

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

Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département d'Électronique

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Electronique

Spécialité : Microélectronique

Par

Ballache bilal



Intitulé

***Etude des propriétés structurales, optiques et électroniques de
Nitrure de Gallium (GaN) : Base de fabrication des cellules solaires***

Évalué le : 28/06/2025

Par la commission d'évaluation composée de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>YOUSFI abderrahim</i>	<i>MCA</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>SAAD SAOUD Fatma</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>KHERRAT Fadila</i>	<i>MAA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2024/2025

Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

رَبِّهِ أَوْفِئْنِي أَنْ أَخْضُرَ بِرَحْمَتِكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ
وَأَنْ أَعْمَلَ حَالِيًا تَرْضَاهُ وَأَخْضُرِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ
الْعَالَمِينَ

Je dédie ce modeste travail :

À la mémoire de mon père.

À ma très chère mère, que ALLAH la garde et la protège.

À mes frères et à toutes mes sœurs. À toute ma famille.
Et à tous mes amis.

BILAL.

Remerciements

Avant tout nous aimerions exprimer notre immense gratitude et notre plus profond respect à notre encadrante **DR.SAAD SAOUD Fatima**. Il a été pour nous un guide, un exemple et un mentor pendant notre cursus et durant l'accomplissement de ce mémoire. Les valeurs qu'il nous a inculquées et le savoir qu'il nous a transmis ont été inestimables. Sans lui, ce travail n'aurait pas été possible.

Nous adressons nos sincères remerciements à l'ensemble des enseignants de microélectronique

Nous adressons aussi nos sincères remerciements aux membres de jury pour avoir pris le temps d'examiner et juger ce travail.

Nous tenons aussi à remercier nos chères familles pour leur soutien, leur engagement et leur amour inconditionnel.

Si ce document a pu voir le jour c'est grâce aux actions conjuguées de plusieurs personnes, à qui nous devons toute notre reconnaissance.

Abstract:

This thesis presents a theoretical investigation of the electronic and optical properties of gallium nitride (GaN) in its B1 phase (rocksalt structure), a promising semiconductor for high-performance photovoltaic applications. Ab initio calculations were performed using CASTEP software, based on Density Functional Theory (DFT), to determine the band structure, density of states, optical absorption, reflectivity, dielectric function, and optical conductivity of GaN at ambient and high hydrostatic pressure. The objective is to evaluate the potential of the B1 phase for tandem solar cell integration. The results confirm that GaN-B1 has an indirect bandgap and exhibits strong pressure stability, making it suitable for top layers in multi-junction solar cells.

Résumé:

Ce mémoire présente une étude théorique approfondie des propriétés électroniques et optiques du nitrure de gallium (GaN) en phase B1 (structure rocksalt), un matériau semi-conducteur prometteur pour les applications photovoltaïques à haute performance. Grâce à des calculs ab initio réalisés via le logiciel CASTEP, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons déterminé la structure de bande, la densité d'états, l'absorption optique, la réflectivité, la fonction diélectrique et la conductivité optique du GaN à pression ambiante et sous pression hydrostatique. L'objectif est d'évaluer la pertinence de la phase B1 dans le cadre des cellules solaires tandem. Les résultats confirment que le GaN-B1 possède un gap indirect et une forte stabilité sous pression, ce qui le rend adapté pour les couches supérieures des cellules multi-jonctions.

المخلص

يتناول هذا البحث دراسة نظرية معمقة للخصائص الإلكترونية والبصرية لمركب نيتريد الغاليوم (GaN) في طوره الصخري (B1) ، والذي يُعد من أشباه الموصلات الواعدة في مجال الكهروضوئية . تم إجراء الحسابات باستخدام البرنامج الحسابي CASTEP، المعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، وذلك لتحليل بنية النطاق الإلكتروني، وكثافة الحالات، وخصائص الامتصاص البصري، والانعكاسية، والدالة العازلة، إضافة إلى الموصلية البصرية، وذلك عند الضغط الجوي وتحت تأثير ضغط هيدروستاتيكي مرتفع. تهدف هذه الدراسة إلى تقييم مدى ملائمة طور B1 لاستخدامه ضمن الطبقات العليا في الخلايا الشمسية متعددة الوصلات. وقد أظهرت النتائج أن GaN في طور B1 يمتلك فجوة طاقة غير مباشرة ويتميز باستقرار جيد تحت تأثير الضغط، مما يعزز من إمكانياته في التطبيقات الكهروضوئية المستقبلية

Table des matières

0.1	Introduction	3
1	Notions de base sur les cellules solaires	4
1.1	Introduction	4
1.2	Viabilité économique de l'énergie solaire	4
1.3	Principes de base de la conversion photovoltaïque	5
1.4	Absorption des photons	6
1.5	Séparation des charges	7
1.6	Puissance de sortie d'une cellule solaire	9
1.7	Une feuille de route vers des cellules solaires à haute efficacité	12
1.7.1	Les cellules Première génération	12
1.7.2	Les cellules Deuxième génération	13
1.8	Optimisation des cellules tandem à haute efficacité : apport du GaN et modélisation DFT	14
1.9	Conclusion	14
2	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)s	16
2.1	Introduction	16
2.2	Équation de Schrödinger à plusieurs corps	17
2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	18
2.4	Approximation de Hartree-Fock	19
2.4.1	Premier théorème :	21
2.4.2	Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	21
2.5	Pseudopotentiels	27
2.5.1	Pseudopotentiels Normaux-Conservateurs (NCP) :	27
2.5.2	pseudopotentiels ultrasouples (USP)	28
2.5.3	méthode PAW (Projector Augmented-Wave)	28

2.5.4	pseudopotentiels optimisés	29
2.6	Théorème de Bloch et ondes planes	29
2.6.1	Optimisation de la Géométrie dans CASTEP	30
2.7	Conclusion	32
3	Structure cristalline du GaN	33
3.1	Introduction	33
3.2	Propriétés structurales du nitrure de gallium (GaN) en phase B1 (rocksalt) :	37
3.2.1	Cristallographie :	37
4	Étude Théorique des Propriétés Électroniques et Optiques du GaN à Structure Rocksalt	39
4.1	Introduction	39
4.2	Logiciels et outils utilisés	39
4.2.1	Présentation générale du module CASTEP	40
4.2.2	calcul d'optimisation géométrique (CASTEP)	42
4.3	Resultant des Propriétés électroniques et optique du GaN en phase B1 . . .	45
4.3.1	Structure de bande	47
4.3.2	Analyse de la structure de bande et de la densité d'états du GaN-B1 à pression nulle	47
4.3.3	Analyse de la structure de bande du GaN-B1 sous pression hydrostatique	48
4.3.4	Densité des états	50
4.4	Propriétés optiques du GaN en phase B1	52
4.4.1	Absorption optique	52
4.4.2	Absorption à une pression nulle	53
4.4.3	Absorption à différentes pressions	55
4.4.4	Réflectivité	56
4.4.5	Réflectivité à pression nulle	56
4.4.6	Évolution de la Réflectivité du GaN-B1 sous Pression	58
4.4.7	diélectrique	59
4.4.8	Conductivité optique complexe	61
4.5	Conclusion	64
4.6	Conclusion générale	66
	Bibliographie	68

0.1 Introduction

Transformer l'énergie solaire en électricité à l'aide de matériaux et de procédés à faible coût demeure un défi majeur. Parmi les technologies émergentes, les cellules solaires fondées sur les composés nitrures III-V, tels que le Nitrure de Gallium (GaN) et ses alliages, suscitent un intérêt croissant. Ces matériaux se distinguent par des propriétés remarquables : une large bande interdite, une excellente stabilité thermique, une forte résistance aux radiations, ainsi qu'une capacité à absorber une large portion du spectre solaire, notamment grâce aux alliages tels que l'InGaN [1].

