet de relaxation.

III.2. Paramètres de convergence :

Avant de préciser l'apport de notre travail et d'entamer l'étude de nos structures, notre souci est d'acquérir la maîtrise du code *ab initio* utilisé ici WIEN2K. En fait, L'exactitude de nos calculs auto-cohérents dépend normalement de la résolution de l'ensemble de base ψ_k , et de l'échantillonnage des points spéciaux \mathbf{k} dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K. L'optimisation de la procédure de calcul utilise comme critère la recherche du minimum de l'énergie électronique totale. Le minimum est atteint en deux temps. Nous avons commencé par fixer la grille de la zone de Brillouin avec laquelle nous avons procédé à un calcul d'énergie pour différentes valeurs croissantes de la grille \mathbf{k} . Nous avons observé que l'énergie totale minimale s'est stabilisée à partir d'une grille égale (12×12×12) correspond à un développement de 2000 termes d'ondes planes pour les binaire et 500 pour les hétérostructures. La grille étant paramétrée, d'autres tests ont été effectués sur les paramètres de coupure comme le produit entre le rayon muffin-tin moyen R_{mt} et le vecteur \mathbf{K}_{max} ($R_{mt} \times$

K_{\max} , noté $R_{K_{\max}}$) et le choix de G qui désigne soigneusement le nombre des ondes planes. Un produit représentant le plus grand vecteur des K_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.. A cause du développement récent des nouvelles techniques de simulation comme la méthode des ondes planes linéairement augmentées FP-LAPW dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et qui a permis une assez bonne prédiction des propriétés des matériaux avec une très bonne précision, Nous nous sommes intéressés à cette méthode qui est utilisée par le code WIEN2K. Nous avons aussi utilisé l'approximation de la densité locale LDA ainsi que l'approximation mBJ (modified Beke-Johnson) pour tous nos calculs sur ce code. Elles nous ont permis de trouver d'assez bons résultats en comparaison avec la littérature.

III.3. Propriétés structurales des binaires GaN, AlN, InN et BN :

A la vue de toutes les considérations précédentes il est judicieux de commencer notre recherche par les propriétés physiques des composés binaires. Afin de déterminer les propriétés structurales à l'état fondamentale des matériaux GaN, AlN, InN et BN, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale du système pour plusieurs volumes au voisinage de la valeur expérimentale à l'aide de la méthode FP-LAPW tout en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation LDA. Les valeurs de l'énergie obtenues ont été interpolées par l'équation d'état empirique (3.1) de Murnaghan [1]. Ceci nous permet d'obtenir le paramètre de maille (a), le module de compression (B_0) ainsi que la première dérivée du module de compression (B').

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{1}{(B'-1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (3.1)$$

Avec :

E : l'énergie totale,

E_0 : l'énergie de l'état fondamental,

B_0 : le module de compression,

B' : la dérivée première du module de compression,

V : le volume de la maille

V_0 : le volume initial de la maille.

Les figures (3.1-3.4) représentent les variations de l'énergie totale du système en fonction du volume pour les composés GaN, AlN, InN et BN. Les résultats obtenus à l'état d'équilibre des paramètres du réseau a , le module de compressibilité B_0 , et sa première dérivée B' par rapport à la pression pour la structure zinc blende des composés GaN, AlN, InN et BN sont regroupés dans le tableau 3.1 où ils sont comparés aux valeurs expérimentales.

Nous remarquons, à travers ces résultats, que les paramètres du réseau à l'équilibre obtenus par l'approximation LDA sont probablement un peu sous-estimés par rapport aux datas expérimentales avec une erreur de 0.9% (GaN), 0.8% (InN), 0.7% (AlN) et 0.8% (BN). Cela est tout à fait commun si nous considérons l'approche LDA utilisée [2]. Nous pouvons constater que les paramètres structuraux des composés binaires sont en bon accord avec les données expérimentales [3-8]. En ce qui concerne les calculs du module de compressibilité, nous constatons que les valeurs données par LDA sont surestimés par rapport aux données expérimentales. Il est aussi intéressant de noter que le module de compressibilité décroît en allant du numéro atomique Z des cations *du plus petit* au plus élevé BN \rightarrow GaN \rightarrow AlN \rightarrow InN. Ceci suggère que le composé InN est plutôt le plus compressible parmi ses binaires choisis BN, AlN et GaN. Les valeurs élevées du module de compressibilité confirment la forte rigidité (dureté) des matériaux de la famille III-nitride. Cette propriété est intimement liée à la valeur de l'électronégativité du composé binaire lui-même ce qui rend ces matériaux plus prometteurs pour réaliser des dispositifs micro-électroniques de puissance.

Tableau 3.1 : Paramètres de mailles a (Å), module de compression B_0 (GPa) et sa dérivée première B' pour les binaires (BN, AlN, GaN et InN)

	BN	AlN	GaN	InN
a	3.58, 3.61 ^a , 3.62 ^b	4.35, 4.38 ^c	4.46, 4.50 ^d	4.94, 4.98 ^e
B_0	399.97, 369 ^a	216.46, 202 ^e	204.63, 190 ^f	147.22, 137 ^e
B'	3.61	4.40	4.05	4.64

^a Valeur expérimentale [3]

^b Valeur expérimentale [4]

^c Valeur expérimentale [5]

^d Valeur expérimentale [6]

^e Valeur expérimentale [7]

^f Valeur expérimentale [8]

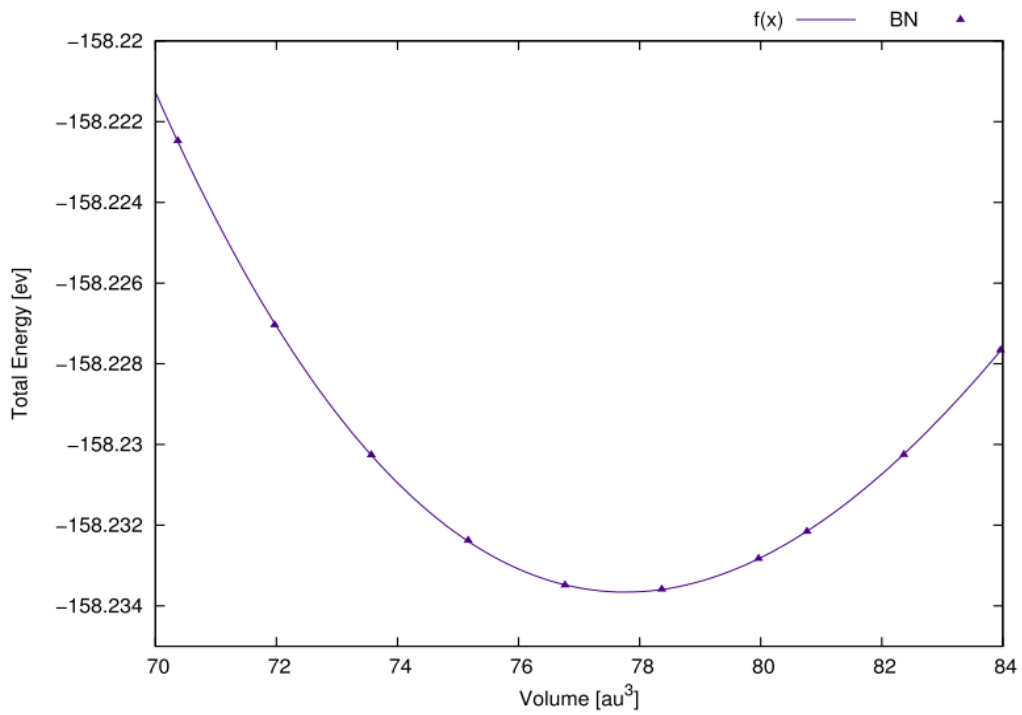


Figure 3.1 : Variation de l'énergie en fonction du volume (BN)

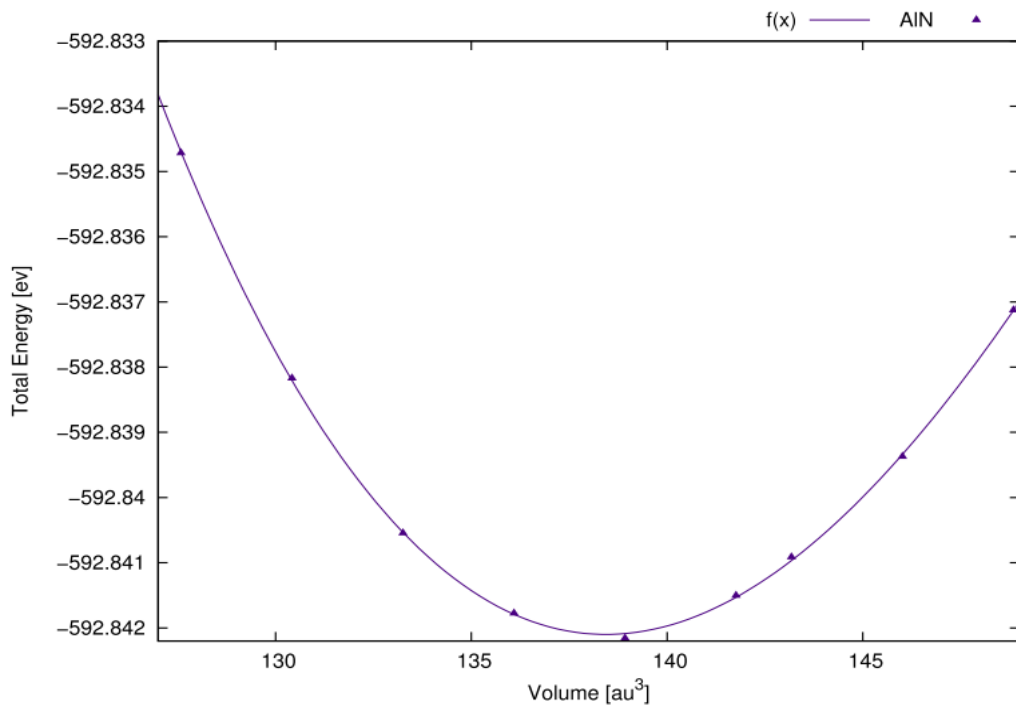


Figure 3.2 : Variation de l'énergie en fonction du volume (AlN)

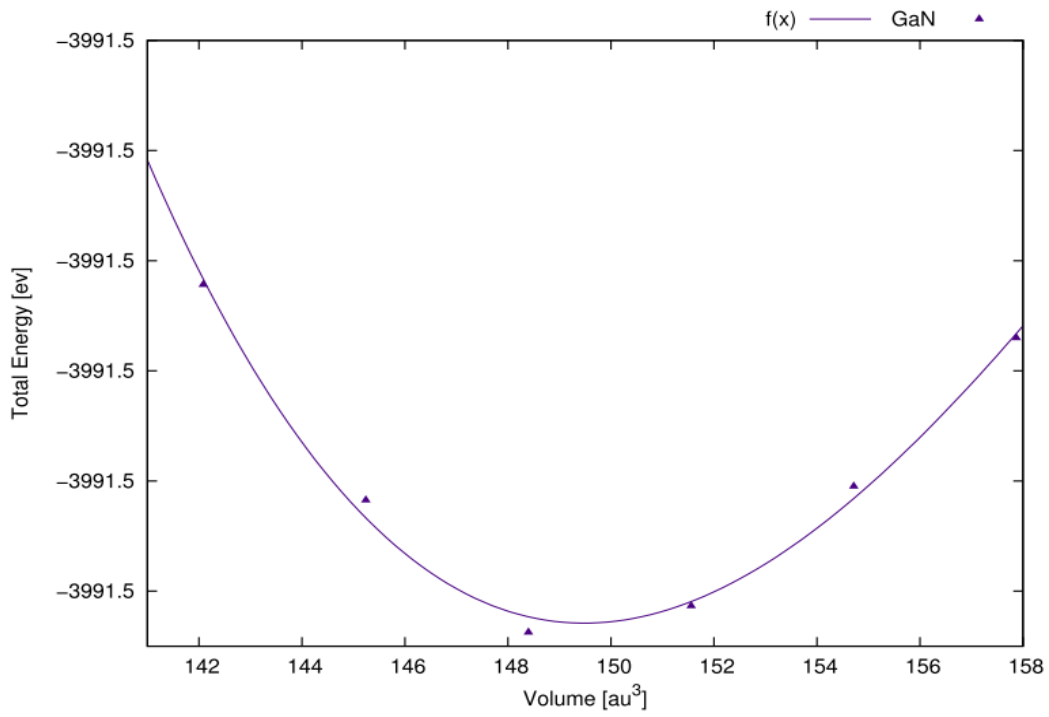


Figure 3.3 : Variation de l'énergie en fonction du volume (GaN)

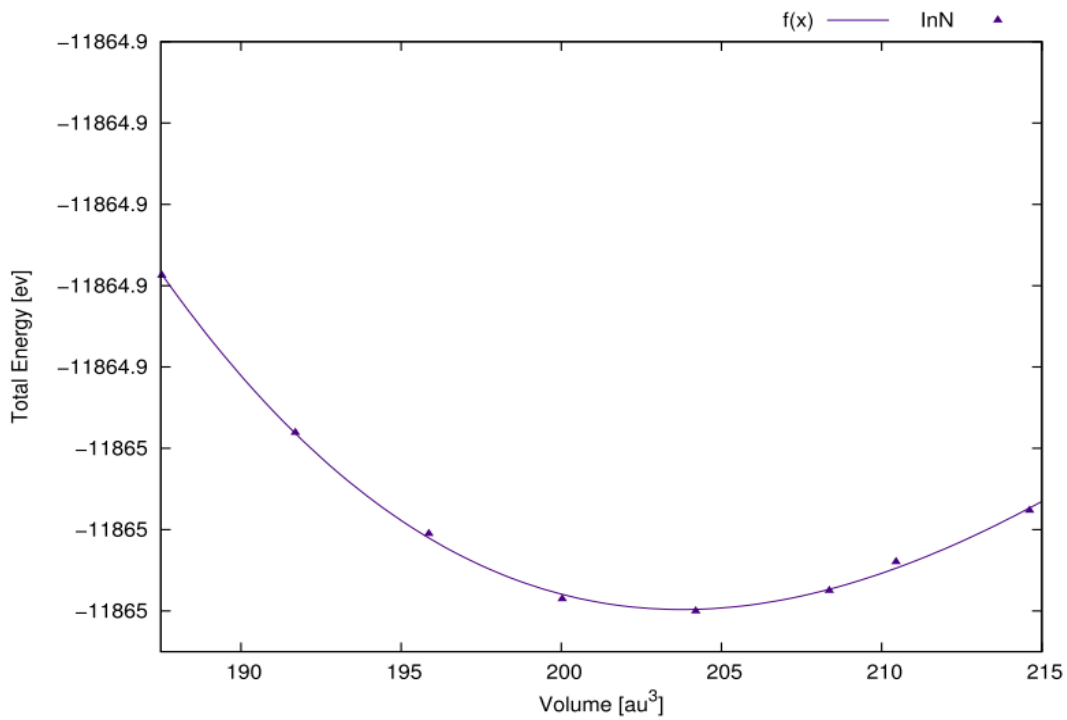


Figure 3.4 : Variation de l'énergie en fonction du volume (InN)

III.4. Propriétés électroniques des binaires GaN, AlN, InN et BN :

La théorie des bandes, en physique du solide, est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon plus générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie dites bandes interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé binaire cristallisant dans la structure zinc blende à symétrie F-43m est représentée sur la figure (3.5).

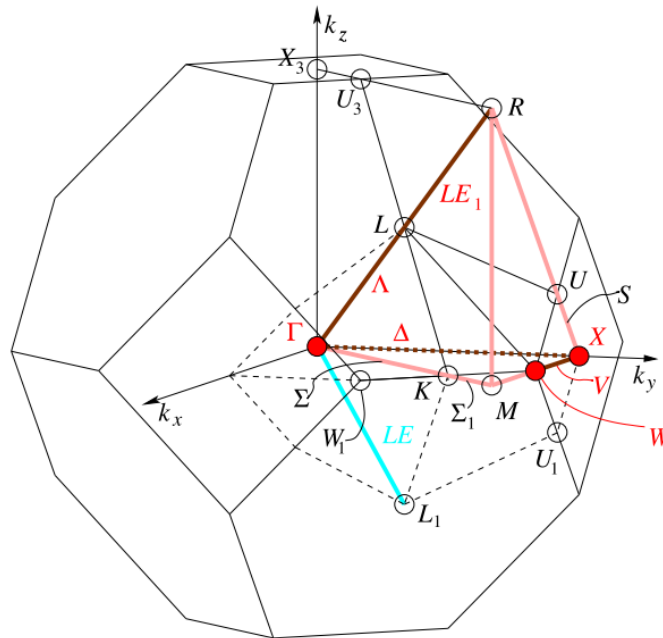


Figure 3.5 : La première zone de Brillouin pour un réseau de FCC, avec un paramètre de réseau a

