

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

HADDAD Chaima

Propriétés électroniques et optiques du GaN dopé : Une analyse par WIEN2k

Sous la Direction de :

Dr. DOGHMANE Malika

Juin 2025

DÉDICACES

Avant tout, merci Allah qui est toujours présent avec moi dans ma vie.

Je dédie ce modeste travail

*A l'homme, mon précieux offre de Dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect,
Mon cher Père.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences
et qui n'épargne aucun effort pour me rendre heureuse, mon adorable Mère.*

A mes chères sœurs.

Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A ma chère grand-mère.

Pour son soutien, son amour, ses conseils et ses encouragements.

À ma famille.

*pour leur soutien moral, leur patience et leurs encouragements constants, même dans les
moments les plus difficiles.*

*Les mots ne suffisent pas à exprimer ma profonde gratitude et mon amour pour vous, car
vous êtes le fondement solide sur lequel je m'appuie à chaque étape. Je vous remercie
pour votre amour sans fin et votre soutien indéfectible, pour chaque leçon précieuse que
vous m'avez enseignée, et pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je vous aime sans
limites, et je chéris votre précieuse présence dans ma vie. J'espère que cette étape sera le
point de départ vers un avenir radieux, riche en succès et en bonheur pour tous.*

*À tous ceux qui, par un mot, un geste ou une présence, ont contribué à faire de ce
mémoire une réalité.*

Chaima — Haddad

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu « Allah » le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la force de mener à terme ce présent travail durant toutes ces années d'études.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de physique de matériaux (L2PM), à l'université 8 mai 1945 de Guelma, Faculté des Mathématique, informatique et science de la matière.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de mémoire : Madame Dr. DOGHMANE Malika Docteur à l'Université de 8 mai 1945 Guelma, pour son soutien indéfectible, son encouragement constant et sa précieuse guidance tout au long de cette aventure de recherche. Sa patience, son expertise et sa disponibilité ont été des piliers essentiels dans la réalisation de ce travail.

Je remercie spécialement Madame CHETTIBI Sabah, professeur à l'université de 8 mai 1945 Guelma, pour ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Dr. BORDJIBA Zeyneb, enseignante à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, pour ses conseils précieux et son accompagnement. Ses orientations éclairées et sa disponibilité ont été pour moi d'une grande utilité tout au long de ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance et ma considération.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur MAIZI Rafik pour son aide précieuse, sa disponibilité et ses conseils avisés tout au long de la période de travail. Son accompagnement m'a été d'un grand soutien et a grandement contribué à la réalisation de ce mémoire. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Je remercie également tous les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de participer et de juger ce mémoire.

Je remercie le doctorante DOGHMANE Ahlam et BENMALEK Aida pour leur aide à réaliser les calculs.

Je suis particulièrement reconnaissant à Mr. ZERGUINE Mohamed l'Ingénieur du Laboratoire.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers ma famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel, leur encouragement constant et leur amour qui ont été une source de motivation et de réconfort tout au long de ce parcours.

"Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries."

Marcel Proust

TABLE DES MATIÈRES

I	Étude bibliographique : Nitrure de gallium GaN.	5
I.1	Introduction	5
I.2	Propriétés de GaN	6
I.2.1	Propriétés structurales	6
I.2.1.1	Réseau réciproque (Zone de Brillouin)	8
I.2.2	Propriétés opto-électroniques de GaN	10
I.2.2.1	Propriétés électroniques	10
I.2.2.1.1	Structure de bande d'énergie électronique :	10
I.2.2.1.2	Densité d'états :	12
I.2.2.2	Propriétés optiques	12
I.2.2.2.1	Indice de réfraction :	13
I.2.2.2.2	Transmittance et Réflexion :	14
I.2.2.2.3	Absorption optique :	15
I.2.3	Dopage du GaN	15
I.2.3.1	Espèces dopantes dans le GaN	16
I.3	Applications	17
I.3.1	Optoélectronique	17
I.3.2	Électronique à Radiofréquence (RF)	17
I.3.3	Électronique de puissance	18
I.3.4	Aéronautique, spatial et défense	18
II	Fondements théoriques et outils numériques.	23
II.1	Introduction	23
II.2	Décomposition Spatiale et Description des États Électroniques	24
II.2.1	Méthode LAPW	26
II.2.2	Approximations DFT	27
II.2.2.1	LDA, GGA et MGGA	28

II.2.2.2	Fonctionnelles hybrides	28
II.2.2.3	Méthodes sur site pour les électrons fortement corrélés	29
II.2.2.4	Potentiel mBJ-LDA	29
II.2.2.5	Méthode HSE	30
II.2.2.6	Potentiel HISS	31
II.2.2.7	Approximation GW (GWA)	32
II.2.3	Code WIEN2k	33
II.2.3.1	Structure du code WIEN2k	33
II.2.3.1.1	Initialisation :	34
II.2.3.1.2	Cycle SCF :	35
II.3	Propriétés et applications	37
II.3.1	Bandes d'énergie, densité d'états, caractère de bande	37
II.3.2	Optique	38
II.4	Conclusion	40
III	Résultats et Discussions.	47
III.1	Introduction	47
III.2	Étude de nitrure de gallium (GaN)	48
III.2.1	Techniques et conditions utilisées	48
III.2.2	Propriétés structurales	49
III.2.3	Propriétés électroniques	51
III.2.3.1	Structures de bandes d'énergie électroniques	51
III.2.3.2	Densité d'états électronique (DOS)	52
III.2.4	Propriétés optiques	53
III.2.4.1	Fonction diélectrique	55
III.2.4.2	Absorption	56
III.3	Étude de Nitrure de Gallium Dopée $Ga_{0.875}X_{0.125}N$ ($X=Al,Tl$)	57
III.3.1	Propriétés structurales	58
III.3.2	Propriétés électroniques	59
III.3.2.1	Structure de bandes	59
III.3.2.1.1	Paramètre de Courbure b :	60
III.3.2.2	Densité d'états (DOS)	61
III.3.3	Propriétés optiques	62
III.3.3.1	Fonction diélectrique	62
III.3.3.2	Absorption	65
III.4	Conclusion	67

TABLE DES FIGURES

I.1	Nitride de gallium GaN.	6
I.2	(a) Représentation de la cellule hexagonale conventionnelle de GaN dans la phase Wurtzite ; les plans c, a et m sont représentés en différentes couleurs. (b) projection de la structure cristalline le long du plan a, (c) projection de la structure cristalline de la blende de zinc le long du plan (110) [6].	7
I.3	Schéma représentant les deux faces de GaN [7].	7
I.4	Zones de Brillouin de GaN de type wurtzite[13].	9
I.5	Zones de Brillouin de GaN de type Zinc blende[13].	9
I.6	Largeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour les matériaux III-V et leurs alliages [14].	10
I.7	Diagrammes E(k) des bandes pour le GaN cubique et hexagonal calculées à partir de données expérimentales [15, 16].	11
I.8	Structures de bandes des cristaux de GaN : (a) GaN en wurtzite ; (b) GaN en blende de zinc. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (voir la ligne rouge)[22]. .	11
I.9	DOS pour les deux cristaux de GaN et leurs atomes : (a1) GaN wurtzite et atomes de Ga ; (a2) atomes de N dans GaN wurtzite ; (b1) GaN zinc-blende et atomes de Ga ; et (b2) atomes de N dans GaN zinc-blende. * : indique le pic de DOS à -2,1 eV[22].	12
I.10	(a) Composantes transversales, (b) Direction des composantes longitudinales de la fonction diélectrique[24].	13
I.11	Indice de réfraction du GaN entre 0.35 et 10 μm [25].	14
I.12	Interactions rayonnement-matière.	14
I.13	Spectre expérimental d'absorption de GaN à la température ambiante [27]. .	15
I.14	Dopants de type n (donneurs) dans le GaN [28].	16
I.15	Dopants de type p (accepteurs) dans le GaN [28].	17
I.16	Applications technologiques du GaN.	19

II.1	Cellule unitaire schématique avec de grands sphères de métal de transition (TM), des sphères moyennes d'O et des petites sphères d'H, et la région interstitielle entre les deux.	25
II.2	L'axe vertical représente l'erreur absolue en pourcentage ($ Erreur(\%) $). Chaque ligne verticale est tracée à la valeur de la bande interdite expérimentale à basse température pour chaque semi-conducteur. Il compare les trois meilleurs résultats (GWA, mBJ-LDA et HSE).	33
II.3	Capture d'écran de la page StructGen@w2web de l'interface graphique w2web de WIEN2k pour GaN.	34
II.4	Initialisation.	35
II.5	Wien2k en mode normal.	36
II.6	Wien2k en mode parallèle.	36
II.7	(En couleur en ligne) Bandes d'énergie de TiC le long de la direction de haute symétrie $\Gamma-\Delta-X$. L'énergie (en eV) est prise par rapport à l'énergie de Fermi $E(F)$: (a) $E(k)$ sous forme de spaghetti, (b) bandes étiquetées par des représentations irréductibles, (c) tracé de caractère pour Ti-d (par exemple, symétrie), (d) tracé de caractère de C-p.. . . .	38
II.8	Partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 pour CsK ₂ Sb avec divers fonctionnels. Les calculs PBE sont présentés avec une maille k de $6 \times 6 \times 6$ et $20 \times 20 \times 20$, et tous les autres calculs ont utilisé la maille plus grande. Les résultats GW proviennent de la Réf [75].	40
III.1	structure de nitrure de gallium GaN.	49
III.2	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour GaN pur.	50
III.3	Structure de bande de GaN pur en utilisant l'approximation GGA PBEsol et PBEsol + mBJ.	52
III.4	Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle pour le GaN pur en fonction de l'énergie.	53
III.5	Fonction diélectrique de GaN selon les directions xx et zz.	56
III.6	Évolution du coefficient d'absorption de GaN selon les directions xx et zz.	57
III.7	Structure cristalline de GaN dopé par :(a) Al et (b) Tl	58
III.8	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour : Ga _{0.875} Al _{0.125} N et Ga _{0.875} Tl _{0.125} N.	58
III.9	Structure de bande pour GaN dopé par (a)Al et (b)Tl.	59
III.10	Densité d'état : (a) total et (b) partielle de GaN dopé par Al	61
III.11	Densité d'état : (a) totale et (b) partielle de GaN dopé par Tl	62
III.12	Partie réelle et Partie imaginaire de la fonction diélectrique de GaN dopé par Al.	63

III.13	Partie réelle et Partie imaginaire de la fonction diélectrique de GaN dopé par Tl.	64
III.14	Évolution du coefficient d'absorption de GaN dopé par Al selon les directions xx et zz.	65
III.15	Évolution du coefficient d'absorption de GaN dopé par Tl selon les directions xx et zz.	66

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Paramètres de base habituels des III-N.	8
III.1	Configuration électronique des éléments : Ga, N, Al et Tl.	49
III.2	Les paramètres de maille a et c et le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée de GaN.	51
III.3	Valeur du gap énergétique pour le GaN pur en comparaison avec d'autres calculs théoriques et résultats expérimentaux.	52
III.4	Valeurs des $\varepsilon(eV)$ dans les directions xx et zz selon les méthodes PBEsol et PBEsol+mBJ.	56
III.5	coefficient d'absorption calculé pour le GaN et gap entre les niveaux dans les directions xx et zz selon les méthodes PBEsol et PBEsol+mBJ.	57
III.6	Résultats de calculs structuraux de GaN pur et dopé par Al et Tl.	58
III.7	Les valeurs de gap des trois composés GaN pur, $Ga_{0.875}Al_{0.125}N$ et $Ga_{0.875}Tl_{0.125}N$	60
III.8	Énergie de bande interdite en fonction de la composition de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$	60

L'analyse des caractéristiques structurales, électroniques et optiques du nitrure de gallium (GaN) pur et dopé avec de l'aluminium (Al) et du thallium (Tl), a été réalisée en utilisant la méthode FP-LAPW. L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) combinée au potentiel TB-mBJ implémenté dans le code wien2k ont été utilisés pour les calculs des différentes propriétés.

Il a été observé que le dopage de GaN avec Al à une concentration de 12,5 % conduit à la formation de semi-conducteurs à large bande interdite, tandis que l'incorporation de Tl de la même concentration induit une réduction de la bande interdite.

Les résultats montrent également que le dopage modifie les propriétés de GaN, notamment en déplaçant les pics d'absorption vers blue-shift et red shift pour les dopants Al et Tl respectivement. Cette modification renforce l'absorption de la lumière, ce qui pourrait être bénéfique pour des applications en optoélectronique.

Mots clés : GaN, GGA-PBEsol, TB-mBJ, Wien2k, dopage, FP-LAPW.

The analysis of the structural, electronic, and optical properties of pure gallium nitride (GaN) and GaN doped with Al and Tl was carried out using the FP-LAPW method. The generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) combined with the TB-mBJ potential, implemented in the WIEN2k code, was used for the calculations of the different properties. It was observed that doping GaN with Al at a concentration of 12.5% leads to the formation of wide-bandgap semiconductors, while the incorporation of Tl of the same concentration induces a reduction in the bandgap.

The results also show that doping modifies the properties of GaN, particularly by shifting the absorption peaks toward a blue shift and a red shift for Al and Tl dopants, respectively. This modification enhances light absorption, which could be beneficial for optoelectronic applications.

Keywords : GaN, GGA-PBEsol, TB-mBJ, Wien2k, doping, FP-LAPW.

ملخص

تحليل الخصائص البنيوية، والإلكترونية، والبصرية لنتريد الغاليوم (GaN) النقي والمطعم بالألمنيوم والتاليوم باستخدام طريقة $FP-LAPW$. تم استخدام تقريب التدرج العام ($GGA-PBEsol$) بالاشتراك مع الكمون $TB-mBJ$ المطبق في كود $Wien2k$ لحساب الخصائص المختلفة.

لقد لوحظ أن تطعيم GaN بـ Al بتركيز 12.5% يؤدي إلى تكوين أنصاف نواقل ذات فجوة طاقة واسعة، بينما يؤدي إدخال Tl إلى تقليل فجوة الطاقة. تُظهر النتائج أيضًا أن التخصيب يغير خصائص GaN ، لا سيما من خلال تحريك قمم الامتصاص نحو الانزياح الأزرق والانزياح الأحمر للمواد المضافة Al و Tl على التوالي. هذا التعديل يعزز امتصاص الضوء مما قد يكون مفيدًا للتطبيقات في مجال البصريات الإلكترونية.

الكلمات المفتاحية : GaN ، $GGA-PBEsol$ ، $TB-mBJ$ ، $Wien2k$ ، التطعيم ، $FP-LAPW$.

INTRODUCTION GÉNÉRAL.

Le Nitrure de Gallium (GaN) est un semi-conducteur du groupe III-N largement reconnu pour ses propriétés intrinsèques exceptionnelles [1]. Sa bande interdite directe d'environ 3,4 eV à 300 K le positionne idéalement pour une multitude d'applications en optoélectronique, notamment les diodes électroluminescentes (LEDs) bleues et ultraviolettes (UV), et les lasers bleus [2], ainsi qu'en électronique de puissance (transistors à haute mobilité électronique, HEMT) [3]. Au-delà de sa large bande interdite, le GaN se distingue par sa grande stabilité thermique, sa résistance aux rayonnements ionisants et une mobilité électronique élevée [1], des atouts cruciaux pour des dispositifs opérant dans des environnements exigeants. Pour optimiser et diversifier les performances du GaN en fonction des applications spécifiques, le dopage s'avère être une technique fondamentale, consistant à introduire délibérément des impuretés au sein du réseau cristallin du semi-conducteur afin de moduler la concentration de ses porteurs de charge (électrons ou trous) et, par conséquent, ses propriétés électroniques et optiques.

Dans cette optique, l'incorporation de l'Aluminium (Al) et du Thallium (Tl) dans le GaN présente un intérêt scientifique et technologique significatif. L'Aluminium, étant un élément du groupe III comme le Gallium, s'intègre facilement dans la structure du GaN pour former des alliages ternaires tels que l'AlGaN ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$). L'AlGaN est un matériau stratégique, capable d'ajuster la bande interdite du GaN (de 3,4 eV à 6,2 eV, la bande interdite de l'AlN), ce qui est essentiel pour les dispositifs UV profonds et pour la formation du gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) dans les structures HEMT, améliorant ainsi les performances des transistors de puissance. Moins exploré, le Thallium (Tl), également un élément du groupe III, offre des perspectives intrigantes. Son incorporation dans le GaN pourrait potentiellement modifier la bande interdite de manière différente de l'Aluminium, ouvrant la voie à des applications inédites, notamment dans le domaine de l'infrarouge ou pour l'optimisation des propriétés de conduction de type p, un défi majeur dans la technologie GaN [3].

La complexité des interactions atomiques et électroniques engendrées par le dopage nécessite des outils de modélisation sophistiqués. Les simulations basées sur la théorie fonctionnelle

de la densité (DFT) représentent une approche puissante pour prédire et comprendre ces phénomènes au niveau atomique. Parmi les codes DFT, WIEN2k est un choix privilégié, reconnu pour sa précision et sa robustesse [4]. WIEN2k utilise la méthode des ondes planes augmentées et des orbitales locales (APW+lo) pour calculer avec une grande fidélité les propriétés électroniques (structures de bande, densités d'états) et optiques (fonctions diélectriques, coefficients d'absorption, réflectivité) des matériaux cristallins [4,5]. En modélisant la substitution d'atomes de Gallium par des atomes d'Aluminium ou de Thallium, WIEN2k permet d'analyser l'impact du dopage sur la structure de bande (bande interdite et niveaux d'énergie), de déterminer la densité d'états (contribution des électrons de chaque dopant), et de prédire le comportement optique (absorption et émission de lumière) [5].

La présente étude explore les propriétés électroniques et optiques du Nitrure de Gallium (GaN) dopé par l'Aluminium (Al) et le Thallium (Tl), en s'appuyant sur des simulations numériques de pointe réalisées avec le code WIEN2k. Ce travail s'inscrit dans un contexte où les semi-conducteurs à large bande interdite, et le GaN en particulier, sont devenus des matériaux incontournables pour l'innovation technologique.

La rédaction de ce mémoire comporte une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale :

Le premier chapitre est consacré à une description générale de nitrure de gallium : ses principales propriétés et les différents domaines d'applications de ce matériau.

Le deuxième chapitre présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les différentes approximations pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques dans le code Wien2k.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques du GaN pur et dopé par l'aluminium et thallium ($\text{Ga}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{N}$ et $\text{Ga}_{0.875}\text{Tl}_{0.125}\text{N}$).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ambacher, O. (1998). Growth and applications of group III-nitrides. *Journal of physics D : Applied physics*, 31(20), 2653.
- [2] Nakamura, S., Mukai, T. M. T., Senoh, M. S. M. (1991). High-power GaN pn junction blue-light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(12A), L1998.
- [3] Mishra, U. K., Parikh, P., Wu, Y. F. (2002). AlGaIn/GaN HEMTs-an overview of device operation and applications. *Proceedings of the IEEE*, 90(6), 1022-1031.
- [4] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60(1), 155-169.
- [5] Tran, F., Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators< ? format ?> with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE : NITRURE DE GALLIUM GAN.

I.1 Introduction

Les semi-conducteurs III-V attirent depuis plusieurs décennies l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés physiques exceptionnelles. Leur structure cristalline, leur bande interdite ajustable et leur forte mobilité électronique en font des matériaux essentiels pour l'étude des phénomènes électroniques et optiques fondamentaux. Le dopage de ces matériaux, par l'introduction contrôlée d'impuretés, permet de modifier leur comportement électronique, ouvrant ainsi la voie à une exploration approfondie de nouveaux états et effets physiques [1,2]. Parmi les composés III-V, les nitrures du groupe III (III-N) présentent un intérêt particulier. Ils possèdent une large bande interdite et une stabilité structurale remarquable, ce qui les rend adaptés à l'étude de phénomènes se produisant dans des régimes énergétiques élevés. Le nitrure de gallium (GaN), en particulier, a émergé comme un matériau de référence en raison de ses propriétés intrinsèques, telles qu'une forte liaison atomique, une stabilité thermique élevée, et une grande robustesse face aux perturbations cristallines [3]. Au fil des recherches, le GaN s'est imposé comme un excellent support pour l'exploration de mécanismes fondamentaux liés à la conduction, à la polarisation spontanée et à l'effet de champ interne. Ces propriétés uniques offrent un cadre propice à la compréhension approfondie des interactions entre les porteurs de charge, les défauts cristallins, et les niveaux d'énergie introduits par le dopage.

L'étude des semi-conducteurs III-N, et en particulier du GaN, constitue ainsi un champ d'investigation riche pour la physique des matériaux, pour objectif de mieux comprendre la relation entre structure, composition chimique et propriétés électroniques dans les solides cristallins.

I.2 Propriétés de GaN

Le nitrure de gallium a une grande énergie de bande interdite de 3,4 eV. Il est considéré comme un matériau le plus mature parmi les composés du groupe III-Nitrures en raison des récents progrès dans la production de la technologie. Au cours des dernières décennies, il a été utilisé avec succès pour produire des dispositifs optoélectroniques à courte longueur d'onde tels que les diodes électroluminescentes (LED) à lumière bleue [4]. On peut citer les LEDs ultraviolettes ou blanches pour l'éclairage domestique ainsi que les diodes lasers (LDs) bleues ou violettes pour l'impression et le stockage optique mais aussi les détecteurs ultraviolets pour la détection des incendies, l'identification ou le guidage des missiles ou encore le dosage personnel des ultraviolets et enfin les transistors hautes fréquence et puissance pour les communications ou les radars fonctionnant à haute température [5].

Le GaN (figure I.1) possède un champ électrique critique ($\vec{E}_{cr}$) très fort $5.10^6 V/cm$, environ 16 fois que celui du silicium (Si) $3.10^5 V/cm$, ce qui permet des performances électriques pour des applications à haute tension. La vitesse de saturation est 2 fois plus élevée que celle du Si et sa mobilité des porteurs est suffisamment bonne pour permettre le fonctionnement des dispositifs à haute fréquence.

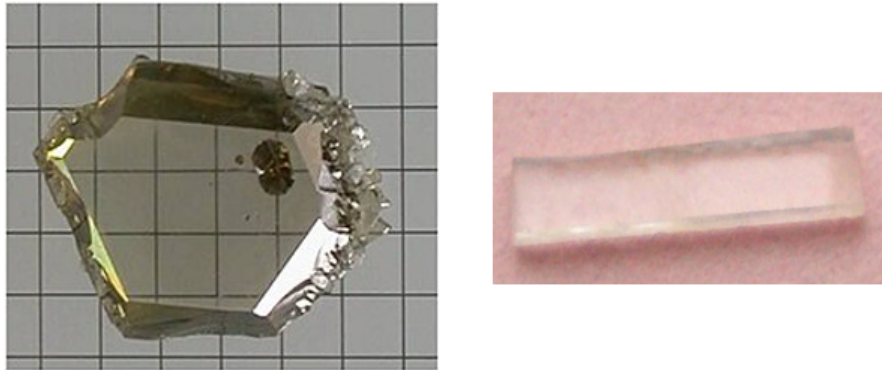


FIGURE I.1 – Nitrure de gallium GaN.