Dans ce travail, nous étudions les propriétés électroniques et optiques du Nitrure de Gallium (GaN) et de ses alliages afin d'optimiser les performances des cellules solaires. Les calculs sont réalisés à l'aide du code *ab initio* **CASTEP**, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres, chacun abordant un aspect spécifique du travail réalisé :

- Le premier chapitre présente une revue générale des cellules solaires, en mettant en lumière leurs principes de fonctionnement, leurs avantages et leurs limitations. Il aborde également le potentiel des composés nitrures III-V dans le domaine photovoltaïque, en particulier leur rôle prometteur dans le développement des cellules tandem à haut rendement.
- Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue un outil fondamental pour l'étude des propriétés physique des matériaux. Il y est exposé les concepts de base, notamment les équations de Kohn-Sham, les approximations couramment utilisées telles que LDA et GGA, ainsi que les principales méthodes numériques mises en œuvre dans les calculs *ab initio*.
- Le troisième chapitre traite de la structure cristalline du GaN, en décrivant les différentes phases possibles telles que wurtzite, zinc-blende et rocksalt. Il justifie également le choix de la phase B1 (de type NaCl) dans le cadre de cette étude sous l'effet de la pression.
- Le quatrième chapitre analyse les propriétés électroniques et optiques du GaN en phase B1. Ce chapitre présente les résultats des calculs **CASTEP** concernant la structure de bande, la densité d'états, la réflectivité, l'absorption et d'autres grandeurs optiques, avec un focus particulier sur l'influence de la pression hydrostatique. Une comparaison détaillée est effectuée entre les comportements observés à pression nulle et ceux enregistrés sous haute pression.

Chapitre 1

Notions de base sur les cellules solaires

1.1 Introduction

Le changement climatique, principalement causé par l'utilisation excessive des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel), entraîne des effets alarmants comme la fonte des glaces et des événements météorologiques extrêmes [2]. De plus, ces ressources sont limitées face à une demande énergétique croissante. Il est donc urgent de se tourner vers des sources d'énergie durables.

Parmi elles, l'énergie solaire se distingue par son abondance, sa disponibilité mondiale et son potentiel énorme : le Soleil fournit en une heure plus d'énergie que la consommation mondiale annuelle [3]. En plus de son rôle naturel vital, la lumière solaire peut être directement transformée en électricité via la technologie photovoltaïque (PV), propre, fiable et efficace.

Depuis la découverte de l'effet photovoltaïque par Henri Becquerel en 1839 [3], les progrès techniques et la baisse des coûts ont rendu le PV incontournable dans la transition énergétique. Des pays comme la Chine l'illustrent clairement : en 2022, sa production solaire a atteint 427,7 TWh [4], démontrant le rôle central du solaire dans un avenir énergétique durable.

1.2 Viabilité économique de l'énergie solaire

La Figure (1.1) illustre l'évolution remarquable de la capacité mondiale installée en électricité photovoltaïque, qui a doublé presque chaque année depuis 2010. En 2022, cette capacité a dépassé les 1 150 gigawatts (GW), témoignant de l'essor rapide et soutenu de cette

technologie à l'échelle mondiale

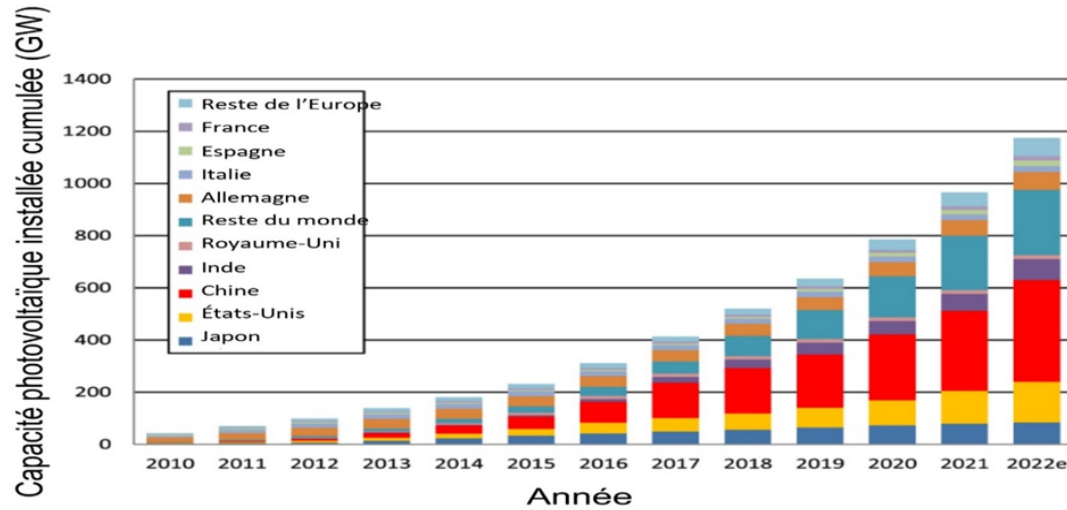


FIGURE 1.1 – Évolution de la capacité photovoltaïque mondiale cumulée installée entre les années 2010 et 2022 [5].

1.3 Principes de base de la conversion photovoltaïque

Une cellule solaire est un dispositif destiné à convertir la lumière du soleil en énergie électrique. La conversion photovoltaïque dans les matériaux semi-conducteurs repose fondamentalement sur quatre étapes clés :

Absorption de la lumière : Lors de cette étape, les photons incidents sont absorbés par le matériau semi-conducteur. Cette absorption excite les porteurs de charge (électrons) depuis leur état fondamental (bande de valence) vers des états d'énergie plus élevés (bande de conduction), créant ainsi des paires électron-trou. La conversion d'énergie des états excités en (au moins) une paire de porteurs de charge négatifs et positifs appelés électrons et trous

Séparation des charges : Une fois les paires électron-trou générées, elles sont séparées au niveau de la jonction p-n. Le champ électrique interne présent à cette jonction permet de diriger les électrons vers la région de type n et les trous vers la région de type p, empêchant ainsi leur recombinaison immédiate.

Collecte des charges : Les électrons et les trous, séparés et transportés vers les contacts respectifs, sont collectés aux électrodes n et p. Ce mouvement ordonné des porteurs de charge génère un courant électrique continu, transformant ainsi l'énergie lumineuse en énergie électrique exploitable.

1.4 Absorption des photons

Les cellules solaires tirent leur énergie de la lumière émise par le soleil, plus précisément des photons, qui sont les porteurs d'énergie lumineuse. L'énergie de ces photons dépend de plusieurs facteurs, tels que la position géographique, les conditions de l'atmosphère et la longueur d'onde de la lumière solaire. figure (1.2) présente deux spectres de référence couramment utilisés pour évaluer le comportement des matériaux photovoltaïques :

Le spectre AM0 représente le rayonnement solaire mesuré hors de l'atmosphère terrestre, et est principalement utilisé pour les applications dans l'espace.

Le spectre AM1.5 Global est utilisé pour les études terrestres. Il correspond à une situation où le soleil est incliné d'environ 48° , incluant à la fois la lumière directe et diffusée par l'atmosphère. Ce spectre est normalisé à une puissance de 1000 W/m^2 .