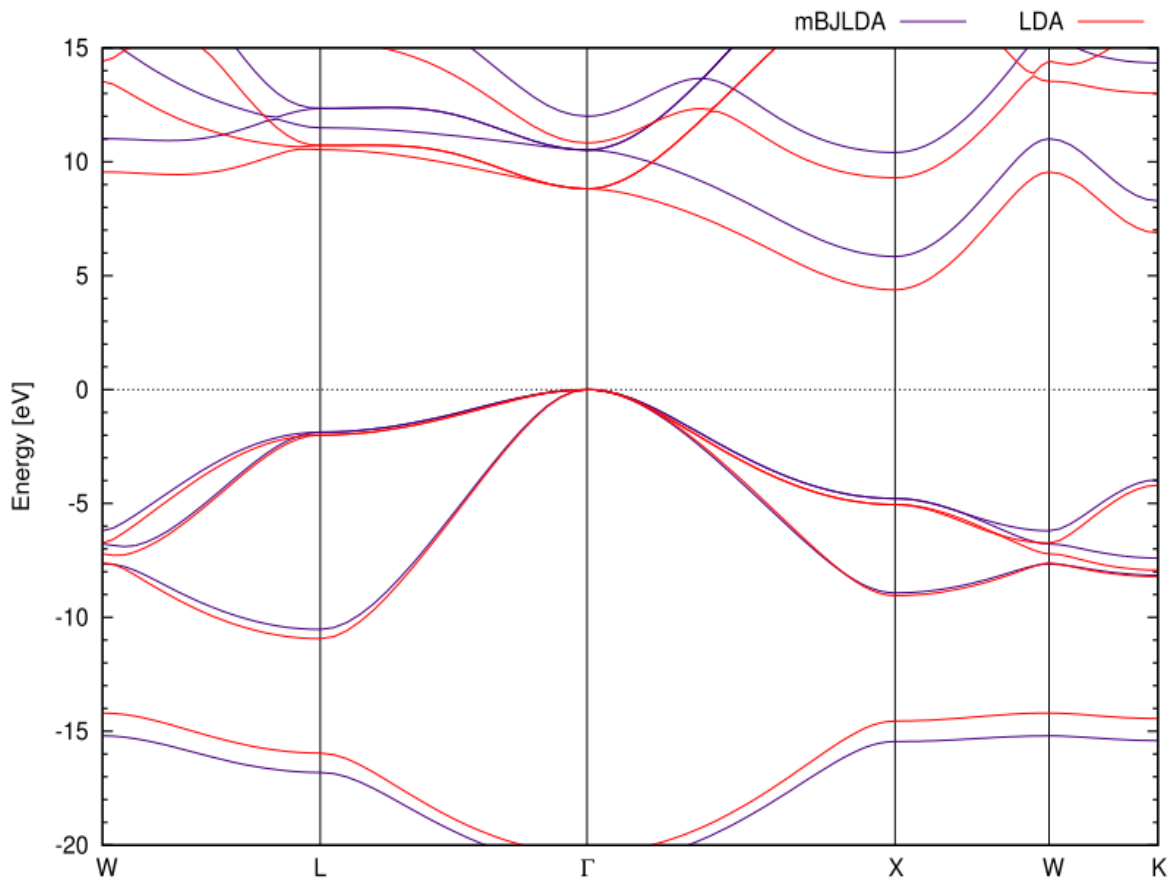


Figure 3.6 : Structure de bande du composé BN

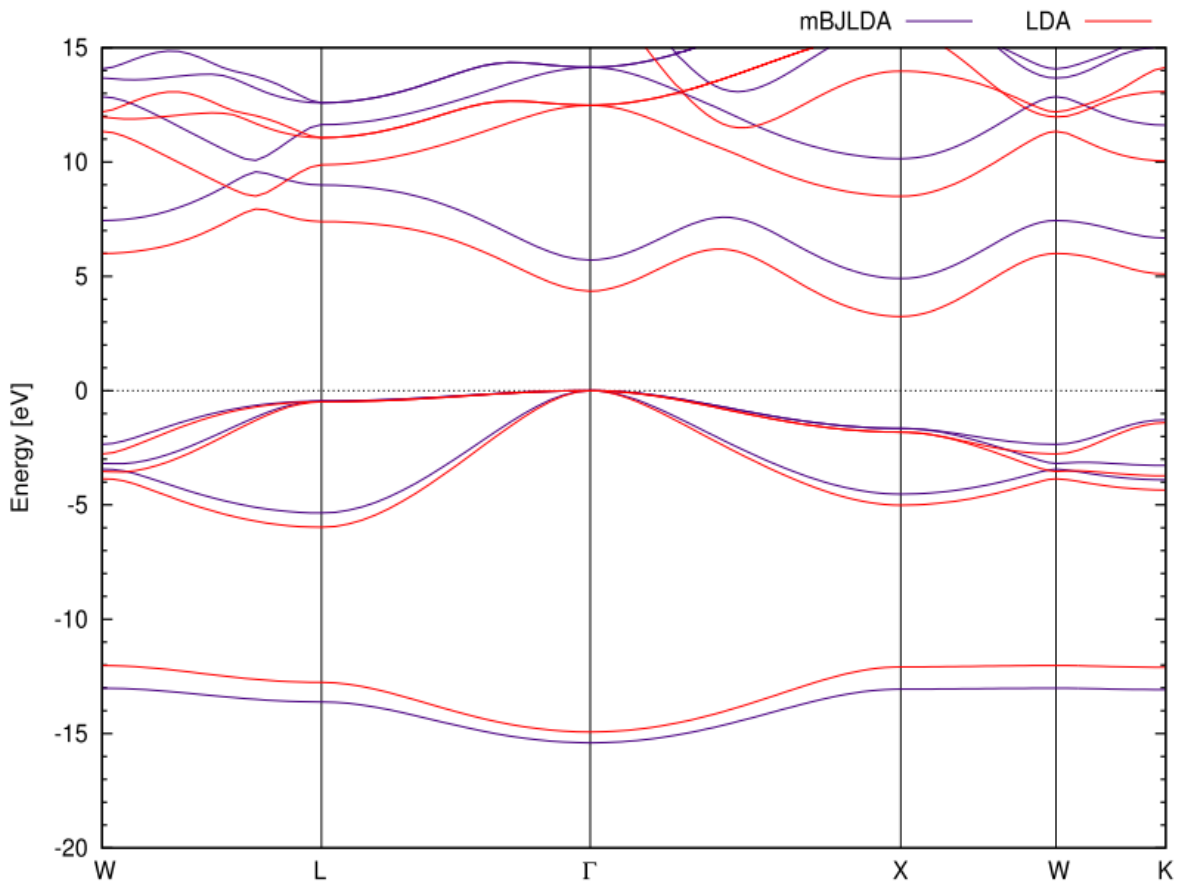


Figure 3.7 : Structure de bande du composé AlN

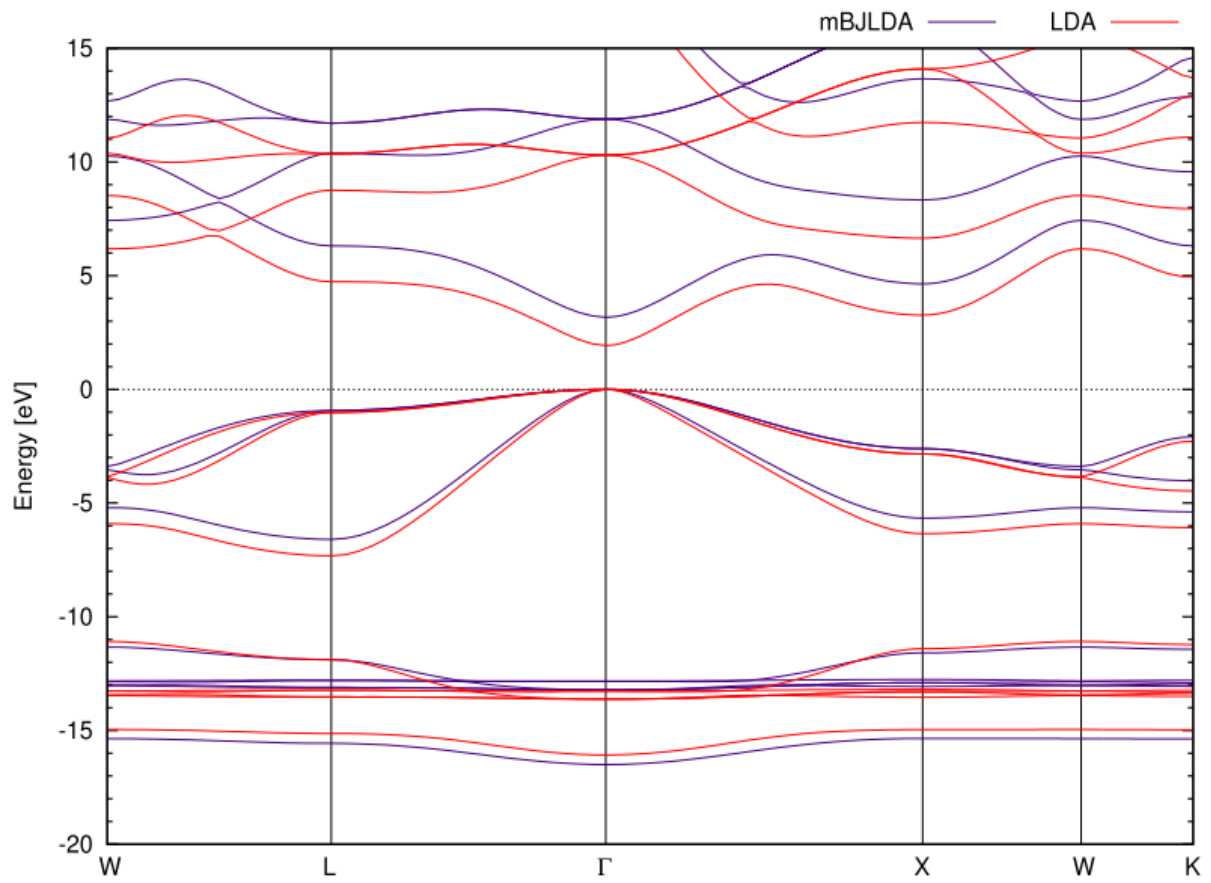


Figure 3.8 : Structure de bande du composé GaN

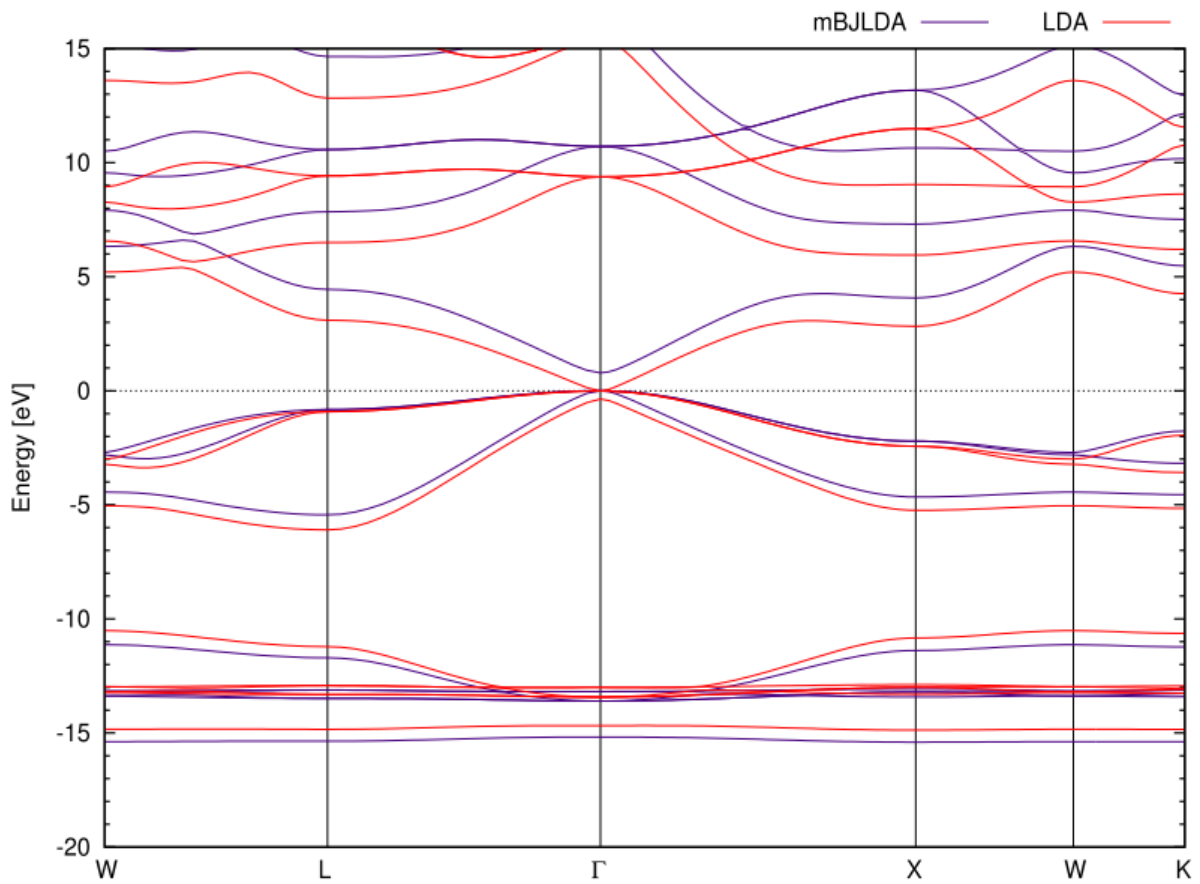


Figure 3.9 : Structure de bande du composé InN

Les structures de bandes électroniques de nos quatre binaires sont calculées le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin et présentées par les figures (3.6-3.9). Nous constatons que pour les composés BN et AlN, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ_v , et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X_c , ce qui permet d'affirmer qu'ils appartiennent aux semiconducteurs à gap indirect. Tandis que pour GaN et InN, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ_v , et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ_c , ce qui permet d'affirmer qu'ils appartiennent aux semiconducteurs à gap direct. Ces gaps E_g sont calculés par l'approche de la mBJ-LDA et rassemblés dans le tableau 3.2. Tous nos gaps sont en bon accord avec les valeurs expérimentales rapportés dans la littérature [9,10].

Tableau 3.2 : Gap d'énergie (eV) pour les binaires (BN, AlN, GaN et InN)

	BN	AlN	GaN	InN
E_g	5.81, 5.85 ^a	4.87, 4.90 ^b	2.80, 2.98 ^b	0.56, 0.66 ^b

^a Valeur expérimentale [9]

^b Valeur expérimentale [10]

III.5. Propriétés chimiques des binaires GaN, AlN InN et BN :

L'analyse de la densité électronique appelée aussi densité de charge $\rho(r)$ seule peut induire en erreur l'identification de la nature de la liaison chimique. Afin de palier à ce problème, nous avons exploité la caractéristique topologique de $\rho(r)$. L'étude de la topologie est liée à la poursuite d'une systématisation rigoureuse du concept insaisissable d'une liaison chimique. Donc, deux techniques d'interprétation quantique seront utilisées dans ce paragraphe. La première est basée sur la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) [11]. Ce choix a été fait car QTAIM divise l'espace direct de $\rho(r)$ en bassins atomiques discrets, ce qui prédit des propriétés locales auto-cohérentes telles que les charges et les volumes atomiques en tant que motif de chemin de liaison interatomique topologique. Ceci est attribué à la structure moléculaire [11]. La densité électronique, dans cette approche, est partitionnée de manière exhaustive en un ensemble de domaines électroniques appelés bassins. Ces derniers sont écartés des régions de remplissage d'espace [11]. Chacun de ces bassins contient un maximum ou des attracteurs formés par quatre types de points critiques (CP) qui émergent de la condition de flux nul du gradient de la densité électronique : $\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$ [11] (où r est le vecteur de position et $n(r)$ le vecteur unitaire normal au bassin de surface)

Nous présentons sur les figures (3.10-3.13), la densité électronique et son laplacien correspondant aux quatre binaires étudiés. La densité électronique $\rho(r)$ n'a pu donner des informations précises sur le comportement électronique lorsque le cation est changé le long des quatre binaires (seul un nuage électronique sphérique apparaît), sa dérivé, i.e. son laplacien dessiné en lignes violettes montre un échange électronique claire, plus la masse effective du cation diminue, plus le transfert de charge augmente. La théorie QTAIM permet de calculer ce transfert d'électrons à travers une intégration de la population électronique. Le transfert de charges depuis l'atome B dans le composé BN est de 84%, dans le Ga du composé GaN est de 63%, de même les charges de Al dans le binaire AlN sont transférés suivant un pourcentage de 56% et finalement les électrons du In sont transférés par un taux de 47% dans le InN. Ces résultats montrent que plus l'atome associé au nitrogène dans le binaire à une masse effective grande plus le transfert de charges diminue, cela est effectivement en concordance avec leur électronégativité. De ce fait, on peut stipuler qu'une certaine polarisation règne dans ces binaires, plus la polarisation est grande plus le nuage électronique est localisé autour des anions.

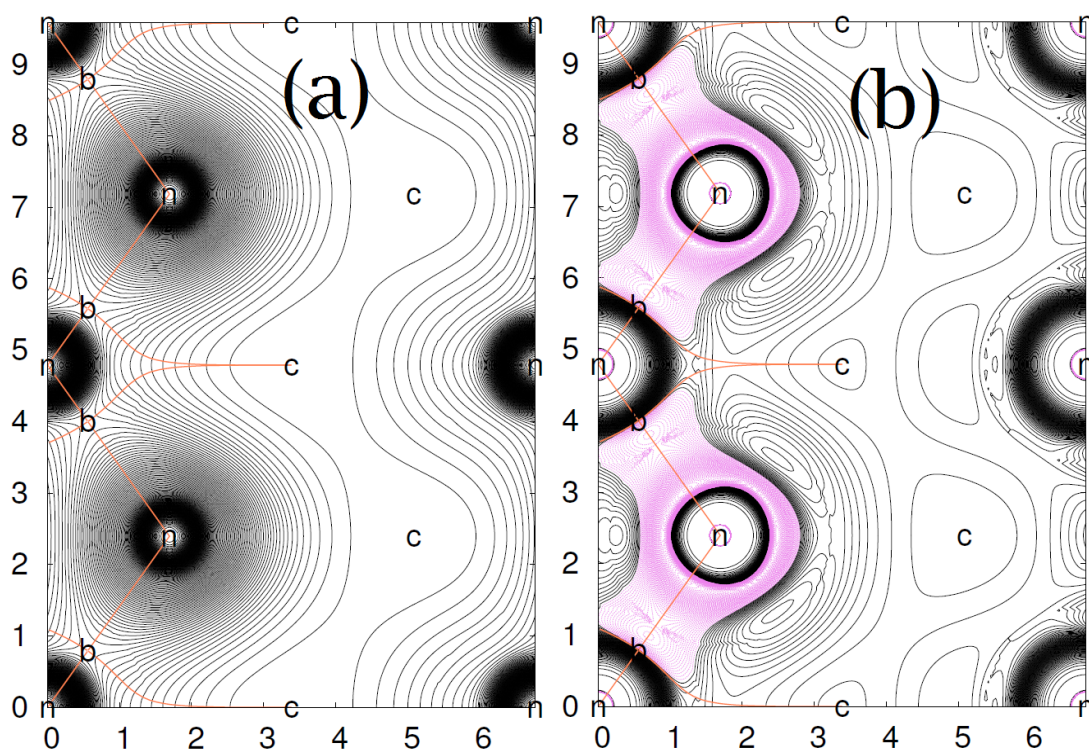


Figure 3.10 : Densité électronique du composé BN et son laplacien (en rose)

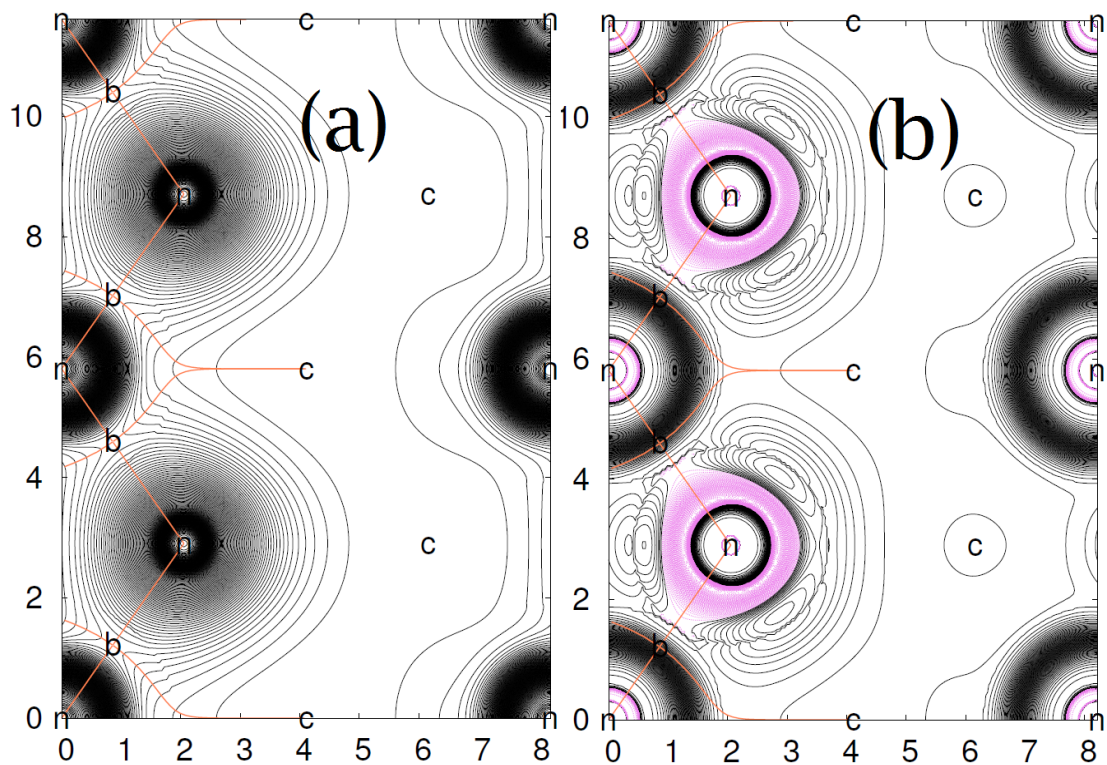


Figure 3.11 : Densité électronique du composé AlN et son laplacien (en rose)