I.2.1 Propriétés structurales

Les semi-conducteurs III-V conventionnels (GaAs, InP) qui présentent une structure cristalline cubique de type zinc-blende, les composés III-nitrures (AlN, GaN, InN) adoptent thermodynamiquement une structure hexagonale de type Wurtzite comme phase stable. Bien qu'une phase métastable zinc-blende puisse être stabilisée par épitaxie hétérostructurale sur des substrats cubiques (GaAs) sous des conditions de croissance contrôlées, la quasi-totalité des études expérimentales et des applications technologiques portent sur les III-nitrures sous forme Wurtzite en raison de leur stabilité intrinsèque et de leurs propriétés électroniques optimisées. La figure I.2 (a,b) représente la maille élémentaire et la maille standard de la structure en Wurtzite. Chaque espèce forme un empilement compact avec une séquence AB

AB En comparaison (figure I.2 (c)), la structure cristalline de la blende de zinc présente une séquence d'empilement ABC ABC . . .

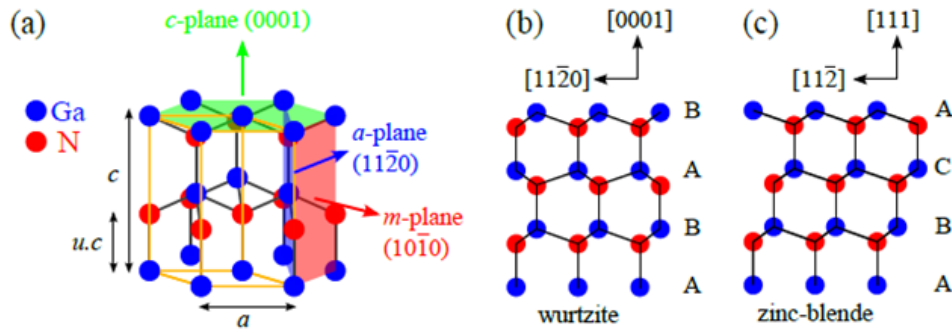


FIGURE I.2 – (a) Représentation de la cellule hexagonale conventionnelle de GaN dans la phase Wurtzite ; les plans c, a et m sont représentés en différentes couleurs. (b) projection de la structure cristalline le long du plan a, (c) projection de la structure cristalline de la blende de zinc le long du plan (1 $\bar{1}$ 0) [6].

La structure Wurtzite est obtenue à partir du plan (0001) d'un substrat de maille hexagonale qui est la direction de croissance du GaN. Cette structure possède deux sous-réseaux constitués d'atomes Gallium (Ga) et l'azote (N) décalés suivant l'axe c où se trouve une asymétrie dans la structure ; de plus, les directions (0001) et (000 $\bar{1}$) ne sont pas équivalents ce qui conduit à une polarisation spontanée dans ce semi-conducteur. Ceci permet d'avoir deux types de structures hexagonales : la face-N et la face-Ga qui correspondent respectivement aux directions (0001) et (000 $\bar{1}$) (figure I.3). La structure face Ga est la plus utilisée car elle permet d'obtenir des surfaces plus robustes.

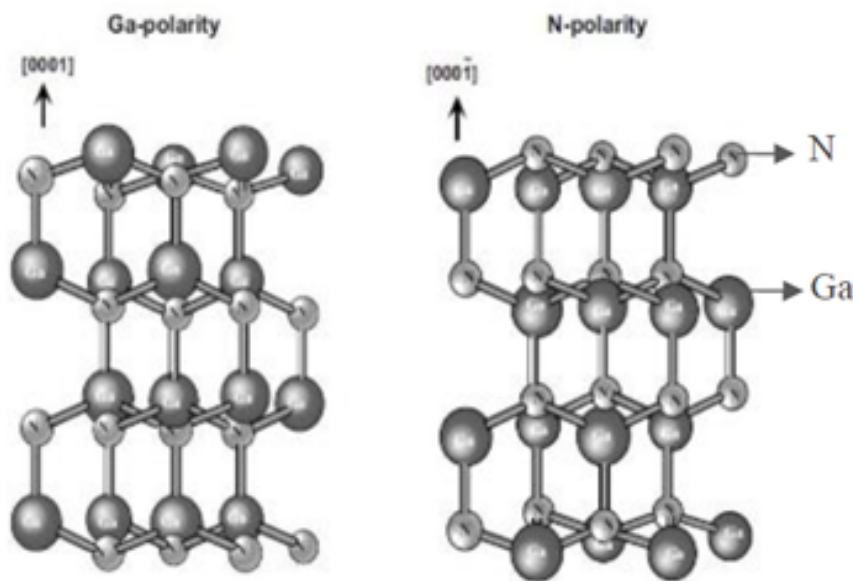


FIGURE I.3 – Schéma représentant les deux faces de GaN [7].

La phase Wurtzite présente une symétrie de groupe ponctuel C6v. Chaque espèce forme indépendamment un réseau hexagonal compact. Les orbitales atomiques sont hybridées sp^3 , induisant la forme tétraédrique de chaque site, où chaque atome est connecté à quatre autres atomes. La distance entre les plans atomiques le long de l'axe c notée u.c, où c c'est la hauteur de la maille hexagonale et u représente la position relative des atomes dans la direction cristallographique [001]. Pour une Wurtzite parfaite, les relations géométriques suivantes sont vérifiées :

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} a \text{ (rapport axial théorique) et } u = \frac{3}{8} \text{ (paramètre de position interne idéal)}$$

Les valeurs réelles diffèrent légèrement des valeurs idéales. Les constantes de réseau des composés III-nitride sont données dans le tableau I.1 [8].

TABLEAU I.1 – Paramètres de base habituels des III-N.

Paramètre	AlN	GaN	InN
$a(\text{\AA})$ à $T = 330 \text{ K}$	3.112	3.189	3.545
$c(\text{\AA})$ à $T = 300 \text{ K}$	4.982	5.185	5.703
u^a	3.82	3.77	3.79
Expansion thermique le long de a ($10^{-6}/\text{K}$) ^b	4.2	5.6	3.8
Expansion thermique le long de c ($10^{-6}/\text{K}$) ^b	5.3	3.2	2.9
E_g (eV) à $T = 0 \text{ K}$	6.25	3.51	0.69 ^c
Δ_{cr} (meV)	-169	10	40
Δ_{so} (meV)	19	17	5
Masse effective de l'électron m_e^*/m_0	0.32	0.20	0.07

Ref^a. [9], Ref^b. [10], Ref^c. [11].

I.2.1.1 Réseau réciproque (Zone de Brillouin)

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque qui est le système (énergie-vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde k caractérisant la propagation de l'onde considérée.

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré.

La zone de Brillouin des réseaux cubiques à faces centrées (CFC) présente un centre de symétrie à l'origine (γ) et des axes : $\langle 100 \rangle$; $\langle 111 \rangle$; $\langle 011 \rangle$.

L'interaction de chacun de ces axes avec les limites de la zone de Brillouin est essentiel pour la théorie des bandes. Sachant que :

Points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.

Points L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.

Points K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, ne prenant en considération ni la composition chimique ni le nombre d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [12].

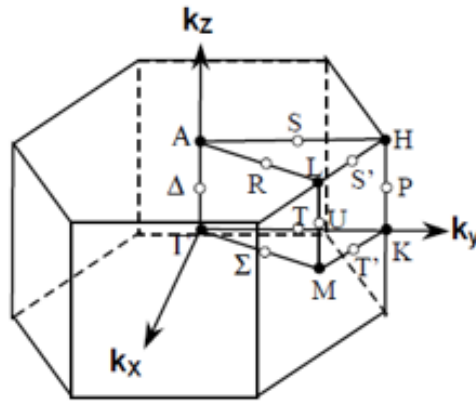


FIGURE I.4 – Zones de Brillouin de GaN de type wurtzite[13].

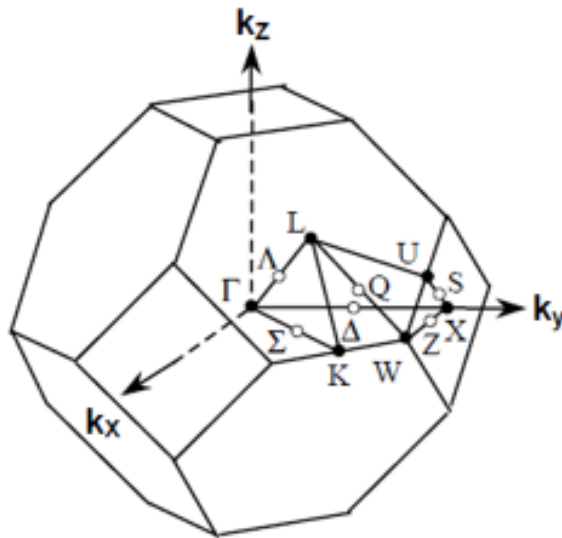


FIGURE I.5 – Zones de Brillouin de GaN de type Zinc blende[13].

I.2.2 Propriétés opto-électroniques de GaN

I.2.2.1 Propriétés électroniques

I.2.2.1.1 Structure de bande d'énergie électronique : Le groupe III-Nitrides sont des semi-conducteurs de bande interdite variant de 0.7 eV pour InN à 6.2 eV pour AlN, correspondant à la gamme de longueur d'onde de 200 nm à 600 nm. Cette gamme couvre un spectre optique allant de visible (bleu-vert-rouge) à l'Ultraviolet (UV), comme l'indique la figure I.6.

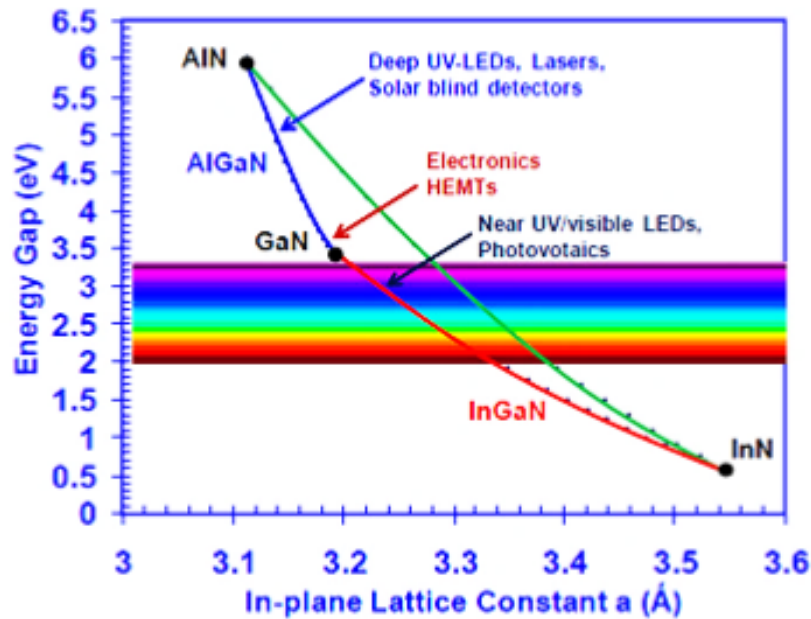


FIGURE I.6 – Largeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour les matériaux III-V et leurs alliages [14].

Le GaN ou nitrure de gallium est un semi-conducteur qui présente une bande interdite directe, parce que le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) sont situés au même point γ (même vecteur d'onde $\vec{k}$) de la zone de Brillouin (figure I.7). Cette particularité du gap direct facilite l'absorption et l'émission de lumière de manière efficace adaptée à la production de Diodes Laser ou électroluminescentes (LEDs) d'une grande efficacité. Les états énergétiques se répartissent en bandes déterminées par la relation de dispersion associée à la périodicité du cristal. Les bandes d'énergie indiquent les niveaux d'énergie accessibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde k dans l'espace réciproque, en se basant sur les directions de symétrie élevée de la première zone de Brillouin.

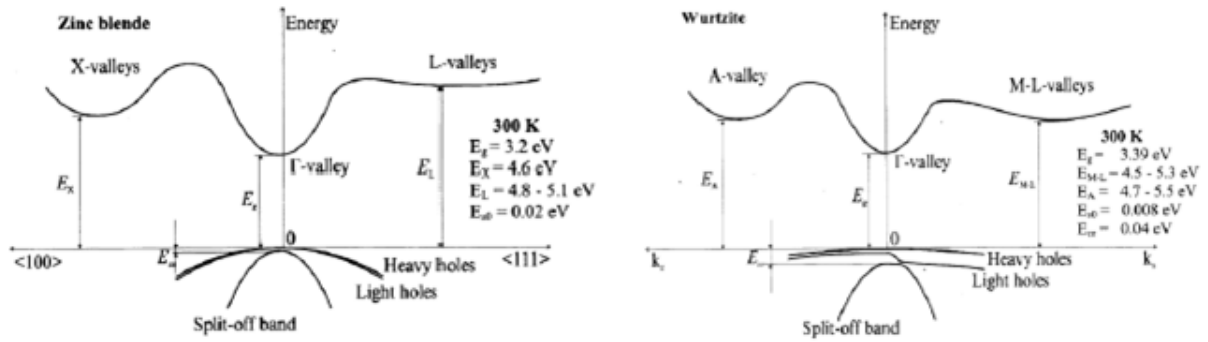


FIGURE I.7 – Diagrammes $E(k)$ des bandes pour le GaN cubique et hexagonal calculées à partir de données expérimentales [15, 16].

La bande interdite est l'énergie requise pour qu'un électron de valence devienne un électron de conduction qui se déplace librement et sert de porteur de charge. Les bandes interdites trouvées expérimentalements des cristaux de GaN Wurtzite et zinc-blende sont de 3,5 eV [17] et 3,1 eV [18] respectivement. Tandis que les valeurs théoriques calculées par LDA sont respectivement de 1,66 eV et 1,48 eV, et elles sont de 2,01 eV et 1,91 eV par GGA. L'utilisation de l'approximation HSE06 [19] a amélioré le gap de GaN Wurtzite et le GaN zinc-blende comme suit, 3,62 eV et 3,06 eV, ce qui est proche des valeurs expérimentales. Il est clair que les résultats montrent également que la bande interdite du GaN Wurtzite est plus grande que celle du GaN zinc-blende. Les études précédentes de la bande interdite du GaN Wurtzite est située au point γ à la figure I.8 [20,21]. Les deux phases (Wurtzite et zinc-blende) du GaN ont un gap direct en γ , mais la structure Wurtzite possède une bande de conduction plus élevée conduisant à un gap énergétique plus large que celui du zinc-blende.

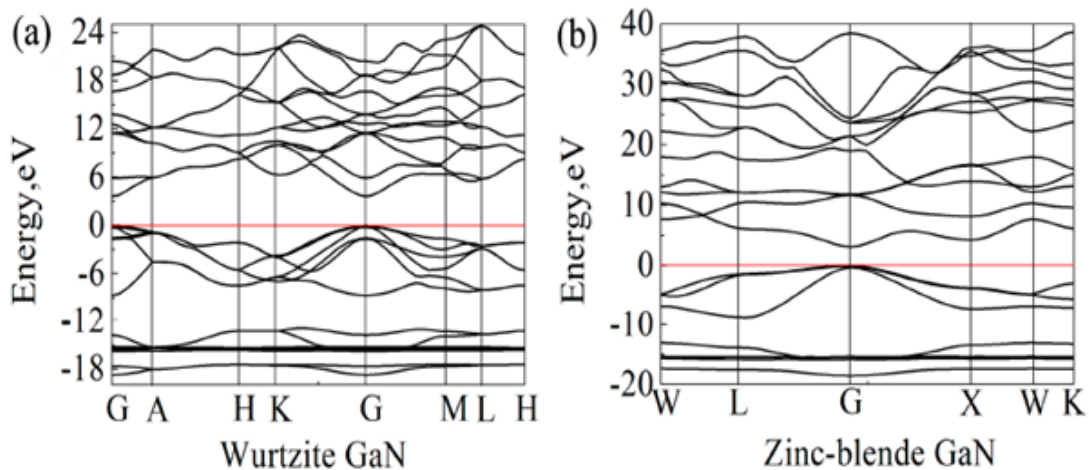


FIGURE I.8 – Structures de bandes des cristaux de GaN : (a) GaN en wurtzite ; (b) GaN en blende de zinc. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (voir la ligne rouge)[22].

I.2.2.1.2 Densité d'états : La densité d'états du GaN quantifie les niveaux d'énergie disponibles pour les électrons dans ce semi-conducteur. Est rapportée par la figure I.9.

Les DOS des cristaux de GaN présentent des profils similaires autour de la bande interdite,

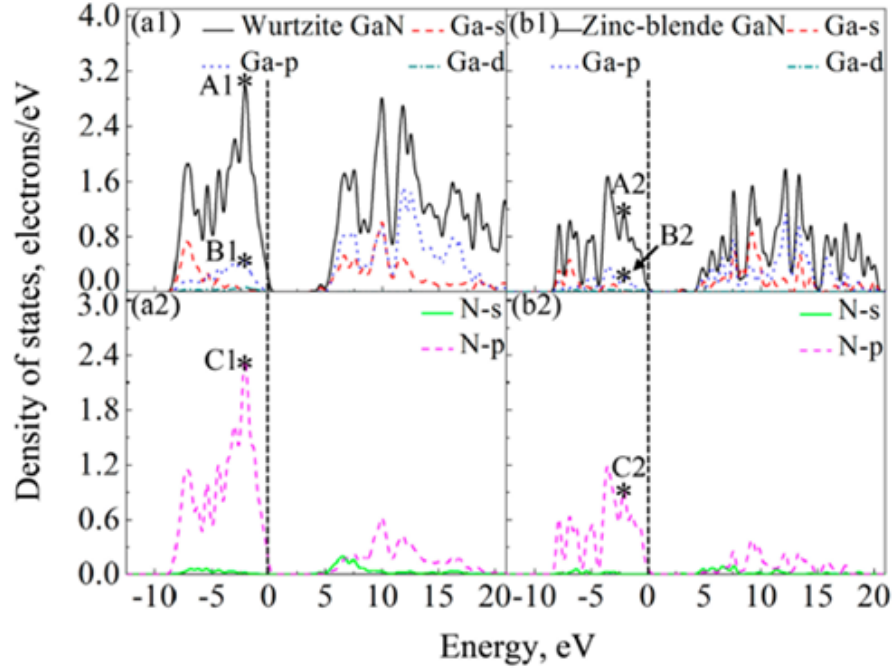


FIGURE I.9 – DOS pour les deux cristaux de GaN et leurs atomes : (a1) GaN wurtzite et atomes de Ga ; (a2) atomes de N dans GaN wurtzite ; (b1) GaN zinc-blende et atomes de Ga ; et (b2) atomes de N dans GaN zinc-blende. * : indique le pic de DOS à -2,1 eV[22].

réflétant une hybridation et une nature des liaisons atomiques comparables entre les deux structures cristallines. Dans la bande d'énergie avec une énergie allant de -10 à 0 eV, les DOS des deux cristaux de GaN sont principalement contribué par les orbitales p des atomes de N (N-p).

I.2.2.2 Propriétés optiques

L'équation d'Ehrenreich et Cohen donne la fonction diélectrique complexe en fonction de la fréquence. Il est possible d'obtenir des informations sur les propriétés optiques des solides [23].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.1})$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe qui peuvent être évaluées à partir de la relation de Kramer-Kronig.

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

Et

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{vc} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta(\omega_{cv} - \omega) d^3 k \quad (I.3)$$

où p : La valeur principale de Cauchy de l'intégrale.

$M_{cv}(k)$: La matrice dipolaire de moment du champ électrique incident.

$\hbar\omega_{cv}(k)$: l'énergie de transition.

Parmi les paramètres optiques importants qui peuvent être obtenus en fonction des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, on trouve l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$. Les composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe du cristal sont représentées sur la figure I.10.

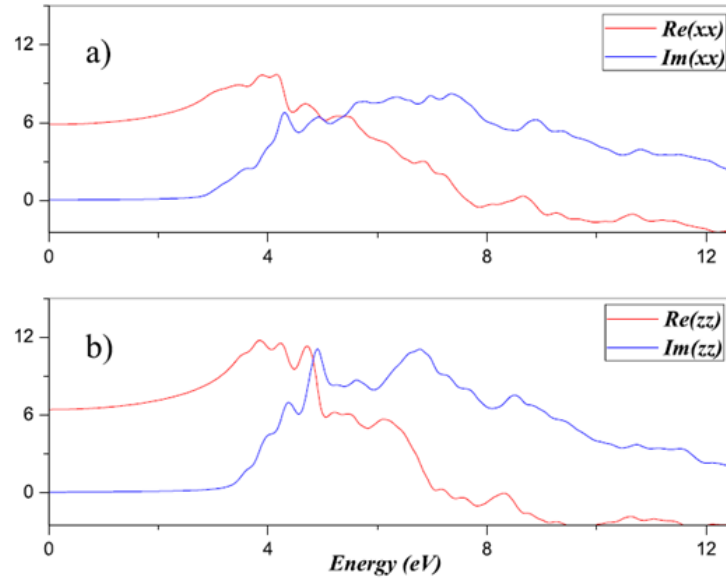


FIGURE I.10 – (a) Composantes transversales, (b) Direction des composantes longitudinales de la fonction diélectrique[24].

I.2.2.2.1 Indice de réfraction : L'indice de réfraction d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide C et la vitesse de la lumière dans le matériau v donnée par : $n = \frac{C}{v}$. Cette vitesse n'est pas constante, mais elle change avec la longueur d'onde.

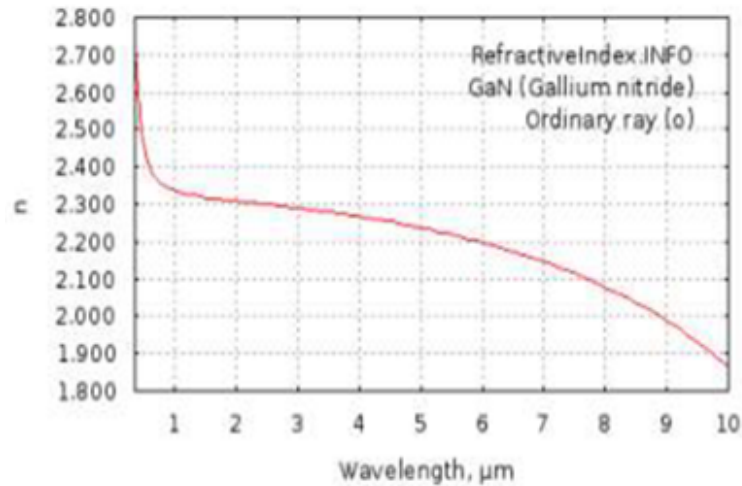


FIGURE I.11 – Indice de réfraction du GaN entre 0.35 et 10 μm [25].

Le rôle de l'indice de réfraction n des semi-conducteurs est essentiel dans une variété d'appareils électroniques comme les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs. Pour la conception, la caractérisation et l'optimisation de ces appareils, il est indispensable de connaître avec précision cet indice.

I.2.2.2.2 Transmittance et Réflexion : Le coefficient de réflexion R et la transmission T sont définies par [26] :

$$R = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}$$

$$T = \frac{2n_1}{n_2 + n_1}$$

- n_1 : Indice de réfraction dans le vide $n_1=1$
- n_2 : Indice de réfraction du matériau.