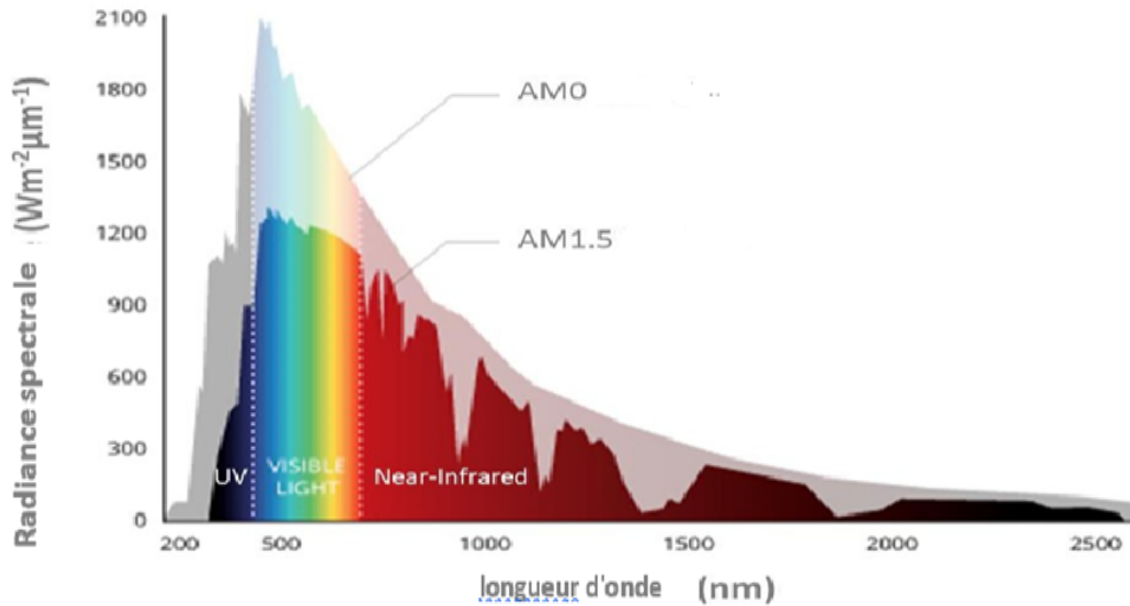


FIGURE 1.2 – Figure Radiance spectrale de la lumière du soleil en fonction de la longueur d'onde, radiation AM0 dans l'espace, radiation AM1.5 Global à la surface de la Terre [6]

Seule une partie de l'énergie solaire peut être convertie en électricité. Seuls les photons dont l'énergie est au moins égale à celle du gap énergétique du matériau peuvent exciter un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction (1.3)

Lorsque l'énergie d'un photon est trop élevée, l'excès d'énergie est dissipé sous forme de chaleur, ce qui correspond aux pertes thermiques (1.3)

À l'inverse, si l'énergie du photon est insuffisante, il ne sera pas absorbé par le matériau, ce qui entraîne des pertes par transmission .(1.3)

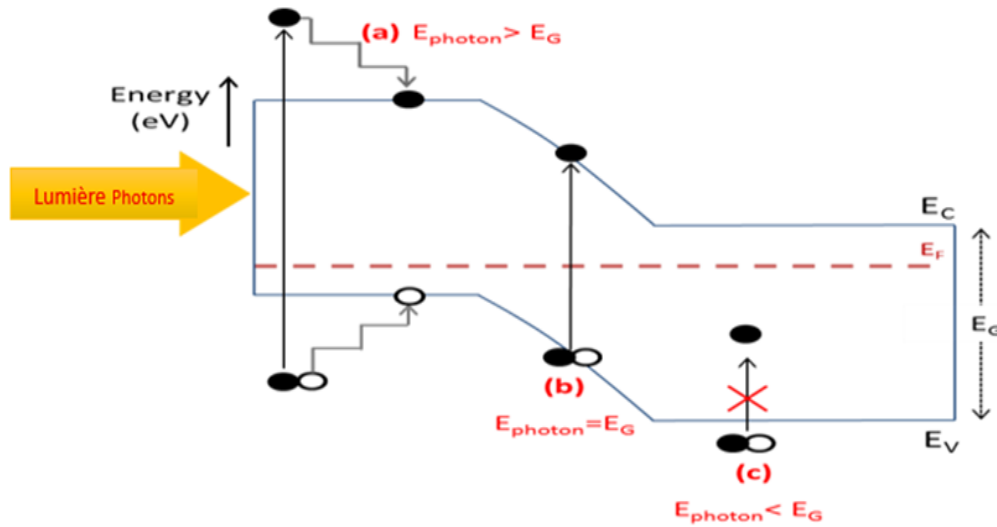


FIGURE 1.3 – Figure 1.3 Illustration des mécanismes d'absorption et de pertes dans une cellule solaire : (a) Photons avec une énergie supérieure à la bande interdite, E_G (b) Absorption efficace des photons et conversion (c) Photons avec une énergie insuffisante pour l'absorption. [6]

L'épaisseur et le coefficient d'absorption d'un matériau semi-conducteur déterminent la quantité de lumière absorbée ce qui est décrit par la loi de Beer-Lambert [8] $I(0)$ est l'intensité de la lumière incidente $I(x)$ est l'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon α est le coefficient d'absorption du semi-conducteur et x est l'épaisseur du matériau voir equation (1.1)

$$I(x) = I(0) e^{-\alpha x} \quad (1.1)$$

Le coefficient d'absorption détermine la distance de pénétration de la lumière dans le matériau sans être absorbée Il est inversement proportionnel à la longueur d'onde de la lumière ce qui entraîne une absorption complète des photons de longueur d'onde plus courte (énergie plus élevée) à l'avant du matériau tout en permettant aux photons de longueur d'onde plus longue (énergie plus faible) de pénétrer plus profondément dans la substance

1.5 Séparation des charges

Lorsqu'une paire électron-trou est générée dans un semi-conducteur (par exemple, par absorption de lumière dans une cellule solaire), elle doit être séparée efficacement par une

force motrice avant de pouvoir se recombinier et retourner à l'état fondamental. Cette force motrice est généralement fournie par une jonction p-n, qui constitue une interface entre deux régions d'un même matériau semi-conducteur, mais dopées différemment : une région de type p (riche en trous) et une région de type n (riche en électrons). Au moment du contact entre ces deux zones, un processus de diffusion spontanée se produit :

- Les électrons de la région n diffusent vers la région p , laissant derrière eux des ions donneurs positifs.
- Simultanément, les trous de la région p migrent vers la région n , générant des ions accepteurs négatifs dans leur sillage.

Ce double mouvement conduit à la formation d'une région appauvrie en porteurs libres, appelée zone de déplétion, où subsistent uniquement des charges fixes (ions). Cette région est le siège de la création d'un champ électrique interne orienté de la région n vers la région p , qui s'oppose à la diffusion ultérieure des porteurs majoritaires.

Ce champ interne joue un rôle fondamental :

Il sépare les paires électron-trou nouvellement générées par la lumière,

Il dirige les électrons vers la région n et les trous vers la région p , contribuant ainsi à la génération d'un courant électrique utile.

Les cellules photovoltaïques sont souvent classées selon la manière dont cette asymétrie de potentiel est introduite, qu'elle résulte d'une jonction p-n traditionnelle, d'une hétérojonction, ou encore d'autres dispositifs créant une séparation efficace des charges .

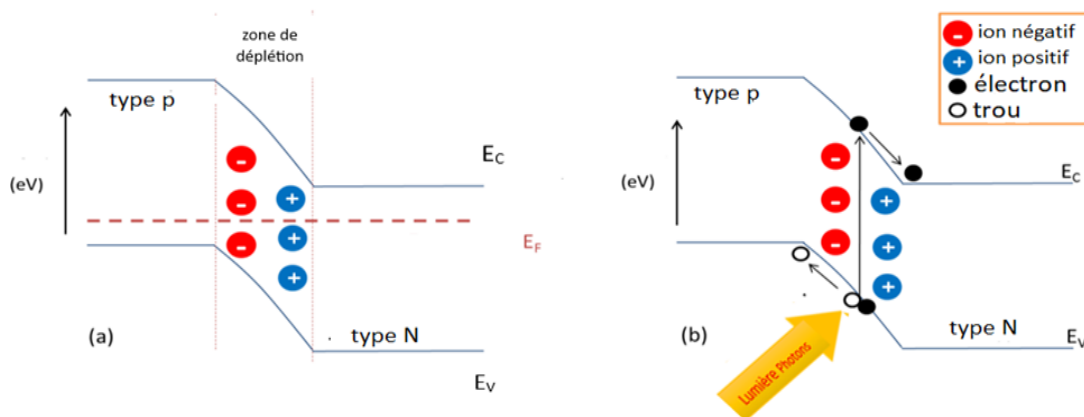


FIGURE 1.4 – Diagramme de bandes d'une jonction p-n (a) en condition d'équilibre (b) sous illumination [6]

(1.4) (a) montre le diagramme de bandes d'une jonction $p-n$ à l'équilibre. La zone de déplétion ainsi que le champ électrique interne dépendent du niveau de dopage de chaque côté de l'interface.