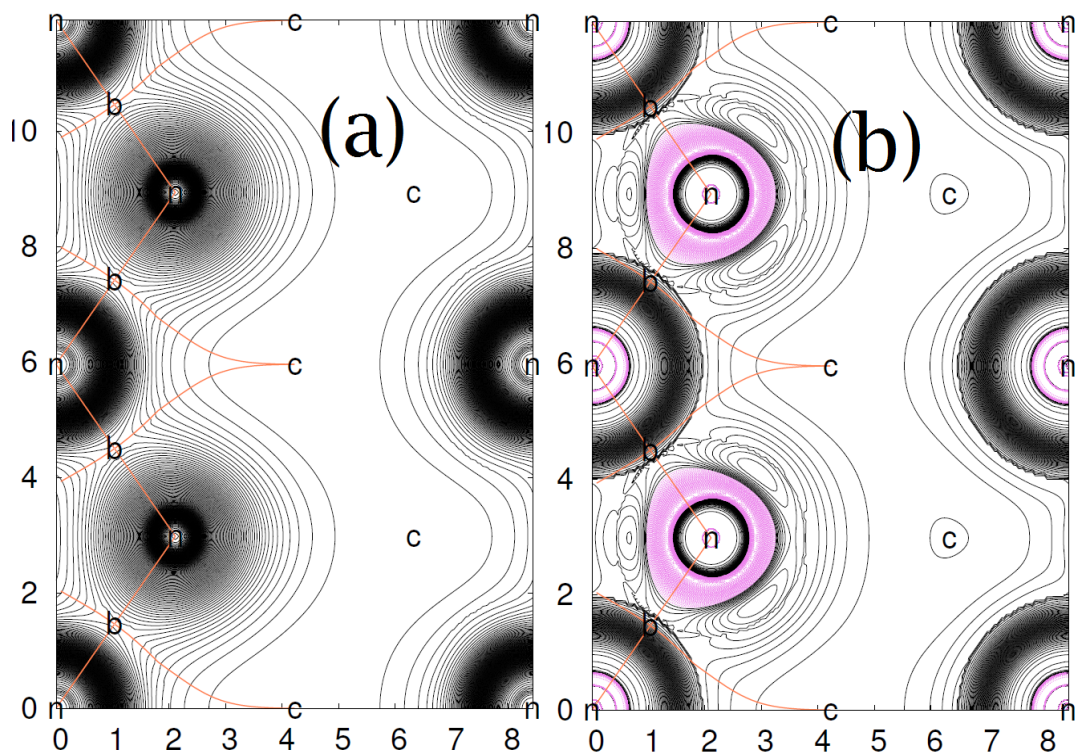


Figure 3.12 : Densité électronique du composé GaN et son laplacien (en rose)

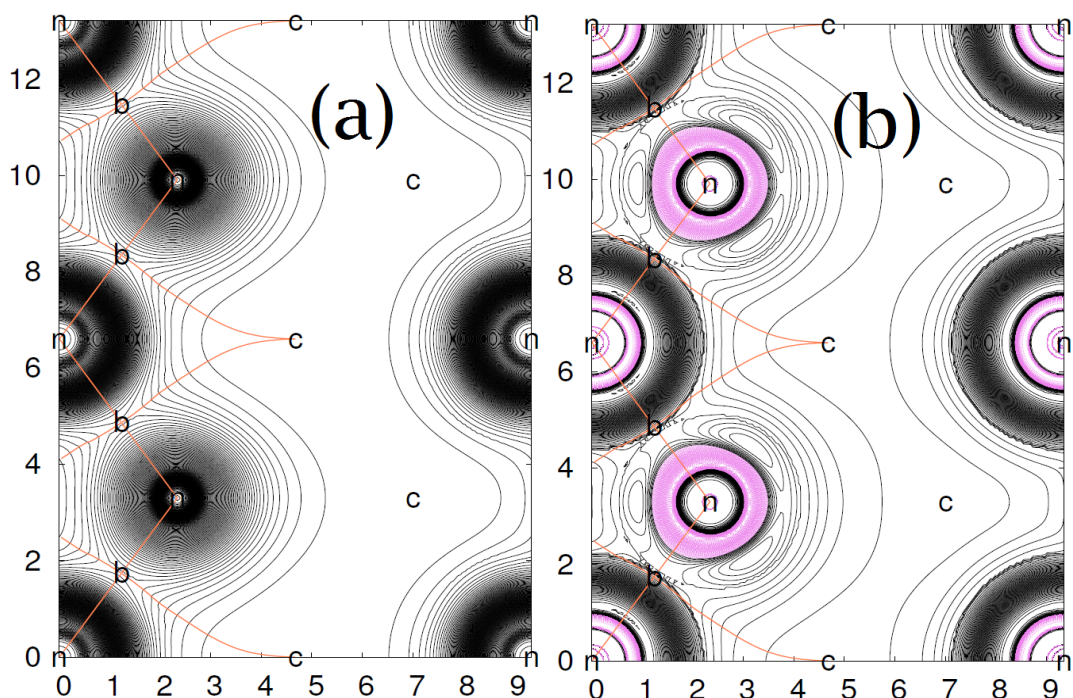


Figure 3.13 : Densité électronique du composé InN et son laplacien (en rose)

Le problème qui se pose est : quel est le taux de participation des électrons de valence dans ce phénomène de polarisation ? Surtout que ces charges sont bien impliquées dans la bande interdite. Donc, afin de comprendre la relation qui existe entre l'organisation inhérente des électrons et la largeur du gap E_g dans nos binaires, nous utiliserons dans cette partie des techniques d'interprétation quantique combinant des calculs ELF/NCI (ELF désigne la fonction de localisation électronique et NCI l'index de mesure des interactions non covalentes). Ce choix est fait pour capturer toutes les plages de grandeur chimique existant dans les matériaux étudiés. En fait, l'analyse topologique de la fonction ELF proposée par Becke [12], permet une partition de l'espace moléculaire non pas en bassins atomiques comme dans la théorie de QTAIM, ou en régions de concentration de charge, mais en bassins de localisation électronique au sein desquels l'excès d'énergie cinétique dû à la répulsion de Pauli est minimum. La position spatiale de ces attracteurs permet de différencier les bassins de cœur et les bassins de valence. Les bassins de cœur sont localisés autour des noyaux (sauf pour l'hydrogène) et sont notés $C(A)$, où A donne ici le symbole de l'atome. Les bassins de valence,

quant à eux, sont classés en fonction de leur connectivité avec les bassins de cœur. Cela définit l'ordre synaptique. Un domaine de localisation est défini comme une région délimitée par une valeur f de l'isosurface de la fonction ELF [12]. Le domaine de localisation $ELF=f$, définit un sous ensemble de points tel que $ELF >f$. Suivant la valeur de f définissant l'isosurface, le domaine peut contenir un ou plusieurs attracteurs. Si un domaine de localisation englobe un seul attracteur, il est dit irréductible, s'il en entoure plusieurs, il est dit réductible. Le passage du domaine réductible au domaine irréductible s'obtient en augmentant la valeur de l'isosurface ELF. En fonction du nombre d'attracteurs contenu dans un domaine, il est possible de différencier trois types de domaines : Les domaines de cœur contenant uniquement l'attracteur de cœur, les domaines de valence contenant les attracteurs de valence, et les domaines contenant à la fois, les attracteurs de valence et de cœur dit en anglais *outer-core*. Ces derniers sont aussi appelés domaines parents. Il est possible de visualiser les bassins ELF, en colorant les domaines de localisation où chaque point de l'isosurface se verra attribuer une couleur selon l'ordre synaptique du bassin auquel il appartient. La représentation graphique de la fonction ELF donne un aperçu qualitatif général sur les interactions entre atomes, des caractérisations quantitatives peuvent encore être obtenues par une analyse des propriétés topologiques quantitatives de manière similaire aux propriétés atomiques introduites grâce à l'analyse topologique de la densité. Nous choisissons dans cette thèse d'emprunter, un chemin un peu différent des représentations tridimensionnelles conventionnelles de l'isosurface, le profil 1D de la fonction ELF. Ce dernier est utilisé comme une approche commune pour analyser la structure de liaison. Sur les figures (3.14a-d), nous avons tracé la représentation 1D des domaines de liaison ELF des composés binaires parents. On peut distinguer clairement un domaine de localisation électronique correspondant au bassin cation-d de type disynaptique (c'est un domaine localisé entre deux attracteurs centraux). Alors que les atomes N et B ne révèlent que le domaine du cœur (bassins entourant un noyau), les Al et Ga possèdent également un noyau externe (*outer-core*, correspondant à sa configuration électronique (coque)). Pour une meilleure utilisation du profil 1D de la fonction ELF, nous définissons trois longueurs selon [13] : une distance r_1 du noyau au début de la liaison, une distance r_2 du noyau à la fin de la liaison (minima), et la largeur de la liaison R_B entre les deux minima les plus proches du maximum de liaison (ce point de selle est appelé point d'interconnexion du bassin). r_2 donne des informations sur la polarité des liaisons par rapport à l'électronégativité de chaque atome et la longueur de la liaison, R_B . On observe que l'emplacement représenté par la longueur r_2 change en fonction du noyau externe du cation. Cette tendance est proportionnelle à la diminution du nombre atomique de l'atome B jusqu'à

l'atome In. Ce comportement implique une augmentation de l'électronégativité le long de l'atome d'azote. L'écart dans la configuration du noyau externe n'entraîne pas de changement important dans la longueur de la liaison R_B . Cela signifie que la taille de la liaison le long de la direction l'inter-liaison ne dépend pas du paramètre de maille du cristal. Notez que selon les références [14,15], les plus petits R_B sont liés à de plus petites longueurs du mouvement libre des électrons de liaison, qui sont donc mieux localisés. Puisque N (Azote) a l'électronégativité la plus élevée (3.04) par rapport au B (bore) (2.04), Al (aluminium) (1.61), Ga (gallium) (1.81) et In (indium) (1.78), il partagera la liaison électron avec ces cations, mais l'électron de liaison sera plus proche de l'atome du nitrogène (N) afin de former un dipôle dans les composés binaires BN, AlN, GaN et InN. Puisque la différence d'électronégativité ne dépasse pas 2, toutes les liaisons dans les composés binaires sont polaires. Cependant, le degré d'ionicité du cation augmente (du bore à l'indium). Le profil 1D-ELF explique parfaitement pourquoi l'ionicité dans les composés binaires XN ($X = B, Al, Ga$ et In) augmente.

Le problème qui se pose : puisque le profil ELF 1D sépare les électrons de la liaison électronique formé essentiellement des électrons de valence, peut-il aussi nous donner des informations sur les états énergétiques LUMO-HOMO et expliquer le pourquoi de l'origine de la bande interdite ? En fait, il existe un modèle donnant une relation empirique entre le E_g et le Bulk (B_0) tel que $B_0 = \frac{2E_g q_B^2}{9V}$. Ce modèle [13] stipule qu'il existe une correspondance entre les propriétés microscopiques comme la population électronique de la liaison chimique et macroscopiques comme la compressibilité des matériaux cristallins. Par exemple, Gilman [16] a montré dans ces travaux qu'une séparation entre cœur et valence est possible et cela, en soulignant que la densité d'électrons de valence et sa moyenne (le rapport entre la population d'électrons de valence et le volume correspondant) est le paramètre clé de cette propriété. De même, la compressibilité macroscopique est intimement liée à la nature des liaisons chimiques et les électrons de valence. Cependant, le modèle de traitement de ces électrons diffère si on s'intéresse à un composé ionique, covalent ou métallique. Il suffit de relier ce modèle au formalisme de l'analyse topologique au *Bond Charge Model* (BCM) [17] connu aussi par le modèle de liaisons fortes et liaisons faibles.

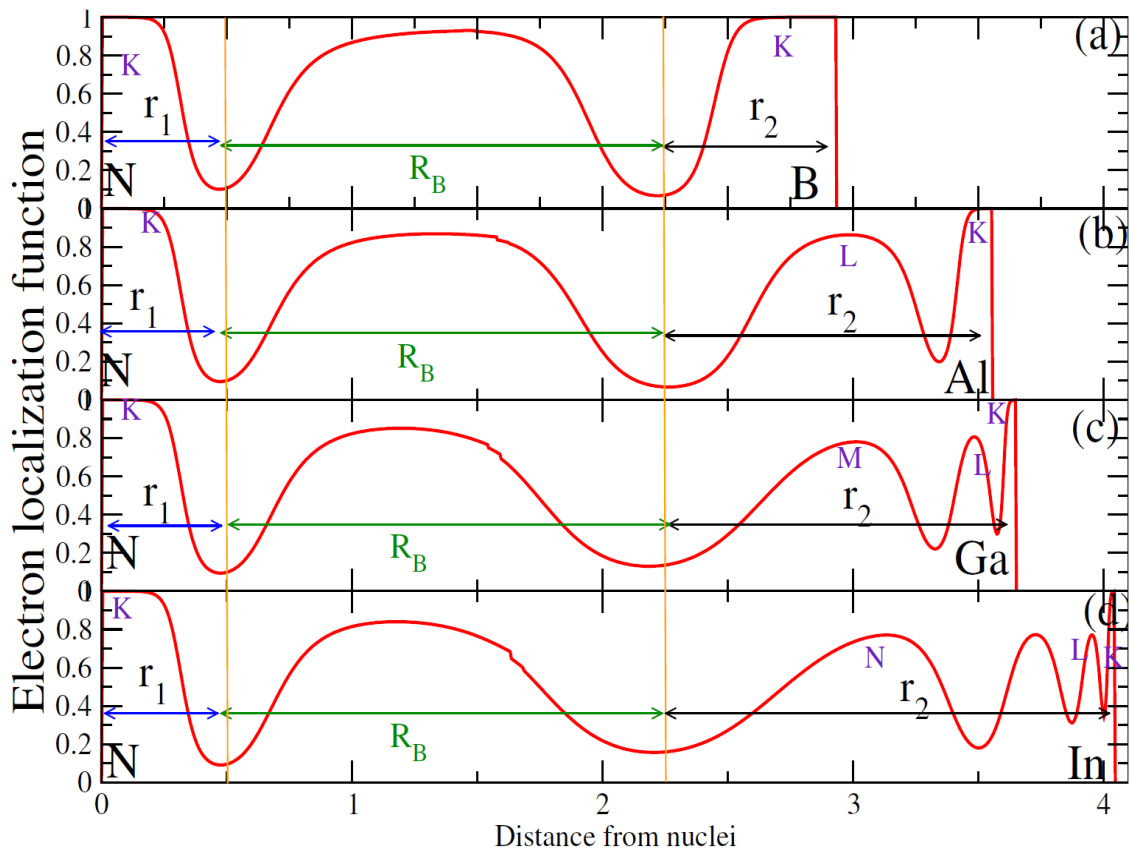


Figure 3.14 : Représentation 1D des domaines de liaison ELF des composés (a) BN, (b) AlN, (c) GaN, (d) InN

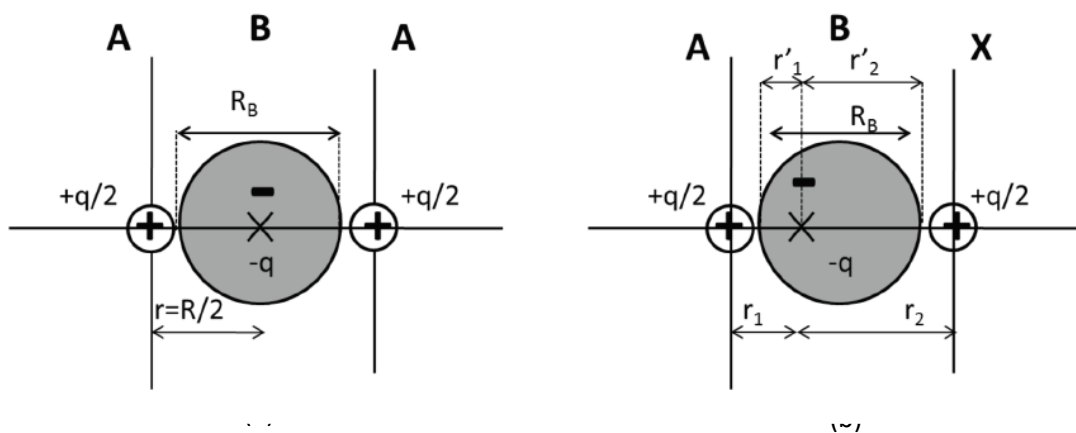


Figure 3.15 : Modèle BCM pour une molécule (a) homonucléaires A_2 (b) hétéronucléaire AX

A travers le formalisme BCM [17], on peut approcher une molécule diatomique homonucléaire (A_2) par deux noyaux ayant chacun une charge positive $q/2$, avec une charge de la liaison entre eux qui vaut $(-q)$. Cette charge qui se déplace librement le long d'une longueur de la liaison $R_B = \nu R$ qui est une fraction ($\nu \lesssim 1$) de la distance inter-atomique R comme sur la figure 3.15a. L'énergie associée à ce modèle quand les distances sont proches de l'équilibre ($R \approx R_e$), est donnée en unité atomique par :

$$E(q, R) = E_0 + E_1 + E_2 = 2E_A - \frac{Cq^2}{R} + \frac{D'q}{R_B^2} \quad (3.2)$$

Où E_0 , E_1 et E_2 représentent respectivement l'énergie du cœur (ce qui équivaut à $2E_A$ pour une molécule A_2). L'énergie d'interaction coulombienne attractive et l'énergie cinétique des électrons de la liaison approximée à une forme de particules dans une boîte de longueur R_B . Les constantes sont indépendantes et données par $C = \frac{4}{7}$ et $D' = \frac{\pi^2}{2m}$ [17]. Les paramètres q et ν sont déduits des mesures empiriques de la force harmonique constante K_e et de la distance d'équilibre R_e .

Pour adapter ce modèle à des molécules diatomiques hétéronucléaires de la forme des composés binaires AX comme les nôtres, ou même à des molécules mononucléaires asymétriques, deux considérations doivent être prises en compte. D'une part, la polarité de la liaison peut influencer sur la situation de la charge de la liaison (Figure 3.15b), Ici r_1 et r_2 représentent respectivement les distances des charge à partir des deux atomes A et X . D'autre part, la charge positive sur chacune des deux noyaux sera différente de $\frac{q}{2}$ par $\frac{\delta}{2}$ et $-\frac{\delta}{2}$ [18]. Les changements induits par la différence d'électronégativité, $\Delta\chi = \chi_A - \chi_x$ dans E_2 sont négligeables, mais le shift de charge de la liaison donne lieu à des changements notables dans les interactions coulombiennes :

$$E_1 = \frac{q^2}{2} \left(\frac{1-\delta^2}{2R} - \frac{1+\delta}{r_1} - \frac{1-\delta}{r_2} \right) \quad (3.3)$$

de telle façon que l'énergie totale s'écrive comme suit :

$$E = E_A(q, \delta) + E_X(q, \delta) + \frac{q^2}{2} \left(\frac{1-\delta^2}{2R} - \frac{1+\delta}{r_1} - \frac{1-\delta}{r_2} \right) + \frac{D'q}{R_B^2} \quad (3.4)$$

La détermination des paramètres du modèle : q , δ , r_1/r_2 et R_B est une question de choix. Probablement, la méthode la plus longue a été de tenir compte de l'électronégativité des atomes comme le montre Parr et ses collaborateurs [19,20].