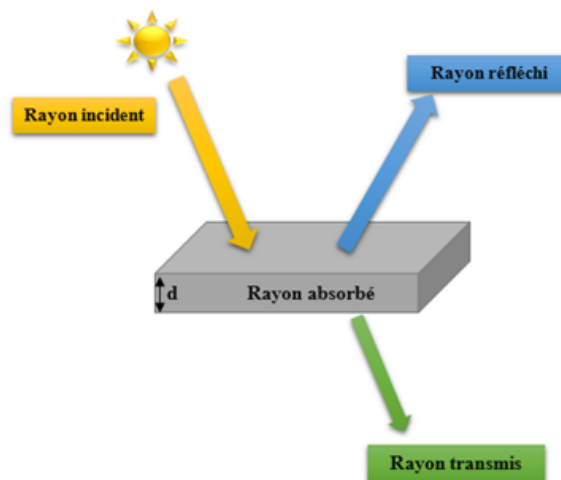


FIGURE I.12 – Interactions rayonnement-matière.

I.2.2.2.3 Absorption optique : L'absorption optique dans le GaN est influencée par sa bande interdite. Les propriétés d'absorption sont caractéristiques des semi-conducteurs à bande interdite directe, et elles peuvent être décrites comme suit :

- Absorption dans l'ultraviolet (UV) : Le GaN absorbe fortement la lumière dans la région du UV ($\lambda < 360$ nm), en raison de son large gap. Cela le rend idéal pour des applications dans les détecteurs UV ou dans les dispositifs émetteurs de lumière UV.
- Absorption dans la lumière visible : À des longueurs d'onde plus grandes (dans la partie bleue, verte et rouge du spectre visible), GaN a une faible absorption. Il est donc utilisé pour des LED émettant dans ces gammes de longueurs d'onde. L'absorption est fortement influencée par la température et la pureté du matériau. La figure I.13 montre le spectre expérimental d'absorption de GaN à la température ambiante. A température ambiante, les excitons A et B se chevauchent en raison de l'élargissement de phonon pour former un pic alors que l'exciton C apparaît comme un changement de pente. À 77K, les excitons A, B et C sont clairement résolus montrant l'absorption excitonique en raison des trois bandes de valence [27].

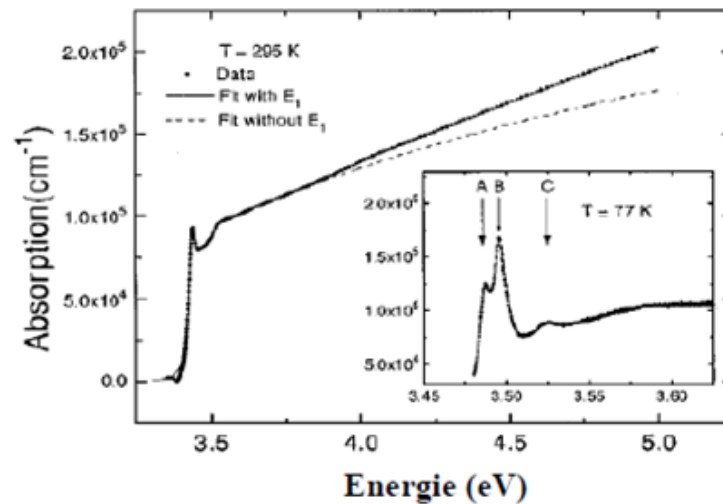


FIGURE I.13 – Spectre expérimental d'absorption de GaN à la température ambiante [27].

I.2.3 Dopage du GaN

L'implantation de dopants dans les matériaux est une étape clé de la fabrication des composants microélectroniques, où le contrôle précis des concentrations de dopants est essentiel pour répondre aux exigences des applications visées. Si le dopage du silicium est aujourd'hui parfaitement maîtrisé avec des dopants bien connus depuis des décennies. Le nitrure de gallium reste une problématique majeure. En particulier, la réalisation de zones dopées de manière contrôlée constitue un verrou technologique important dans la fabrication de dispositifs à base de GaN, tels que les diodes Schottky.

Dans cette section, nous examinerons les différents dopants utilisables pour le GaN en fonction du type de dopage (n ou p) souhaité. Enfin, nous décrirons les méthodes de dopage disponibles, qu'elles soient localisables ou globales.

I.2.3.1 Espèces dopantes dans le GaN

Le nitrure de gallium est un composé binaire formé d'un atome de gallium situé dans la colonne III du tableau périodique et d'un atome d'azote provenant de la colonne V. Pour modifier ses propriétés électroniques, on peut procéder à un dopage intentionnel qui consiste à introduire dans sa structure cristalline des éléments chimiques issus d'autres colonnes du tableau de Mendeleïev. Ils entraînent un excès ou un déficit d'électrons selon leur nature qui permettant d'obtenir un dopage de type n Comme l'illustre dans la figure I.14 qui vise à augmenter la concentration en électrons. Nous peut substituer l'atome d'azote par un élément de la colonne VI comme l'oxygène ou le soufre ou remplacer l'atome de gallium par un élément de la colonne IV tel que, le silicium ou le germanium. Ces dopants apportent des électrons supplémentaires qui améliorant ainsi la conductivité électronique du GaN.

III	IV	V	VI
B	C	N	O
Al	Si	P	S
Ga	Ge	As	Se
In	Sn	Sb	Te

FIGURE I.14 – Dopants de type n (donneurs) dans le GaN [28].

La figure I.15 réalise un dopage de type p dans le matériau, on peut substituer l'azote par un élément accepteur de la colonne IV ou substituer le gallium par un élément de la colonne II.

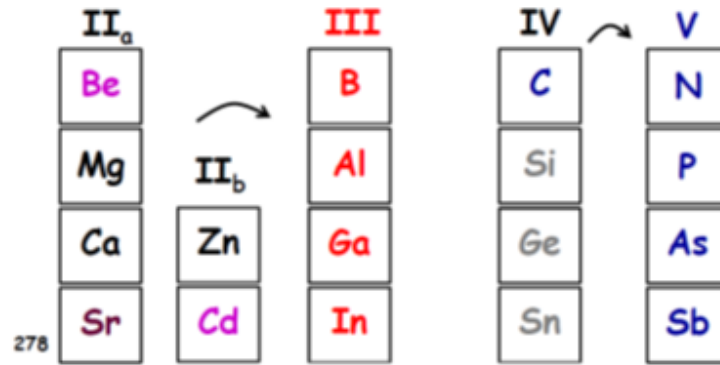


FIGURE I.15 – Dopants de type p (accepteurs) dans le GaN [28].

I.3 Applications

I.3.1 Optoélectronique

Dans le domaine de l'optoélectronique, le nitrure de gallium (GaN) s'impose comme un matériau de choix en raison de sa large bande interdite, de sa stabilité chimique et thermique, ainsi que de son efficacité énergétique [3]. Ces propriétés permettent son utilisation dans de nombreuses applications optoélectroniques avancées telles que les diodes électroluminescentes (LEDs) haute puissance, les LEDs ultraviolettes (UV-LEDs) [29,30] et l'éclairage à l'état solide, y compris dans le secteur automobile [31,32]. Le GaN est également exploité pour la fabrication de diodes laser et de cristaux optiques [33] offrant des performances élevées dans des conditions extrêmes. Il est aussi utilisé dans des dispositifs plus spécialisés comme les diodes à tunnel résonant (RTD) [34]). Grâce à la technologie de dépôt MOCVD permettant le dopage de type n et p ces dispositifs sont devenus réalisables et largement utilisés. Ainsi, le GaN représente un pilier incontournable de l'optoélectronique moderne, combinant haute efficacité, miniaturisation et robustesse.

I.3.2 Électronique à Radiofréquence (RF)

L'électronique à radiofréquence (RF) représente l'une des applications les plus prometteuses de la technologie au nitrure de gallium (GaN). Grâce à ses propriétés physiques exceptionnelles, telles qu'une large bande interdite et une forte mobilité électronique, le GaN permet le développement de dispositifs RF très performants. Ces dispositifs sont aujourd'hui utilisés pour améliorer l'efficacité et la puissance des stations de base de téléphonie mobile ainsi que des systèmes de radar militaire. En particulier, les transistors HEMT (High Electron Mobility Transistors) à base de GaN se sont révélés être les composants III-nitrure les plus réussis sur le plan commercial dans le domaine des hautes fréquences. Cette percée technologique a permis de répondre aux besoins croissants en bande passante et en fiabilité dans les communications modernes et les applications de défense [35].

I.3.3 Électronique de puissance

Le nitrure de gallium (GaN) est largement exploité dans l'électronique de puissance en raison de ses propriétés physiques exceptionnelles, notamment sa large bande interdite (3,4 eV), son champ électrique critique élevé (3,3 MV/cm) et sa mobilité électronique relativement élevée (1500 cm²/V.s) [36, 37]. Ces caractéristiques permettent la réalisation de dispositifs de commutation à haute tension et à haute fréquence, comme les transistors HEMT (High Electron Mobility Transistors) basés sur des hétérojonctions AlGaN/GaN, qui forment un canal 2DEG (gaz bidimensionnel d'électrons) sans dopage, assurant une faible résistance à l'état passant [38]. Le fonctionnement à haute fréquence (>1 MHz) de ces transistors permet de réduire la taille des composants passifs (inductances, condensateurs) et d'améliorer considérablement le rendement énergétique (>95 %) des convertisseurs. Cette efficacité accrue entraîne une réduction des pertes thermiques et permet la fabrication de dispositifs plus compacts, ce qui les rend particulièrement adaptés aux applications modernes telles que les chargeurs rapides, les alimentations à découpage, les convertisseurs pour véhicules électriques et les équipements industriels à haute densité de puissance.

I.3.4 Aéronautique, spatial et défense

Le nitrure de gallium (GaN) est une technologie clé dans les domaines de l'aéronautique, du spatial et de la défense grâce à sa haute efficacité, sa tenue en température, et sa résistance aux radiations. Il est utilisé dans les alimentations embarquées des avions, les radars AESA(Active Electronically Scanned Array), et les convertisseurs d'énergie pour satellites [39]. En spatial, sa robustesse le rend idéal pour les communications, la propulsion électrique et les environnements irradiés. En défense, le GaN permet de miniaturiser et d'améliorer les performances des radars, brouilleurs, missiles et systèmes laser haute énergie. Cette technologie répond aux exigences critiques des systèmes embarqués modernes.

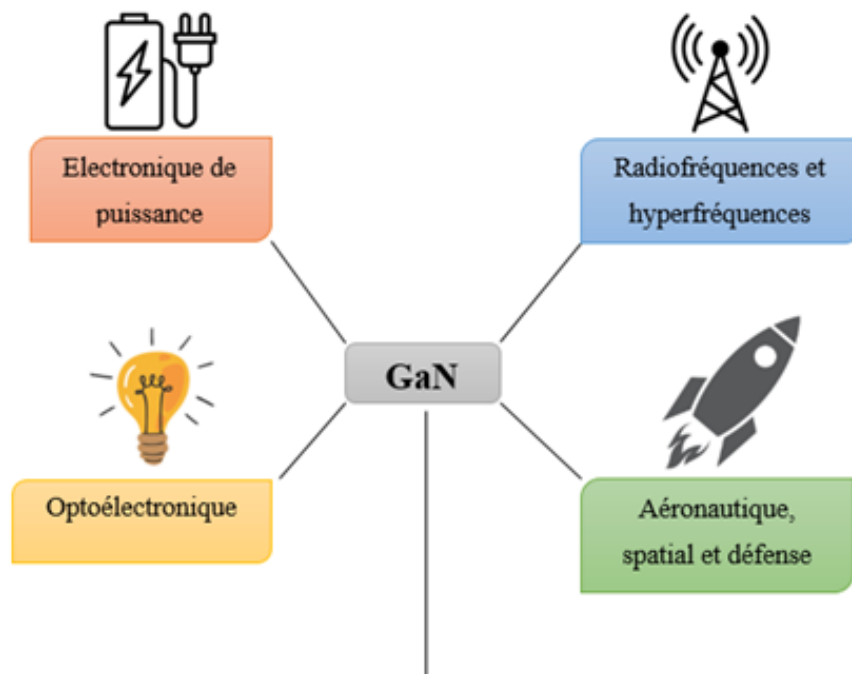


FIGURE I.16 – Applications technologiques du GaN.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Radovanovic, P. V., Barrelet, C. J., Gradecak, S., Qian, F., Lieber, C. M. (2005). General synthesis of manganese-doped II VI and III V semiconductor nanowires. Nano letters, 5(7), 1407-1411.
- [2] Sato, K. S. K., Katayama-Yoshida, H. K. Y. H. (2001). Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. Japanese Journal of Applied Physics, 40(5B), L485.
- [3] Akinlami, J. O., Olateju, I. O. (2015). Investigation of complex index of refraction of gallium nitride GaN. Journal of Natural Sciences Engineering and Technology, 14(2), 29-39.
- [4] Nakamura, S., Senoh, M. S. M., Mukai, T. M. T. (1993). P-GaN/N-InGaN/N-GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. Japanese Journal of Applied Physics, 32(1A), L8.
- [5] Denis, A. (2003). Elaboration, cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIa et en particulier de GaN (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [6] Giraud, E. (2015). Optical and transport properties of GaN/(Al, Ga) N heterostructures in prospect of infrared unipolar devices (Doctoral dissertation, EPFL).
- [7] Markoc, H. (2008). Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Wiley-Vch Verlag GmbH Co. KGaA, 155(156), 10.
- [8] Vurgaftman, I., Meyer, J. N. (2003). Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. Journal of applied physics, 94(6), 3675-3696.
- [9] Ambacher, O., Majewski, J., Miskys, C., Link, A., Hermann, M., Eickhoff, M., ... Eastman, L. F. (2002). Pyroelectric properties of Al (In) GaN/GaN hetero- and quantum well structures. Journal of physics : condensed matter, 14(13), 3399.
- [10] Wu, J. (2009). When group-III nitrides go infrared : New properties and perspectives. Journal of applied physics, 106(1).

-
- [11] Wu, J., Walukiewicz, W., Shan, W., Yu, K. M., Ager Iii, J. W., Li, S. X., ... Schaff, W. J. (2003). Temperature dependence of the fundamental band gap of InN. *Journal of Applied Physics*, 94(7), 4457-4460.
 - [12] Blakemore, J. S. (1982). Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 53(10), R123-R181.
 - [13] Denis, A. (2003). Elaboration, cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIa et en particulier de GaN (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
 - [14] Kundakçi, M., Mantarci, A. (2016). InGaN thin film deposition on Si (100) and glass substrates by termionic vacuum arc.
 - [15] Fan, W. J., Li, M. F., Chong, T. C., Xia, J. B. (1996). Electronic properties of zinc-blende GaN, AlN, and their alloys $Ga_{1-x}Al_xN$. *Journal of Applied Physics*, 79(1), 188-194.
 - [16] Yeo, Y. C., Chong, T. C., Li, M. F. (1998). Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN. *Journal of applied physics*, 83(3), 1429-1436.
 - [17] Vurgaftman, I., Meyer, J. Á. R., Ram-Mohan, L. R. (2001). Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of applied physics*, 89(11), 5815-5875.
 - [18] Rubio, A., Corkill, J. L., Cohen, M. L., Shirley, E. L., Louie, S. G. (1993). Quasiparticle band structure of AlN and GaN. *Physical review B*, 48(16), 11810.
 - [19] Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, 118(18), 8207-8215.
 - [20] Dingle, R., Sell, D. D., Stokowski, S. E., Ilegems, M. (1971). Absorption, reflectance, and luminescence of GaN epitaxial layers. *Physical Review B*, 4(4), 1211.
 - [21] Ilegems, M., Dingle, R., Logan, R. A. (1972). Luminescence of Zn-and Cd-doped GaN. *Journal of Applied Physics*, 43(9), 3797-3800.
 - [22] Qin, H., Luan, X., Feng, C., Yang, D., Zhang, G. (2017). Mechanical, thermodynamic and electronic properties of wurtzite and zinc-blende GaN crystals. *Materials*, 10(12), 1419.
 - [23] Ehrenreich, H., Cohen, M. H. (1959). Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Physical Review*, 115(4), 786.
 - [24] Bendahah, A., Bensaid, D., Yhaia, A., Khadidja, M., Noureddine, M., Bendouma, D., Al-Douri, Y. (2024). First-principles calculations to investigate structural, electronic, piezoelectric and optical properties of Sc-Doped GaN. *Emergent Materials*, 1-9.
 - [25] Bousalah, M. (2021). Simulation des performances électriques HEMT base InAlN/GaN dans la bande Ku-VSAT [Mémoire de Master, Université de Tlemcen]. Université Abou Bekr Belkaïd - Tlemcen.

- [26] Gorge, V. (2012). Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).
- [27] Muth, J. F., Lee, J. H., Shmagin, I. K., Kolbas, R. M., Casey Jr, H. C., Keller, B. P., ... DenBaars, S. P. (1997). Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. *Applied physics letters*, 71(18), 2572-2574.
- [28] POUR, I. I. D. L. G. (2016). Wahid KHALFAOUI (Doctoral dissertation, université Bordeaux I).
- [29] Kneissl, M., Kolbe, T., Chua, C., Kueller, V., Lobo, N., Stellmach, J., ... Weyers, M. (2010). Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology. *Semiconductor Science and Technology*, 26(1), 014036.
- [30] Wierer Jr, J. J., David, A., Megens, M. M. (2009). III-nitride photonic-crystal light-emitting diodes with high extraction efficiency. *Nature Photonics*, 3(3), 163-169.
- [31] Krames, M. R., Shchekin, O. B., Mueller-Mach, R., Mueller, G. O., Zhou, L., Harbers, G., Craford, M. G. (2007). Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. *Journal of display technology*, 3(2), 160-175.
- [32] Zhmakin, A. I. (2011). Enhancement of light extraction from light emitting diodes. *Physics Reports*, 498(4-5), 189-241.
- [33] Dadabayev, R., Shabairou, N., Zalevsky, Z., Malka, D. (2019). A visible light RGB wavelength demultiplexer based on silicon-nitride multicore PCF. *Optics Laser Technology*, 111, 411-416.
- [34] Hermann, M., Monroy, E., Helman, A., Baur, B., Albrecht, M., Daudin, B., ... Eickhoff, M. (2004). Vertical transport in group III-nitride heterostructures and application in AlN/GaN resonant tunneling diodes. *physica status solidi (c)*, 1(8), 2210-2227.
- [35] Rajan, S., Jena, D. (2013). Gallium nitride electronics. *Semicond. Sci. Technol*, 28(7), 9-10.
- [36] Mishra, U. K., Parikh, P., Wu, Y. F. (2002). AlGaIn/GaN HEMTs-an overview of device operation and applications. *Proceedings of the IEEE*, 90(6), 1022-1031.
- [37] Millan, J., Godignon, P., Perpiñà, X., Pérez-Tomás, A., Rebollo, J. (2013). A survey of wide bandgap power semiconductor devices. *IEEE transactions on Power Electronics*, 29(5), 2155-2163.
- [38] Lidow, A., De Rooij, M., Strydom, J., Reusch, D., Glaser, J. (2019). GaN transistors for efficient power conversion. John Wiley Sons.
- [39] Bosworth, D., Wenger, G. (2018). Mastering the Thermal Challenges of Advanced Defense Subsystems. *Design Solutions*, 19.

CHAPITRE II

FONDEMENTS THÉORIQUES ET OUTILS NUMÉRIQUES.

II.1 Introduction

Les calculs de mécanique quantique sont devenus un pilier indispensable pour la compréhension et la prédiction des propriétés des matériaux. L'avènement d'une puissance de calcul accrue et le développement de méthodes numériques sophistiquées ont permis à ces approches computationnelles d'atteindre une précision comparable à celle des données expérimentales. Parmi les formalismes théoriques, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [1] s'est établie comme la méthode de référence, principalement à travers l'approche de Kohn-Sham (KS) [2]. Cette dernière reformule le problème des électrons en interaction en un système de quasi-particules indépendantes, simplifiant ainsi sa résolution. Pour la modélisation des matériaux, deux stratégies principales sont employées : les calculs de clusters, adaptés aux systèmes finis et aux phénomènes localisés, et les calculs périodiques, qui tirent parti de la périodicité du réseau cristallin des solides. Parmi les diverses techniques de résolution des équations de Kohn-Sham, la méthode des ondes planes augmentées (APW), introduite par Slater [3], et ses variantes, telles que la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) [4] et l'approche APW+lo (Augmented Plane Waves + local orbitals), sont reconnues pour leur haute précision. Le code WIEN2k [5], basé sur la méthode APW+lo [6,7], constitue un outil de premier plan pour les calculs tout-électron et à potentiel complet. Il permet une exploration détaillée de la structure électronique des matériaux, s'affirmant ainsi comme un instrument essentiel en physique du solide et en science des matériaux.

II.2 Décomposition Spatiale et Description des États Électroniques

Dans les méthodes basées sur l'APW, la cellule unitaire est décomposée en sphères centrées sur les sites nucléaires et une région interstitielle [4], comme montré dans la figure III.1. Ces sphères atomiques avec des rayons Muffin-Tin R_{MT} ne doivent pas se chevaucher, mais doivent être choisies pour une efficacité computationnelle aussi grande que possible avec la contrainte supplémentaire que R_{MT} pour les éléments d doivent être choisies pour être environ (10–20)% plus grandes que pour les éléments sp, tandis que les éléments f doivent obtenir des sphères encore plus grande pour des tailles de sphères identiques. Le nombre d'ondes planes (PWs) nécessaires pour atteindre la convergence est le plus grand pour les électrons localisés 4f (5f), moyen pour les électrons 3d (4d, 5d), et beaucoup plus petit pour les états sp. Une exception est l'atome d'H, dont la sphère avec des liaisons C – H ou O – H courtes doit être choisie environ la moitié de la taille de R_{MT} (C) ou R_{MT} (O). Dans WIEN2k, ces rayons de sphère peuvent être définis automatiquement de manière optimale en utilisant l'outil setrmt. Notez que des tailles de sphères non optimales peuvent entraîner une mauvaise convergence et un temps de calcul significativement plus long ou souffrir d'expansions de Fourier ou d'harmoniques sphériques tronquées. Dans le pire des cas, ils peuvent même produire des états fantômes, si le R_{MT} d'un élément sp est beaucoup plus grand que celui des autres atomes.

La densité électronique ρ et le potentiel $KS v^{KS}$ sont développés en série de Fourier dans la région interstitielle (I) (K désigne un vecteur du réseau réciproque en unités de bohr inverse) et en harmoniques du réseau (combinaisons adaptées de symétrie d'harmoniques sphériques Z_{LM}) [8] multipliées par des fonctions radiales $\rho_{LM}(r)$ [$v_{LM}^{KS}(r)$ pour le potentiel] à l'intérieur des sphères (S_t , où t est l'indice de l'atome).

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{L,M} \rho_{LM}(r) Z_{LM}(\hat{r}) & \text{si } r \in S_t, \\ \sum_K \rho_K e^{iK \cdot r} & \text{si } r \in I. \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

$$v^{KS}(r) = \begin{cases} \sum_{L,M} v_{LM}^{KS}(r) Z_{LM}(\hat{r}) & \text{si } r \in S_t, \\ \sum_K v_K^{KS} e^{iK \cdot r} & \text{si } r \in I. \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Par défaut, l'expansion de Fourier s'étend jusqu'à $|K| = 12$ pour un grand R_{MT} (16 pour $R_{MT} < 1.2$; 20 pour $R_{MT} < 0.7$ Bohr), tandis que l'expansion du moment angulaire est tronquée à $L = 6$.