Lorsque la cellule est éclairée, les photons génèrent des paires électron-trou par effet photoélectrique dans la zone de déplétion. Ces porteurs sont immédiatement séparés par le champ interne, ce qui produit un photocourant.

Les électrons et les trous créés à proximité de la zone de déplétion peuvent également contribuer au photocourant, à condition que leur distance à cette zone soit inférieure ou égale à leur **longueur de diffusion**, notée L_C .

Cette longueur L_C est un paramètre clé, car elle détermine la distance moyenne qu'un porteur peut parcourir avant de se recombiner. Elle est définie par l'équation (1.2)[7] :

$$L_C = \sqrt{D_C \tau_C} \quad (1.2)$$

Afin d'améliorer le balayage des porteurs minoritaires à travers la jonction, la largeur de la zone de déplétion est étendue grâce à l'utilisation d'une cellule solaire à jonction $p-i-n$ où « i » désigne le semi-conducteur intrinsèque. La (1.4) (b) illustre la dérive des électrons générés par effet photonique vers le semi-conducteur de type n , tandis que les trous se dirigent vers le semi-conducteur de type p . La séparation des charges est suivie par la collecte des électrons au contact n et des trous au contact p .

1.6 Puissance de sortie d'une cellule solaire

La cellule photovoltaïque est un composant à deux bornes qui se comporte comme une diode dans l'obscurité et produit un photocourant lorsqu'elle est exposée à la lumière.

Dans l'obscurité, lorsqu'une polarisation directe est appliquée à la diode, les porteurs majoritaires (trous dans le matériau de type p et électrons dans celui de type n) sont dirigés vers la jonction. Cela provoque une réduction progressive de la zone de déplétion, pouvant aller jusqu'à sa disparition.

En revanche, en mode de polarisation inverse, les porteurs sont extraits de la zone de déplétion, ce qui entraîne son élargissement.

Dans une diode idéale, un courant très faible circule en polarisation inverse. Ce courant est appelé courant de saturation dans l'obscurité, noté I_0 .

À des tensions inverses élevées, une fuite de porteurs peut apparaître, menant à une rupture de la jonction.

L'équation (1.3)[7] donne l'expression du courant dans l'obscurité, noté I_{dark} , en fonction de la tension appliquée V :

$$I_{\text{dark}} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Une fois chargée par le soleil, la cellule développe un photovoltage et génère un photocourant. Les paramètres clés permettant de caractériser le photocourant et le photovoltage sont le courant de court-circuit I_{SC} et la tension en circuit ouvert V_{OC} . ISC correspond au photocourant qui circule dans la cellule lorsque la tension aux bornes est nulle (c'est-à-dire lorsque la cellule est court-circuitée). En général, comme ISC est proportionnel à la surface de la cellule (A) la densité de courant de court-circuit

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{A}$$

est souvent utilisée pour comparer différentes cellules solaires. Sous illumination la densité de courant nette dans la cellule est approximativement la superposition de la densité de courant de court-circuit et de celle issue du courant dans l'obscurité comme indiqué par l'équation(1.4) [7] :

$$J_{\lambda} = J_{SC} - J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (1.4)$$

L'application d'une polarisation directe sur une jonction p-n exposée à la lumière entraîne une réduction de la barrière potentielle pour la diffusion des porteurs et une élévation du courant de diffusion. À une tension spécifique dénommée V_{OC} le courant en l'absence de lumière et le photocourant s'annulent parfaitement entraînant un courant global nul dans la cellule. Il s'agit de la tension maximale que peut délivrer la cellule. Pour une cellule solaire parfaite le V_{OC} se définit par l'équation (1.5) [7] :

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.5)$$

La Figure (1.5) illustre la réponse globale de tension à courant du dispositif dans l'obscurité et sous lumière appelée caractéristiques courant-tension. Le facteur de remplissage également connu sous le sigle FF est l'indicateur qui établit la relation entre la puissance réelle maximale extraite de la cellule et la puissance maximale envisagée théoriquement. Le facteur de remplissage décrit la 'droiture' de la courbe J-V et il peut être calculé comme le montre l'Équation (1.6) [7]. Comme indiqué dans la Figure 1.6 il s'agit du rapport entre la zone A (représentée en bleu) et la zone B (illustrée en jaune).

$$FF = \frac{I_{\text{MAX}} \cdot V_{\text{MAX}}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (1.6)$$

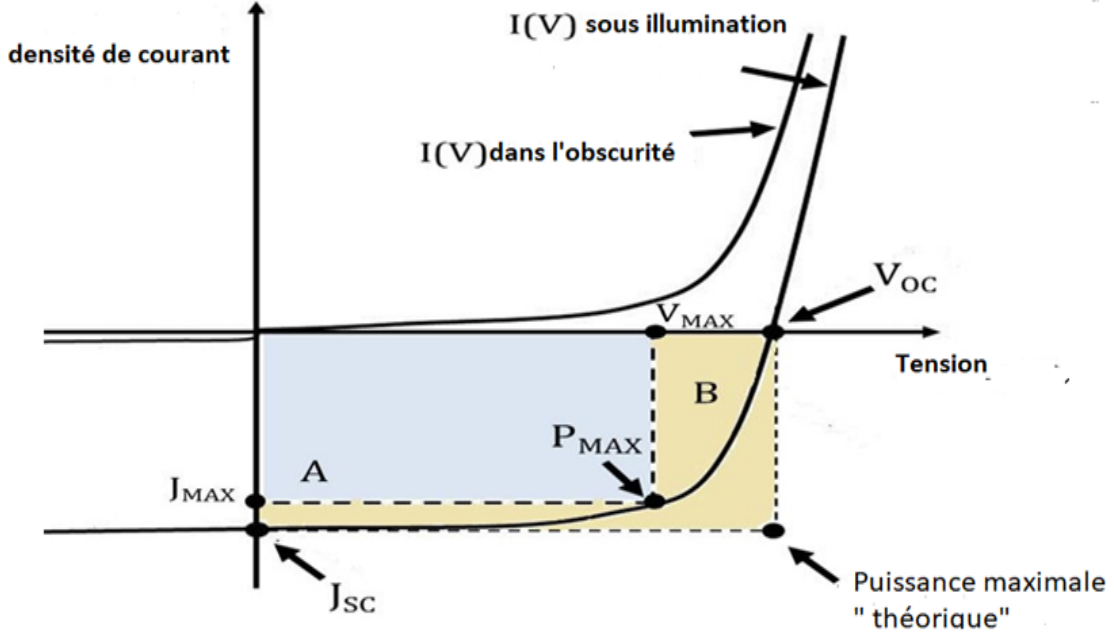


FIGURE 1.5 – Figure 1.6 Caractéristique densité de courant-tension d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous illumination avec les paramètres clés : J_{SC} , V_{OC} , J_{MAX} , V_{MAX} , P_{MAX} .[\[\[6\]\]](#)

Dans les cellules solaires, on distingue trois types d'efficacité : l'efficacité de conversion (η) l'efficacité quantique interne (IQE) et l'efficacité quantique externe (EQE). L'efficacité de conversion se définit comme le rapport entre la puissance délivrée par une cellule solaire et la densité de puissance lumineuse incidente et peut être obtenue à partir de l'équation (1.7) [\[7\]](#) Cette efficacité doit être déterminée selon des conditions de test standard pour les cellules solaires c'est-à-dire sous condition **AM1.5** à 25 C° et avec une densité de puissance incidente de 1000 W/m²

$$\eta = \frac{I_{MAX} \cdot V_{MAX}}{P_S} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_S} \quad (1.7)$$

L'**efficacité quantique interne** (IQE) correspond au rapport entre le nombre de porteurs de charge collectés dans la cellule solaire et le nombre de photons absorbés par celle-ci à une longueur d'onde spécifique.