En ce qui concerne nos composés GaN, AlN, InN et BN dans leur phase zinc blende, on voit bien que ce dernier obéit à la formulation AXB_4 où B étant l'entité de la liaison. Ils sont représentés par une coordination quadruple. Donc, selon le formalisme du BCM, l'énergie de ces composés peut être étudiée par un couple de liaisons des deux atomes N et X=B, Ga, Al et In.

$$E_{XN} = E_X(q_B, \delta) + E_N(q_B, \delta) + E_B(q_B, \delta, R_B) \quad (3.5)$$

$$E_B = -\frac{Mq_B^2}{R_B} + \frac{4D'q_B}{R_B^2} \quad (3.6)$$

Où M représente la constante de Madelung du réseau de nos binaires avec des charges $2q_B(1 + \delta)$ et $2q_B(1 - \delta)$ sur les sites atomiques X et N ainsi que $-q_B$ pour chaque position de la liaison. Nous rappelons que les énergies E_X et E_N comptent pour l'énergie des électrons de cœur correspondants non impliqués dans la liaison X-N. Ces énergies sont, en pratique, indépendantes des paramètres géométriques. La meilleure modification introduite pour l'application du BCM dans les solides est la présence d'une somme infinie, soit pour toute espèce chargée, ici X, N et B, qui est intégrée dans la constante de Madelung. Notons qu'en raison de l'implication de la charge de la liaison dans la sommation, la constante de Madelung devient dépendante d'elle. Ceci est dû au fait que la position de la charge de la liaison ne correspondra pas à une position de Wyckoff particulière, sauf bien sûr pour les systèmes des solides mononucléaires. Il est aussi intéressant de signaler que cette expression est similaire à l'expression de l'énergie classique de Madelung pour les cristaux ioniques mais, dans notre cas, l'équation est composée en termes d'entités de Lewis (i.e : noyaux et liaison chimique du X-N) au lieu des ions.

Tableau 3.3 : Paramètres du modèle BCM non empiriques, [q_B ; R_B ; r_1 ; r_2], pour nos solides de type zinc blende. r_1 (r_2) représente la distance entre la charge, q , et le noyau N (X). M et E_B représentent respectivement la constante de Madelung et l'énergie de liaison du cristal. Le paramètre de maille a et la différence d'électronégativité, $\Delta\chi = \chi_X - \chi_N$, sont également affichés pour la référence. Les longueurs sont en Å, les charges en électrons, l'énergie en Hartree.

XN	a	$\Delta\chi$	r_1/r_2	R_B	q_B	M	E_B	δ
BN	3.58	1	1.12	0.60	1.97	11.006	-12.136	0.241
AlN	4.35	1.5	1.70	0.56	2.025	8.028	-8.068	0.284
GaN	4.46	1.4	2.12	0.48	2.100	7.662	-9.002	0.238
InN	4.94	1.3	2.33	0.40	2.020	7.268	-8.187	0.287

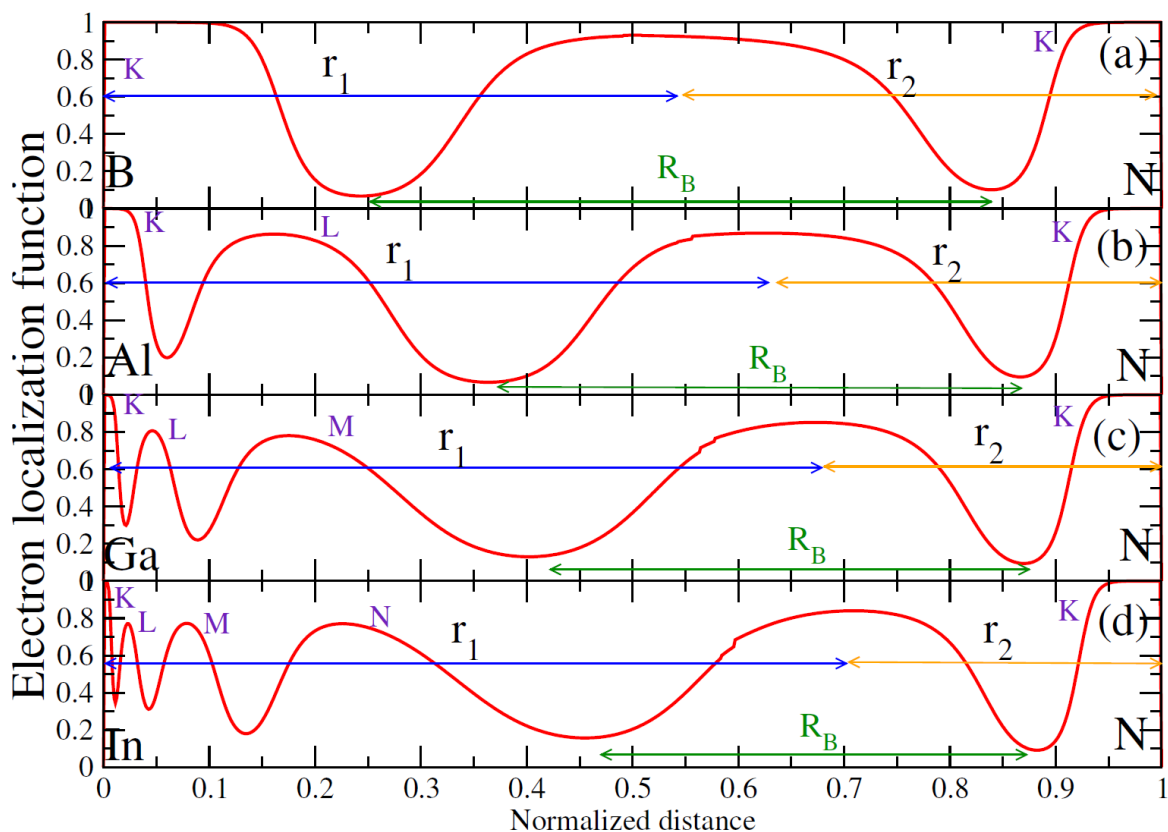


Figure 3.16 : Schématisation du profil ELF unidimensionnel normalisé

Depuis les résultats rassemblés dans le tableau 3.3 et la schématisation du profil ELF unidimensionnel normalisé (figure 3.16), il est clair que la distance R_B est affectée par l'ionocité ou plus précisément par la différence d'électronégativité, $\Delta\chi = \chi_X - \chi_N$. Cependant, la population électronique (q_B) le long de ce domaine de localisation reste quant à elle plutôt constante. Les bulk des binaires étant très sensibles à leurs distances formant le outer-core (cœur extérieur), on peut calculer leur gap énergétique directement des résultats du tableau 3.3 et en empruntant l'équation $B_0 = \frac{2E_g q_B^2}{9V}$ [13]. Il est trouvé que plus le composé est rigide plus il possède un large gap à quelques exceptions près.

III.6. Etude des propriétés structurales des super réseaux $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$:

Notre objectif principal étant l'étude et l'analyse de l'effet du changement du cation sur un system complexe comme les super réseaux. Notre choix c'est porté sur trois structures, les super réseaux $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ dites aussi hétérostructures à puits quantique ou hétérostructures à période ultra-courte ou à une seule période (*ultra-short period*) (voir figure 3.17). Les structures sont modelées à partir de semiconducteurs III-V et cela, dans le but de concevoir des hétérostructures qui couvrent une large gamme de longueurs d'ondes (la structure passe d'un gap de 5.58eV dans le cas du $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ à 0.56eV dans le cas du $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$). Pour minimiser le désaccord de maille entre ces binaires, on choisit le InN comme substrat. Ainsi, La structure étudiée correspond au super réseau $1 \times 1 \times 1$ $(\text{XN})_1/(\text{YN})_1$ de 8 atomes dans la direction de croissance [001] en empilement ABCABC conçu à partir de deux composés zinc blende XN et YN avec des paramètres de réseau a_{XN} et a_{YN} (les atomes X et Y correspondent aux atomes appartenant aux éléments de la colonne III du tableau périodique). Ainsi, pour obtenir des résultats cohérents, les super réseaux sont optimisés en prenant en compte la procédure de relaxations ionique + force /paramètres relaxés activée dans elk-FP-LAPW [21]. Néanmoins, pour le besoin de comparaison, les résultats des composés non relaxés sont également présentés. La relaxation donne un arrangement en couches de forme tétragonale (groupe d'espace P-4m2) de type CuAu-I. En fait, la structure relaxée est maintenant caractérisée par deux paramètres de réseau, à savoir a et c , avec un rapport tétragonal $\eta = c/a$. Ainsi, le super réseau $(\text{XN})_1/(\text{YN})_1$ acquiert un nouveau paramètre de déplacement pour l'atome d'azote $u = \frac{1}{4} + \frac{(r_{\text{XN}}^2 + r_{\text{YN}}^2)}{\eta^2 a^2}$ où

$r_{XN} = r_{YN} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ est le rayon atomique. Ainsi, la structure zinc blende peut être obtenue pour $\eta = 1$ (voir le travail sur le super réseau $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ [22]).

Commençons par nous assurer de la stabilité de nos structures, pour cela nous avons calculé leurs énergies de formation en utilisant l'équation suivante :

$$E_F^{(XN)_1/(YN)_1} = E_T^{(XN)_1/(YN)_1} - [E_T^X + E_T^Y + E_T^N] \quad (3.7)$$

Où $E_T^{(XN)_1/(YN)_1}$, E_T^X et E_T^Y représentent respectivement l'énergie totale du super réseau, l'énergie par atome X et Y dans leurs états solides; alors que E_T^N est dérivé de l'énergie de la molécule N_2 comme $\frac{E_T^{N_2}}{2}$. Nous avons trouvé $E_F^{(BN)_1/(InN)_1} = -1.12Ry$, $E_F^{(AlN)_1/(InN)_1} = -0.89Ry$ et $E_F^{(GaN)_1/(InN)_1} = -0.34Ry$, ce qui confirme la stabilité thermodynamique de chaque structure. Notez que le mouvement du point zéro et les effets thermiques ne sont pas pris en compte.

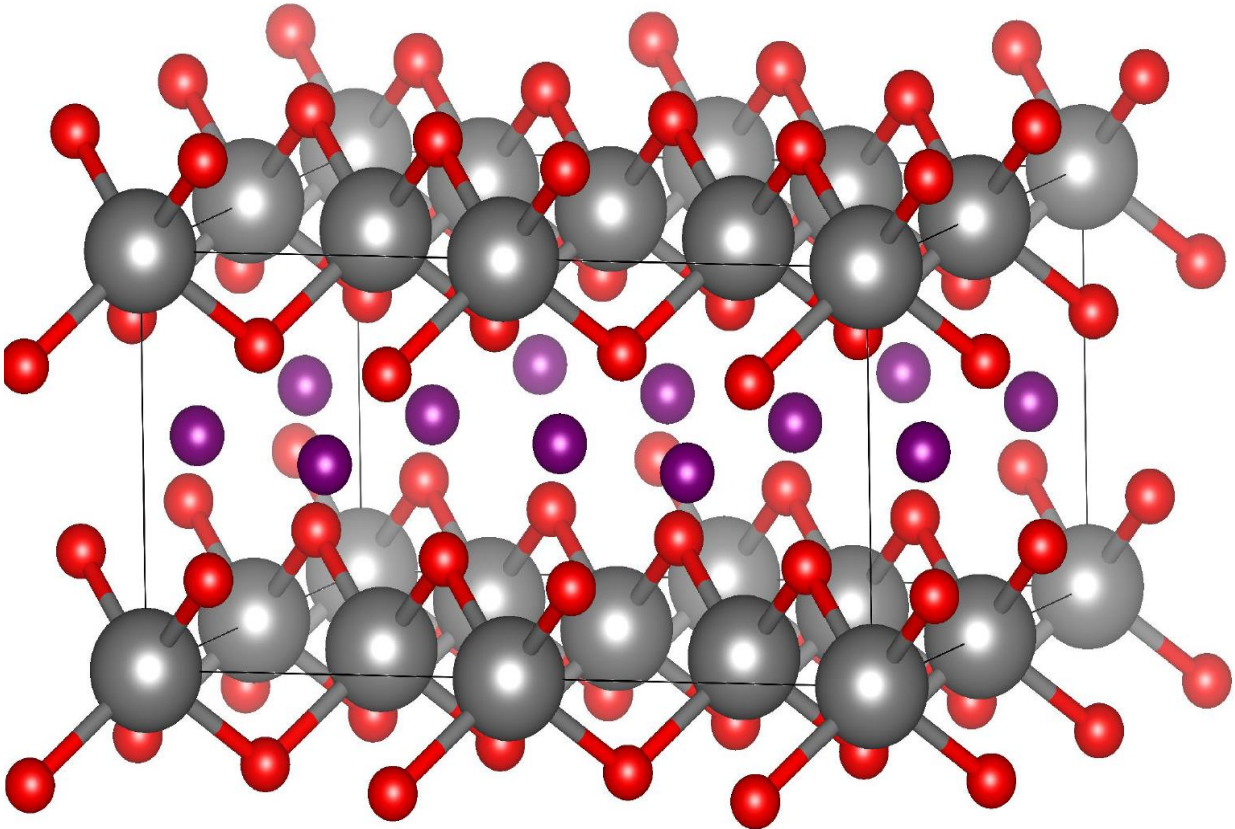


Figure 3.17 : Schématisation d'une hétérostructure à période ultra-courte ou à une seule période

Les propriétés de l'état fondamental telles que les constantes du paramètre de réseau d'équilibre, le module de compression B_0 et sa dérivée première B' sont déterminées en ajustant les données d'énergie en fonction du volume dans l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [1]. Afin de pouvoir faire une comparaison, nous listons les paramètres d'équilibre des structures relaxées calculés (a , c , B_0 et B') dans le tableau 3.4, là où ils sont confrontés aux données des structures non relaxées. Nous trouvons que la structure du super réseau $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ est fortement modifiée par la relaxation structurale, alors que les autres sont faiblement affectées. Ce changement est plus sérieux pour la structure $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, où la cellule unité est comprimée ($\eta = 0.88$). La relaxation a également modifié l'angle de liaison et la longueur de liaison des structures étudiées. Par exemple, dans le super réseau $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, les liaisons In-N sont étirés de 7%, alors que dans les B-N, ces liens sont comprimés de 55%. Simultanément, les angles N-In-N passent de 109.47° à 121.61° . Cette distorsion conduit à un module de compression différent, comparé aux structures primitives (tableau 3.1). En fait, cela est aussi dû au désaccord de maille qui existe entre le binaire BN et le substrat InN.

Tableau 3.4 : Paramètres de mailles (a et c) (\AA), module de compression B_0 (GPa) et sa dérivée première B' pour les structures relaxées et non relaxées

		$(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$	$(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$	$(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$
Structures Relaxées	a	4.09	4.63	4.70
	c	4.62	4.66	4.76
	B_0	231.22	186.51	174.84
	B'	4.37	4.38	4.32
Structures Non relaxées	a	4.49	4.69	4.40
	B_0	190.89	170.95	168.77
	B'	4.22	4.32	4.63

III.7. Propriétés électroniques des structures $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$:

Pour fournir une image approximative des propriétés électroniques des structures relaxées $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$, les densités d'états partielles (PDOS) ainsi que les structures de bande obtenues par le potentiel mbj-LDA sont calculées. Comme résultat principal, on peut voir que le gap provient principalement des états élevés de la bande de valence N-p et les plus bas de B/Ga/Al-s avec une contribution importante des états N-s. Nous reportons dans le tableau 3.5 les valeurs des gap de $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$. Le sommet des bandes de valence et le bas des bandes de conduction se trouvent dans le même point Gamma indiquant que ces composés sont des matériaux à gap direct comme illustré sur les figures 3.18-3.20. Notons que les **orbitales frontières** de types orbitale **HOMO** (acronyme de *highest occupied molecular orbital*), en français **HO** (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale **LUMO** (acronyme de *lowest unoccupied molecular orbital*), en français **BV** (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Nous traçons sur les figures (3.18-3.20) les représentations schématiques des structures de bandes des trois super réseaux. On note que les structures à base d'aluminium et de gallium sont faiblement affectés par la relaxation ionique, alors que celui à base de nitrure $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ est fortement influencé par cette dernière. Pour comptabiliser le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée nous avons calculé la densité des états énergétique correspondant à chaque structure. Ici, la densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique de nos matériaux. De plus, on peut pour chaque atome définir une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type *s*, *p*, *d* ou *f*. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Comme la structure $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ mérite l'attention, on trace dans la figure 3.21 sa densité partielle d'états électroniques avant et après la relaxation structurale. Cette représentation peut nous donner des informations sur le nombre d'états d'énergie des électrons autorisés par intervalle d'énergie unitaire autour d'une énergie *E* dans chaque volume unitaire du cristal. On voit que la densité d'états projetée sur les orbitales dites aussi PDOS est formée de trois sous-bandes à la fois pour le matériau relaxé et non

relaxé. En outre, un changement important des états In- s , p , d autour du niveau de Fermi E_F s'est produit lorsque la structure est relaxée. Une réorganisation des états B- s et N- p est également pointée dans la région de E_F . Les bandes d'énergie supérieures de la bande de valence qui se situent entre -8eV et 0eV , montrent une contribution majeure provenant de l'état p de l'atome d'azote du super réseau. Cependant, une forte hybridation est formée dans cette région en raison principalement des états In- d/p et B- p/s . En ce qui concerne les énergies des bandes inférieures, comprises entre -15eV et -11eV , elles sont plutôt formées à partir des états In- d et N- p .