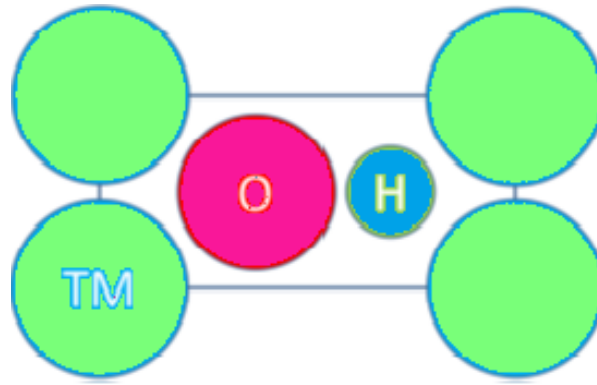


FIGURE II.1 – Cellule unitaire schématique avec de grands sphères de métal de transition (TM), des sphères moyennes d'O et des petites sphères d'H, et la région interstitielle entre les deux.

Cette décomposition de l'espace joue un rôle crucial dans la définition des électrons de cœur et de valence, qui sont traités différemment dans les méthodes de type APW. Les états de cœur sont définis comme ayant des fonctions d'onde (densités) complètement confinées à l'intérieur des sphères atomiques. Ainsi, nous n'utilisons pas les définitions standard de cœur et de valence, mais, par exemple, dans les métaux de transition 3d, les états 3s et 3p sont également considérés comme valence, car quelques pourcents de leur charge s'échappent de la sphère atomique. Pour les distinguer de la définition conventionnelle, nous les appelons états semi-noyau. Typiquement, ces états sont traités en utilisant des orbitales locales et leurs énergies sont inférieures à 6 Ry en dessous de l'énergie de Fermi, mais dans des situations particulières (petites sphères en raison de courtes distances entre voisins proches ou haute pression), des états encore plus bas (comme $Al - 2p$) doivent être inclus. Les effets relativistes sont importants pour les états de cœur, et ainsi, ils sont calculés en résolvant numériquement l'équation de Dirac radiale dans la partie sphériquement symétrique du potentiel v^{KS} . Les états de cœur sont contraints d'être localisés et non hybridés avec les états des atomes voisins, mais nous utilisons un cœur dégelé, autrement dit, que les états de cœur sont recalculés à chaque cycle de champ auto-cohérent [4]. Les électrons semi-noyaux et de valence sont généralement traités de manière relativiste scalaire, c'est-à-dire en incluant les corrections de vitesse de masse et de décalage de Darwin, mais en négligeant les interactions spin-orbite (SO) [4,9]. Les effets SO peuvent ensuite être inclus dans une deuxième étape variationnelle en utilisant les orbitales scalaire-relativistes comme base [4,10]. Les fonctions d'onde radiales $p_{(1/2)}$ diffèrent considérablement des orbitales relativistes scalaires (ou $p_{(3/2)}$), pour cela on peut enrichir l'ensemble de bases avec des orbitales locales $p_{(1/2)}$ supplémentaires, spécifiquement, une orbitale locale avec une fonction d'onde radiale $p_{(1/2)}$, qui est ajoutée dans le calcul spin-orbite de seconde variation [11].

II.2.1 Méthode LAPW

Les méthodes de pointe basées sur la DFT sont des outils efficaces et précis pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un cristal donné. L'équation *Kohn – Sham* (KS) [2] représente une méthode abordable, où les différentes méthodes pour résoudre les équations KS diffèrent les unes des autres dans le choix des fonctions de base pour étendre les orbitales KS $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$. La méthode des ondes planes augmentées (APW) [3] et les méthodes dérivées divisent la cellule unitaire en deux types de régions. La première, loin des noyaux, où les électrons se comportent comme des particules presque libres, qui est connue sous le nom de région interstitielle, en choisissant les ondes planes pour décrire les fonctions d'onde. On remarque, Proche des noyaux, le comportement des électrons est similaire à celui d'un atome libre et est mieux approché par des fonctions atomiques. Cette région dite Muffin-Tin se compose de sphères non chevauchantes, S_α , de rayons R_α , qui sont centrées autour des noyaux atomiques α . Une onde plane augmentée utilisée dans l'expansion de $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est définie comme suit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E_l) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \text{si } \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{(\alpha,\vec{k}+\vec{K})} u_l^\alpha(r', E_l) Y_{lm}(\hat{r}') & \text{si } \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

où $\vec{k}$ est un vecteur dans la première zone de Brillouin, $\vec{K}$ un vecteur de réseau réciproque et V est le volume de la cellule unitaire. La position à l'intérieur de la sphère muffin-tin est spécifiée par rapport au centre de la sphère respective, $\vec{r}_\alpha : \vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$.

$Y_{lm}(\hat{r}')$ sont les harmoniques sphériques. $A_{lm}^{(\alpha,\vec{k}+\vec{K})}$ sont déterminés par l'exigence que la fonction de base doit être continue à la frontière de la sphère. u_l^α sont les solutions de l'équation de Schrödinger radiale à l'intérieur des sphères.

Alors que dans la méthode APW, l'énergie E_l , dépend des fonctions de base, qui doit être l'énergie propre de l'équation de Kohn–Sham, dans la méthode APW+lo [3], E_l sont des énergies d'essais fixes. La fonction de base est indépendante de l'énergie, conduisant à un problème aux valeurs propres généralisé à résoudre sur l'ordinateur. La linéarisation est réalisée en ajoutant des orbitales locales à l'ensemble de bases [6,4].

Dans la méthode originale d'onde plan augmentée linéarisée (LAPW) [12], qui est computationnellement un peu plus coûteuse, les fonctions de base se lisent

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E_l) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \text{si } \vec{r} \in I, \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{(\alpha,\vec{k}+\vec{K})} u_l^\alpha(r', E_l) + B_{lm}^{(\alpha,\vec{k}+\vec{K})} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l) Y_{lm}(\hat{r}') \right) & \text{si } \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

où A_{lm} et B_{lm} sont obtenus par les conditions aux limites, rendant les fonctions de base continues en valeur et en pente. Une compilation de divers ensembles de bases dérivés de l'APW référée par [13].

Le paramètre contrôlant la taille de la matrice KS est la coupure des ondes planes $K_{\max}$ qui détermine le nombre d'ondes planes augmentées définies dans les équations (3) et (4). Contrairement aux électrons de valence, qui sont proches du niveau de Fermi, les électrons de cœur ont des énergies de liaison beaucoup plus élevées et ne participent pas à la liaison chimique, car ils sont localisés à l'intérieur des sphères atomiques. Par conséquent, des calculs atomiques auto-cohérents sont effectués en résolvant l'Hamiltonien de Dirac dans la partie sphériquement symétrique du potentiel cristallin. Les états semi-noyaux, qui sont bien en dessous du niveau de Fermi, mais pas assez profonds pour être considérés comme des états de cœur, en traitant par le concept d'orbitales locales de Singh [4].

Dans WIEN2k, le calcul des forces atomiques agissant sur les atomes au sein d'une maille unitaire est implémenté [14], ce qui en fait un outil efficace pour évaluer les géométries optimisées de tout type de cristal. Cependant, le tenseur de contrainte, bien qu'évalué dans la base LAPW [15], n'est pas disponible dans la version actuelle. Par conséquent, il n'est pas possible de trouver la forme optimisée directement par minimisation du stress de la cellule unitaire. Pour contourner ce problème, nous avons développé un schéma, de cellules unitaires arbitraires afin d'obtenir les structures cristallines relaxées par des calculs d'énergie totale.

II.2.2 Approximations DFT

Dans la DFT, l'énergie totale du système est donnée par [2]

$$E_{\text{tot}} = T_s + E_{\text{en}} + E_H + E_{xc} + E_{nn} \quad (\text{II.5})$$

Les termes du côté droit représentent respectivement les énergies cinétiques non interactives, électron-noyau, Hartree, échange-corrélation (XC) et noyau-noyau. Le principe variationnel conduit aux équations KS ou généralisé (gKS) [16].

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{II.6})$$

où v^{KS} est le potentiel KS,

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v_{\text{en}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (\text{II.7})$$

Qui est la somme des potentiels électron-noyau, Hartree et XC. Le terme de E_{xc} dans l'équation (5) et le terme v_{xc} dans l'équation (7) est décisif afin d'obtenir des résultats fiables [17-19]. Plusieurs fonctionnels différents sont disponibles dans la littérature [20,21], certains d'entre eux ont été proposés comme fonctionnels à usage général, tandis que d'autres ont été conçus pour une propriété spécifique (la bande interdite) ou des types de systèmes (van der Waals). De nombreux fonctionnels ont été implémentés dans le code WIEN2k. D'une part, les fonctionnels XC qui dépendent explicitement de la densité électronique ρ et d'autre

part, l'approximation LDA ou GGA, le potentiel v_{xc} est multiplicatif, tandis que pour les fonctionnels qui dépendent implicitement de ρ , par exemple, la méta-GGA (MGGA) ou les hybrides, le potentiel XC est non-multiplicatif lorsqu'il est implémenté dans l'équation gKS.

II.2.2.1 LDA, GGA et MGGA

Le LDA, le GGA et le MGGA représentent les trois premiers échelons de l'échelle de Jacob des fonctionnels XC [22]. Ces approximations sont semi-locales, puisque E_{xc} est défini comme :

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.8})$$

et la densité d'énergie ϵ_{xc} dépend uniquement localement de certaines propriétés du système. Dans la LDA, ϵ_{xc} dépend de la densité électronique $\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$, tandis que dans la GGA, ϵ_{xc} dépend également de la première dérivée $\nabla\rho$. Au niveau MGGA, les fonctionnelles dépendent également de la placent de la densité électronique $\nabla^2\rho$ et/ou de la densité d'énergie cinétique $t_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla\psi_i^* \cdot \nabla\psi_i$. Les fonctionnels semi-locaux sont les méthodes les plus couramment utilisées dans la communauté des solides pour le calcul des propriétés de l'énergie totale, telles que la géométrie, l'énergie de cohésion ou l'énergie d'adsorption d'une molécule sur une surface. qu'ils sont plus rapides que tous les autres types d'approximations et permettent donc de calculer des systèmes plus grands.

Il existe une vaste littérature sur la performance des fonctionnels semi-locaux, concernant la géométrie et l'énergie cohésive des solides. Les résultats de ces travaux [23-28] ont montré que les fonctionnels GGA, possèdent un petit facteur d'amélioration tels que AM05 [29] PBE-sol [30] ou quelques autres [31-33] sont les plus précis pour la constante de réseau et le module de compressibilité, tandis que le Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) standard [34] est le meilleur choix pour l'énergie de cohésion. Au niveau MGGA, la fonctionnelle SCAN [35] devient de plus en plus populaire et a montré qu'elle est simultanément aussi bonne que les meilleures GGAs pour la géométrie (PBE-sol) et l'énergie de cohésion (PBE) [26,28]. Cependant, il convient de mentionner que SCAN peut être assez problématique pour les systèmes magnétiques itérant [36,37] ou les métaux alcalins [38].

De nombreux fonctionnels semi-locaux ont été implémentés directement dans le code WIEN2k, mais il est interfacé avec la bibliothèque Libxc [20,21] de fonctionnels XC. Une limitation actuelle est que les fonctionnels MGGA ne sont pas encore implémentés de manière auto-cohérente, (en revanche, le potentiel GGA PBE est utilisé pour générer les orbitales bien que l'utilisateur puisse choisir un autre potentiel).

II.2.2.2 Fonctionnelles hybrides

À partir du 21^{ème} siècle, les fonctionnels hybrides ont commencé à d'utiliser pour les calculs des solides [39-41]. Qui combinent l'échange exact de Hartree- Fock (HF) avec une fonctionnelle DFT (LDA/GGA). Par exemple, dans la fonctionnelle hybride de Perdew-

Burke-Ernzerhof (PBE0) [42], l'expression de l'énergie d'échange-corrélation d'un système peut être donnée par :

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4} \left(E_x^{HK}[\psi_{sel}] - E_x^{PBE}[\rho_{sel}] \right) \quad (\text{II.9})$$

Où, ψ_{sel} et ρ_{sel} représentent la fonction d'onde et la densité électronique correspondante des électrons sélectionnés respectivement. Bien que les fonctionnels hybrides soient également utilisés pour l'énergie totale, ils sont particulièrement intéressants pour les propriétés dérivées de la structure de bande électronique telles que le gap, pour lequel ils améliorent significativement les fonctionnels GGA standard [43,46]. WIEN2k implémente à la fois des fonctionnelles hybrides non-criblées et criblées, utilisant la méthode des pseudo-charges pour le calcul du potentiel de Coulomb [47].

Les fonctionnelles hybrides offrent une précision supérieure aux fonctionnelles semi-locales, cependant, elles exigent également plus de ressources computationnelles. Plusieurs méthodes permettent d'accélérer les calculs des fonctionnels hybrides, comme l'emploi d'un maillage à large k, le perfectionnement de la convergence en k avec quelques itérations supplémentaires, l'utilisation d'un maillage réduit en k pour la boucle interne du potentiel HF et la mise en œuvre d'une procédure unique.

II.2.2.3 Méthodes sur site pour les électrons fortement corrélés

Le coût computationnel élevé des méthodes hybrides, limite la taille des systèmes pouvant être traités. Alternativement, on peut utiliser une méthode DFT+U [48], échange exact pour les électrons corrélés (EECE) [49], ou hybrides [50] qui peuvent être considérées comme des versions approximatives. Dans ces méthodes, un traitement hybride/HF est appliqué uniquement aux électrons d'un moment angulaire particulier appartenant à un atome sélectionné. Les méthodes sur site sont principalement appliquées aux couches ouvertes 3d, 4f ou 5f dans les matériaux fortement corrélés afin d'améliorer la description des propriétés électroniques et magnétiques. Pour de tels systèmes, les méthodes GGA standard fournissent souvent des résultats qui sont même qualitativement inexacts [51].

II.2.2.4 Potentiel mBJ-LDA

Récemment, nous avons effectué une analyse détaillée du potentiel mBJ-LDA basée sur le calcul de la structure de bande électronique de 41 semi-conducteurs [52]. Nous avons constaté une amélioration importante des prédictions de la bande interdite par rapport à l'expérience. Le potentiel mBJ-LDA [53] est un potentiel empirique de la forme :

$$V_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.10})$$

où $\rho_\sigma(r)$ est la densité d'états dépendante du spin, $t_\sigma(r)$ est la densité d'énergie cinétique des particules avec spin σ et $V_{(x,\sigma)}^{BJ}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [54] est représenté par le paramètre c :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int d^3r \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.11})$$

$\alpha = -0,012$ et $\beta = 1,023$ (Bohr) $^{\frac{1}{2}}$) sont des paramètres libres. Une caractéristique particulière de ce potentiel est un terme d'énergie d'échange et de corrélation correspondant, $E_{\text{xc}}[\rho]$, tel que le potentiel mBJ-LDA soit obtenu de la manière habituelle, à savoir $V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho}$, n'est pas possible. En conséquence, une procédure d'optimisation cohérente pour obtenir les paramètres de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression n'est en réalité pas possible. C'est une conséquence du caractère empirique de ce potentiel. Pour cette raison, Tran et Blaha ont proposé l'alternative empirique selon laquelle, avant un calcul de structure de bande avec le potentiel mBJ-LDA, le paramètre de réseau est déterminé à partir d'une procédure d'optimisation LDA ou GGA et le résultat est introduit dans le code pour effectuer le calcul de structure de bande du système semi-conducteur. Une telle procédure donne des résultats nettement améliorés par rapport à la version précédente du code Wien2k.

Il est connu que la LDA sous-estime en règle générale les paramètres de la maille et, au contraire, la GGA les sur-estime. Nous avons exploré la possibilité d'utiliser la valeur moyenne comme paramètre de réseau, $a_{\text{Avg}} = \frac{a_{\text{LDA}} + a_{\text{GGA}}}{2}$, où. Ici, $a_{(LDA,GGA)}$ est le paramètre du réseau obtenu à partir d'une procédure d'optimisation LDA ou GGA. Lorsque a_{Avg} est utilisé comme entrée dans le code Wien2k implémenté avec le potentiel mBJ-LDA, une meilleure concordance de la valeur de la bande interdite avec l'expérience est obtenue par rapport aux résultats avec soit a_{LDA} ou a_{GGA} . Ainsi, cette procédure s'avère donner de meilleurs résultats que celle recommandée par Tran et Blaha et son coût computationnel supplémentaire est relativement faible. Un résultat surprenant a néanmoins été obtenu lorsque le paramètre de réseau expérimental à basse température, a_{LT} a été introduit à la place.

Des écarts inattendus de la valeur de la bande interdite par rapport à l'expérience allant jusqu'à 48 % ont été obtenus [52]. C'est un résultat troublant puisque les paramètres de réseau obtenus à partir de toute procédure d'optimisation sont jugés aussi bons que la déviation par rapport à la valeur expérimentale du paramètre de réseau est petite, et donc on s'attend à obtenir le meilleur résultat (la déviation minimale de la valeur prédite de la bande interdite par rapport à l'expérience) lorsque le paramètre de réseau expérimental est utilisé.

II.2.2.5 Méthode HSE

Les fonctionnels hybrides sont une combinaison linéaire des termes Hartree-Fock (HF), LDA et GGA et qu'elles ont été initialement proposés dans le but d'améliorer LDA et GGA dans le calcul des bandes d'énergie des molécules [55,56]. Plus récemment, les fonctionnels

hybrides ont été utilisés dans le but d'améliorer le problème ancien de la bande interdite des semi-conducteurs ; ils incluent le fonctionnel Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [57] proposé en 2003. Il combine un terme HF à portée courte et longue filtrée proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [58]. Les termes filtrés dans HSE résultent de la séparation de l'opérateur de Coulomb en termes à courte et longue portée de la manière suivante :

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{LR}} \quad (\text{II.12})$$

Où la fonction d'erreur complémentaire est :

$$\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r) \quad (\text{II.13})$$

avec ω détermine la portée. La forme fonctionnelle de HSE est basée sur la fonctionnelle hybride de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBEh) [59] (PBE1, PBE et PBE0) [42,60] comme suit :

$$E_{\text{xc}}^{\text{PBEh}} = aE_{\text{xc}}^{\text{HF}} + (1 - a)E_x^{\text{PBE}} + E_x^{\text{PBE}} + E_c^{\text{PBE}} \quad (\text{II.14})$$

L'expression pour l'énergie d'échange-corrélation HSE $E_{\text{xc}}^{\text{HSE}}$ est

$$E_{\text{xc}}^{\text{HSE}} = aE_x^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - a)E_x^{\omega\text{PBE,SR}}(\omega) + E_x^{\omega\text{PBE,LR}}(\omega) + E_c^{\text{PBE}} \quad (\text{II.15})$$

où $E_x^{\text{HF,SR}}$ est le fonctionnel à portée courte (SR) de HF, $E_x^{\omega\text{PBE,SR}}$ et $E_x^{\omega\text{PBE,LR}}$ sont les composantes à courte portée (SR) et à longue portée (LR) du fonctionnel PBE a est une constante de mélange dérivée de la théorie des perturbations [61].

II.2.2.6 Potentiel HISS

Un autre potentiel réussi pour calculer la structure de bande des semi-conducteurs est le fonctionnel hybride d'échange et de corrélation à portée intermédiaire Henderdon-Izmaylov-Scuderia-Savia (HISS) [62,63]. Il utilise également le potentiel PBE mais de manière différente,

$$E_{\text{xc}}^{\text{HISS}} = E_x^{\text{SR,PBE}} + E_x^{\text{LR,PBE}} + E_c^{\text{PBE}} + c_{\text{MR}} \left(E_x^{\text{MR,HF}} - E_x^{\text{MR,PBE}} \right) \quad (\text{II.16})$$

Où les deux derniers termes entre parenthèses sont les énergies d'échange exactes à portée intermédiaire (MR) et les énergies d'échange PBE à portée intermédiaire, données par

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega_{\text{SR}} r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_{\text{SR}} r)}{r}}_{\text{LR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_{\text{SR}} r) - \text{erf}(\omega_{\text{LR}} r)}{r}}_{\text{MR}} \quad (\text{II.17})$$

En 2012, Lucero et al. [64] ont rapporté leur étude de la bande interdite et des paramètres de réseau de certains composés semi-conducteurs en utilisant HISS, avec : $\omega_{\text{SR}} = 0.84a_0^{-1}$,

$\omega_{\text{LR}} = 0.20a_0^{-1}$ et $c_{\text{MR}} = 0.60$. Ces valeurs ont été déterminées en les ajustant à certaines énergies d'atomisation, hauteurs de barrières et valeurs de la bande interdite pour certains composés.

II.2.2.7 Approximation GW (GWA)

L'équation de Schrödinger à plusieurs corps contient le terme d'interaction de Coulomb qui est un potentiel à deux corps et rend difficile sa résolution pour des systèmes réalistes. Pour résoudre ce problème, l'Approximation de Hartree-Fock (AHF) ajoute au potentiel de Coulomb moyen (le terme de Hartree) un potentiel d'échange non local qui reflète le principe d'exclusion de Pauli. L'écart d'énergie des semi-conducteurs prédit de cette manière s'avère dans la plupart des cas trop grand. Cela est dû à la négligence des corrélations ou de l'écranage qui sont cruciaux dans les solides. Pour simuler l'effet des corrélations, Slater a introduit l'approximation X_α , qui peut être considérée comme un précurseur de la DFT moderne. En DFT, il peut être prouvé que l'énergie de l'état fondamental est un fonctionnel de la densité de l'état fondamental, mais la forme explicite du fonctionnel n'est pas connue. La minimisation du fonctionnel d'énergie totale par rapport à la densité donne les équations de Kohn-Sham. Le potentiel d'échange et de corrélation inconnu est approximé par l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) ou la méta-GGA, entre autres, qui décrivent bien les métaux mais ne tiennent pas compte de la bande interdite des semi-conducteurs. Le potentiel empirique mBJ-LDA est une réponse. Une autre façon de traiter ce problème est l'approximation GW (GWA). Il est dérivé de la théorie de la perturbation à plusieurs corps [65]. La forme de l'auto-énergie dans la GWA est la même que dans la AHF, mais l'interaction de Coulomb est dynamiquement écrantée, remédiant ainsi à la plus grave lacune de la AHF. L'auto-énergie correspondante est donc non locale et dépendante de l'énergie. La fonction de Green est obtenue à partir d'une équation de Dyson de la forme $G = G_0 + G_0 \Sigma G$ où G_0 décrit la propagation directe sans l'interaction d'échange et de corrélation et Σ contient toutes les interactions d'échange et de corrélation possibles avec le système qu'un électron peut avoir dans sa propagation. La GWA peut être considérée comme une généralisation de la AHF mais avec une interaction de Coulomb dynamiquement écrantée. L'AHF non local est donné par :

$$\Sigma^x(r, r') = \sum_{k_n}^{(\text{occ})} \psi^*(r) \psi(r') v(r - r') \quad (\text{II.18})$$

Où $v(r - r')$ est l'interaction de Coulomb nue. La GWA correspond à remplacer l'interaction de Coulomb v par une interaction écrantée W . Dans le langage de la théorie des perturbations, cela correspond à

$$\Sigma^x(r, r', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(r, r', \omega + \omega') W(r, r', \omega') \quad (\text{II.19})$$

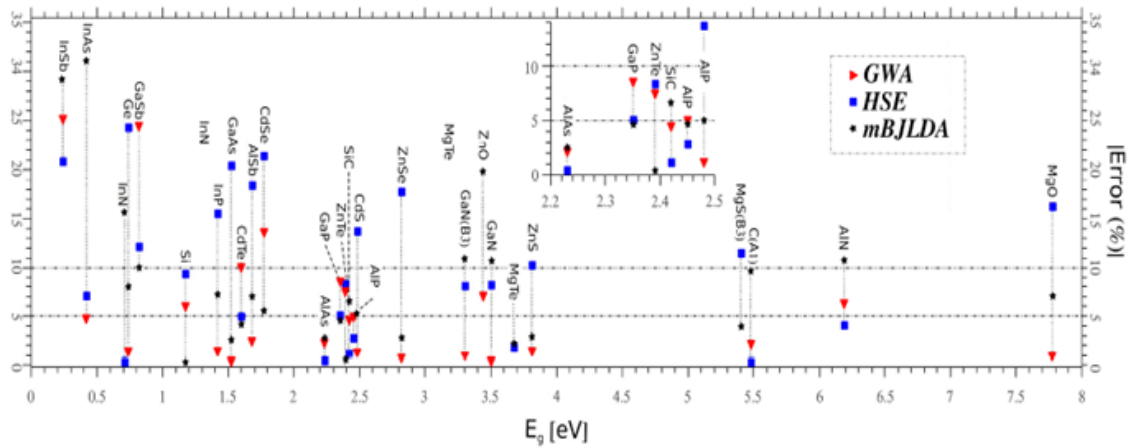


FIGURE II.2 – L’axe vertical représente l’erreur absolue en pourcentage ($|Erreur(\%)|$). Chaque ligne verticale est tracée à la valeur de la bande interdite expérimentale à basse température pour chaque semi-conducteur. Il compare les trois meilleurs résultats (GWA, mBJ-LDA et HSE).