En revanche l'**efficacité quantique externe** (EQE) est le rapport entre le nombre de porteurs de charge collectés et le nombre de photons incidents sur la cellule À la différence d'une cellule solaire idéale une cellule solaire réelle peut perdre de l'énergie à travers des résistances indésirables telles que la résistance série R_{series} et la résistance de dérivation R_{shunt} . La résistance série découle du matériau de la cellule qui offre une certaine impédance au

passage du courant englobant aussi bien la résistance volumique des semi-conducteurs non appauvris de type n et p que celle entre les connexions métalliques et les semi-conducteurs. La résistance de dérivation quant à elle est due au courant de fuite traversant la cellule et à la recombinaison de surface. Une augmentation de R_{series} provoque une réduction de J_{SC} , tandis qu'une diminution de R_{shunt} conduit à des valeurs plus faibles de V_{OC} .

La Figure(1.6) représente le circuit équivalent d'une cellule solaire, mettant en évidence l'influence des résistances série R_{series} et de R_{shunt}

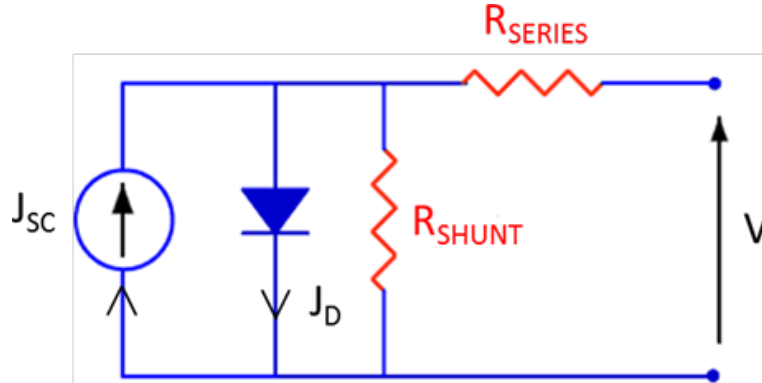


FIGURE 1.6 – illustre le circuit équivalent de la cellule solaire [6]

1.7 Une feuille de route vers des cellules solaires à haute efficacité

Depuis la première cellule solaire au silicium (efficacité 6 %) développée par Chapin et al. dans les années 1950 [10], des avancées majeures en science des matériaux et en production ont permis d'atteindre des rendements proches de 50 %. Ces progrès ont conduit à deux configurations innovantes :

1.7.1 Les cellules Première génération

silicium cristallin (c-Si) Les cellules solaires à base de silicium cristallin représentent aujourd'hui 90 % du marché mondial [11]. Grâce à des techniques comme le texturage de surface, les contacts enfouis et la réduction de l'épaisseur des wafers[12], elles ont atteint des rendements jusqu'à 27,6% [13], proches de la limite théorique fixée par Shockley et Queisser : 33,7 % pour un matériau à gap optimal de 1,34 eV [14], et 29,4 % pour le silicium sous AM1.5G [15].

1.7.2 Les cellules Deuxième génération

couches minces Les cellules de deuxième génération, sous forme de couches minces (a-Si, poly-Si, CdTe, CIGS), visent à réduire les coûts et l'utilisation des matériaux. Elles restent toutefois limitées par des défauts structuraux, une faible stabilité (notamment pour le a-Si) et la toxicité des matériaux utilisés. Le rendement maximal atteint pour ces technologies est de 23,3 % pour les CIGS [16].

Les cellules solaires tandem, qui empilent plusieurs sous-cellules de gaps de bande différents afin d'élargir l'absorption spectrale, divisant ainsi le spectre pour limiter les pertes par transmission et thermalisation. Les structures tandem se déclinent en empilées (cellules testées séparément) ou monolithiques (sous-cellules connectées en série via jonctions tunnel). Leur efficacité théorique peut atteindre 86,8 % avec un empilement infini [17].

Figure (1.7) Répartition spectrale de l'absorption dans une cellule solaire tandem à cinq jonctions. Le graphique montre le flux solaire incident (nombre de photons reçus par unité de surface et par unité de temps) en fonction de l'énergie des photons (eV). Les différentes sous-cellules (1 à 5) sont représentées en couleurs et correspondent chacune à une plage d'énergie spécifique. Les sous-cellules à gap de bande élevé (sous-cellule 1) absorbent les photons à haute énergie, tandis que les photons de plus faible énergie sont transmis et absorbés par les sous-cellules inférieures (jusqu'à la sous-cellule 5). Cette configuration optimise l'utilisation du spectre solaire et réduit les pertes par transmission et thermalisation

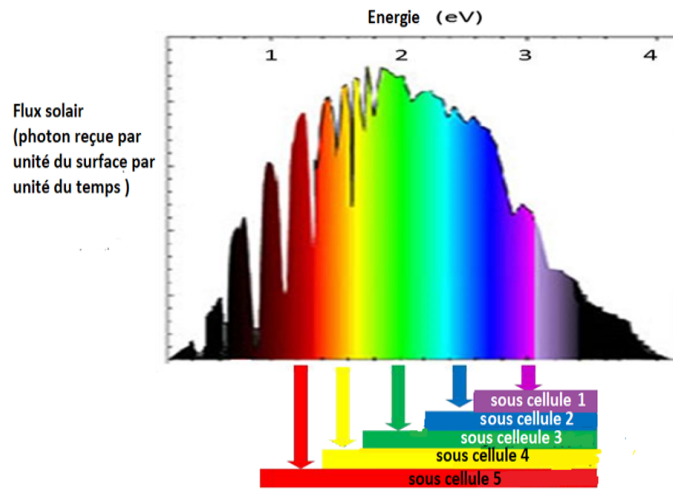


FIGURE 1.7 – Illustration de l'absorption spectrale dans une cellule solaire tandem à cinq jonctions, dans laquelle le gap des sous-cellules décroît de la sous-cellule 1 jusqu'à la sous-cellule 5 [6]

Le photovoltaïque concentré, qui réduit la surface active des cellules en concentrant la lumière à l'aide de miroirs et de lentilles.

La feuille de route des cellules solaires repose sur deux objectifs : maximiser l'efficacité de conversion et réduire les coûts .

1.8 Optimisation des cellules tandem à haute efficacité : apport du GaN et modélisation DFT

Dans le secteur du photovoltaïque, améliorer le rendement des cellules tandem constitue un objectif essentiel pour dépasser les limites imposées aux cellules monocouches . Les architectures tandem offrent un moyen de mieux exploiter l'énergie solaire en divisant le spectre lumineux entre plusieurs sous-cellules, chacune adaptée à une plage spécifique de longueurs d'onde [18]. Le choix des matériaux pour ces sous-cellules, en particulier celle placée en haut de la pile, est déterminant pour atteindre des performances optimales.

Le nitrure de gallium (GaN) apparaît comme un matériau particulièrement prometteur pour ce rôle. Doté d'un gap de bande direct d'environ 3,4 eV, le GaN est capable d'absorber efficacement les photons de haute énergie situés dans l'ultraviolet et le bleu du spectre [19]. Sa grande stabilité thermique et sa résistance aux environnements extrêmes en font un candidat de choix pour les applications nécessitant une robustesse accrue, comme les systèmes photovoltaïques concentrés ou destinés au spatial.