Tableau 3.5 : Gap d'énergie (eV) pour les structures relaxées et non relaxées

	(BN) ₁ /(InN) ₁	(AlN) ₁ /(InN) ₁	(GaN) ₁ /(InN) ₁
$E_g(\text{relaxées})$	1.77	2.36	1.56, 1.64 ^a
$E_g(\text{non relaxées})$	2.09	2.37	1.58

^a Valeur empirique [23]

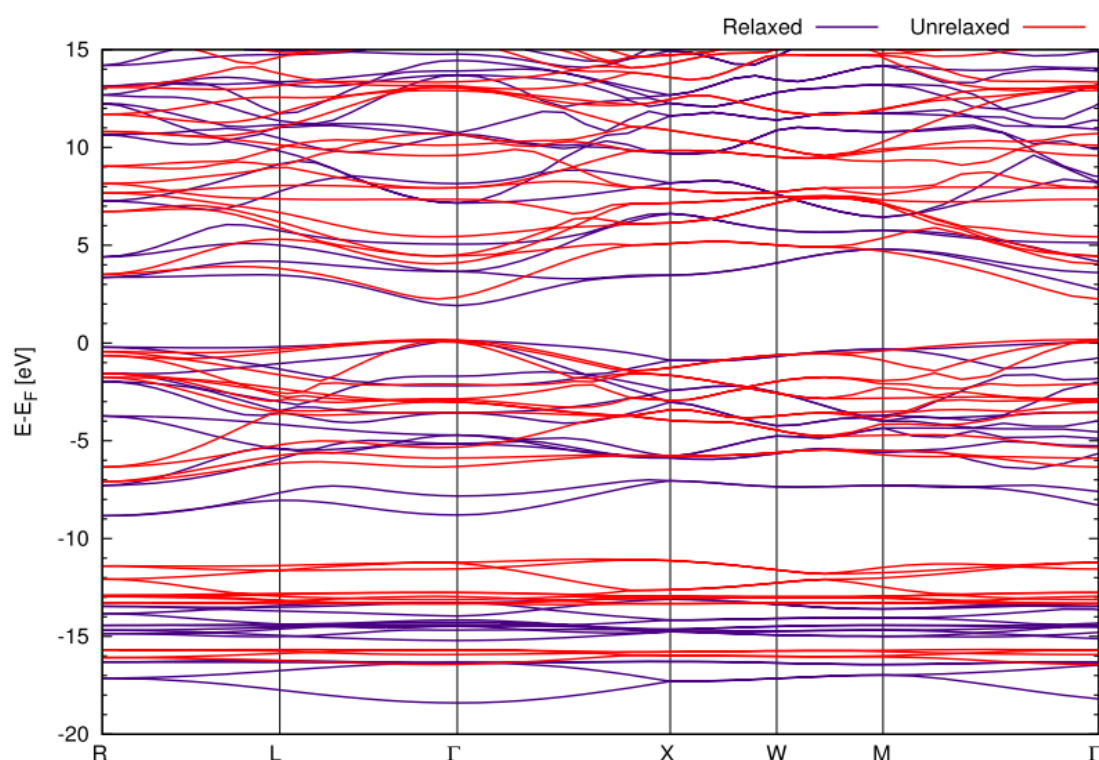


Figure 3.18 : Structure de bande du super réseau (BN)₁/(InN)₁

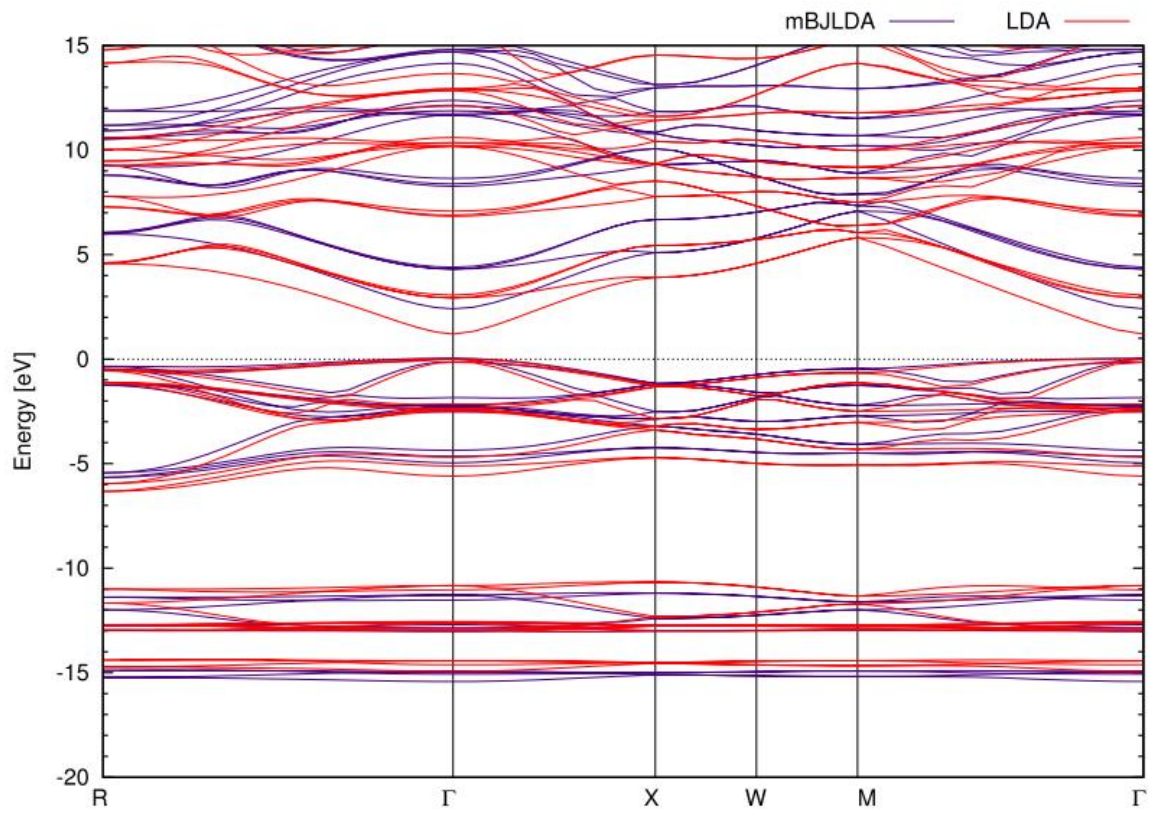


Figure 3.19 : Structure de bande du super réseau $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$

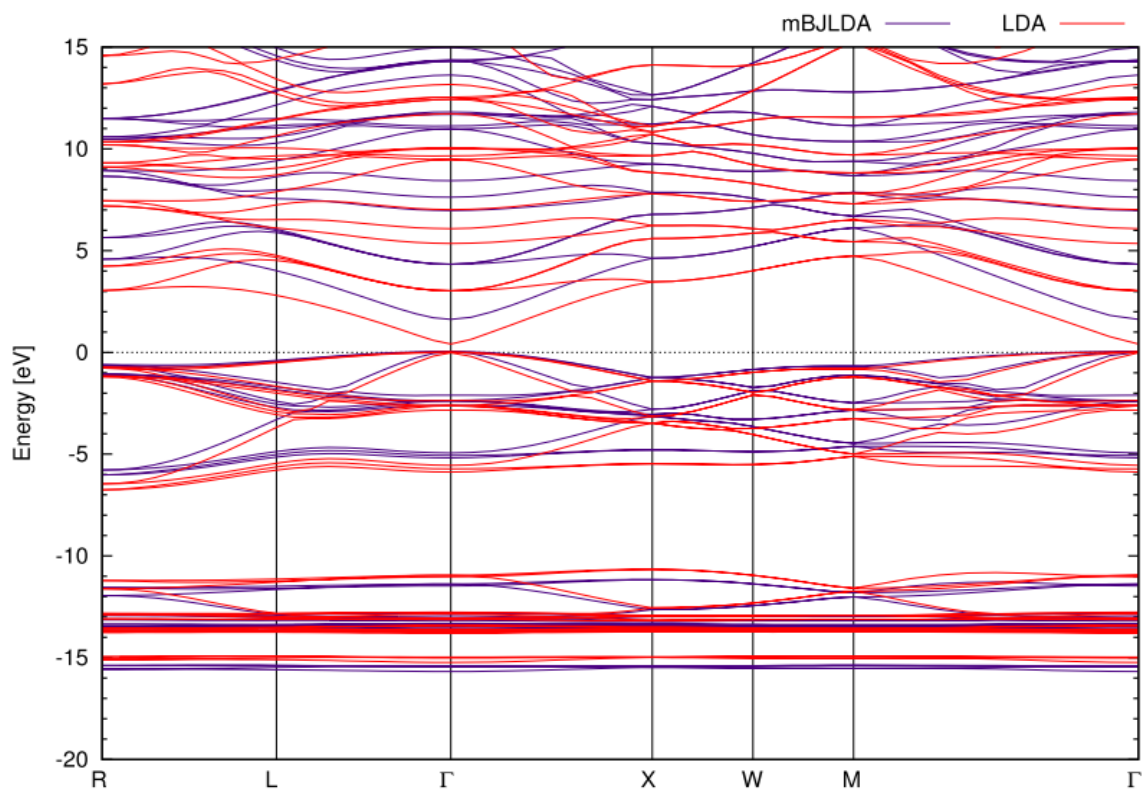


Figure 3.20 : Structure de bande du super réseau $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$

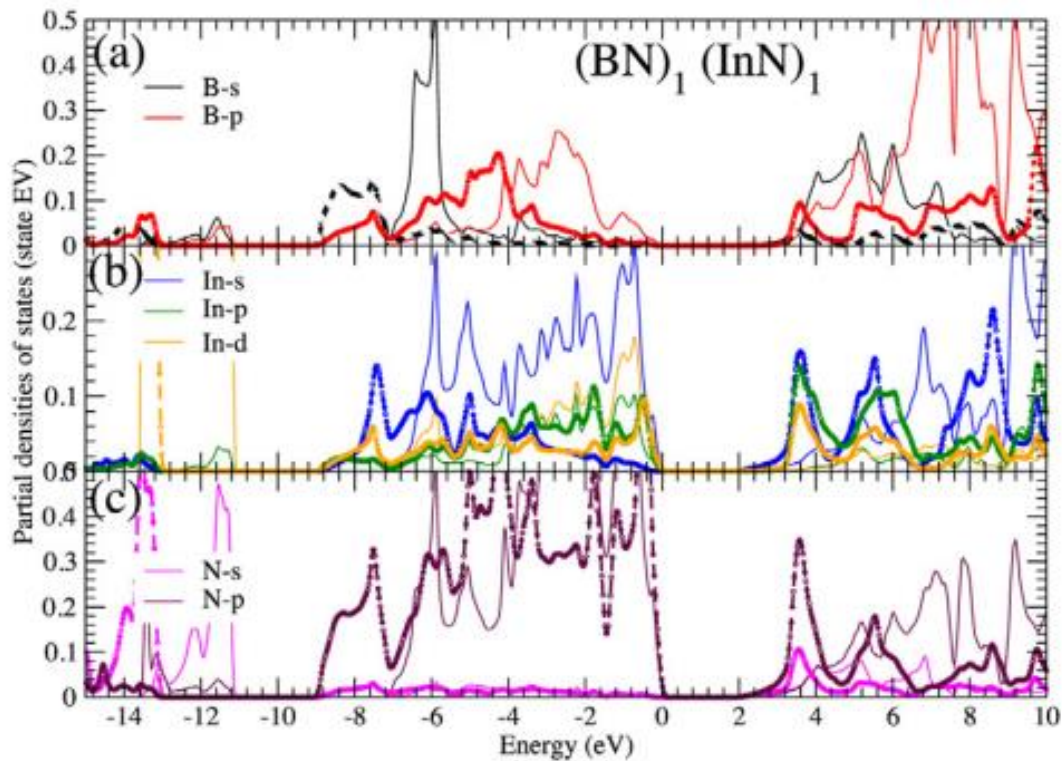


Figure 3.21 : Densité partielle d'états électroniques du composé $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ après la relaxation structurale

III.8. Analyse de la liaison chimique :

De la même manière que dans le cas des binaires III-V précédemment analysés, nous traçons dans la figure 3.22 le profil 1D de la fonction de localisation électronique des trois structures $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$. Comme prévu, les longueurs des liaisons B-N, Al-N et Ga-N sont différentes. Ainsi, pour obtenir une description précise du comportement de liaison, nous intégrons la population et le moment dipolaire dans chaque attracteur ELF. Nous avons trouvé que les populations électroniques (q_B) des liaisons B-N, Al-N et Ga-N dans ces systèmes, sont respectivement égales à 1.975, 1.963 et 2.100 électrons. Alors que le moment dipolaire suivant ces directions est égal à 1.2063, 1.9071, 2.9591 (a.u.), ce qui signifie que même l'ion topologique (N) n'est pas perturbé par son environnement chimique. Ici, il y a augmentation de la polarisabilité lorsque nous passons du cation B au cation Ga. Ainsi, l'interaction dans ces super réseaux est plutôt dominée par les forces électrostatiques.

Si on se réfère à l'étude menée par le modèle de charge de liaison (BCM) [13] : les semiconducteurs binaires les plus doux donnent de plus petits gap et de plus grandes compressibilités ou contrairement plus grand bulk. En vertu des résultats du module de compression (B_0) et du gap énergétique (E_g) prédits pour nos composés parents binaires, le modèle (BCM) (ici ce modèle donne une relation empirique entre E_g et B_0 tel que $B_0 = \frac{2E_g q_B^2}{9V}$) est justifié [13]. Cependant, celui-ci ne décrit pas bien les résultats trouvés dans nos super réseaux $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$. En fait, l'analyse de la population électronique dans les liaisons B-N, Al-N, Ga-N et le comportement de la longueur de liaison R_B après et avant relaxation (voir figure 3.22) suggèrent que les bandes interdites dans nos super réseaux sont non seulement accordés par leur dureté mais aussi par la polarisation émergée des polarités des liens. A ce stade, la question fondamentale de la force qui s'exerce sur les liaisons cation-nitride mérite une attention particulière. Pour répondre à une telle question, nous sommes contraints d'approfondir notre étude de la liaison chimique par une analyse supplémentaire basée sur des interactions non covalentes.

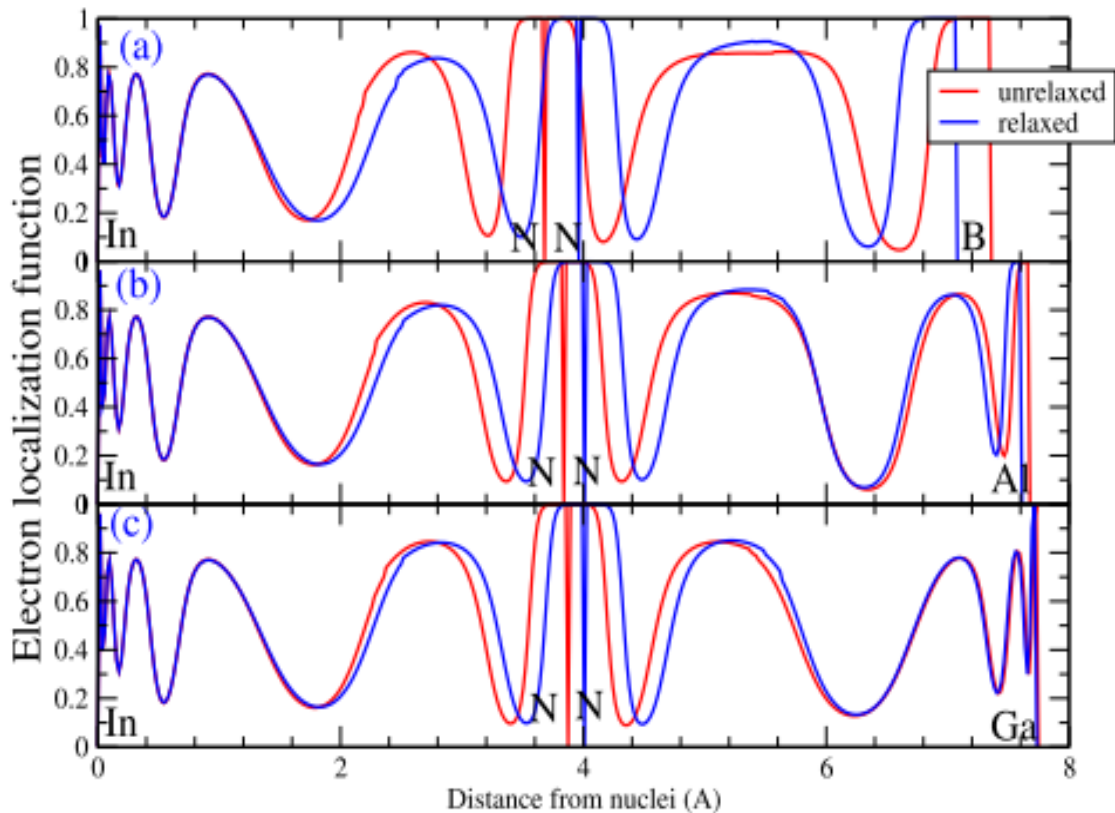


Figure 3.22 : Profil 1D de la fonction de localisation électronique des trois super-réseaux (a) $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, (b) $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et (c) $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$

Si les méthodes topologiques précédentes tentaient de rationaliser les structures moléculaires en interaction en étudiant les zones de forte densité électronique, la méthode NCI ("Non-Covalent Interaction") s'intéresse quant à elle aux interactions faibles ou non covalentes, c'est-à-dire aux zones de faible densité. Cette nouvelle approche permet de visualiser et de quantifier relativement la force de telles interactions [24]. La technique du NCI repose sur l'analyse et l'interprétation graphique de la densité électronique et de ses dérivées, à savoir les valeurs propres de son Hessien λ_2 et son gradient réduit $s(\rho)$, [24]. Définit comme suit :

$$s(\rho) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (3.8)$$

Le gradient de densité réduite (ρ) est une entité fondamentale sans dimension utilisée pour décrire l'écart par rapport à une distribution homogène d'électrons [24]. Dans des régions éloignées de la molécule où la densité se rapproche de zéro de manière exponentielle, le gradient réduit aura des valeurs positives très importantes. À l'inverse, le gradient réduit assumera des valeurs très faibles, proches de zéro, pour des régions de liaison covalente et d'interactions non covalentes.

La méthode NCI se base essentiellement sur la visualisation de ces endroits de l'espace où le gradient réduit (ρ) est proche de zéro. Alors que QTAIM se concentre sur les points critiques de la densité où le gradient disparaît (par exemple dans les BCP), la NCI généralise le concept et se concentre sur les endroits où le gradient de densité réduit est faible, c'est-à-dire des régions d'espace autour de ces points. Insister sur les surfaces d'espace sur lesquelles le gradient réduit prend une valeur définie, choisie pour être proche de zéro. Ces isosurfaces à gradient réduit, sont appelés isosurfaces NCI, se caractérisent également par des valeurs de densité bien définies, car le gradient reste faible le long de chacun d'eux. Les isosurfaces du NCI entourent réellement les points critiques de QTAIM lorsqu'ils existent. Cependant, l'intérêt des isosurfaces du NCI est de rester défini même lorsqu'aucun BCP n'est trouvé, ce qui permet d'analyser tous les types d'interactions intramoléculaires, y compris celles qui sont manquées dans le cadre QTAIM. [24].

Afin de distinguer entre le type des interactions, la densité orientée par le signe de λ_2 est en outre utilisée. Un schéma de coloration RVB est choisi pour classer les interactions, où les interactions déstabilisantes de type II sont colorées en rouge, les interactions stabilisatrices de type I sont en bleu et les interactions faibles délocalisées de type III sont en vert. Une intensité

marquée des isosurfaces rouge et bleue (à savoir une couleur plus foncée) est associée à une densité locale plus élevée et donc à une interaction plus forte.

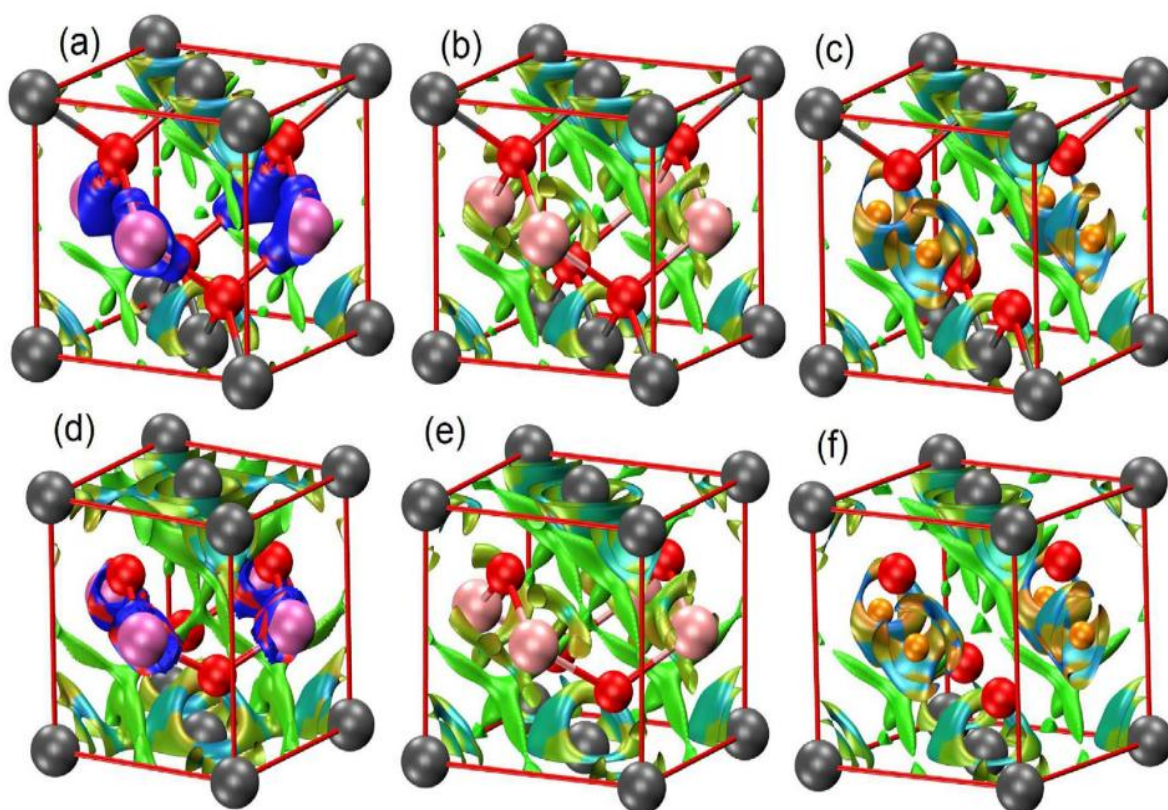


Figure 3.23 : Représentation 3D des isosurfaces du NCI pour les composés non relaxés (en haut) et relaxés (en bas)

(a)/(d) $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, (b)/(e) $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et (d)/(f) $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$

Les boules correspondent aux atomes (N :rouge, B :magenta, Al :rose, Ga :orange, In :gris)

Suivant cette méthodologie, nous présentons sur les représentations tridimensionnelles de la figure 3.23, l'isosurface coloré en vert clair sur les figures 3.23a-3.23c donne les faibles interactions entre les unités tétraédriques. Ces interactions sont la cause de la valeur de la densité très petite associée à la surface (entre les unités $\text{In}_2\text{-B-N}_2$). Les diagrammes des gradients à densité réduite (RDG) et de densité multipliés par le signe de λ_2 révèlent également que la liaison In - N est plutôt entourée par des isosurfaces bicolores formées de d'interactions stabilisantes (révélés par la couleur bleue) et contrebalancée par des interactions déstabilisatrices dues à l'encombrement stérique (révélé par la couleur orange). L'interaction entourant les liaisons N-B, N-Al et N-Ga quant à elles, changent ses propriétés de la stabilisation en bleu, à des interactions déstabilisantes en vert comme c'est le cas pour les

liaisons In-N. Cette tendance a été mentionnée dans le travail publié dans [25], où la fermeture de la bande interdite favorise une augmentation du caractère ionique et s'est reflétée dans la forme du bassin ELF et dans les interactions attractives.