II.2.3 Code WIEN2k

Le package Wien2k est une implémentation de la méthode Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), il a eu un énorme succès. Ce code a été développé par Blaha, Schwarz et collaborateurs [66]. Il est appliqué avec succès sur une large gamme de systèmes, notamment les isolants, les semi-conducteurs, les métaux jusqu’aux systèmes f électrons, et même les composés intermétalliques des lanthanides. En outre, le problème de gradient de champ électrique à été traité avec succès à l’aide de ce code.

II.2.3.1 Structure du code WIEN2k

Le code WIEN2k est conçu pour fonctionner sous le système d’exploitation Linux et comprend diverses applications F90 interconnectées par des scripts C-shell. Les programmes peuvent être lancés soit par la ligne de commande, soit via une interface appelée w2web, accessible grâce à un navigateur web.

Pour faire une simulation en utilisant le code WIEN2k, on doit passer par trois étapes : l’initialisation, le cycle auto-cohérent (SCF), et finalement calculs des propriétés.

La première étape de chaque calcul est de définir les données structurales. Par exemple, la page StructGen@w2web est illustrée dans la figure III.3 pour le cas de GaN.

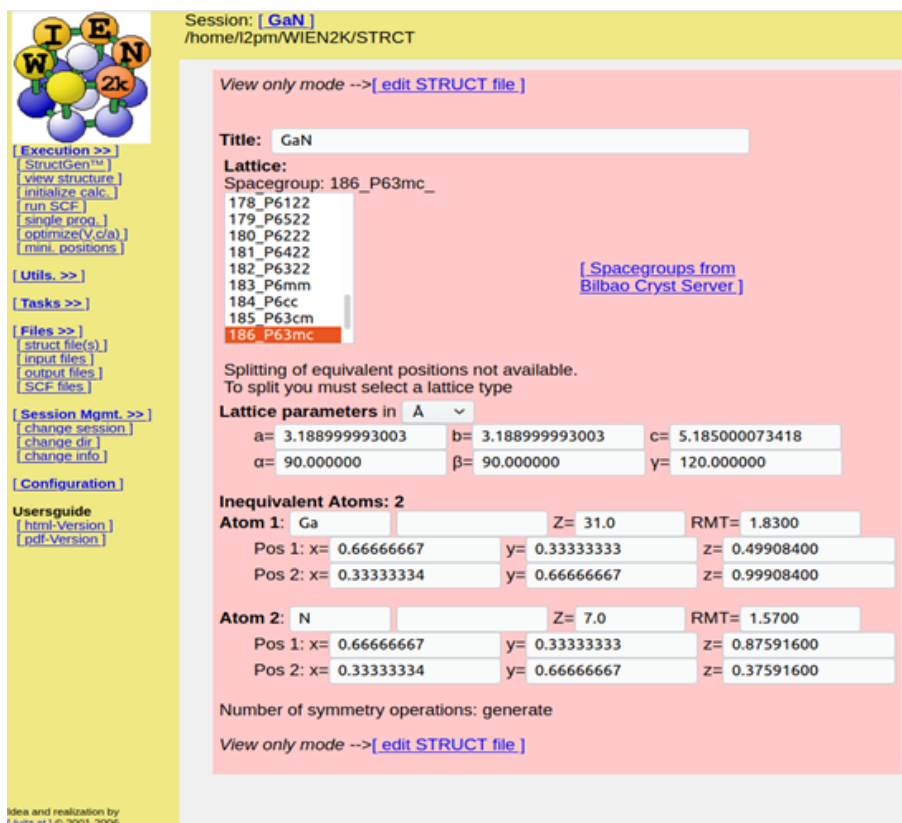


FIGURE II.3 – Capture d’écran de la page StructGen@w2web de l’interface graphique w2web de WIEN2k pour GaN.

II.2.3.1.1 Initialisation : Cette phase implique l’exécution d’une série de programmes secondaires pour produire les données d’entrée indispensables au lancement du calcul par les programmes principaux. Le fichier « case.struct », qui contient des informations sur le matériau examiné, tels que les paramètres de maillage, le groupe spatial, les positions atomiques et l’atome constitutif, constitue la première étape importante pour débiter l’initialisation. Les programmes appelés lors de l’initialisation sont ; SETRMT : programme de perl, qui aide à bien choisir les valeurs correctes des rayons des sphères MT (RMT).

- SETRMT : programme de perl, qui aide à bien choisir les valeurs correctes des rayons des sphères MT (RMT).
- NN : programme qui énumère les distances des voisins les plus proches jusqu’à une limite spécifiée, et déterminer les rayons des sphères MT. Il sert aussi à vérifier le fichier « case.struct ».
- SGROUP : détermine le groupe d’espace défini dans le fichier « case.struct ».
- SYMETRY : génère, à partir du fichier brute « case.struct », les opérations des symétries de groupe d’espace, détermine le groupe de points des sites atomiques individuelles, génère l’expansion LM pour les harmoniques des réseaux, et détermine la matrice locale de rotation.
- LSTART : génère les densités atomiques libres et détermine comment les orbitales différents sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

- KGEN : génère un k-mesh (groupe de points spéciaux) dans la zone irréductible de Brillouin.
- DSTART : calcul la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques générées par LSTART.

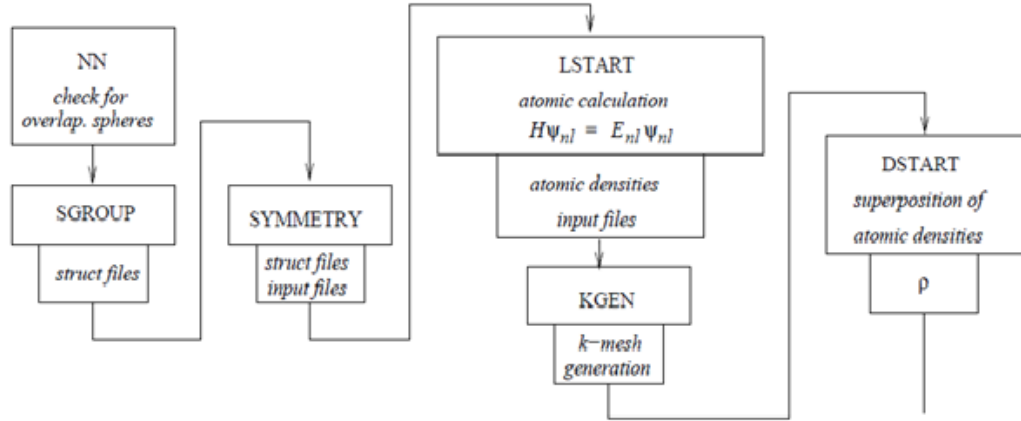


FIGURE II.4 – Initialisation.

II.2.3.1.2 Cycle SCF : Le cycle SCF dans WIEN2k consiste un flux de travail complexe utilisant plusieurs programmes différents. Les principales étapes sont les suivantes :

- lapw0 : Calcul le potentiel de Coulomb et XC à partir de la densité.
- lapw1 : Calcul les valeurs propres et les vecteurs propres de valence et de semi-cœur à tous les k-points demandés.
- lapw2 : Calcul la densité des électrons de valence.
- lcore : Calcul les valeurs propres du noyau et la densité du noyau.
- mixer : Additionne les densités de cœur et de valence et mélange la densité totale avec les densités des itérations précédentes. De plus, il peut mettre à jour les positions atomiques en fonction des forces calculées ainsi que les matrices de densité ou les potentiels orbitaux lorsque des méthodes hybrides DFT+U ou sur site sont utilisées.

L'initialisation et le cycle d'auto-cohérence peuvent être orientés en fonction du comportement du matériau analysé. Ainsi, il est possible de gérer les différents systèmes électroniques tels que le cœur, le semi-cœur et la valence. Des calculs basés sur le spin polarisé peuvent être réalisés pour les systèmes magnétiques, qu'ils soient ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Il existe d'autres programmes auxiliaires qui peuvent être utilisés dans des situations spécifiques, tels que le programme LAPWSO pour ajouter l'interaction spin-orbite, les programmes ORB et LAPWDM offrant la possibilité de traiter des systèmes fortement corrélés (des matériaux contenant des métaux de transition, des lanthanides et des actinides) en introduisant un calcul DFT+U, et le programme HF pour planifier un calcul basé sur la méthode des fonctions hybrides.

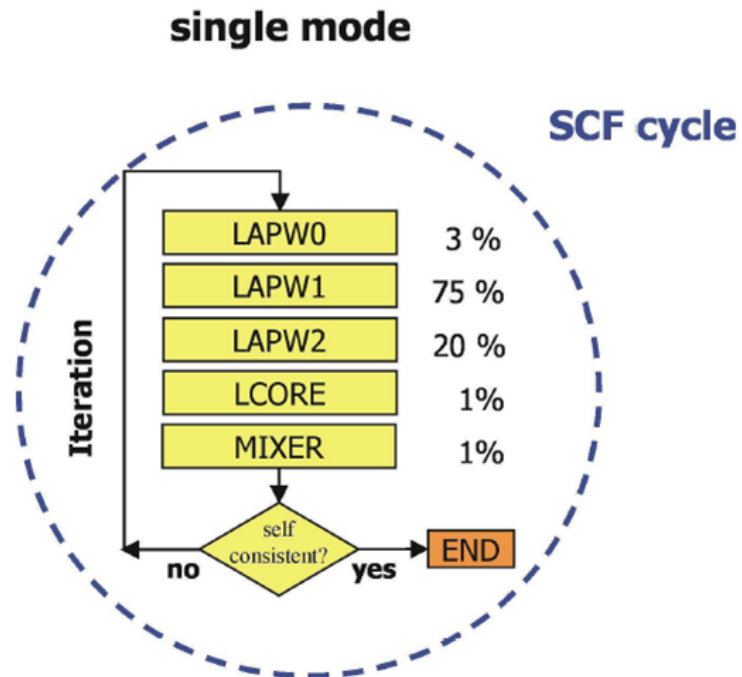


FIGURE II.5 – Wien2k en mode normal.

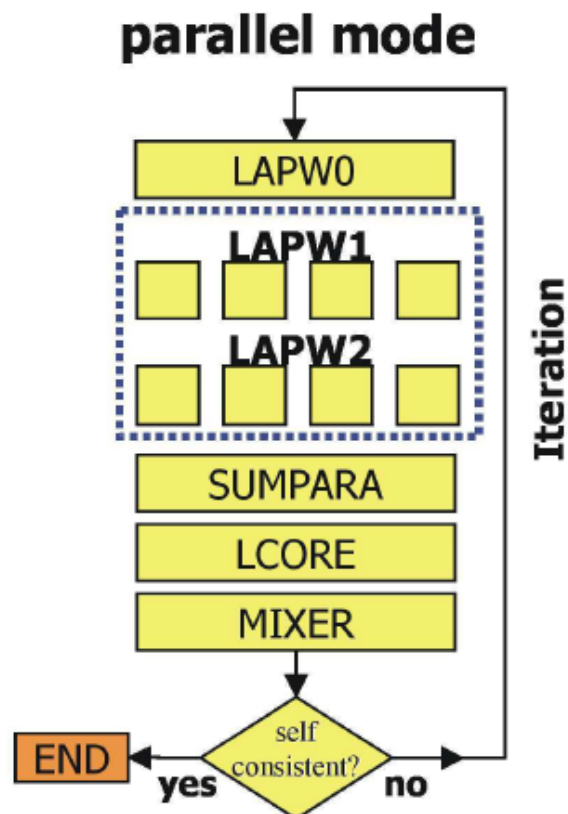


FIGURE II.6 – Wien2k en mode parallèle.

II.3 Propriétés et applications

II.3.1 Bandes d'énergie, densité d'états, caractère de bande

Les valeurs propres d'énergie à un électron (solutions de l'équation de Kohn–Sham) en fonction des vecteurs k définissent la structure de bande. Le point k est un chemin le long des lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin irréductible qui peut être prise à partir de certains modèles, ou générée graphiquement par XCrysDen [67]. Le traçage des bandes d'énergie est fait par « spaghetti », en reconnaissance du fait que les valeurs propres brutes peuvent être difficiles à interpréter. Il existe quelques outils pour aider à l'analyse. Une première illustration (1983) était une étude du TiC, un métal réfractaire aussi dur que le diamant [68,69]. La figure III.7(a) montre une section des bandes d'énergie pour TiC autour du niveau de Fermi en utilisant la forme PBE du fonctionnel (XC –GGA) à partir de la dispersion [58].

En fait, ces bandes proviennent principalement des états C-2p et Ti-3d. Une analyse de symétrie détermine la représentation irréductible et définit comment les bandes doivent être connectées via des relations de compatibilité et la satisfaction de la règle de non-croisement. Un exemple est donné à la Figure III.7(b). sur les bandes Δ_2 et Δ_5 ont principalement une symétrie Ti-d(t_{2g}).

Pour chaque valeur propre $E_n(k)$, le module de l'orbitale KS correspondante $\psi(E_{nk})$ conduit à une densité électronique qui est normalisée dans la maille unitaire. Cette charge peut être décomposée, en exploitant la base LAPW, en contribution de la région extérieure aux sphères (interstitielle) et des régions atomiques (étiquetées par le numéro d'atome t).

$$l = q_{\text{out}} + \sum_{tl} q_{tl} \quad (\text{II.20})$$

Les charges atomiques partielles à l'intérieur de chaque sphère atomique q_t , peuvent être décomposées davantage en q_{tlm} selon le moment angulaire l et parfois aussi m . Cette décomposition est très utile, surtout pour analyser le caractère d'une bande. Les contributions des différents valeurs des orbitales p_x , p_y et p_z qui peuvent être distinguées à condition qu'elles appartiennent à une classe différente dans le groupe ponctuel donné. Les orbitales « d » d'un métal de transition dans un système cubique, sont dégénérées dans l'atome.

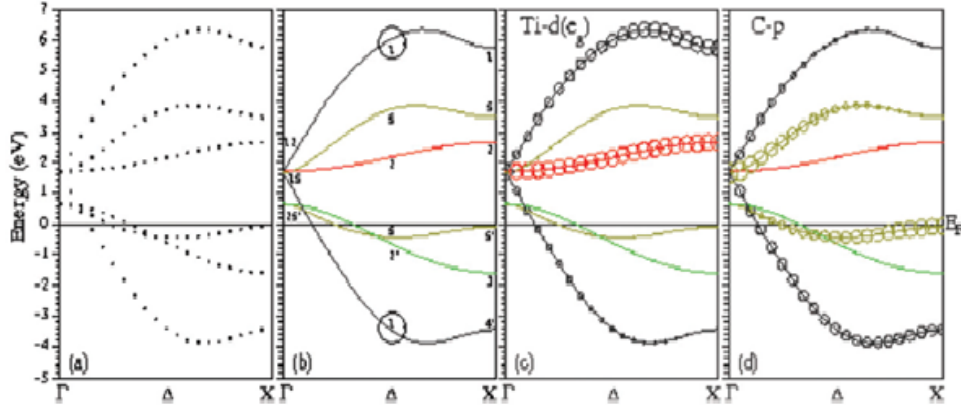


FIGURE II.7 – (En couleur en ligne) Bandes d'énergie de TiC le long de la direction de haute symétrie $\Gamma-\Delta-X$. L'énergie (en eV) est prise par rapport à l'énergie de Fermi $E(F)$: (a) $E(k)$ sous forme de spaghetti, (b) bandes étiquetées par des représentations irréductibles, (c) tracé de caractère pour Ti-d (par exemple, symétrie), (d) tracé de caractère de C-p..

Lorsqu'ils sont entourés de ligands, les cinq orbitales d dégénérées se divisent en deux ensembles t_{2g} et e_g , pour lesquels les orbitales d correspondantes pointent respectivement entre (ou vers) les ligands. Si l'on veut connaître le caractère des états dans la structure de bande, on peut montrer des bandes de caractère, parfois appelées « bandes épaisses ». Pour chaque valeur propre $E_n(k)$, on trace un cercle dont le rayon est proportionnel à la charge partielle sélectionnée $q_i l m$. Cette technique est illustrée pour TiC (figure III.7c et figure III.7d) en montrant le caractère Ti-d (e_g) et C-p des bandes, qui varie le long de la direction de haute symétrie zone de Brillouin (ZB) $\Gamma-\Delta-X$. comme, la bande la plus élevée dans la figure III.7c et III.7d commence à Γ avec un mélange entre Ti-d et C-p, mais son caractère change en se dirigeant vers X. La contribution de Ti augmente tandis que celle de C-p diminue. Nous montrerons un autre aspect dans la prochaine sous-section en utilisant la densité électronique. À partir des valeurs propres d'énergie calculées sur une grille k suffisamment fine dans la zone de Brillouin irréductible, on peut obtenir la densité d'états (DOS) souvent par le biais de la méthode du tétraèdre modifié [70]. En utilisant les informations des orbitales KS (charges partielles, Équation (20)), on peut également décomposer DOS en DOS partielles, ce qui est utile pour l'interprétation des liaisons chimiques et de la spectroscopie aux rayons X.

II.3.2 Optique

L'approximation des particules indépendantes (IPA) calcule les propriétés optiques des matériaux, en se basant sur des transitions électroniques directes (conservant le vecteur d'onde $\vec{k}$) entre états occupés et inoccupés, à partir des valeurs propres de Kohn-Sham (DFT) [71]. L'intensité des spectres optiques est déterminée par le carré des éléments de matrice de moment $M = \langle n'k | \vec{A} \cdot \vec{p} | nk \rangle$, en respectant les règles de sélection dipolaire qui permettent de différencier transitions permises et interdites. À partir de la partie imaginaire

ϵ_2 de la fonction diélectrique, on déduit sa partie réelle ϵ_1 via la transformation de Kramers-Kronig, ce qui permet ensuite de calculer d'autres propriétés optiques comme la réflectivité, l'absorption, la conductivité optique ou la fonction de perte d'énergie. Dans les métaux, un terme de Drude est ajouté pour prendre en compte les transitions intrabandes des électrons libres. Pour les isolants et les semi-conducteurs, où le gap DFT est généralement sous-estimé, on peut appliquer un opérateur ciseaux, qui consiste à effectuer un décalage rigide des bandes inoccupées. Ce décalage peut être basé sur des données expérimentales ou sur le gap corrigé avec le potentiel TB-mBJ [72]. Bien que TB-mBJ fournisse des bandgaps proches de l'expérience, il tend à réduire la largeur des bandes, ce qui peut limiter la précision des propriétés optiques calculées. Une autre alternative est l'usage des fonctionnels hybrides, comme YS-PBE0, qui donnent de bons résultats pour les gaps mais exigent des maillages k très denses, rendant les calculs plus coûteux. Les bandgaps calculés de composé CsK_2Sb varient selon la méthode : 1,06 eV avec PBE, 1,68 eV avec YS-PBE0, 2,08 eV avec TB-mBJ, et 1,62 eV avec G_0W_0 , alors que les premières mesures expérimentales se situaient entre (1,0 , 1,2) eV, bien que ces dernières aient été critiquées. Les résultats GW non convergés peuvent présenter des défauts, comme une traîne non physique sous le seuil du gap, ce qui souligne l'importance d'une bonne convergence k . En général, l'IPA permet de reproduire avec succès des résultats expérimentaux tels que la conductivité optique, la réflectivité ou les spectres VEELS [73,74]. Toutefois, dans le cas de matériaux à grand gap, l'IPA peut être insuffisante, car elle ignore l'interaction électron-trou (effet excitonique), ce qui peut fausser la réponse optique. Pour une description plus fidèle, il est nécessaire de résoudre explicitement l'équation de Bethe-Salpeter (BSE), qui prend en compte cette corrélation à deux particules.

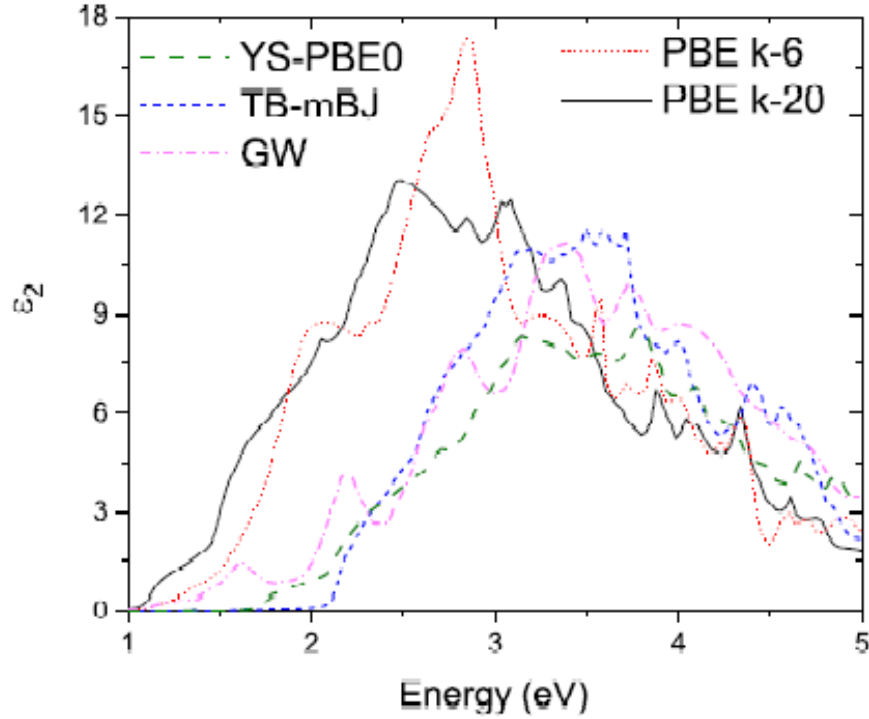


FIGURE II.8 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 pour CsK_2Sb avec divers fonctionnels. Les calculs PBE sont présentés avec une maille k de $6 \times 6 \times 6$ et $20 \times 20 \times 20$, et tous les autres calculs ont utilisé la maille plus grande. Les résultats GW proviennent de la Réf [75].