Pour approfondir la compréhension des propriétés électroniques et optiques du GaN et concevoir des structures tandem performantes, les méthodes de calcul *ab initio*, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont largement utilisées [20]. Elles permettent d'explorer la structure de bande, la densité d'états électroniques et l'effet des défauts ou des dopants sur le comportement du matériau, apportant des informations précieuses pour guider les choix technologiques.

1.9 Conclusion

Ce chapitre présente les principes fondamentaux de la conversion photovoltaïque , une solution prometteuse face à la crise énergétique et au réchauffement climatique. L'énergie solaire , source renouvelable , inépuisable et propre , peut être convertie en électricité grâce à des cellules solaires à base de matériaux semi-conducteurs. Le fonctionnement d'une cellule solaire repose sur l'absorption de photons, la génération de porteurs de charge (électrons-trous),

leur séparation via une jonction p-n et leur collecte aux bornes du dispositif. Les performances des cellules sont caractérisées par des paramètres clés tels que le courant de court-circuit J_{SC} , la tension à vide V_{OC} , le facteur de remplissage (FF) et le rendement global (η). Le chapitre aborde aussi les limites théoriques des cellules classiques (limite de Shockley–Queisser) et les voies d’amélioration, notamment via les cellules tandem à plusieurs jonctions, capables de capter un spectre plus large de la lumière solaire. L’évolution des technologies de première, deuxième et troisième génération est également discutée. Cela ouvre la voie à l’exploration de nouveaux matériaux à haut rendement, tels que le GaN. Dans cette perspective, une analyse approfondie de leurs propriétés électroniques s’impose. L’approche théorique de la DFT, détaillée dans le chapitre suivant, constitue un outil fondamental pour mener cette étude.

Chapitre 2

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)s

2.1 Introduction

La modélisation des propriétés électroniques des matériaux repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, pour les systèmes à plusieurs corps, cette équation ne peut pas être résolue exactement en raison de la complexité des interactions électroniques. Afin de surmonter cette difficulté, plusieurs approches approximatives ont été développées, notamment l'approximation de Born-Oppenheimer, la méthode de Hartree-Fock, et plus récemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui s'est imposée comme un outil puissant et largement utilisé en physique et en chimie des matériaux.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est une méthode de calcul *ab initio* en physique quantique. Elle permet de décrire, d'expliquer et de prédire les structures électroniques et les propriétés de la matière à différentes échelles, de l'atome isolé jusqu'aux massifs. Grâce à cette approche, il est possible d'étudier avec précision diverses propriétés physiques, telles que les structures moléculaires, les propriétés optiques, magnétiques, électriques, mécaniques, et bien d'autres. Elle est largement utilisée dans les domaines de la chimie, de la physique des matériaux et des sciences des surfaces. La DFT repose sur l'approximation de Kohn et Sham, qui reformule le problème à plusieurs corps en un système fictif de particules indépendantes, permettant ainsi d'exprimer l'énergie électronique totale d'un système en fonction de sa densité électronique, plutôt qu'à partir de la fonction d'onde complète. Cette densité électronique est obtenue en résolvant une équation fonctionnelle dépendant de la distribution des noyaux atomiques dans le système étudié.

Lorsqu'elle est couplée à des bases d'ondes planes, à l'utilisation de pseudopotentiels, ainsi qu'à des méthodes numériques avancées comme celles implémentées dans le code CASTEP ; la DFT offre une description à la fois précise, robuste et efficace des propriétés électroniques, structurales et optiques des matériaux.

2.2 Équation de Schrödinger à plusieurs corps

Erwin Schrödinger, un physicien autrichien, a établi en 1926 [21] l'équation de Schrödinger qui gouverne l'évolution temporelle d'un état quantique. Cette équation joue un rôle essentiel en mécanique quantique car sa résolution permet d'accéder à toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique. Pour un système matériel contenant n noyaux et N électrons en interaction, l'équation de Schrödinger dépendante du temps est donnée par [21] :

$$\hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) \quad (2.1)$$

$\hat{H}$: Opérateur hamiltonien total du système

$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$: Fonction d'onde complète dépendant des coordonnées électroniques $\{\mathbf{r}_i\}$, des coordonnées nucléaires $\{\mathbf{R}_I\}$, et du temps t .

Dans le cas d'un **état stationnaire non-relativiste**, l'équation (2.2) devient alors [21] :

$$\hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.2)$$

Où :

E : énergie totale du système décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$,

$\hat{H}$: opérateur hamiltonien non-relativiste total du système.

Il s'écrit sous la forme suivante [21] :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.3)$$

L'opérateur hamiltonien total peut être décomposé sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.4)$$

Tel que :

- $\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^n \frac{\nabla_I^2}{M_I}$: opérateur de l'énergie cinétique des n noyaux de masse M_I ;
- $\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$: opérateur de l'énergie cinétique des N électrons de masse m (avec $\hbar = 1$ en unités atomiques) ;

- $\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$: interaction coulombienne répulsive électron-électron ;
- $\hat{V}_{n-n} = \sum_{I=1}^n \sum_{J>I}^n \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$: interaction coulombienne répulsive noyau-noyau ;
- $\hat{V}_{n-e} = - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^n \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$: interaction coulombienne attractive entre électrons et noyaux.

Le système considéré est donc composé de n noyaux et N électrons en interaction, ce qui fait de l'hamiltonien un opérateur à $n + N$ corps. Résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger associée est en général impossible en raison de sa complexité. Pour contourner cette difficulté, il est courant d'utiliser des approximations, notamment l'**approximation de Born–Oppenheimer**.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont étudié les énergies d'état liées des systèmes quantiques moléculaires et ont introduit l'approximation de Born–Oppenheimer (également appelée approximation adiabatique) en 1927 [22], basée sur l'idée que lorsque le rapport de masse d'électron sur la masse de noyau est très petit alors les électrons ont une vitesse beaucoup plus grande que celle des noyaux, donc les mouvements électroniques et nucléaires peuvent être découplés ou séparés. Les particules les plus légères (électrons) se déplacent de manière adiabatique dans un potentiel effectif exercé par les particules les plus lourdes (noyaux). Dans ce cas au lieu de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de n noyaux et N électrons on peut résoudre l'équation de Schrödinger de N électrons dans le potentiel extérieur des noyaux $\mathbf{v}_{\text{ext}} = \hat{v}_{e-e}$. L'hamiltonien de ce système électronique s'exprime alors comme suit [22] :

$$\hat{H}^{\text{élec}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.5)$$

$$\hat{H}^{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

Tel que :

- $\hat{T}_e$: opérateur de l'énergie cinétique des N électrons de masse m ,
- $\hat{V}_{e-e}$: opérateur d'interaction coulombienne répulsive électron-électron,
- $\hat{V}_{e-n}$: opérateur d'interaction coulombienne attractive noyau-électron, également appelé potentiel externe V_{ext} .

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit alors [22] :

$$\hat{H}^{\text{élec}} \psi_{\text{élec}} = E_{\text{élec}} \psi_{\text{élec}} \quad (2.7)$$

Où $E_{\text{élec}}$ désigne l'énergie totale des électrons.

Cette première simplification, permise par l'approximation de Born–Oppenheimer, reste cependant insuffisante pour résoudre le problème complet à $N + n$ particules en interaction. En effet, le terme de répulsion électronique $\hat{V}_{e-e}$ contenu dans l'hamiltonien $\hat{H}^{\text{élec}}$ empêche toute résolution analytique de l'équation de Schrödinger dès que le système contient plus de quelques électrons.