III.9. Propriétés optiques :

Afin d'explorer les propriétés optiques des hétérostructures à puits quantique $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$, un maillage dense de k points uniformément répartis est utilisé. Ici, l'intégration de la zone Brillouin a été réalisée avec 450 k points dans leur partie réductible de la zone Brillouin. L'élargissement du spectre inter-bandes a également été ajusté. Par conséquent, la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et d'autres quantités sont utilisées pour décrire l'interaction des photons avec les électrons dans la réponse spectrale linéaire du système à un rayonnement électromagnétique. Généralement, il y a deux contributions à $\varepsilon(\omega)$, à savoir les transitions intra-bande et inter-bande. La contribution des transitions intra-bande est critique uniquement pour les métaux. Les transitions inter-bandes peuvent en outre être divisées en transitions directes et indirectes. Ici, nous négligeons les transitions inter-bandes indirectes qui concernent la diffusion de phonons et sont destinées à ne donner qu'une petite contribution de $\varepsilon(\omega)$. Pour calculer les contributions inter-bandes directes aux parties imaginaires de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, nous additionnons toutes les transitions possibles des états occupés vers les états non occupés en prenant en compte les éléments de la matrice dipolaire de transition appropriés. Nous avons utilisé pour cette tâche, l'approximation de phase aléatoire (RPA) [26] traitant la réponse des électrons dans les solides. En utilisant la formule bien connue de Lindhard: la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ a été calculée à partir des éléments de matrice d'impulsion entre les fonctions occupées et non occupées, donnant lieu aux règles de sélection et relation de Kramers-Kronig [27-29]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega). \quad (3.9)$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique. $\varepsilon_2(\omega)$ est obtenue à partir des éléments de la matrice de quantité de mouvement entre les états électroniques occupés et non occupés, en utilisant l'équation (3.10)

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (3.10)$$

Avec e et m sont respectivement, la charge des électrons et la masse libre. ω est la fréquence, M est la matrice dipolaire, i et j sont respectivement les états initiaux et finaux, f_i est la fonction de distribution de Fermi pour le i ème état et E_i est l'énergie de l'électron dans le i ème état. $\varepsilon_1(\omega)$ peut être exprimée en fonction de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [30-33]:

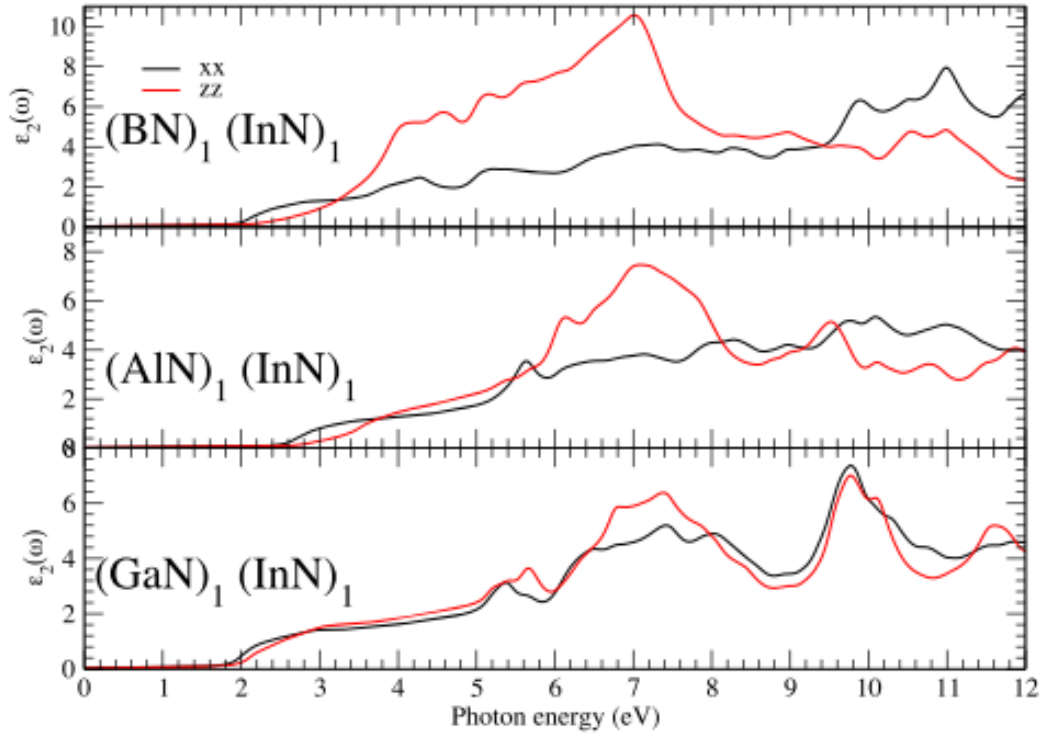


Figure 3.24 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ pour les composés relaxés $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3.11)$$

Connaissant $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ nous pouvons évaluer des propriétés optiques importantes telles que: [34,35] le Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.12)$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ par rapport à l'énergie pour les composés étudiés est montrée dans la figure 3.24. Fondamentalement, il est montré que les trois matériaux possèdent une limite d'absorption fondamentale différente et au-delà de ces points, la courbe augmente rapidement en raison du fait que le nombre de transitions contribuant vers

$\varepsilon_2(\omega)$ augmente d'une manière abrupte. Cependant, l'anisotropie entre les composantes parallèle (zz) et perpendiculaire (xx) au champ électrique appliqué de la fonction $\varepsilon_2(\omega)$ se comporte différemment. Ces composantes révèlent la réponse du matériau à un champ électrique appliqué le long de l'axe c . La figure 3.24 montre que le $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ présente une forte anisotropie. Cette tendance est en concordance avec le fait que plus le rapport c/a diffère de l'unité plus la partie absorbante de la fonction diélectrique est anisotrope, ce qui est essentiellement lié à une forte électronégativité ainsi qu'aux faibles forces électrostatiques entre les couches formant nos super réseaux.

Après avoir détaillé dans le dernier paragraphe l'effet de la relaxation sur la partie absorbante de la fonction diélectrique, analysons maintenant une autre quantité liée aux propriétés optiques linéaires de nos structures, le coefficient d'absorption ($\alpha(\omega)$). En effet, dans les matériaux opto-électroniques, l'évaluation du coefficient d'absorption est considérée comme l'une des propriétés cruciales. Ici, le phénomène de l'absorption est généré lorsque l'énergie photonique du faisceau incident est plus grande par rapport au gap d'énergie. Ici, la partie énergétique du rayon incident est absorbée dans une unité de longueur du cristal. On trace dans la figure 3.25, le spectre du coefficient d'absorption ($\alpha(\omega)$) calculé par TB-mBJ dans le plan basal et le long de la direction de l'axe c . La figure montre que les limites d'absorption fondamentales du $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ appartiennent à une gamme du spectre visible. Cependant, il est également montré que $\alpha(\omega)$ est élargi dans la région d'énergie des spectres ultra-violet, avec une émergence de multiples pics importants le long de cette zone, c'est dû au fait que la majorité de la lumière est transmise dans le spectre des hautes énergies.

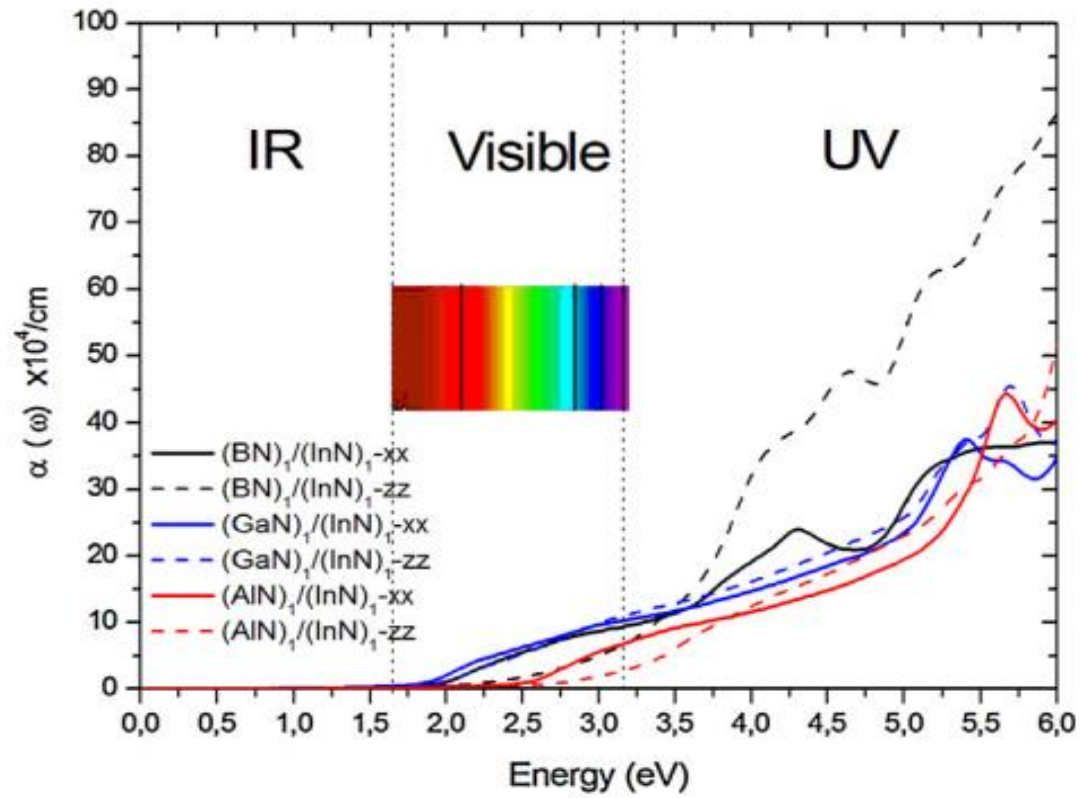


Figure 3.25 : Coefficient d'absorption des composés $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ avec l'approche mBJ

Références Bibliographiques:

- [1] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. 30 (1944) 5390
- [2] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. 145 (1966) 561.
- [3] O. Madelung, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology- Physics of Group IV Elements and III–V Compounds, Landolt-Börnstein, vol.17, Springer, Berlin, 1982.
- [4] J.S. Zhang, J.D. Bass, T. Taniguchi, A.F. Goncharov, Y.Y. Chang, S.D. Jacobsen, Elasticity of cubic boron nitride under ambient conditions. Journal of Applied Physics, 109 , 063521 (2011).
- [5] A. Trempert, O. Brandt and K.H. Ploog, in crystal structure of group III Nitrides, edited by J.I. Pankove and T.D. Moustakas, Semiconductor and semimetals Vol. 50, (Academic, San Diego, 1998).
- [6] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, M. Scheffler, Consistent set of band parameters for the group III Nitrides AlN, GaN and InN. Phys. Rev. B. 77 (7) (2008) 1-15.
- [7] M.E. Sherwin and T.J. Drummond, Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN and InN on β SiC. Appl. Phys. 69 (12) (1991) 8423-8425.
- [8] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz, A. Mujica. Theoretical study of the relative stability of structural phases in group III Nitrides at high pressure. Phys. Rev. B. 62 (2000) 16612-16623.
- [9] F. Tran, P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett. 102, 22 (2009) 5-8.
- [10] B. Amina, A. Lachebi, A. Shuhaimi, S. Abdul Rahman, H. Abid. First-principles calculation of structural, optoelectronic properties of the cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ quaternary alloys matching on AlN substrate, within modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential. Optik 127 (2016) 11577-11587.

- [11] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, Oxford,1990)
- [12] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [13] J. Contreras-Garcia, M. Marques, J. M. Menendez, J. M. Recio, From ELF to Compressibility in Solids. *Int. J. Mol. Sci.* (2015), 16(4), 8151-8167
- [14] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang, Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction. *Phys. Rev. Lett.*, 100:146401 (2008).
- [15] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 77:115123, (2008).
- [16] J. Gilman. *Electronic Basis of the Strength of Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, U. K, (2003) pp 110-141.
- [17] R.F. Borkman, R.G. Parr, *J. Chem. Phys* 48, (1968) 1116–1126.
- [18] R.F. Borkman, G. Simons, R. Parr, *J. Chem. Phys.* 50, (1969) 58–65.
- [19] R. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, UK, (1989).
- [20] N.K. Ray, L. Samuels, R.G. Parr, *J. Chem. Phys* 70 (1979) 3680–3684.
- [21] <http://elk.sourceforge.net>.
- [22] M.R. Boufatah and A.E. Merad. Structural stability, elastic and electronic properties of zincblende (GaN)₁/(ZnO)₁ superlattice: Modified Becke–Johnson exchange potential, *Materials Science in Semiconductor Processing* 19 (2014) 179-185
- [23] W. Sun, C. K. Tan, N. Tansu, III-nitride digital alloy: Electronics and optoelectronics properties of the InN/GaN ultra-short period superlattice nanostructures, *Scientific Report* 7:6671 (2017) 1
- [24] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A. J. Cohen, W. T. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, 132, (2010) 6498–6506

- [25] H. Z. Guedda, T. Ouahrani, A. Morales-Garcia, R. Franco, M. A. Salvado, P. Pertierra, J. M. Recio, Computer simulations of 3C-SiC under hydrostatic and non-hydrostatic stresses. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 8132-8139.
- [26] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. e-print arXiv: cond-mat/0402523.
- [27] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 6 (2001)
- [28] S. Hufner, R. Claessen, F. Reinert, Th. Straub, V.N. Strocov, and P. Steiner, R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, and M. A. Kan, *Phys. Rev. B*, 50, 2128 (1994).
- [29] H. Tributsch, Solar Energy-Assisted Electrochemical Splitting of Water, Some Energetical, Kinetical and Catalytical Considerations Verified on Mo₂ Layer Crystal Surfaces. *Z. Naturforsch*, 32A, 972-985 (1977).
- [30] M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 63(2001) 075203-1.
- [31] C. Parlak, R. Eryigit, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 245217.
- [32] F.Y. Liu, J. Yang, J.L. Zhou, Y.Q. Lai, M. Jia, J. Li, Y.X. Liu, *Thin Solid Films* 520(2012) 2781.
- [33] A.H. Reshak, *Physica B* 369 (2005) 243.
- [34] J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductor Ternary: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Pergamon Press, New York, 1975.
- [35] I. Aguilera, P. Palacios and P. Wahnou, *Sol. Ene. Mat. Sol. Cells* 94, 1903 (2010)

Conclusion Générale

Cette thèse nous a permis d'élucider le statut actuel des calculs utilisant la DFT basée sur la méthode des ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total (FP-LAPW). Les simulations théoriques du type *ab initio* sont capables de confirmer les résultats de l'expérience en apportant une interprétation à un phénomène concret ou en confirmant des hypothèses. Aussi, la théorie est en mesure de fournir, dans certains cas, des réponses fiables pour l'interprétation et la compréhension des phénomènes difficiles à caractériser expérimentalement. La DFT, qui a démontré ses preuves dans ce domaine, est capable de traiter des systèmes complexes comme ceux traités dans cette thèse.

Nous avons étudié avec succès les structures $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ basées sur la méthode DFT en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), telle que présentée dans les codes WIEN2k et elk. Par ailleurs, nous avons appliqué le potentiel d'échange mBJ sur ce système afin de pouvoir prédire le gap d'énergie (E_g), les liaisons atomiques ainsi que les propriétés optiques. Les géométries d'équilibre et les paramètres d'équation d'état ont été calculés et sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles et les résultats théoriques antérieurs. L'étude a montré que nos super réseaux $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ préfèrent la phase CuAu-I quand ils sont relaxés. Nous avons également constaté que le gap d'énergie peut être réglé par la permutation des éléments III du tableau périodique dans le super réseau. Ceci est dû au fait que les matériaux sont soumis à de fortes interactions dans leurs structures respectives. Pour rendre cette tâche efficace, et afin d'analyser les liaisons chimiques fortes et faibles, nous avons utilisé à la fois la fonction de localisation électronique (ELF) et les mesures des gradients à densité réduite (RDG). Nous avons constaté que les interactions entre les atomes d'azote et les atomes de bore sont plus fortes que celles entre l'azote et le gallium ainsi que

l'azote et l'aluminium, ce qui favorise une forte réduction des valeurs du gap lorsque la relaxation est appliquée. Les résultats des calculs des propriétés optiques montrent que plus l'électronégativité et l'interaction faible dominant, plus l'anisotropie est élevée. Au même temps, l'évaluation du coefficient d'absorption suggère que les trois super réseaux étudiés promettent d'ouvrir de nouvelles perspectives intéressantes comme la construction de super réseaux modélisés par des atomes d'indium et d'azote et pourraient piloter la fabrication de dispositifs optoélectroniques adaptables dans le visible et l'ultra violet puisque les gaps de ces matériaux nous permettent de balayer un large spectre (de l'infrarouge à l'ultraviolet). Par ailleurs, notre étude pourra être axée sur l'étude des hétérostructures à 2 dimensions de type Van der Waals.

Publication



Original research article

$(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ (001) superlattices: An opto-electronic and bonding properties

L.I. Karaouzène^{a,c,*}, A.E. Merad^{a,c}, T. Ouahrani^{b,c}, M.R. Boufatah^{a,c}^a Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria^b École Supérieure en Sciences Appliquées (ESSA), BP 165 R.P., 13000 Tlemcen, Algeria^c Laboratoire de Physique Théorique (LPT), Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 March 2018

Accepted 11 April 2018

Keywords:

Ab initio calculation

Band structure

Bonding properties

Structural relaxation

ABSTRACT

We investigate and analyze, in this study, structural, electronic, bonding and optical properties of three superlattices based nitrogen atom. The framework of the calculation follows that of the full-potential LAPW scheme. By using Becke–Johnson exchange potential, we have predicted a band-gap in agreement with the experiment. The bonding properties are also analyzed in line of electronic localization domains. As an interesting finding, we show that both the relaxation of the structures and the weak interactions in the layered structure affect strongly the band gap values. These results are supported by a deep analysis in terms of the bonding network analyzed with non covalent interaction index. In addition, both calculated complex dielectric function and absorption coefficient of our superlattices open a new course to build devices in the optoelectronic field.