II.4 Conclusion

Les calculs DFT avec des fonctionnels approximatifs peuvent fournir des informations extrêmement utiles concernant la structure électronique des structures cristallines ordonnées et des surfaces. Des structures hypothétiques ou artificielles peuvent être envisagées et leurs propriétés, qu'elles existent expérimentalement ou non, peuvent être calculées. Les informations concernant les propriétés électroniques, optiques deviennent disponibles. De tels calculs peuvent prédire si un système est un isolant ou un métal. Les liaisons chimiques peuvent être analysées, permettant ainsi de prédire comment le système peut changer avec des déformations, sous pression, ou par substitutions.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [2] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [3] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [4] Singh, D. J., Nordstrom, L. (2006). *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science Business Media.
- [5] Tran, F. (2018). WIEN2k : an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties.
- [6] Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1), 15-20.
- [7] Madsen, G. K., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., Nordström, L. (2001). Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19), 195134.
- [8] Kara, M., Kurki-Suonio, K. (1981). Symmetrized multipole analysis of orientational distributions. *Foundations of Crystallography*, 37(2), 201-210.
- [9] Koelling, D. D., Harmon, B. N. (1977). A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(16), 3107.
- [10] MacDonald, A. H., Picket, W. E., Koelling, D. D. (1980). A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13(14), 2675.
- [11] Kuneš, J., Novak, P., Schmid, R., Blaha, P., Schwarz, K. J. P. R. B. (2001). Electronic structure of fcc Th : Spin-orbit calculation with 6 p 1/2 local orbital extension. *Physical Review B*, 64(15), 153102.
- [12] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.

- [13] Ambrosch-Draxl, C. (2004). Augmented plane-wave methods. *Physica scripta*, 2004(T109), 48.
- [14] Kohler, B., Wilke, S., Scheffler, M., Kouba, R., Ambrosch-Draxl, C. (1996). Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN. *Computer physics communications*, 94(1), 31-48.
- [15] Thonhauser, T., Ambrosch-Draxl, C., Singh, D. J. (2002). Stress and pressure within the linearized-augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 124(8), 275-282.
- [16] Seidl, A., Görling, A., Vogl, P., Majewski, J. A., Levy, M. (1996). Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem. *Physical Review B*, 53(7), 3764.
- [17] Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, 112(1), 289-320.
- [18] Burke, K. (2012). Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 136(15).
- [19] Becke, A. D. (2014). *J. Chem. Phys.* 140, 18A301.
- [20] Marques, M. A., Oliveira, M. J., Burnus, T. (2012). Libxc : A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. *Computer physics communications*, 183(10), 2272-2281.
- [21] Lehtola, S., Steigemann, C., Oliveira, M. J., Marques, M. A. (2018). Recent developments in libxc—A comprehensive library of functionals for density functional theory. *SoftwareX*, 7, 1-5.
- [22] Perdew, J. P., Schmidt, K. (2001, July). Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 577, No. 1, pp. 1-20). American Institute of Physics.
- [23] Tran, F., Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K. (2007). Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(11), 115131.
- [24] Haas, P., Tran, F., Blaha, P. (2009). Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 79(8), 085104.
- [25] Haas, P., Tran, F., Blaha, P., Pedroza, L. S., da Silva, A. J., Odashima, M. M., Capelle, K. (2010). Systematic investigation of a family of gradient-dependent functionals for solids. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 81(12), 125136.
- [26] Tran, F., Stelzl, J., Blaha, P. (2016). Rungs 1 to 4 of DFT Jacob's ladder : Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids. *The Journal of chemical physics*, 144(20).
- [27] Mattsson, A. E., Armiento, R., Paier, J., Kresse, G., Wills, J. M., Mattsson, T. R. (2008). The AM05 density functional applied to solids. *The Journal of chemical physics*, 128(8).

- [28] Zhang, G. X., Reilly, A. M., Tkatchenko, A., Scheffler, M. (2018). Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids. *New Journal of Physics*, 20(6), 063020.
- [29] Armiento, R., Mattsson, A. E. (2005). Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 72(8), 085108.
- [30] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., Burke, K. (2009). Erratum : Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces [Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)]. *Physical Review Letters*, 102(3), 039902.
- [31] Wu, Z., Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(23), 235116.
- [32] Madsen, G. K. (2007). Functional form of the generalized gradient approximation for exchange : The PBE functional. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(19), 195108.
- [33] Zhao, Y., Truhlar, D. G. (2008). Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound. *The Journal of chemical physics*, 128(18).
- [34] Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). *Phys Rev Lett* 77 : 3865, Errata :(1997). *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1396.
- [35] Sun, J., Ruzsinszky, A., Perdew, J. P. (2015). Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical review letters*, 115(3), 036402.
- [36] Isaacs, E. B., Wolverton, C. (2018). Performance of the strongly constrained and appropriately normed density functional for solid-state materials. *Physical Review Materials*, 2(6), 063801.
- [37] Fu, Y., Singh, D. J. (2018). Applicability of the strongly constrained and appropriately normed density functional to transition-metal magnetism. *Physical Review Letters*, 121(20), 207201.
- [38] Kovács, P., Tran, F., Blaha, P., Madsen, G. K. (2019). Comparative study of the PBE and SCAN functionals : The particular case of alkali metals. *The Journal of Chemical Physics*, 150(16).
- [39] Bredow, T., Gerson, A. R. (2000). Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO. *Physical Review B*, 61(8), 5194.
- [40] Perry, J. K., Tahir-Kheli, J., Goddard III, W. A. (2001). Antiferromagnetic band structure of La_2CuO_4 : Becke-3-lee-yang-parr calculations. *Physical Review B*, 63(14), 144510.
- [41] Muscat, J., Wander, A., Harrison, N. M. (2001). On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. *Chemical Physics Letters*, 342(3-4), 397-401.

- [42] Ernzerhof, M., Scuseria, G. E. (1999). Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of chemical physics*, 110(11), 5029-5036.
- [43] Crowley, J. M., Tahir-Kheli, J., Goddard III, W. A. (2016). Resolution of the band gap prediction problem for materials design. *The journal of physical chemistry letters*, 7(7), 1198-1203.
- [44] Garza, A. J., Scuseria, G. E. (2016). Predicting band gaps with hybrid density functionals. *The journal of physical chemistry letters*, 7(20), 4165-4170.
- [45] Tran, F., Blaha, P. (2017). Importance of the kinetic energy density for band gap calculations in solids with density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(17), 3318-3325.
- [46] Borlido, P., Aull, T., Huran, A. W., Tran, F., Marques, M. A., Botti, S. (2019). Large-scale benchmark of exchange–correlation functionals for the determination of electronic band gaps of solids. *Journal of chemical theory and computation*, 15(9), 5069-5079.
- [47] Weinert, M. (1981). Solution of Poisson’s equation : Beyond Ewald-type methods. *Journal of Mathematical Physics*, 22(11), 2433-2439.
- [48] Anisimov, V. I., Zaanen, J., Andersen, O. K. (1991). Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3), 943.
- [49] Novak, P., Kuneš, J., Chaput, L., Pickett, W. E. (2006). Exact exchange for correlated electrons. *physica status solidi (b)*, 243(3), 563-572.
- [50] Tran, F., Blaha, P., Schwarz, K., Novák, P. (2006). Hybrid exchange–correlation energy functionals for strongly correlated electrons : Applications to transition-metal monoxides. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 74(15), 155108.
- [51] Terakura, K., Oguchi, T., Williams, A. R., Kübler, J. (1984). Band theory of insulating transition-metal monoxides : Band-structure calculations. *Physical Review B*, 30(8), 4734.
- [52] Camargo-Martínez, J. A., Baquero, R. (2012). Performance of the modified Becke–Johnson potential for semiconductors. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 86(19), 195106.
- [53] Tran, F., Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators< ? format ?> with a semilocal exchange–correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [54] Becke, A. D., Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- [55] Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *Journal of chemical Physics*, 98(2), 1372-1377.
- [56] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7), 5648-5652.

- [57] Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, 118(18), 8207-8215.
- [58] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [59] Ernzerhof, M., Perdew, J. P. (1998). Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole. *The Journal of Chemical Physics*, 109(9), 3313-3320.
- [60] Adamo, C., Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13), 6158-6170.
- [61] Perdew, J. P., Ernzerhof, M., Burke, K. (1996). Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of chemical physics*, 105(22), 9982-9985.
- [62] Henderson, T. M., Izmaylov, A. F., Scuseria, G. E., Savin, A. (2007). The importance of middle-range Hartree-Fock-type exchange for hybrid density functionals. *The Journal of chemical physics*, 127(22).
- [63] Henderson, T. M. (2008). AF izmaylov, GE Scuseria, and A. J. *Theor. Comput. Chem*, 4, 1254.
- [64] Lucero, M. J., Henderson, T. M., Scuseria, G. E. (2012). Improved semiconductor lattice parameters and band gaps from a middle-range screened hybrid exchange functional. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(14), 145504.
- [65] Fetter, A. L., Walecka, J. D. (2012). *Quantum theory of many-particle systems*. Courier Corporation.
- [66] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, 59(2), 399-415.
- [67] Kokalj, A. (1999). XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3-4), 176-179.
- [68] Blaha, P., Schwarz, K. (1983). Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 23(4), 1535-1552.
- [69] Blaha, P., Redinger, J., Schwarz, K. (1985). Bonding study of TiC and TiN. II. theory. *Physical Review B*, 31(4), 2316.
- [70] Blöchl, P. E., Jepsen, O., Andersen, O. K. (1994). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23), 16223.
- [71] Ambrosch-Draxl, C., Sofo, J. O. (2006). Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer physics communications*, 175(1), 1-14.

- [72] Tran, F., Doumont, J., Kalantari, L., Huran, A. W., Marques, M. A., Blaha, P. (2019). Semilocal exchange-correlation potentials for solid-state calculations : Current status and future directions. *Journal of Applied Physics*, 126(11).
- [73] Viridi, K. S., Kauffmann, Y., Ziegler, C., Ganter, P., Lotsch, B. V., Kaplan, W. D., ... Scheu, C. (2013). Electronic structure of $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ as envisaged by density functional theory and valence electron energy loss spectroscopy. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 87(11), 115108.
- [74] Khan, W., Betzler, S. B., Sipr, O., Ciston, J., Blaha, P., Scheu, C., Minar, J. (2016). Theoretical and experimental study on the optoelectronic properties of $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ and Nb_2O_5 photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(41), 23329-23338.
- [75] Cocchi, C., Mistry, S., Schmeißer, M., Kühn, J., Kamps, T. (2019). First-principles many-body study of the electronic and optical properties of CsK_2Sb , a semiconducting material for ultra-bright electron sources. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 31(1), 014002.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.

III.1 Introduction

Le nitrure de gallium (GaN) a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses excellentes propriétés, telles qu'une large bande interdite, une bonne stabilité thermique et chimique, ainsi qu'une forte mobilité des porteurs de charges. Ces caractéristiques ont largement contribué à son utilisation dans des domaines variés de la recherche fondamentale et appliquée, notamment dans l'optoélectronique, les dispositifs haute fréquence et haute puissance, ainsi que dans la conversion d'énergie.

L'exploitation du GaN présente certaines limitations, notamment en ce qui concerne la modulation fine de ses propriétés électroniques et optiques, ce qui restreint son efficacité dans des applications spécifiques. Pour surmonter ces limites, diverses stratégies ont été envisagées, parmi lesquelles le dopage avec des éléments métalliques constitue une approche prometteuse pour ajuster la largeur de bande interdite et améliorer les performances globales du matériau. Dans ce contexte, afin d'explorer le potentiel du GaN pour des applications avancées, nous avons dopé ce matériau avec deux métaux : l'aluminium (Al) pour élargir la bande interdite, et le thallium (Tl) pour la réduire. Cette double approche permet de mieux contrôler les propriétés électroniques et optiques du GaN.

Notre étude s'articule autour de deux volets :

- nous allons analyser les propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure de gallium pur.
- Dans un second étape, nous nous sommes intéressés aux modifications induites par le dopage d'Al ou Tl.

III.2 Étude de nitrure de gallium (GaN)

III.2.1 Techniques et conditions utilisées

Les calculs sont réalisés en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total [FP-LAPW] [1], implémentée dans le code WIEN2k [2]. Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé avec le paramétrage de Perdew-Burke-Erzenhof (GGA-PBE), l'approximation du gradient généralisé (PBE-sol-GGA), l'approximation du gradient généralisé Wu-Cohen (WC-GGA) et l'approximation de la densité locale LDA afin de calculer les propriétés structurales.

Pour les propriétés électroniques, c'est l'approche de Becke et Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) [3], associée à l'approximation PBE-GGA proposée par Perdew, Burck et Ernzenhof [4] sont utilisées.

Pour optimiser les propriétés de GaN et afin d'obtenir la convergence de l'énergie totale, il faut ajuster les détails de calculs suivants :

- R_{MT} (Ga) est le plus petit rayon muffin tin égale à 1.8300Å.
- R_{MT} (N) est le plus petit rayon muffin tin égale à 1.5700Å.
- La valeur maximale des harmoniques sphérique est $l_{max}=10$.
- Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal converge avec une précision de 10^{-4} Ry.
- La charge du système est convergée à 0.0001e
- Le nombre de fonctions de base FP-LAPW est choisi pour rendre $R_{MT} K_{max}=7$.

Pour étudier l'effet du dopage sur les propriétés du GaN, une supercellule de dimension $2 \times 2 \times 1$ a été choisie, contenant 16 atomes au total (8 atomes de gallium et 8 atomes d'azote). Sachant que, la substitution de l'atome de gallium (Ga) par l'atome d'aluminium (Al) correspond à une concentration de 12,5%. La configuration électronique de chaque élément étudié est présentée dans le tableau III.1.

TABLEAU III.1 – Configuration électronique des éléments : Ga, N, Al et Tl .

Atome	Numéro atomique	Configuration électronique
Ga	31	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$
N	7	$[He]2s^22p^3$
Al	13	$[Ne]3s^23p^1$
Tl	81	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$

III.2.2 Propriétés structurales

La structure de nitrure de gallium GaN est de type hexagonal (figure III.1) avec deux paramètre de maille $a(\text{\AA}) = 3.189$, $c(\text{\AA}) = 5.185$ appartenant au groupe d'espace P63mc (n°186).

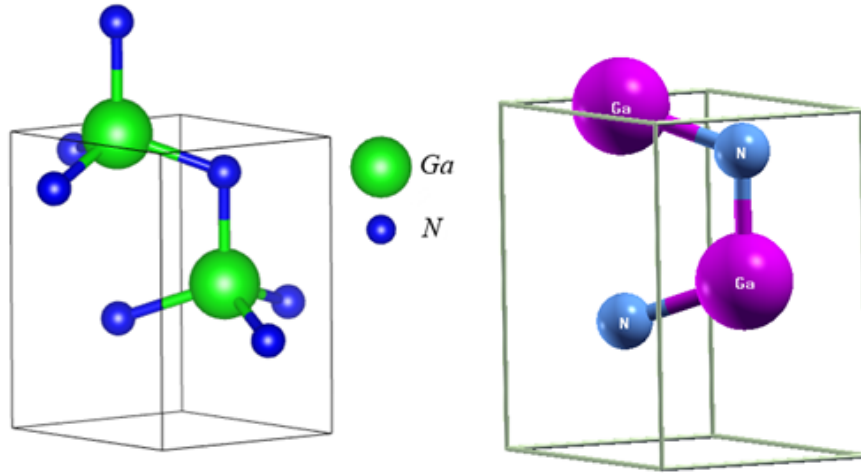


FIGURE III.1 – structure de nitrure de gallium GaN.

L'étude des propriétés structurales ainsi que la stabilité du matériau est une étape fondamentale, car elle nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les propriétés structurales de GaN tel que les paramètres a et c du réseau, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 par rapport à la pression. On minimise l'énergie totale par rapport au volume et on l'ajuste à l'aide de l'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [5] dont l'expression est la suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Tel que :

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume de la maille unitaire à l'équilibre.

Le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont exprimés selon les équations

suivantes :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

$$B'_0 = \frac{\partial E}{\partial P}$$

La figure III.2 présente la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de GaN dans la structure hexagonale obtenue par quatre approximations il est bien à noter que malgré l'énergie minimum et la plus basse, la méthode PBE-sol à donner les paramètres de maille les plus proches de l'expérimental.

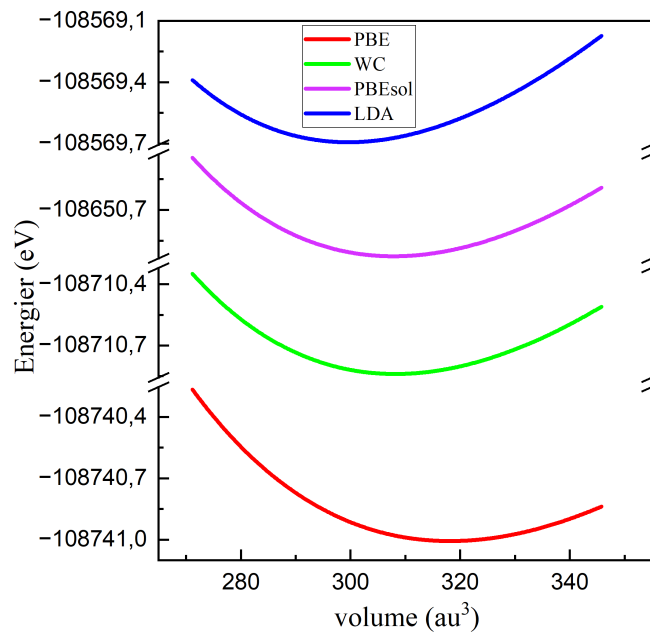


FIGURE III.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour GaN pur.

Le minimum de la courbe E(eV) désigne le paramètre du réseau à l'équilibre. le tableau III.2 regroupe les paramètres de maille a et c, ainsi que le module de compressibilité B_0 sa première dérivée B'_0 de GaN en comparaison aux autres calculs théoriques et données expérimentales disponibles dans la littérature.

TABLEAU III.2 – Les paramètres de maille a et c et le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée de GaN.

		Notre travail	Autres calculs	Expérimental
a (Å)	WC-GGA	3.1878	3.245 ^b	
	PBEsol-GGA	3.1868		3.189 ^e
	PBE-GGA	3.2216		3.18 – 3.192 ^c
	LDA	3.1575	3.095 – 3.193 ^a	
c (Å)	WC-GGA	5.1889	5.296	5.185 ^e
	PBEsol-GGA	5.1865		5.166 – 5.185 ^c
	PBE-GGA	5.2438		
	LDA	5.1417	5.0 – 5.228 ^a	
B_0 (GPa)	WC-GGA	189.3988	172 ^b	188 – 220 ^d
	PBEsol-GGA	190.5446		
	PBE-GGA	174.6838		
	LDA	203.8232	195 – 213 ^a	
B'_0	WC-GGA	4.4418	5.11 ^b	3.2 – 4.3 ^d
	PBEsol-GGA	4.3115		
	PBE-GGA	4.3254		
	LDA	4.3193	4.2 – 4.5 ^a	

Ref^a [6-10], Ref^b [11,12], Ref^c [13,14], Ref^d [13,15-17], Ref^e [18]

Les résultats regroupés dans le tableau montrent que nos valeurs des paramètres de maille a et c de binaire GaN sont très proches des valeurs expérimentales [13,15-18].

III.2.3 Propriétés électroniques

Dans cette partie, nous exposerons les structures de bandes d'énergie électroniques et les densités d'états électroniques totales et partielles de nos composés obtenues grâce à l'emploi de l'approximation TB-mBJ en association avec l'approximation GGA-PBE-sol.

III.2.3.1 Structures de bandes d'énergie électroniques

La figure III.3 illustre la structure de bande du GaN pur, calculée le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (ZB). On y observe que le GaN est un semi-conducteur à large bande interdite de type direct, puisque le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) se situent tous deux au point

γ . La largeur de la bande interdite est évaluée à 3.246 eV, une valeur déterminée à partir de l'approximation GGA-PBE-sol et corrigée à l'aide de la méthode TB-mBJ.

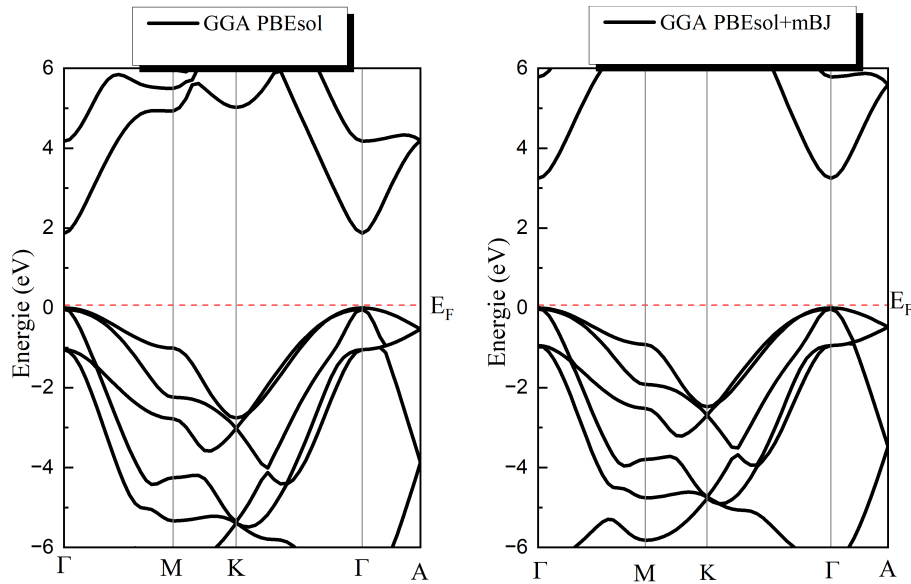


FIGURE III.3 – Structure de bande de GaN pur en utilisant l'approximation GGA PBEsol et PBEsol + mBJ.

TABLEAU III.3 – Valeur du gap énergétique pour le GaN pur en comparaison avec d'autres calculs théoriques et résultats expérimentaux.

		Ce travail	Expérimental	Autres résultats
E_g (eV)	PBEsol	1.87	3.471 ^b	2.6 ^a
	TB-mBJ	3.246	3.474 – 3.507 ^f	2.3 ^c
				1.9 ^d , 1.7 ^e
<i>Ref^a [19], Ref^b [20], Ref^c [21], Ref^d [22], Ref^e [23], Ref^f [24,25].</i>				

III.2.3.2 Densité d'états électronique (DOS)

La distribution des états électroniques dans les bandes d'énergie d'un solide peut être mieux comprise à travers le calcul des courbes de densités d'états électroniques (DOS). Elle donne des informations sur la répartition des niveaux d'énergie et les transitions électroniques possibles. La DOS correspond au nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie. Elle décrit comment ces états sont distribués en fonction de l'énergie dans un système donné.

La figure III.4 présente les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de GaN pur, calculées à l'aide des l'approximations GGA-PBE-sol et corrigées par le potentiel TB-mBJ. Les calculs ont été effectués dans l'intervalle d'énergie allant de -8 (eV) à +8 (eV).