Pour surmonter cette difficulté, d'autres approximations sont nécessaires, notamment les approches de **champ moyen**, telles que les méthodes de **Hartree** et **Hartree–Fock**.

2.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Vladimir Fock [23] a apporté une amélioration à la méthode de Hartree afin de garantir le respect du **principe d'exclusion de Pauli**. Au lieu d'utiliser un simple produit de fonctions d'onde mono-électroniques, Fock a proposé de remplacer ce produit par un **produit antisymétrique** de N spin-orbitales, sous la forme d'un **déterminant de Slater** [23].

La fonction d'onde résultante, appelée **fonction d'onde de Hartree–Fock**, est donnée par [23] :

$$\psi_{\text{HF}}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Chaque $\phi_i(x)$ représente une **spin-orbitale**, c'est-à-dire une fonction dépendant à la fois des coordonnées spatiales $\mathbf{r}_i$ et du spin σ . Elle peut être écrite sous la forme [23] :

$$\phi_i(x) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r}_i) \alpha(\sigma) \\ \psi(\mathbf{r}_i) \beta(\sigma) \end{cases} \quad (2.9)$$

Tel que :

- $\phi_i(x_i)$: fonction d'onde d'un électron dépendant des coordonnées spatiales et du spin, appelée aussi **spin-orbitale** ;

- $\psi(\mathbf{r}_i)$: fonction orbitale spatiale représentant la distribution d'un seul électron dans l'espace ;
- $\alpha(\sigma), \beta(\sigma)$: fonctions d'état de spin up ($\uparrow$) et down ($\downarrow$) respectivement.

L'**approximation de Hartree–Fock** suppose que les électrons d'un système quantique sont indépendants les uns des autres, négligeant ainsi les effets d'interactions corrélées entre eux. Ce phénomène est connu sous le nom de **corrélation électronique**. Par conséquent, bien que cette méthode respecte le principe de Pauli via l'antisymétrisation (déterminant de Slater), elle présente des limites dans la description précise des propriétés des systèmes multi-électroniques.

Pour dépasser ces limites, une nouvelle approche, appelée la **théorie de la fonctionnelle de la densité** (DFT, Density Functional Theory), a été développée afin d'inclure la corrélation électronique dans les calculs.

Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT trouve ses origines dans un modèle proposé en 1927 par **Llewellyn Thomas** [34] et **Enrico Fermi** [24], établissant une relation entre la densité électronique d'un système atomique et son énergie totale. Ce modèle a été enrichi en 1930 par **Paul Dirac** [25], qui introduit les effets d'échange et de corrélation via l'approximation d'échange local.

La DFT moderne émerge en 1964 grâce aux travaux fondamentaux de **Hohenberg** et **Kohn** [26], qui démontrent que la densité électronique de l'état fondamental détermine toutes les propriétés quantiques d'un système. L'année suivante, **Kohn** et **Sham** [27] formalisent une méthode pratique permettant de résoudre ce problème à travers des équations auto-cohérentes.

Aujourd'hui, la DFT est largement utilisée pour étudier la structure électronique de la matière, tant dans les systèmes atomiques que solides, et constitue un outil fondamental en simulation de matériaux.

Le principe fondamental de la DFT est de remplacer la fonction d'onde Ψ , complexe et multi-variable, par la **densité électronique** $\rho(\mathbf{r})$, fonction uniquement de la position. L'énergie totale devient alors une **fonctionnelle** de cette densité [28] :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.10)$$

Modèle de Thomas–Fermi

En 1927, Thomas et Fermi ont proposé un modèle fondé sur la statistique de Fermi–Dirac pour décrire la distribution électronique autour de noyaux lourds. Il repose sur l’hypothèse que les électrons sont uniformément répartis dans l’espace des phases, ce qui permet d’écrire [24] :

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} P_F^3(r) \quad (2.11)$$

En résolvant cette équation pour $P_F(r)$, on obtient une expression pour l’énergie cinétique, sous forme fonctionnelle : [31]

$$T_{\text{TF}}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr^3 \quad (2.12)$$

L’énergie totale d’un atome dans ce modèle devient : [24]

$$E_{\text{TF}}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr^3 + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.13)$$

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, **Hohenberg** et **Kohn** ont établi deux théorèmes fondamentaux :

2.4.1 Premier théorème :

La densité électronique $\rho(r)$ de l’état fondamental détermine *de manière unique* le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ à une constante additive près.

Autrement dit, si deux systèmes possèdent la même densité électronique mais des potentiels différents $V_{\text{ext}}^{(1)}$ et $V_{\text{ext}}^{(2)}$, alors [27] :

$$V_{\text{ext}}(1)(r) - V_{\text{ext}}(2)(r) = \text{constante} \quad (2.14)$$

Ce théorème implique que la densité électronique contient toute l’information nécessaire pour déterminer les propriétés physiques du système.

2.4.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Ce théorème affirme que l’énergie de l’état fondamental d’un système peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle d’énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$. La densité qui minimise cette énergie est

donc celle de l'état fondamental. Ce principe s'écrit mathématiquement [27] :

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\rho} E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

$$= \min_{\rho} \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.16)$$

$$= \min_{\rho} \left\{ \langle \Psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi[\rho] \rangle + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (2.17)$$

$$= \min_{\rho} \left\{ F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (2.18)$$

où :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.19)$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

$F_{\text{HK}}[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle du système à N électron.

$E[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie totale du système à N électrons.

Malheureusement, l'expression analytique de la fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ est inconnue, il est donc impossible d'appliquer directement ce théorème. Il faut procéder alors à d'autres approximations.

Équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham (1965) ont proposé de modéliser un système d'électrons interagissant par un système fictif d'électrons indépendants, ayant la même densité électronique. L'hamiltonien effectif s'écrit [29] :

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \right] \quad (2.21)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques associées sont [29] :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

où :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.23)$$

Le potentiel de Hartree :

$$V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.24)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation est défini par :

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.25)$$

$V_{n-e}(r)$: le potentiel d'interaction électron-noyau ou le potentiel externe.

Les deux équations (2.22) et (2.23) sont nommées les équations de Kohn-Sham. Dans cette approche, les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour le système fictif sans interaction sont connues, et la fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit [31] :

$$E_{\text{KS}}[\rho(r)] = T_{\text{KS}}[\rho(r)] + E_{\text{Hartree}}[\rho(r)] + E_{\text{XC}}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r)\rho(r) dr \quad (2.26)$$

Tel que :

- $T_{\text{KS}}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie cinétique du système des électrons sans interaction.
- $E_{\text{XC}}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation électronique.
- $E_{\text{Hartree}}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie d'interaction coulombienne répulsive entre les électrons (terme de Hartree).

La troisième équation proposée par Kohn et Sham représente la densité électronique du système à N électrons non-interagissant, qui est définie comme une somme sur l'ensemble des orbitales occupées [29] :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.27)$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière itérative et auto-cohérente. Pour commencer, nous devons créer une densité électronique initiale, notée $\rho_0(r)$. À partir de cette densité, nous construisons le potentiel effectif V_{eff} et donc l'Hamiltonien du système.

En résolvant ensuite les N équations de Schrödinger « monoélectroniques », nous obtenons les énergies ε_i et les états propres ϕ_i de Kohn-Sham. Une fois que nous avons obtenu ces fonctions d'onde, nous pouvons construire une nouvelle densité électronique $\rho(r)$ en prenant le carré du module de ces fonctions d'onde pour tous les états occupés (conformément à l'équation (2.27)).

Nous calculons ensuite l'énergie totale associée à cette densité. Si le critère de convergence est atteint pour cette énergie, le calcul s'arrête et nous avons alors les propriétés calculées. Cependant, si le critère de convergence n'est pas atteint, nous mélangeons la densité $\rho(r)$ avec $\rho_0(r)$ et la réintroduisons dans le cycle de convergence. Cette opération est répétée jusqu'à ce que nous obtenions une densité auto-cohérente.