© 2018 Elsevier GmbH. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the opportunity that present the first principle predictions, many hypothetical/experimental structures with interesting properties have been analyzed theoretically in an effort to appease the continuous use of new functional compounds, of particular, the modulated semiconductors devices. Band gap engineering by means of semiconductor heterostructures/superlattices has been proven as a powerful tool for this purpose. As tunable band gaps semiconductors, conventional group-III-nitrides (GaN, AlN, and InN) and their alloys have been widely used for ultraviolet optoelectronic devices [1]. This is due to their extensive band gap which covers a wavelength range from infrared 0.70 eV (InN) [2] to deep ultraviolet 6.28 eV (AlN) [3]. The identification of InN binary alloy with small energy gap has permitted the access to large energy gap coverage by utilizing III-Nitride ternary alloy with numerous Indium compositions. In fact, both electron mobility [$2250 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$] [4] and electron saturation velocity ($2.5 \times 10^7 \text{ cm/s}$) [5] of the indium nitride (InN) promote it as candidate to design heterojunction field-effect transistors (HFETs) [6,7]. Heterostructures based InN layer (AlN/InN) have been built on yttrium stabilized zirconia (YSZ) substrates using the low temperature pulsed laser deposition (PLD) growth technique [8]. On the other hand, Lin and co-workers have also proposed to exploit the InN/GaN short-period superlattices as low resistivity contact for GaN material [9]. This is because the combination within binary alloy with similar lattice parameters (non lattice mismatched) is also possible, for that boron nitride (BN) offers a promising candidate [10]. The latter is known to have distinctive material properties, including wide band gap, high-temperature stability, high oxidation and corrosion

* Corresponding author at: Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria.
E-mail address: lotfikaraouzene@gmail.com (L.I. Karaouzène).

resistance, as well as high thermal conductivity. Haider et al. have recently grown a few layers of BN [10] depositing AlN on electrospun polymeric nanofibrous template and stack the layers forming different orientation angles between layers, which can allow the formation of nanostructured AlN/BN structure, giving rise to build a promising devices in opto-electronic field.

Recent theoretical and experimental studies have shown an impotunate use of InN/GaN quantum wells and short-period superlattice for band-gap engineering [11,12]. In particular, we cite the benchmarked study led by Miao et al. who evaluate the effective energy gap of a single monolayer InN/GaN quantum well at 2.17 eV [13]. On the other hand, discrepancies between the measured optical emission and the predicted effective band gap in the InN/GaN double heterostructures [14] have been reported. The actual situation is that the experimental studies are still limited especially on the ultra-short period $(\text{XN})_n/(\text{YN})_m$ superlattices, in which (n, m) monolayers are limited to be built on (4,4) structures [15,16]. To around this problem, Wei et al. were focusing on the theoretical study on the ultra-short period $(\text{InN})/(\text{GaN})$ superlattice nanostructures by evaluating its electronic and optoelectronic properties [17]. The study presents a numerical comprehensive analysis of the tunable effective band-gap as well as a corresponding absorption spectra for a series of (n, m) monolayer's going from (1,1) to (4,4) ones. Also, the study makes the modulation of ultra-short period III-Nitride superlattice by mean of digital alloys (1,1) as an excellent alternative than the use of big conventional ternary ones. Here the (1,1) structures possess comparable tenability to double heterostructures and arise interesting optoelectronic properties [17]. In this perspective, we aim in this work to study the InN-based nitride ultra-short superlattice. We have then selected a series of $(\text{XN})_n/(\text{InN})_m$ superlattices where $X = \text{B, Al, Ga}$ and $(n, m) = (1,1)$ monolayers. The purpose here is to predict detailed electronic, optoelectronic and bonding properties of the titled systems by using first principles calculations. The second goal is to reveal the origin of interactions influencing the band-gap values in these superlattices.

The rest of the paper is organized as follows: in Section 2, we briefly describe the computational techniques used in this work, and results and discussion will be presented in Section 3. Finally, the conclusion will be given in Section 4.

2. Method of calculation

We used the framework of full-potential linear augmented plane-wave method (FP-LAPW) implemented in Wien2k [18] and elk codes [19]. The Fourier expanded charge density was truncated at $G_{max} = 12(\text{Ry})^{1/2}$, the l -expansion of the non-spherical potential and charge density being carried out up to $l_{max} = 10$. The cut-off energy is set to -6 Ry to separate core from valence states. The self-consistent calculations are judged to be converged when the total energy of the system is stable within 0.0001 Ry . To preserve the same degree of convergence for all the lattice constants studied, we have kept the values of the sphere radii and K_{max} constant over all the range of lattice spacing considered.

The bonding properties of the investigated superlattices were also studied by means of topological analysis using electron localization function (ELF) method [20,21] and non-covalent interactions (NCI) [22] descriptors. Both measures are based on the analysis of the electron density. The ELF method allows us to analyze the bonding character in solids by identifying the high electron density localization where the covalent, ionic bonding and lone pairs are involved. On the other hand, NCI allows us to visualize the weak interactions based on the reduced electron density gradient (RDG). The classification of the nature of the interaction is based on the sign of the second eigenvalue of the Hessian (λ_2). In fact, if $\lambda_2 < 0$ is negative, the attractions are judged to be attractive and colored in blue. However, if $\lambda_2 > 0$, the attractions are rather repulsive and colored in red color. If the term of $(\lambda_2 \times \rho)$ is close to zero, weak interactions are invoked and depicted in green color.

3. Main calculated results

3.1. Structural properties

One of the main outcomes of our calculation strategy is to study the opto-electronic properties as well as the bonding and nonbonding forces related to our titled materials. The structure under investigation corresponds to the $(\text{XN})_1/(\text{YN})_1$ superlattice in the (001) direction designed from two XN and YN zinc-blend compounds with lattice parameters of a_{XN} and a_{YN} (here X and Y atoms correspond to atoms belonging to III-elements). Thus, to have consistent results, the superlattices are optimized taking care of ionic + force/lattice relaxations procedure enabled in the ELK-FP-LAPW package [19]. Nevertheless, for the need of comparison, the results related to the unrelaxed ones are also presented. Because our superlattices are bordered by two binary compounds, we begin our task by optimizing the lattice parameters of BN, AlN, GaN and InN in their zinc blend phase. Thus, after building the structures, the framework was modulated from them (see Fig. 1). The product of relaxation gives layered arrangement with tetragonal shape (space group P-4m2) type CuAu-I. In fact, the relaxed structure is now characterized by two lattice parameters namely a and c , with tetragonal ratio $\eta = c/a$. Thus, $(\text{XN})_1/(\text{YN})_1$ superlattice acquires a new displacement parameter for the nitrogen atom $u = 1/4 + (r_{\text{XN}}^2 + r_{\text{YN}}^2)/\eta^2 a^2$ where $r_{\text{XN}} = r_{\text{YN}} = 3^{1/2} a/4$ is the atomic radius. Thus the zinc blend structure can be obtained for $\eta = 1$ (see our previous work for the $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice [23]). From the ground state calculation, we have evaluated the stability of our compounds by calculating their formation energy using the following equation:

$$E_F^{(\text{XN})_1/(\text{YN})_1} = E_T^{(\text{XN})_1/(\text{YN})_1} - [E_T^X + E_T^Y + E_T^N] \quad (1)$$

where $E_T^{(\text{XN})_1/(\text{YN})_1}$, E_T^X and E_T^Y represent respectively the total energy of the formula unit of the superlattice, the energy per atom X and Y in their solid states; while E_T^N is derived from the energy of the N_2 molecule as $E_T^{\text{N}_2}/2$. We have found

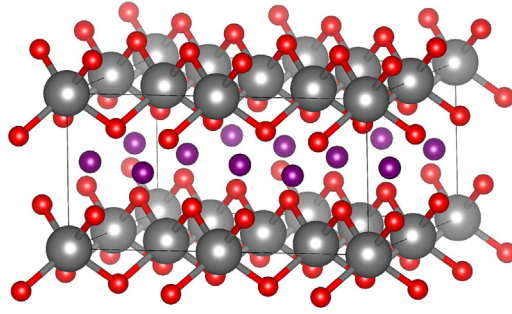


Fig. 1. A $2 \times 2 \times 1$ representation of the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ superlattice. The balls correspond to the atoms (N, red; B, magenta; In, grey). (For interpretation of the references to color in text/this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

Table 1

Lattice parameters (a and c in Å), bulk modulus B (GPa) and its first pressure derivative B' of parent binary compounds and its unite cell of layered structures for both relaxed and unrelaxed cases.

	BN	AlN	GaN	InN	$(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$	$(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$	$(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$
<i>Unrelaxed</i>							
a	3.58,3.61 ^a ,3.58 ^b	4.35,4.38 ^c	4.46,4.50 ^d	4.94,4.98 ^c	4.49	4.69	4.40
B	399.97,369 ^a	216.46,202 ^e	204.63,190 ^f	147.22,137 ^e	190.89	170.95	168.77
B'	3.61	4.40	4.05	4.64	4.22	4.32	4.63
<i>Relaxed</i>							
a	–	–	–	–	4.09	4.63	4.70
c	–	–	–	–	4.62	4.66	4.76
B	–	–	–	–	231.22	186.51	174.84
B'	–	–	–	–	4.37	4.38	4.32

^a Experimental value quoted from Ref.[25].

^b Experimental value quoted from Ref.[26].

^c Experimental value quoted from Ref.[27].

^d Experimental value quoted from Ref.[28].

^e Experimental value quoted from Ref.[29].

^f Experimental value quoted from Ref.[30].

Table 2

Calculated band gap of the (a) BN, (b) AlN (c) GaN and (d) InN parent binary as well as superlattice investigated compounds for both relaxed and unrelaxed cases.

	BN	AlN	GaN	InN	$(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$	$(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$	$(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$
Unrelaxed	5.81	4.87	2.80	0.56	2.09	2.37	1.58
Relaxed	–	–	–	–	1.77	2.36	1.56,1.64 ^a

^a Empirical value for $\text{W}-(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ [17].

$E_F^{(\text{BN})_1/(\text{InN})_1} = -1.12 \text{ Ry}$, $E_F^{(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1} = -0.89 \text{ Ry}$ and $E_F^{(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1} = -0.34 \text{ Ry}$, which confirms the thermodynamic stability of each structure. Note that zero-point motion and thermal effects are not taken into account. The ground state properties such as the equilibrium lattice constants, the bulk modulus B and its pressure derivative B' are determined by fitting the data for energy as a function of volume to the Murnaghan's equation of state (EOS) [24]. The computed equilibrium parameters (a , c , B , and B') are listed in Table 1, together with the available experimental and theoretical data for comparison. We can assess that the structural parameters of binary compounds are in good agreement with the experimental data [25–30]. We find that the structure of the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ superlattice is strongly changed by the structural relaxation, while the other ones are weakly affected. This change is more serious for the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, where the unit cell is compressed ($\eta = 0.88$). The relaxation has also modified the bond angle and bond length of the investigated structures. For example, in the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ superlattice, the In–N bonds are stretched by 7%, while in the B–N ones, these bonds are compressed by 55 per cent. Simultaneously, the N–In–N angles change from 109.47° to 121.61° . This distortion leads to different bulk modulus, as it is compared to the pristine structures (see Table 1).

3.2. Electronic properties

To provide a rough picture of electronic properties of the relaxed $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices, partial densities of states (PDOS) as well as band structures obtained by mbj-LDA potential are calculated. As a main result, we note that the band gap is mainly originated from the highest Nitrogen- p valence states and the lowest B/Ga/Al- s ones with an important contribution of N- s states. We postpone in Table 2 the band gap values of $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$

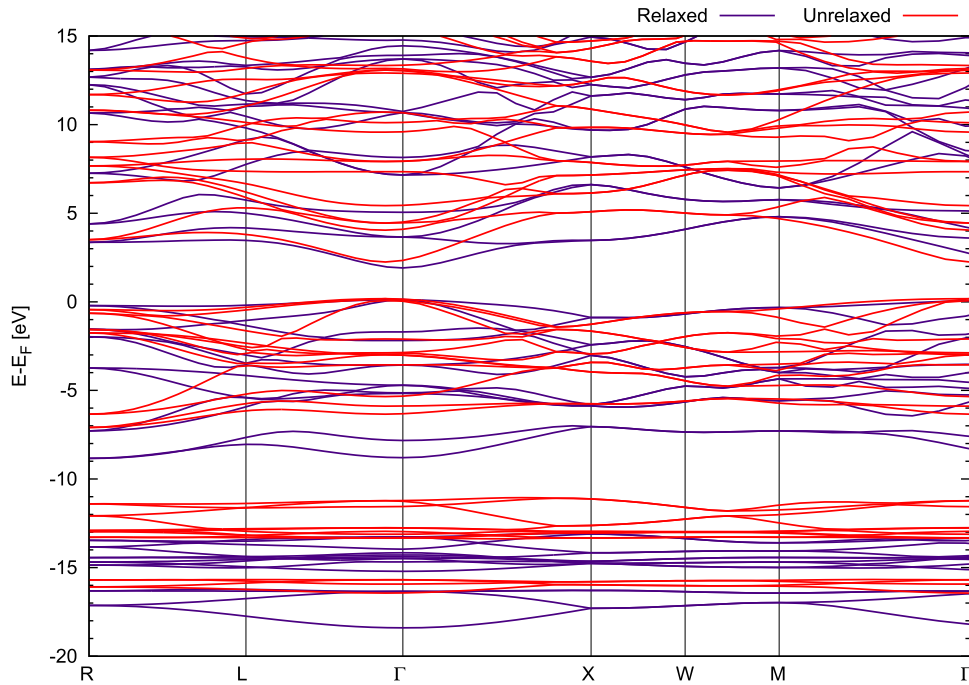


Fig. 2. Band structure plot a mbjLDA level of the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$. In red line and blue line are represented respectively the relaxed and unrelaxed systems. (For interpretation of the references to color in text/this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

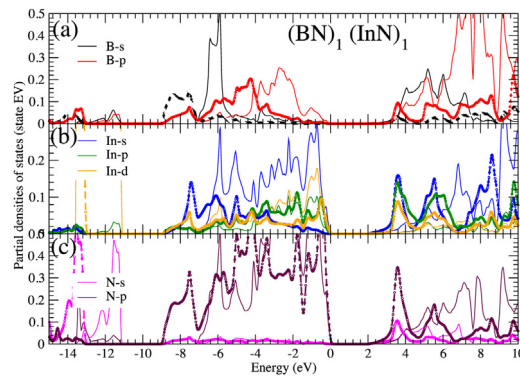


Fig. 3. Partial densities of state of the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ superlattice. The fine line and circles denote respectively the unrelaxed and relaxed systems.

and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices. The top of the valence bands and the bottom of the conduction bands lie in the same Gamma point indicating that these compounds are direct band gap materials (see Fig. 2). We note also that the systems based aluminum and gallium are weakly affected by the ionic relaxation, whereas, that based nitrite one $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ is strongly influenced by this latter. As the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ structure deserves attention, we plot in Fig. 3 its partial density of electronic states before and after structural relaxation. This representation may give us information about the number of allowed electron energy states per unit energy interval around an energy E in each unit volume of the crystal. It is seen that the PDOS is formed from three sub bands for both the structurally unrelaxed and relaxed material. Also, an important shift of the In- s, p, d states around the Fermi level (E_F) has occurred as the structure is relaxed. Some reorganization of both B- s and N- p states is also pointed in the region of E_F . The upper energy valence bands ranges from -8 eV to 0 eV, showing a major contribution coming from the p state of nitrogen atom of the superlattice. However a strong hybridization is formed in this region due mainly to the In- d/p and B- p states. As far as they are concerned, the lower bands energy in the range from -15 to -11 eV, are rather formed from In- d and N- s states.

3.3. Bonding analysis

It is well known that in *ab initio* calculations, the analysis of electron density is of capital importance to entirely figure out the ground-state properties of a compound. Especially, because the valence electrons are involved in the band gap. Thus,

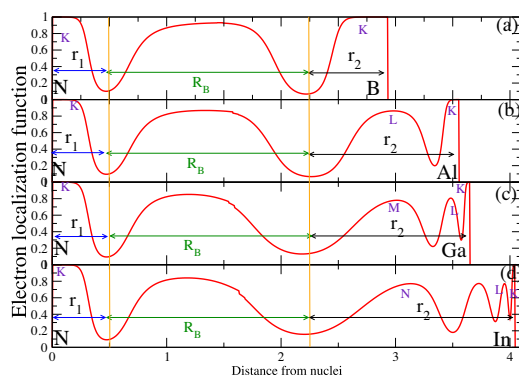


Fig. 4. One dimensional electron localization profile for existing bonds in the parent binary compounds. The R_B , r_1 and r_2 distances are described in the text.

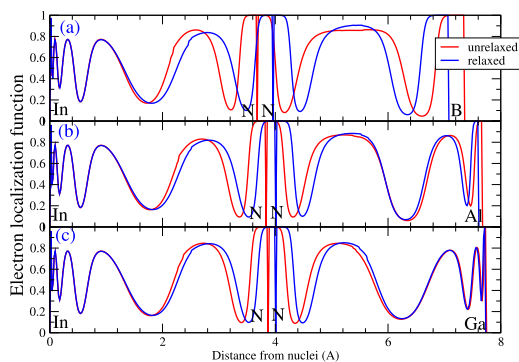


Fig. 5. Relaxed and unrelaxed 1D ELF profile of the In–N, Al–N and Ga–N bonds. Subplot (a)–(c) are respectively for the relaxed structure of the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices.

to grasp the relation between band gap and the inherent organization of electrons in the titled superlattices, we will make in this subsection an extensive use of state-of-the-art quantum interpretative techniques combining ELF/NCI computations. This choice is made in order to capture all ranges of chemical magnitude existing in the titled materials. Thus, the 1D profile of the ELF function is used as a common approach to analyze the bonding structure. In Fig. 4a–d, we have plotted the 1D representation of ELF bond domains of the parent binary compounds. We can distinguish clearly a localized domain of electrons corresponding to a cation–nitrogen disynaptic basin (A localized domain between two core attractors). While the N and B atoms reveal only core domain (basins surrounding a nuclei), the Al and Ga possess also an outer-core one, corresponding to the electronic (shell) configuration. To a better use of the 1D profile of the ELF function, we define three lengths [31]: a distance r_1 from the core to a center of the outset, a distance r_2 from the core to the end of the bond (minima) and the width of the bond (R_B) between the two closest minima to the bond maximum (This saddle point is called basin interconnection point often abbreviated as bip), see Fig. 4. Here, r_2 gives information about the polarity of the bonds relative to the electronegativity of each atom and the bond length, R_B . It is observed that the location represented by the length r_2 changes as a function of the outer-core of the cation.

This trend is proportional to the decrease of the atomic number from B to In atom. This behavior involves an increase in electronegativity along the nitrogen atom. The deviation in the outer-core configuration does not lead to an important change in the bond length R_B . This means that the size of the bond along the interbonding direction does not depend on the lattice parameter of the crystal. Note that according to references [32,33], smaller R_B are related to smaller lengths of free movement of the bonding electrons, which hence, are better localized. Because N (Nitrogen) has a higher electronegativity (3.04) than B (Boron) (2.04), Al (Aluminum) (1.61), Ga (Gallium) (1.81) and In (Indium) (1.78), it will share the binding electron with these cations, but the binding electron will be pulled closer to the N (Nitrogen) atom, to form a dipole within the BN, AlN, GaN and InN binary compounds. Because the electronegativity difference is not exceeding 2, all bonds in the binary compounds are polar. However the degree of ionicity increase from cation = Boron to indium. Here the 1D-ELF profile explains perfectly why the ionicity in the binary XN (X = B, Al, Ga and In) compounds is increasing.