Le niveau de Fermi E_F est mis à zéro et il est indiqué par la ligne pointillée grise verticale.

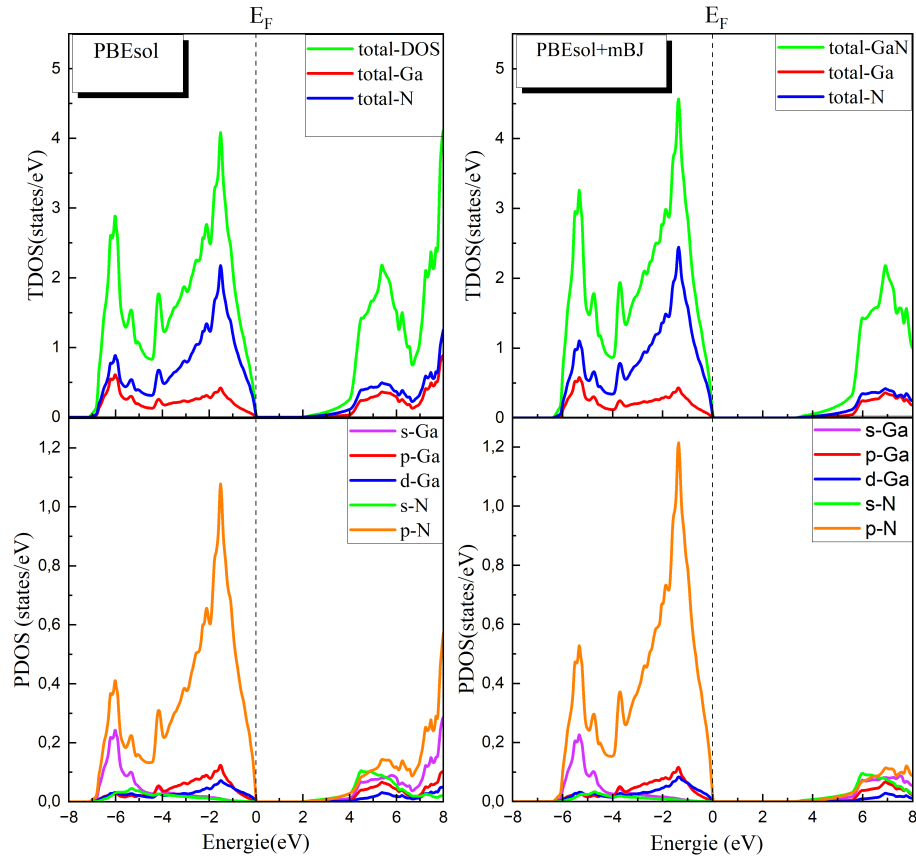


FIGURE III.4 – Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle pour le GaN pur en fonction de l'énergie.

La figure III.4 montre que la bande d'énergie avec une énergie allant de -8 à 0 eV, les DOS des deux cristaux de GaN sont principalement contribué par les orbitales p des atomes de N (N-p). Cependant, pour la bande d'énergie dans la bande de conduction, qui est proche de la bande interdite, par exemple, les énergies allant de 3,246 eV à 8 eV, les DOS des cristaux de GaN sont principalement dus à l'hybridation entre les orbitales N-p et s et p de Ga (Ga-s et Ga-p). Cependant, bien que les deux cristaux partagent des propriétés de liaison et d'hybridation atomiques similaires.

III.2.4 Propriétés optiques

Les transitions électroniques, directes ou indirectes, entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux d'énergie correspondants. Ces phénomènes contribuent à la réponse optique du matériau, laquelle peut être décrite par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. Cette fonction joue un rôle essentiel dans l'analyse des propriétés optiques du matériau. Elle permet de caractériser la manière dont celui-ci interagit avec un champ électromagnétique en fonction de la fréquence, en tenant compte à la fois de la dispersion et de l'absorption de

l'onde électromagnétique.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du matériau, tandis que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ dépend des transitions électroniques responsables de l'absorption. La valeur statique $\varepsilon_1(0)$ qui correspond à une pulsation nulle. $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig suivantes :

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

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

Où, ω représente la pulsation et P est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Avec :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{(\omega' - \omega)} d\omega' + \int_{-\infty}^{\omega-1} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{(\omega' - \omega)} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{(\omega' - \omega)} d\omega' \right)$$

En règle générale, la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ se compose de deux principales contributions électroniques : les transitions au sein de même bande et les transitions entre différentes bandes. Pour les métaux, les transitions intra-bandes revêtent une importance particulière, alors que les transitions interbandes se divisent en transitions directes et indirectes, qui représentent respectivement les passages entre la bande de valence et la bande de conduction.

$\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ nous permettent de calculer les grandeurs et constantes optiques suivantes [26,27] :

— L'indice de réfraction $n(\omega)$ est donné par la relation :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}}$$

— Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ est :

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}}$$

— La fonction de perte d'énergie (loss function) $L(\omega)$ s'écrit :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}$$

— Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{c n(\omega)}$$

— L'absorbance $A(\omega)$ par la relation :

$$A(\omega) = 1 - \exp(-\alpha(\omega) \cdot d)$$

— La réflectivité optique $R(\omega)$ par la relation :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

— La transmittance $T(\omega)$ par la relation :

$$T(\omega) = 1 - (R(\omega) + A(\omega))$$

III.2.4.1 Fonction diélectrique

La figure III.5 représente la fonction diélectrique complexe du GaN pur calculée selon deux directions cristallographiques (xx et zz), dans une plage d'énergie allant de 0 à 10 eV, en utilisant deux approches théoriques : PBE-sol (à gauche) et PBE-sol + mBJ (à droite). Ces courbes mettent en évidence l'anisotropie optique du matériau, c'est-à-dire la dépendance de ses propriétés optiques à des directions de symétrie du matériau.

On observe tout d'abord que la partie réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$, présente des pics prononcés autour de 6 eV, correspondant à des résonances électroniques. Ces pics diffèrent en amplitude et en position selon les directions xx et zz, ce qui confirme le caractère anisotrope du GaN. La partie imaginaire, $\varepsilon_2(\omega)$, qui est liée à l'absorption optique, montre un seuil d'absorption vers 3 eV, indiquant la présence d'un gap optique. Ce seuil est légèrement décalé vers des énergies plus élevées dans le cas de la méthode PBE-sol + mBJ, ce qui traduit une meilleure estimation de la bande interdite.

Par ailleurs, plusieurs pics d'absorption sont visibles entre 6 et 8 eV dans $\varepsilon_2(\omega)$, correspondant à des transitions interbandes. La différence d'intensité et de position de ces pics selon les directions xx et zz, confirme que le GaN possède un comportement optique fortement directionnel, particulièrement marqué dans la région UV. Cette anisotropie optique est typique des matériaux cristallins non cubiques et doit être prise en compte dans les applications opto-électroniques du GaN, notamment dans les dispositifs UV et les diodes électroluminescentes.

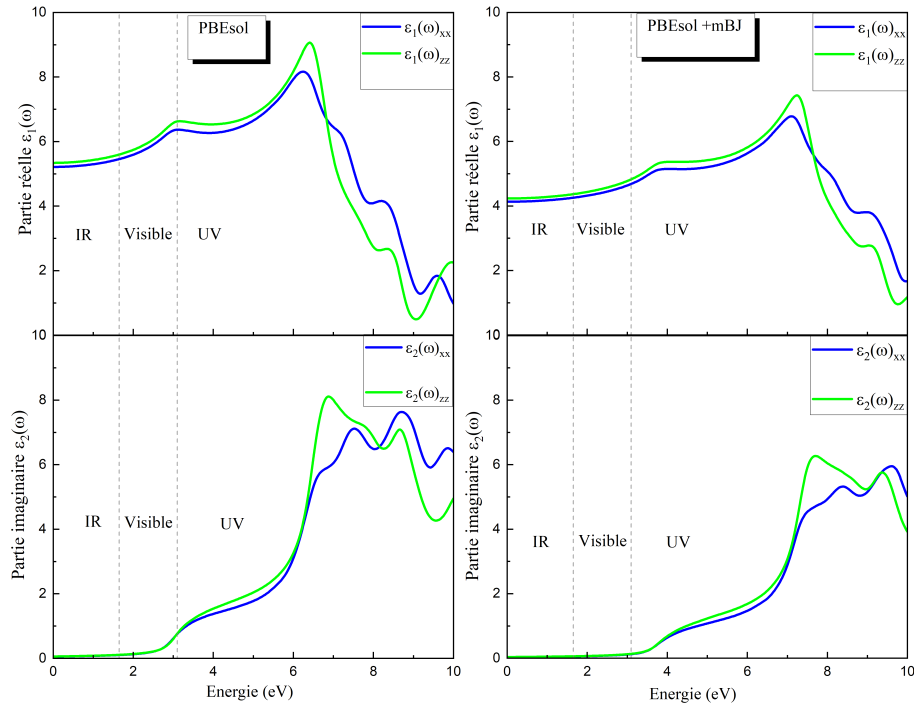


FIGURE III.5 – Fonction diélectrique de GaN selon les directions xx et zz.

 TABLEAU III.4 – Valeurs des $\varepsilon(eV)$ dans les directions xx et zz selon les méthodes PBEsol et PBEsol+mBJ.

$\varepsilon(eV)$		PBE sol	PBE sol+mBJ
$\varepsilon_1(0)$	Direction xx	5.216	4.121
	Direction zz	5.343	4.231

III.2.4.2 Absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le matériau. La figure III.6 représente l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le GaN pur, selon les directions xx et zz.

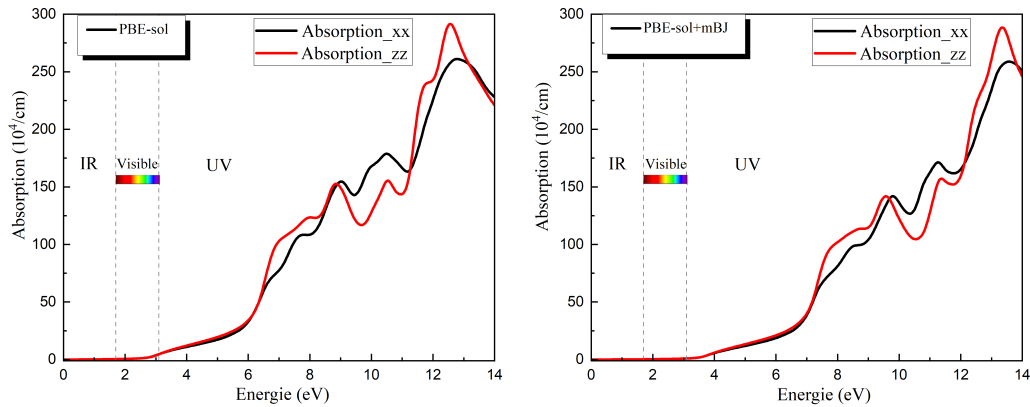


FIGURE III.6 – Évolution du coefficient d'absorption de GaN selon les directions xx et zz.

Les tendances d'augmentation de l'absorption ont été rapportées et enregistrées dans la plage d'énergie de 0 à 14 eV sont représentées par la figure III.6. Le GaN ne présente aucune absorption optique dans le domaine de la lumière visible et ne peut pas absorber que la lumière UV. Le bord d'absorption se situe à ≈ 3.31 eV, en accord avec le gap optique direct.

TABLEAU III.5 – coefficient d'absorption calculé pour le GaN et gap entre les niveaux dans les directions xx et zz selon les méthodes PBEsol et PBEsol+mBJ.

Coefficient d'absorption		PBE sol	PBE sol+mBJ
Pic maximum	Direction xx	262.004	259.245
	Direction zz	292.260	289.134
Energie (eV)	Direction xx	12.764	13.533
	Direction zz	12.560	13.348

III.3 Étude de Nitrure de Gallium Dopée $\text{Ga}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{N}$ (X=Al,Tl)

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de nitrure de gallium dopé. Pour cela, nous allons appliquer l'approximation GGA-PBE-sol + TB-mBJ.

Les calculs sont effectués dans une supercellule de 16 atomes, avec une substitution de 12.5 % des atomes de gallium (Ga) par des métaux pauvres «Al,Tl». La figure III.7 représente la structure cristalline de GaN dopé par : (a) Al et (b) Tl.

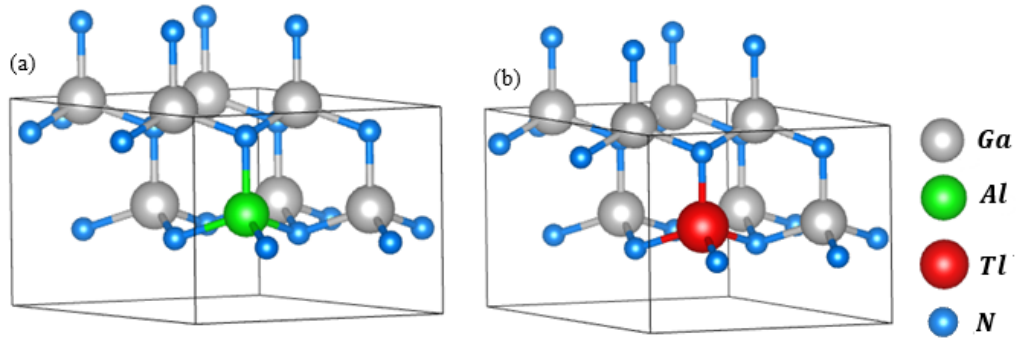
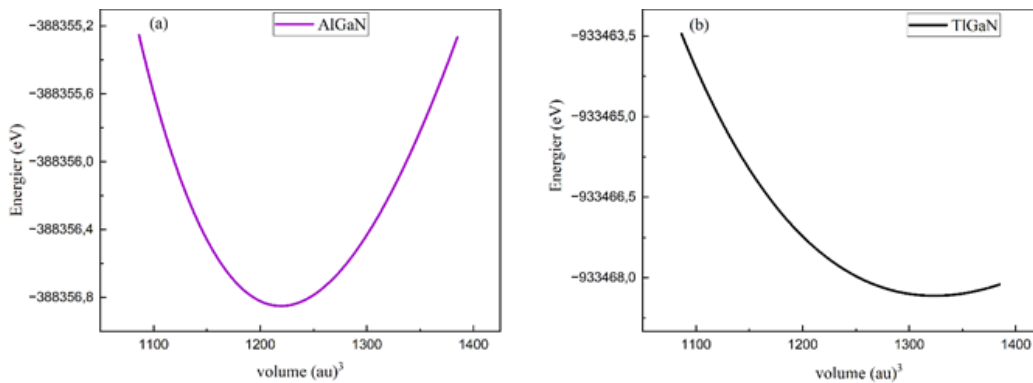


FIGURE III.7 – Structure cristalline de GaN dopé par :(a) Al et (b) Tl

III.3.1 Propriétés structurales

En plus des conditions cités ci-dessus utilisés dans notre calcul de la partie GaN pur, Les rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT}) sont : $R_{Al} = 1.7600$ et $R_{Tl} = 1.9200$ sont utilisées. Les résultats de l'optimisation de la géométrie sont représentés par la variation de l'énergie totale en fonction de volume de GaN dopé avec l'aluminium ou thallium dans la structure hexagonale (figure III.8).


 FIGURE III.8 – Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour : $Ga_{0.875}Al_{0.125}N$ et $Ga_{0.875}Tl_{0.125}N$.

Les paramètres de maille à l'équilibre est donné par le minimum de E (eV). Les résultats structuraux tels que les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0 sont résumés dans le tableau III.6.

TABLEAU III.6 – Résultats de calculs structuraux de GaN pur et dopé par Al et Tl.

Supercellule	a (Å)	c (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
$2 \times 2 \times 1$				
$Ga_{0.875}Al_{0.125}N$	6.3530	5.1705	192.1145	4.3818
$Ga_{0.875}Tl_{0.125}N$	6.5269	5.3165	172.8921	4.5059

Les constantes de réseau a et c , ainsi que le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , présentent une augmentation dans le cas du GaN dopé au thallium (Tl), tandis qu'une

diminution est observée pour le GaN dopé à l'aluminium (Al). Cette tendance s'explique par la variation des rayons atomiques des éléments dopants comparés à celui du gallium (Ga), dont le rayon atomique est de 1,83 Å. En effet, le rayon atomique du Tl (1,92 Å) est plus grand que celui du Ga, ce qui induit une expansion du réseau cristallin, tandis que celui de l'Al (1,76 Å) est plus petit, entraînant une contraction du réseau.

III.3.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques dépendent de L'énergie de gap, la distribution des charges et la nature de liaison entre les différents éléments de matériau permet la détermination et la compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

III.3.2.1 Structure de bandes

Les calculs des propriétés électroniques des composés $\text{Ga}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{N}$ et $\text{Ga}_{0.875}\text{Tl}_{0.125}\text{N}$ sont également effectués par l'approximation GGA-PBE-sol corrigés par TB-mBJ pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques.

La figure III.9 montre la structure de bandes électroniques de GaN dopé par l'aluminium ou thallium de concentration 12.5%, selon la direction de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible, calculée avec les paramètres de maille obtenus par l'optimisation des géométries. Le niveau de Fermi E_F est représenté à $E = 0$ eV. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite (gap).

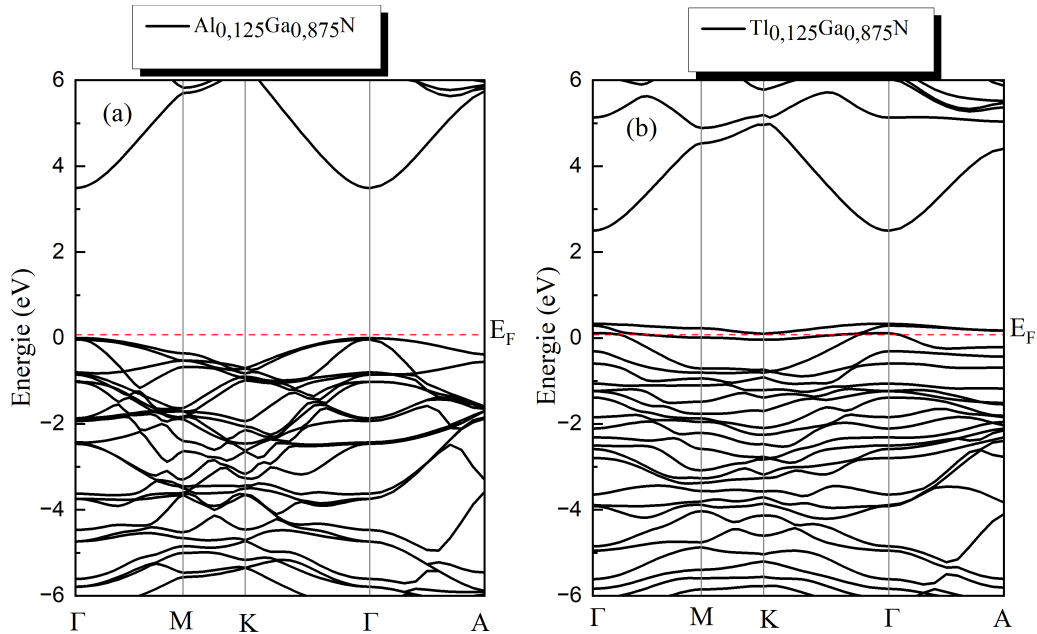


FIGURE III.9 – Structure de bande pour GaN dopé par (a)Al et (b)Tl.

Sur la figure III.9 (a), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés sur le même point de haute symétrie γ . Cela signifie que le GaN dopé par Al est un semi-conducteur à gap direct. Un Élargissement du gap (3.488 eV). On peut noter que le gap énergétique a augmenté après dopage de GaN par Al (2.52%).

A partir de la structure de bande du Tl dopé GaN (figure III.9 (b)), l'incorporation de l'atome de Tl dans le GaN a créé trois niveaux d'énergie d'impureté à l'intérieur de la bande interdite. La création des niveaux d'impuretés facilite les transitions électroniques Lors de l'irradiation photonique. Le gap de GaN dopée par Tl est égal à 2.488 eV le matériau est un semi-conducteur à gap direct. Les valeurs de gap du GaN dopée par Al et Tl sont rassemblées dans le tableau III.7.

TABLEAU III.7 – Les valeurs de gap des trois composés GaN pur, $Ga_{0.875}Al_{0.125}N$ et $Ga_{0.875}Tl_{0.125}N$.

Composé	L'énergie de gap (eV)
<i>GaN pur</i>	3.246
<i>Ga_{0.875}Al_{0.125}N</i>	3.488
<i>Ga_{0.875}Tl_{0.125}N</i>	2.488

III.3.2.1.1 Paramètre de Courbure b : Le paramètre de courbure quantifie la variation non linéaire de la bande interdite dans un alliage (AlGaIn) semi-conducteur. Il est dépend de :

- Désordre structural.
- Contraintes.
- Effets électroniques (hébridation des bandes).

$$E_g(x) = xE_g(\text{AlN}) + (1 - x)E_g(\text{GaIn}) - bx(1 - x)$$

où

- $E_g(x)$: Bande interdite de l'alliage (AlGaIn).
- $E_g(\text{AlN})$ et $E_g(\text{GaIn})$: Bandes interdites des matériaux purs AlN et GaIn.
- x : Fraction de composition de l'Al.
- b : Paramètre de courbure (en eV).

TABLEAU III.8 – Énergie de bande interdite en fonction de la composition de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$.

x (fraction)	$E_g(x)$ (eV)	$E_g(\text{AlN})$ (eV)	$E_g(\text{GaIn})$ (eV)
0.125	3.488	5.562	3.246

$$b = \frac{x E_g(\text{AlN}) + (1 - x) E_g(\text{GaIn}) - E_g(x)}{x(1 - x)}$$

b=0.43 eV

$b > 0$ est le cas le plus courant (Courbure vers le bas), désordre dominant.

III.3.2.2 Densité d'états (DOS)

Les TDOS et PDOS de GaN dopé par Al ou Tl sont illustrés sur les figures III.10 et III.11. Les densités électroniques présentent des caractères différents lorsque le GaN est dopé soit par Al soit par Tl.