In this way, we plot in Fig. 5 the 1D profile of electron localization function of the three $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices. As expected: the lengths of the bonds B–N, Al–N and Ga–N are different. Thus, in order to achieve an accurate description of the bonding behavior, we integrate population and momentum dipole in each ELF attractor. We have found that the electronic populations (q_B) of BN, AlN and GaN bonds are respectively equal to 1.975, 1.963 and 2.100 electrons. Whereas, the dipole moment along these directions are equal to 1.2063, 1.9071, 2.9591 (a.u.), which means that,

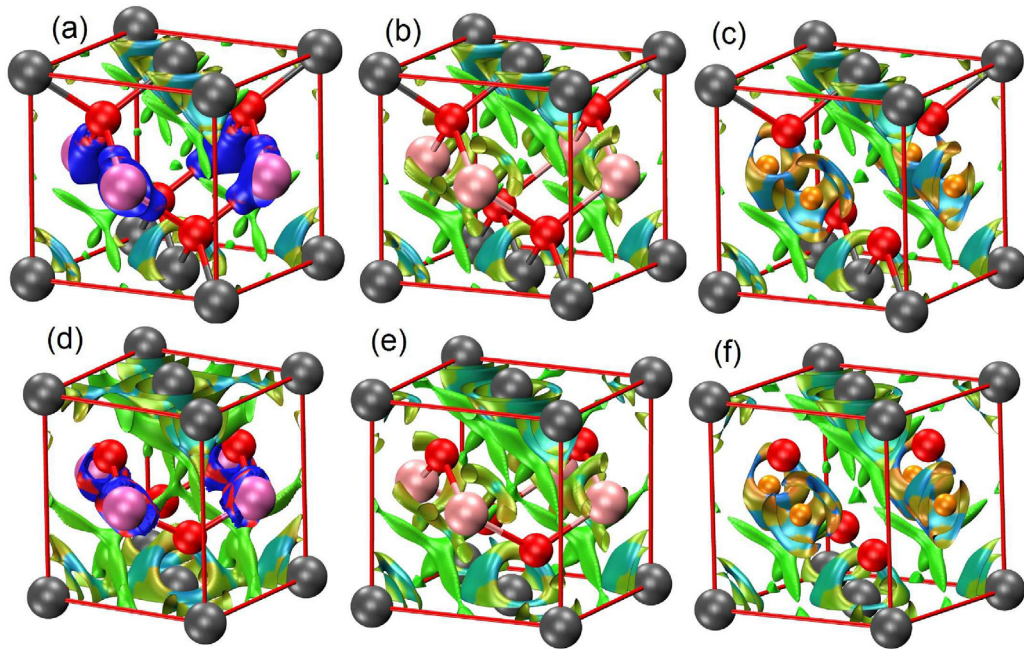


Fig. 6. 3D NCI plot for unite cell of titled compounds, (top) the unrelaxed and (bottom) the relaxed ones. Subplot (a)/(d), (b)/(e) and (c)/(f) are respectively for the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices. The balls correspond to the atoms (N, red; B, magenta; Al, pink; Ga, orange; In, grey). (For interpretation of the references to color in text/this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

even the topological ion (N) is undisturbed by its chemical environment, the polarizability enhances when we goes from B to Ga cation. Thus, the interaction in these superlattices is rather dominated by electrostatics forces.

According to study that used the bond charge model (BCM) in [31], the softer binary semiconductors give smaller band gaps and greater compressibilities. In line with the bulk modulus (B) and energy gap (E_g) results predicted for our binary parent compounds, the (BCM) model (here this model gives empirical relation between E_g and B as $B = (2/9)(E_g q_B^2/V)$) [31] is justified. However, this one does not describe well the results found in our $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices. In fact, the analysis of the electronic population in B-N, Al-N, Ga-N bonds and the behavior of R_B bond length after and before relaxation (see Fig. 5) suggest that the band gaps in our superlattices are not only tuned by their hardness but also by the polarization emerged from the polarities of the bonds. At this stage, the fundamental question of the force practicing on the cation–nitrogen bonds deserves a special attention. To answer such a question, we have made on the three superlattices an additional analysis based no-covalents interactions. Thus, we show in Fig. 6(a)–(c), weak interactions in light green between tetrahedral units due to the fact that density value associated with area (between $\text{In}_2\text{-B-N}_2$ units) are very small. The plots of reduced density gradient (RDG) versus density multiplied by the sign of λ_2 reveal also that the In–N is rather surrounding by a bi-colored isosurfaces formed from stabilizing features (revealed by the blue color) and counter-balanced by destabilizing interactions due to steric crowding (revealed by the orange color). The interaction surrounding the N–B, N–Al and N–Ga bonds as for her, change its properties from stabilizing in blue, to weak and to destabilizing as is the case for In–N ones. This trend was earlier mentioned in [34], where the closure of the band gap promotes an increase in the ionic character and has been reflected in the shape of ELF basin and in the attractive interactions.

3.4. Optical properties

In order to explore the optical properties of the titled materials, a dense mesh of uniformly distributed k-points is used. Here, the Brillouin Zone (BZ) integration was performed with 450 k-points in their reducible part of the BZ. The broadening of the interband spectrum was also adjusted. Hence, the dielectric function ($\varepsilon(\omega)$) and others quantities are used to describe the interaction of photons with electrons within the system's linear spectral response to an electromagnetic radiation. Generally, there are two contributions to $\varepsilon(\omega)$, namely intra-band and inter-band transitions. The contribution from intra-band transitions is critical only for metals. The inter-band transitions can further be split into direct and indirect transitions. Here, we neglect the indirect inter-band transitions which concern scattering of phonon and are expressed to give only a small contributions to $\varepsilon(\omega)$. To calculate the direct inter-band contributions to the imaginary parts of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$, we sum up all possible transitions from the occupied to the unoccupied states taking the appropriate transition dipole matrix elements into account. We have used for this task, the random phase approximation (RPA) [35] treating the response of the electrons in solids. By using the well know Lindhard formula: the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ was

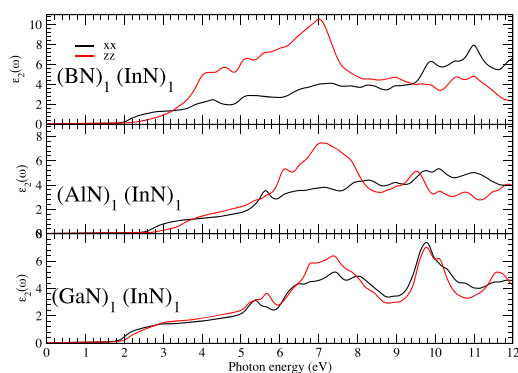


Fig. 7. Absorptive part of dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ of the relaxed $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices. The red and blue lines denote the parallel (zz) and the perpendicular (xx) components. (For interpretation of the references to color in text/this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

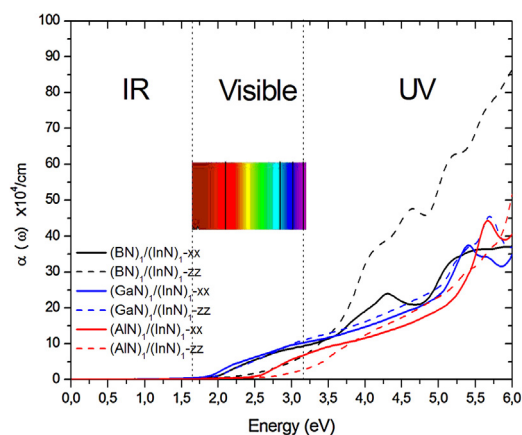


Fig. 8. Absorption coefficient of $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices within mBJ-LDA approach.

calculated from the momentum matrix elements between the occupied and the unoccupied wave functions, giving rise to the selection rules and Kramers–Kronig relationship [36–38].

Imaginary part of dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ versus energy for the investigated compounds are shown in Fig. 7. Basically, it is shown that the three materials possess different fundamental absorption edge, and beyond these points the curve increases rapidly due to the fact that the number of transitions contributing towards $\varepsilon_2(\omega)$ rises abruptly. However the anisotropy between the parallel (zz) and the perpendicular (xx) components of the function behaves differently. These components reveal the response of the material to an applied electric field along the c -axis. Fig. 7 shows that the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$ exhibits strong anisotropy. This trend is in concordance with the fact that more the c/a ratio differs from the unity more the absorptive part of the dielectric function is anisotropic, which is essentially related to a strong electronegativity as well as to weak electrostatic forces between the layers forming our superlattices.

After being focusing in the last paragraph on the effect of relaxation on the absorptive part of the dielectric function let's analyze now another quantity related to the linear properties of these materials, the absorption coefficient. In fact, in opto-electronic material the evaluation of the absorption coefficient is considered as one of the crucial properties. Here, the phenomenon of the absorption is generated when the photon energy of the incident beam is outstanding that of the energy band gap. Here, the energy part of incident ray is absorbed in a unit length of the crystal. We plot in Fig. 8, the calculated absorption coefficient spectrum ($\alpha(\omega)$) in the basal-plane and along the c -axis direction at the TB-mBJ level. The plot shows that the fundamental absorption edges of the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices belong to a range of the visible spectrum. However, it is also shown that $\alpha(\omega)$ is broadened in the energy region of UR spectra, with an emergence of important multi-peaks along this zone, this is due to the fact that all majority of light is transmitted in high energies spectrum.

4. Conclusion

We have successfully investigated the $(\text{BN})_1/(\text{InN})_1$, $(\text{AlN})_1/(\text{InN})_1$ and $(\text{GaN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices based on the DFT method using the full potential augmented plan waves method, as embodied in the WIEN2k and elk codes. Also, we have

applied the mBJ exchange potential on this system to predict its bandgap (E_g) bonding as well as optical properties. Equilibrium geometries and equation of state parameters have been computed and found in fair agreement with available experimental data and previous theoretical results. The relaxation of the structures has shown that the titled superlattices are rather of CuAu-I type. We have also found that the band-gap can be tuned by the replacement of the III-elements in the superlattice. This is due to the fact that the materials are subject to strong interactions in their respective layered structures. To make this task effective, and in order to analyze both strong and weak chemical bonds, we have used both electron localization function (ELF) and reduced density gradient RDG measures. The interactions between Nitrogen and Boron atoms are forceful than those between the Ga and Al, which promotes a strong reduction of the band gap values when the relaxation is applied. The results from optical properties calculations have shown that more the electronegativity and weak interaction are dominant more the anisotropy is higher. In the same time, the evaluation of the absorption coefficient suggests that the three superlattices under study are promising to open a new course in building superlattices modeled by Indium and nitrogen atoms and might pilot the fabrication of adaptable optoelectronic devices operating in the visible and ultraviolet range.

Acknowledgements

We would like to thank MALTA Consolider Team and Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo (Spain), especially, Professor J.M. Recio for giving us access to the computational facilities.

References

- [1] B. Janjua, H. Sun, C. Zhao, D.H. Anjum, D. Priante, A.A. Alhamoud, F. Wu, X. Li, A.M. Albadri, A.Y. Alyamani, M.M. El-Desouki, T.K. Ng, B.S. Ooi, Droop-free $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ quantum-disks-in-nanowires ultraviolet LED emitting at 337 nm on metal/silicon substrates, *Opt. Express* 25 (2017) 1381–1390.
- [2] Y.K. Kuo, M.C. Tsai, S.H. Yen, Numerical simulation of blue InGaN light-emitting diodes with polarization-matched AlGaInN electron-blocking layer and barrier layer, *Opt. Commun.* 282 (21) (2009) 4252–4255.
- [3] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (22) (2009) 5–8.
- [4] C.S. Gallinat, G. Koblmüller, J.S. Brown, S. Bernardis, J.S. Speck, G.D. Chern, E.D. Readinger, H. Shen, M. Wraback, In-polar InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 032109.
- [5] S.K.O. Leary, B.E. Foutz, M.S. Shur, U.V. Bhapkar, L.F. Eastman, Electron transport in wurtzite indium nitride, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 826–829.
- [6] K.T. Tsen, C. Poweleit, D.K. Ferry, H. Lu, W.J. Schaff, Observation of large electron drift velocities in InN by ultrafast Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 222103.
- [7] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Indium nitride (InN): a review on growth, characterization, and properties, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 2779.
- [8] Tomoaki Fujii, et al., *Appl. Phys. Express* 2 (2009) 011002.
- [9] M.E. Lin, F.Y. Huang, H. Morkoç, Nonalloyed ohmic contacts on GaN using InN/GaN short-period superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2557–2559.
- [10] A. Haider, C. Ozgit-Akgun, F. Kayaci, A.K. Okyay, T. Uyar, N. Biyikli, Fabrication of AlN/BN bishell hollow nanofibers by electrospinning and atomic layer deposition, *APL Mater.* 2 (2014) 096109.
- [11] M. Ribeiro Jr., M. Marques, Theoretical study of InN/GaN short period superlattices to mimic disordered alloys, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 223708.
- [12] I. Gorczyca, K. Skrobas, T. Sushii, N.E. Christensen, A. Svane, Band gaps and internal electric fields in semipolar short period InN/GaN superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 232101.
- [13] M.S. Miao, Q.M. Yan, C.G. Van de Walle, Electronic structure of a single-layer InN quantum well in a GaN matrix, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 102103.
- [14] T. Suski, T. Schulz, M. Albrecht, X.Q. Wang, I. Gorczyca, K. Skrobas, N.E. Christensen, A. Svane, The discrepancies between theory and experiment in the optical emission of monolayer In(Ga)N quantum wells revisited by transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 182103.
- [15] A. Yoshikawa, S.B. Che, N. Hashimoto, H. Saito, Y.X.Q. Wang, Fabrication and characterization of novel monolayer InN quantum wells in a GaN matrix, *J. Vac. Sci. Technol.* B.26 (2008) 1551–1559.
- [16] L. Zhou, E. Dimakis, R. Hathwar, T. Aoki, D.J. Smith, T.D. Moustakas, S.M. Goodnick, M.R. McCartney, Measurement and effects of polarization fields on one-monolayer-thick InN/GaN multiple quantum wells, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 125310.
- [17] W. Sun, C.K. Tan, N. Tansu, III-nitride digital alloy: Electronics and optoelectronics properties of the InN/GaN ultra-short period superlattice nanostructures, *Sci. Rep.* 7 (2017) 6671, 1.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001 (ISBN:3-9501031-1-2).
- [19] <http://elk.sourceforge.net>.
- [20] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [21] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions, *Nature* 371 (1994) 683–686.
- [22] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506.
- [23] M.R. Boufatah, A.E. Merad, Structural stability, elastic and electronic properties of zincblende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice: Modified Becke–Johnson exchange potential, *Mater. Sci. Semicond.* 19 (2014) 179–185.
- [24] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 5390.
- [25] O. Madelung, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology-Physics of Group IV Elements and III–V Compounds, Landolt-Börnstein, vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [26] B.G. Yalcin, Band gap characterization of ternary $\text{Bb}_{1-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys using modified Becke–Johnson (mBJ) potential, *Physica B* 462 (2015) 64–69.
- [27] A. Trampert, O. Brandt, K.H. Ploog, Crystal structure of group III Nitrides, in: J.I. Pankove, T.D. Moustakas (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*, vol. 50, Academic, San Diego, 1998.
- [28] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, M. Scheffler, Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (7) (2008) 1–15.
- [29] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN, and InN on β SiC, *J. Appl. Phys.* 69 (12) (1991) 8423–8425.
- [30] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz, A. Mujica, Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 16612–16623.
- [31] J. Contreras-García, M. Marques, J.M. Menendez, J.M. Recio, From ELF to compressibility in solids, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (4) (2015) 8151–8167.

- [32] P. Mori-Sánchez, A.J. Cohen, W. Yang, Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 146401.
- [33] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 115123.
- [34] H.Z. Guedda, T. Ouahrani, A. Morales-García, R. Franco, M.A. Salvadó, P. Pertierra, J.M. Recio, Computer simulations of 3C-SiC under hydrostatic and non-hydrostatic stresses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8132–8139.
- [35] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. e-print arXiv:cond-mat/0402523.
- [36] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 2001, pp. 6.
- [37] S. Hufner, R. Claessen, F. Reinert, Th. Straub, V.N. Strocov, P. Steiner, R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, M.A. Kan, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 2128.
- [38] H. Tributsch, Solar energy-assisted electrochemical splitting of water, some energetical, kinetical and catalytical considerations verified on MoS_2 layer crystal surfaces, *Z. Naturforsch.* 32A (1977) 972–985.

Résumé : Nous étudions et analysons, dans cette thèse, les propriétés structurales, électroniques, de liaison et optiques de trois super réseaux à base d'azote. Le cadre de calcul suit celui de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). En utilisant le potentiel d'échange de Becke-Johnson (mBJ), nous avons prédit une bande interdite en accord avec l'expérience. Les propriétés de liaison sont également analysées avec des domaines de localisation électronique. Comme une découverte intéressante, nous montrons que la relaxation des structures et les interactions faibles dans la structure en couches affectent fortement les valeurs du gap énergétique. Ces résultats sont supportés par une analyse approfondie en termes de réseau de liaison analysé avec un indice d'interaction non covalent. En outre, la fonction diélectrique complexe calculée et le coefficient d'absorption de nos super réseaux ouvrent une nouvelle voie pour construire des dispositifs dans le domaine optoélectronique.

Mots clés : ab initio, super réseau, structure de bande, propriétés de liaison, propriétés optiques, relaxation structurale, LAPW.

Abstract : We investigate and analyze, in our study, structural, electronic, bonding and optical properties of three superlattices based nitrogen atom. The framework of the calculation follows that of the full-Potential linear augmented plane-wave method (FP-LAPW) scheme. By using modified Becke-Johnson exchange potential (mBJ), we have predicted a band-gap in agreement with the experiment. The bonding properties are also analyzed in line of electronic localization domains. As an interesting finding, we show that both the relaxation of the structures and the weak interactions in the layered structure affect strongly the band gap values. These results are supported by a deep analysis in terms of the bonding network analyzed with non covalent interaction index. In addition, both calculated complex dielectric function and absorption coefficient of our superlattices open a new course to build devices in the optoelectronic field.

Key words : ab initio, superlattice, band structure, bonding properties, optical properties, structural relaxation, LAPW.

ملخص: نقوم بالتحري والتحليل ، في هذه الدراسة ، الخصائص الهيكلية والإلكترونية والترابطية والبصرية لثلاثة شبكات مركبة من النيتروجين .يتبع إطار العملية الحسابية طريقة مخطط الموجة المستوية الخطية الكاملة (FP-LAPW) .من خلال استخدام إمكانيات التبادل المعدلة (mBJ)، فقد توقعنا وجود فرق في الطاقة بالاتفاق مع التجربة .كما يتم تحليل خصائص الترابط في مجال التوطين الإلكتروني .كإكتشاف مثير للاهتمام ، نظهر أن كلا من استرخاء الهياكل والتفاعلات الضعيفة في بنية الطبقات تؤثر بشدة على قيم الفرق في الطاقة .ويدعم هذه النتائج من خلال تحليل عميق من حيث شبكة الترابط تحليلها مع مؤشر التفاعلات غير التساهمية .بالإضافة إلى ذلك ، فإن كل من وظيفة العزل المعقدة المحسوبة ومعامل الامتصاص لمحطاتنا الفائقة يفتحان مسارًا جديدًا لبناء الأجهزة في المجال الإلكتروني.

كلمات مفتاحية: ab initio, بنيات مركبة, هيكل الطاقة, خواص الترابط, الخصائص البصرية, الإسترخاء الهيكلية,

LAPW