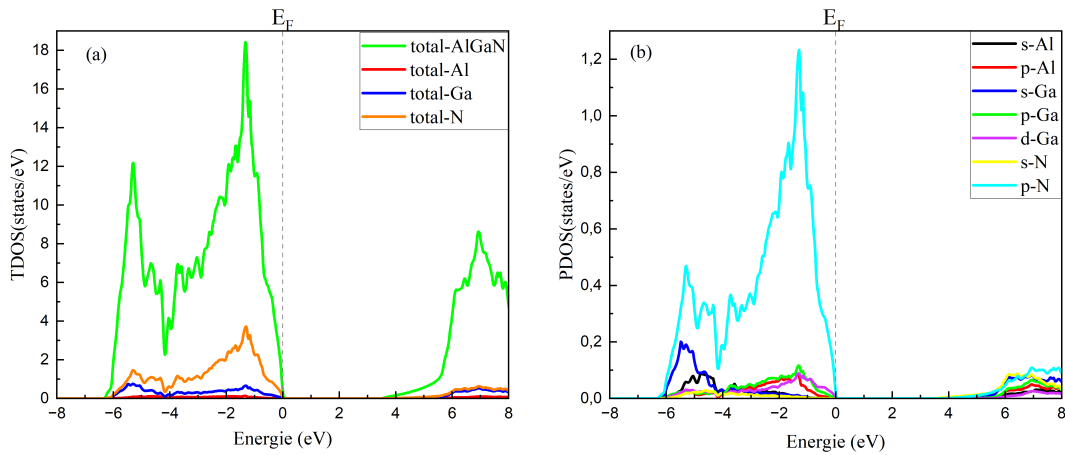


FIGURE III.10 – Densité d'état : (a) total et (b) partielle de GaN dopé par Al

La figure III.10 (a et b) montre les DOS totales et partielles de GaN dopé par Al. Il est bien clair que la BV est principalement constitué des orbitales atomiques de l'aluminium, du gallium et de l'azote. On observe que la bande de valence, située entre -8 eV et 0 eV, est dominée par les orbitales p de l'azote (N-p) présentent un pic prononcé autour de -1.30 eV, indiquant leur rôle majeur dans les états occupés. La contribution principale à cette région provient des orbitales s du gallium, avec une participation secondaire des orbitales s et p de l'aluminium et du gallium. En revanche, la bande de conduction, située au-dessus du niveau de Fermi (0 eV) montre des contributions significatives des orbitales p de l'aluminium (Al-p) et d des atomes de gallium (Ga-d), suggérant leur rôle dans la formation des états inoccupés. L'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction indique l'existence d'une bande interdite d'environ 3,488 eV. Ce rétrécissement du gap énergétique est en accord avec l'effet de hybridation entre les orbitales Al-p et Ga-d, qui rapprochent le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence vers le niveau de Fermi. Ces résultats confirment l'impact des contributions orbitales spécifiques sur la modification des propriétés électroniques du matériau.

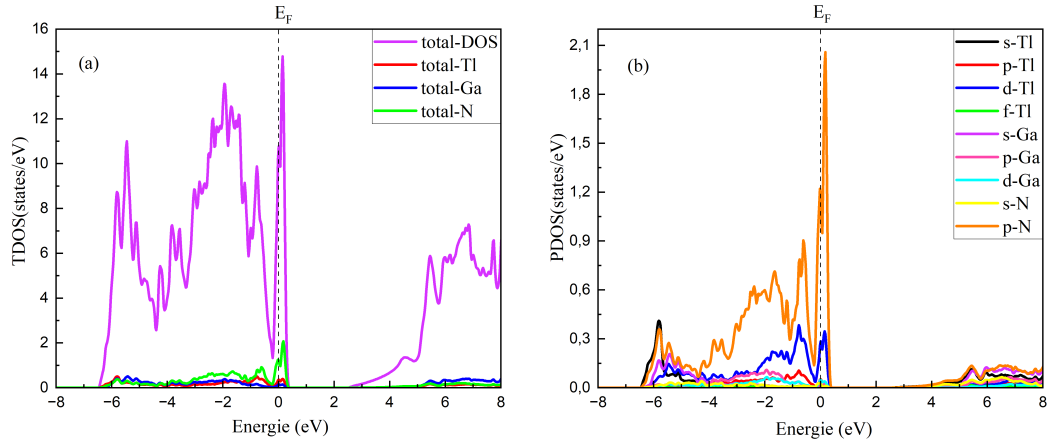


FIGURE III.11 – Densité d'état : (a) totale et (b) partielle de GaN dopé par Tl

Pour le GaN dopé par le Tl (figure III.11), la BV est constituée par les états N-p, Ga-d, Tl-p et Tl-d. Dans la région $[-1, 0.2]$ eV très proche du niveau de Fermi (VBM) les niveaux d'impuretés de Ga-d s'hybrident faiblement avec les états Tl-p et N-p. Deux niveaux d'énergie d'impureté de l'atome du Tl et N sont bien localisés au-dessus du niveau de Fermi dans le domaine $[0, 0.389]$ eV. Un état N-p bien localisé aussi est observé pour une énergie proche de 3 eV et qui forme aussi une faible hybridation avec Ga-s, Tl-p et Tl-s. le reste de la bande de conduction est dominé par une hybridation forte des orbitales Tl-d, Tl-f, Ga-d et N-s. Les électrons peuvent être alors excités entre deux niveaux du maximum de la BV aux IELs (à l'intérieur de la bande interdite) puis excités au minimum de la BC par irradiations de la lumière visible. Les états intermédiaires induits par les états d de Tl réduisent la bande interdite de GaN de 3.488 eV à 2.488 eV.

III.3.3 Propriétés optiques

Dans cette section nous présentons les résultats obtenues des propriétés optiques les deux composés $\text{Ga}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{N}$ ($\text{X}=\text{Al}, \text{Tl}$), tel que la fonction diélectrique et l'absorption pour mieux comprendre l'effet de dopage sur les propriétés optiques de GaN.

III.3.3.1 Fonction diélectrique

La figure III.12 et III.13 présente les courbes de variation des parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les composés $\text{Ga}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{N}$ ($\text{X}=\text{Al}, \text{Tl}$), selon les directions xx et zz, pour l'intervalle de l'énergie $[0 -10]$ eV.

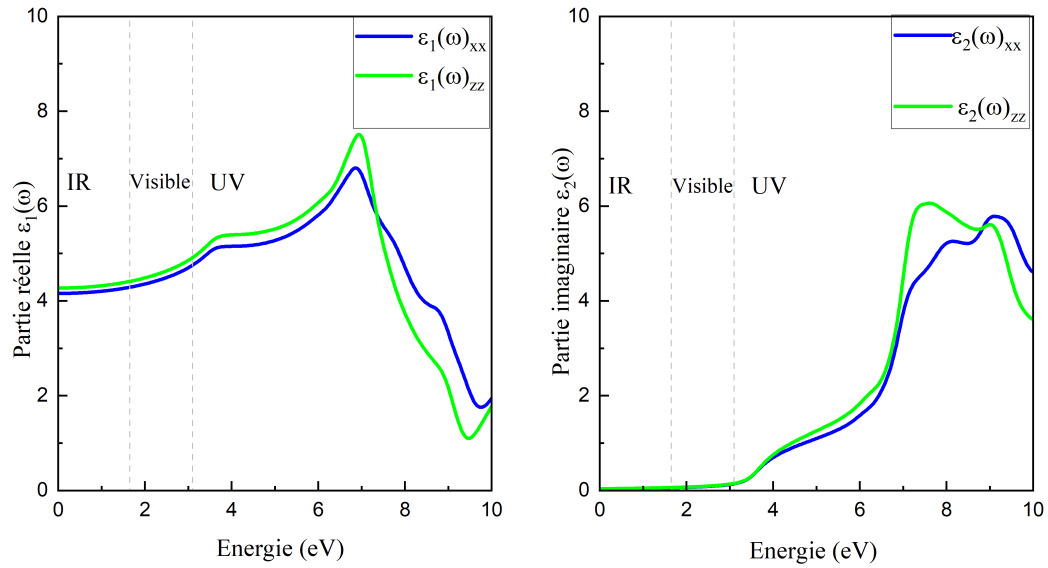


FIGURE III.12 – Partie réelle et Partie imaginaire de la fonction diélectrique de GaN dopé par Al.

La figure III.12 montre l'évolution des composantes $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ du tenseur diélectrique du GaN en fonction de l'énergie photonique, depuis l'infra-rouge jusqu'à l'ultraviolet. Le graphe gauche présente $\varepsilon_1(\omega)$ et décrit la capacité du GaN qui se polariser sous un champ électrique oscillant. On observe que $\varepsilon_1(\omega)$ est relativement constante et positive dans l'IR, traduisant une bonne transparence optique dans cette gamme, avant d'atteindre un maximum autour de 7 eV, correspondant à une forte réponse électronique. Ensuite, $\varepsilon_1(\omega)$ diminue brutalement, ce qui est typique du comportement proche du seuil d'absorption. Le graphe droite montre $\varepsilon_2(\omega)$ associé aux pertes par absorption. On constate que $\varepsilon_2(\omega)$ reste faible dans l'IR et le visible, ce qui confirme que le GaN est nul absorbant dans ces domaines, par contre, augmente fortement dans l'UV qui indiquant le début des transitions électroniques interbandes. Cette montée correspond au gap énergétique du GaN, de forte absorption au-delà de cette énergie qui confirme la nature directe et large de sa bande interdite. L'anisotropie observée entre les composantes xx et zz révèle que les propriétés optiques du GaN sont légèrement directionnelles, ce qui est attendu pour un cristal hexagonal comme la phase Wurtzite du GaN. En résumé, cette figure illustre que le GaN est transparent dans l'IR et une partie du visible, avec une forte absorption en UV, ce qui justifie son utilisation dans des dispositifs optoélectroniques comme les photodétecteurs.

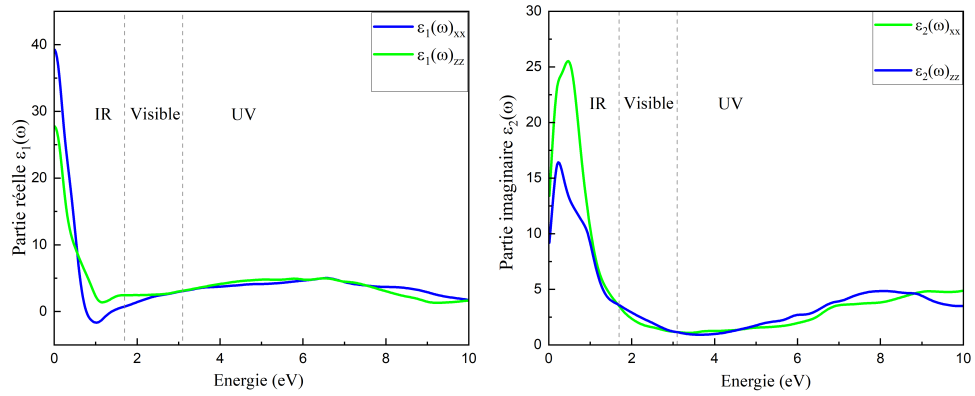


FIGURE III.13 – Partie réelle et Partie imaginaire de la fonction diélectrique de GaN dopé par TI.

La figure III.13. montre la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique du composé $\text{Ga}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{N}$, selon les directions xx et zz. La composante $\epsilon_1(\omega)_{xx}$ présente un valet faible dans le domaine infra-rouge situé à 1.1 eV. Ainsi que la composante $\epsilon_1(\omega)_{zz}$ présente un pic à 1.2 eV dans le domaine IR. La valeur statique $\epsilon_1(0)$ qui correspond à une pulsation nulle est de 39.227 selon xx et 27.766 selon zz.

Le graphe droite montre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé $\text{Ga}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{N}$, selon les directions xx et zz. Les deux composantes $\epsilon_2(\omega)_{xx}$ et $\epsilon_2(\omega)_{zz}$ présentent un pic dans le domaine infra-rouge situé à 0.458 eV et 0.230 eV respectivement.

III.3.3.2 Absorption

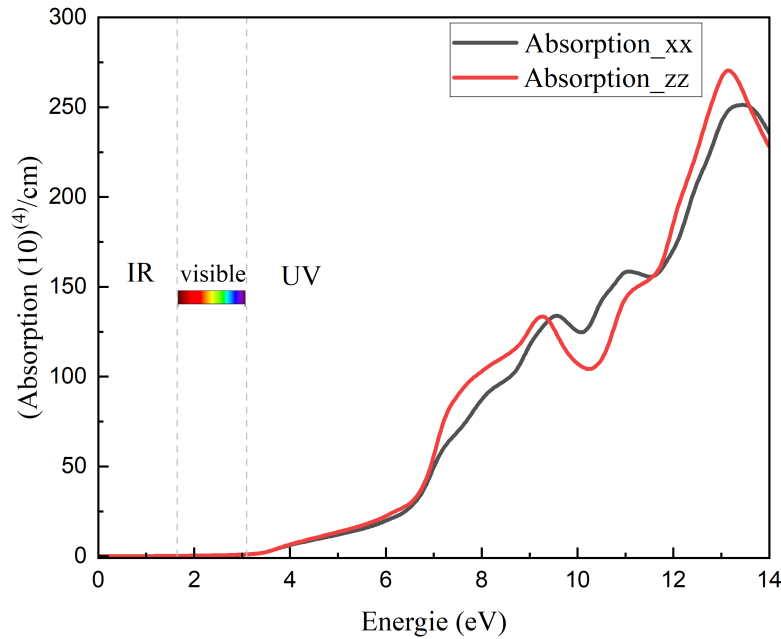


FIGURE III.14 – Évolution du coefficient d'absorption de GaN dopé par Al selon les directions xx et zz.

La figure III.14 représente le spectre d'absorption du GaN dopé par Al en fonction de l'énergie photonique pour deux directions de polarisation (xx et zz). On observe que dans la région infra-rouge et visible, l'absorption est quasiment nulle, ce qui indique que le AlGaN est transparent dans ces domaines, en accord avec sa large bande interdite. Le seuil d'absorption apparaît vers 3,488 eV qui correspond à la transition entre la bande de valence et celle de conduction, et cohérent avec la valeur expérimentale du gap direct du AlGaN. Dans la région ultraviolette, l'absorption augmente rapidement, ce qui confirme l'aptitude du AlGaN pour des applications optoélectroniques en UV. Par ailleurs, une anisotropie est visible entre les directions xx et zz, en particulier à haute énergie (> 7 eV), traduisant la nature anisotrope de la structure hexagonale (Wurtzite) du AlGaN. Enfin, plusieurs pics d'absorption dans l'intervalle [8-14] eV sont attribués à des transitions électroniques impliquant des bandes plus profondes.

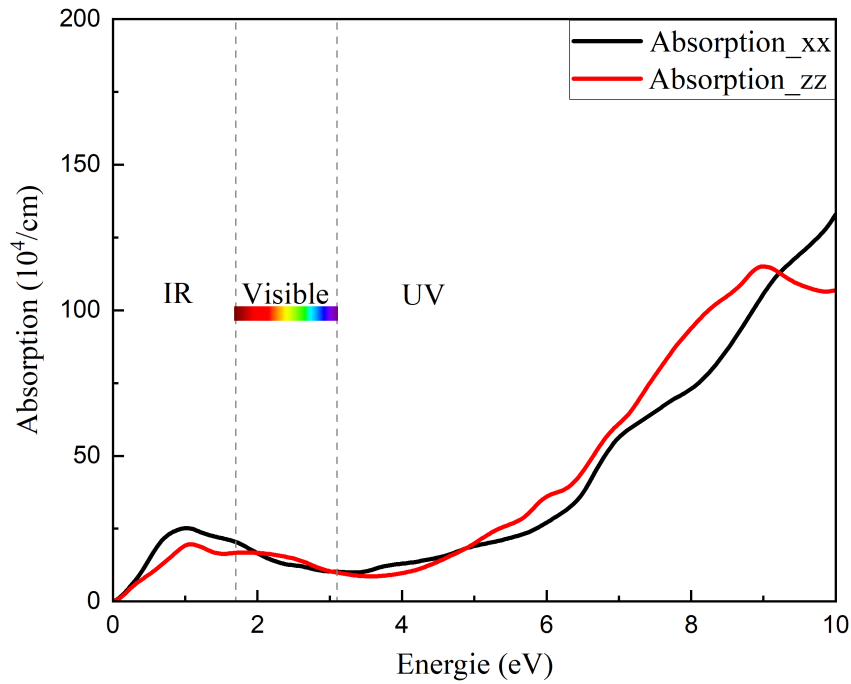


FIGURE III.15 – Évolution du coefficient d'absorption de GaN dopé par Tl selon les directions xx et zz.

L'absorption de GaN pur est limitée à la zone de lumière ultraviolette seulement. Par contre, le composé $\text{Ga}_{0.875}\text{Tl}_{0.125}\text{N}$ présente une absorption dans le domaine infra-rouge, avec une intensité qui se diffère selon la direction de propagation de la lumière, ce phénomène est dû à l'anisotropie. Ceci confirme que le dopage de GaN par Tl permet d'améliorer les performances d'absorption optique dans la région IR et visible.

Le composé $\text{Ga}_{0.875}\text{Tl}_{0.125}\text{N}$ présente un pic d'absorption sont situés à 1 eV et 1.07 selon les directions xx et zz respectivement.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, électroniques et optiques du GaN pur et dopé par Al et Tl ont été étudiées en utilisant l'approximation GGA-PBE-sol et l'approche TB-mBJ pour rapprocher les valeurs des gaps énergétiques des résultats expérimentaux.

Le dopage induit des états d'impureté dans la bande interdite du TlGaN, ce qui améliore la propriété d'absorption optique de GaN dans la région de la lumière infra-rouge et visible. Les résultats obtenus sont prometteurs pour le développement de nouveaux matériaux à base de GaN avec des performances améliorées dans diverses applications technologiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [2] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, 59(2), 399-415.
- [3] Tran, F., Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [4] Perdew, J. P. (1996). Burke, k.; Ernzerhof, M. Erratum : Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett*, 78, 1396-1396.
- [5] Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11), 809.
- [6] Kim, K., Lambrecht, W. R., Segall, B. (1994). Electronic structure of GaN with strain and phonon distortions. *Physical Review B*, 50(3), 1502.
- [7] Vurgaftman, J. R. (2001). Meyer, and LR Ram-Mohan. *J. Appl. Phys*, 89(11), 5815.
- [8] Abu-Jafar, M., Al-Sharif, A. I., Qteish, A. (2000). FP-LAPW and pseudopotential calculations of the structural phase transformations of GaN under high-pressure. *Solid State Communications*, 116(7), 389-393.
- [9] Wagner, J. M., Bechstedt, F. (2002). Properties of strained wurtzite GaN and AlN : Ab initio studies. *Physical Review B*, 66(11), 115202.
- [10] Serrano, J., Rubio, A., Hernández, E., Muñoz, A., Mujica, A. (2000). Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures. *Physical Review B*, 62(24), 16612.
- [11] Van Schilfgaarde, M., Sher, A., Chen, A. B. (1997). Theory of AlN, GaN, InN and their alloys. *Journal of crystal growth*, 178(1-2), 8-31.
- [12] Stampfl, C., Van de Walle, C. G. (1999). Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 59(8), 5521.

- [13] Edgar, J. H. (Ed.). (1994). Properties of group III nitrides. EMIS Datareviews Series. London, UK : Institution of Electrical Engineers.
- [14] Trampert, A., Brandt, O. (1998). KH Ploog in Crystal structure of Group III, Nitrides, Vol. 50.
- [15] Xia, H., Xia, Q., Ruoff, A. L. (1993). High-pressure structure of gallium nitride : Wurtzite-to-rocksalt phase transition. *Physical Review B*, 47(19), 12925.
- [16] Perlin, P., Jauberthie-Carillon, C., Itie, J. P., San Higuél, A., Grzegory, I., Wlian, A. (1991). High pressure phase transition in gallium nitride. *High Pressure Research*, 7(1-6), 96-98.
- [17] Perlin, P., Jauberthie-Carillon, C., Itie, J. P., San Miguel, A., Grzegory, I., Polian, A. (1992). Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure. *Physical Review B*, 45(1), 83.
- [18] Yoshikawa, A., Ohshima, E., Fukuda, T., Tsuji, H., Oshima, K. (2004). Crystal growth of GaN by ammonothermal method. *Journal of crystal growth*, 260(1-2), 67-72.
- [19] Andiwijayakusuma, D., Saito, M., Purqon, A. (2016, August). Density functional theory study : Electronic structures of RE : GaN in wurtzite G15RE1N16. In *Journal of Physics : Conference Series* (Vol. 739, No. 1, p. 012027). IOP Publishing.
- [20] Vurgaftman, I., Meyer, J. R., Ram-Mohan, L. R. (2001). *Applied Physics Review*. J. Appl. Phys, 89, 5815.
- [21] Rubio, A., Corkill, J. L., Cohen, M. L., Shirley, E. L., Louie, S. G. (1993). Quasiparticle band structure of AlN and GaN. *Physical review B*, 48(16), 11810.
- [22] Vogel, D., Krüger, P., Pollmann, J. (1997). Structural and electronic properties of group-III nitrides. *Physical Review B*, 55(19), 12836.
- [23] Pugh, S. K. (1999). Dugdale DJ, Brand S., Abram RA. *Semicond. Sci. Technol*, 14, 23.
- [24] Vurgaftman, I., Meyer, J. R., Ram-Mohan, L. R. (2001). *Applied Physics Review*. J. Appl. Phys, 89, 5815.
- [25] Vurgaftman, I., Meyer, J. R. (2001). Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 89(11), 5815–5875.
- [26] Li, M. F. (1991). *Physics of semiconductor*. Beijing, China : Science Press.
- [27] Zhang, Y., Shen, W. M. (2005). *Basic of solid electronics*. Zhe-Jiang University Press, Hangzhou.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a permis une investigation approfondie des propriétés structurales, électroniques et optiques du Nitrure de Gallium (GaN) pur et dopé avec l'Aluminium (Al) et le Thallium (Tl), en employant la méthode des ondes planes augmentées à plein potentiel (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k. Notre approche méthodologique s'est concentrée sur l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE-sol) pour l'optimisation des paramètres de maille, confirmant sa supériorité par rapport aux approximations LDA, GGA-PBE et WC en obtenant des valeurs en excellent accord avec les données expérimentales et théoriques existantes. Pour surmonter la sous-estimation bien connue de la bande interdite (gap) par les fonctionnelles DFT standard, nous avons combiné le potentiel GGA-PBE-sol avec l'approche avancée de la densité d'états modifiée de Tran-Blaha (TB-mBJ), permettant une détermination plus précise des gaps électroniques.

L'analyse des résultats a mis en évidence l'impact distinctif de chaque dopant sur les propriétés du GaN. Il a été clairement démontré que le dopage du GaN avec l'Aluminium (Al) à une concentration de 12,5 % conduit à la formation d'un semi-conducteur à très large bande interdite, avec un gap calculé de 3,488 eV. Cette augmentation est particulièrement prometteuse pour les applications nécessitant une émission ou une détection dans les domaines de l'ultraviolet profond, telles que les LED et les lasers UV-C, ainsi que pour les dispositifs électroniques de puissance à haute fréquence et haute tension.

À l'inverse, l'incorporation de Thallium (Tl) à la même concentration de 12,5 % induit une réduction significative de la bande interdite du GaN, fixée à 2,488 eV. Cette diminution du gap est d'un grand intérêt pour les applications dans le domaine de l'infrarouge, ouvrant des perspectives pour la conception de capteurs IR ou de sources lumineuses dans cette gamme de longueurs d'onde.

Sur le plan optique, nos calculs ont révélé que le dopage modifie profondément les propriétés d'absorption du GaN. L'introduction d'Aluminium entraîne un déplacement des pics d'absorption vers le "blue-shift" (vers les courtes longueurs d'onde), renforçant l'efficacité d'absorption dans le spectre UV. Inversement, le dopage au Thallium provoque un déplace-

ment vers le "red-shift" (vers les grandes longueurs d'onde), améliorant l'absorption dans le visible et potentiellement l'infrarouge. Ces modifications ciblées des propriétés optiques sont particulièrement bénéfiques pour la conception de dispositifs optoélectroniques plus performants et plus polyvalents.

En somme, ce travail fournit une compréhension fondamentale et des données quantitatives essentielles sur la manière dont le dopage par Al et Tl peut moduler les propriétés du GaN. Les résultats soulignent le potentiel de ces matériaux pour une ingénierie de bande interdite sur mesure, ouvrant la voie au développement de nouvelles générations de dispositifs pour l'optoélectronique et l'électronique de puissance, adaptés à des besoins technologiques de plus en plus variés.