Le principe de ce cycle itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham est décrit dans la figure(2.1).

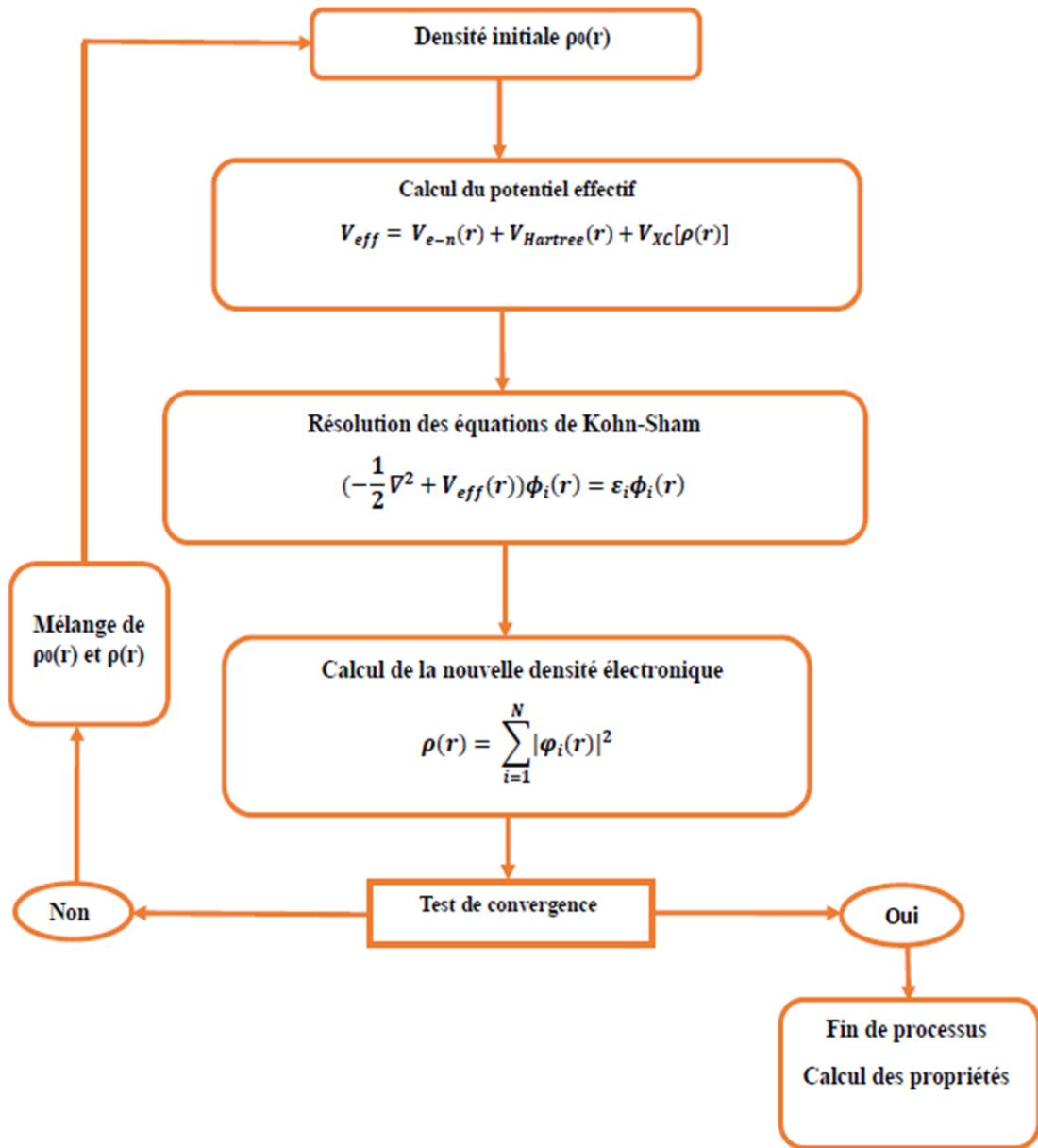


FIGURE 2.1 – Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'approche de Kohn-Sham ne fournit pas d'information sur la forme analytique de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$. Ce fonctionnel est nécessaire pour résoudre l'équation de Schrödinger mono-électronique et déterminer la densité électronique exacte d'un système à plusieurs électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation prend en compte les interactions entre électrons en mouvement, lesquelles peuvent être classées dans les deux catégories suivantes :

L'effet d'échange : En raison de la nature des électrons en tant que fermions, la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons doit être antisymétrique. Cette propriété implique qu'il est impossible de trouver deux électrons de même spin au même endroit de l'espace. Ce principe est connu sous le nom d'exclusion de Pauli ou de corrélation de Fermi.

L'effet de corrélation : La corrélation électronique correspond à l'interaction répulsive coulombienne entre les électrons due à leur charge. Cependant, dans l'approximation de Hartree-Fock, cet effet de corrélation est négligé.

Étant donné l'absence d'une expression analytique exacte pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, des approximations doivent être introduites. Parmi celles-ci, on trouve :

- L'approximation de la densité locale (LDA)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Ces approximations, telles que la LDA et la GGA, permettent de modéliser et d'estimer l'effet de corrélation dans le cadre de la méthode de Kohn-Sham. Elles fournissent une approximation fonctionnelle qui permet de calculer la densité électronique et d'obtenir des résultats numériques pour les systèmes à plusieurs électrons.

Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) repose sur l'hypothèse que certains systèmes, tels que les solides, peuvent être assimilés à un gaz homogène d'électrons, pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. Cette approximation suppose que la densité électronique est localement uniforme et varie donc lentement en fonction de la position $\mathbf{r}$.

Elle est donnée par [30] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

Approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA présente plusieurs limitations, car elle repose sur l'hypothèse d'homogénéité de la densité électronique. Cependant, dans la réalité, les systèmes atomiques et moléculaires présentent une densité électronique inhomogène, c'est-à-dire qu'elle varie spatialement.

Pour mieux modéliser ces variations, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été proposée. Dans ce cas, la fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime en fonction de la densité $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$ [30] :

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{\text{xc}}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (1.27)$$

où $f_{\text{xc}}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est la fonction dépendant à la fois de la densité électronique et de son gradient.

Pour les systèmes polarisés en spin, la fonctionnelle s'écrit [30] :

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) f_{\text{xc}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (1.28)$$

Comme pour la LDA et la LSDA (densité de spin locale), les expressions de f_{xc} en GGA sont généralement paramétrées sous forme analytique. Les plus utilisées sont :

- GGA-PW (Perdew-Wang)
- GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)

Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE)

GGA-PBE est une fonctionnelle d'échange-corrélation développée par J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof en 1996. Elle constitue une amélioration de la LDA en tenant compte du gradient spatial de la densité électronique.

Dans la DFT, l'énergie totale dépend de la densité électronique $\rho(r)$, et l'énergie d'échange-corrélation regroupe :

- L'énergie d'échange (effet Pauli)
- L'énergie de corrélation (mouvement corrélé des électrons)

GGA-PBE fournit une approximation plus précise que la LDA.

La formule générale simplifiée s'écrit [30] :

$$E_{\text{xc}}^{\text{PBE}}[\rho] = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{PBE}}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (1.29)$$

où :

- $\rho(r)$ est la densité électronique
- $\nabla\rho$ est le gradient de densité
- $\varepsilon_{xc}^{\text{PBE}}$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule selon PBE

2.5 Pseudopotentiels

Dans les méthodes de calcul des énergies totales basées sur les ondes planes (telles que les méthodes DFT), la représentation des interactions entre les électrons et les noyaux ioniques dans un solide peut être complexe. Les interactions coulombiennes entre les électrons de valence et les noyaux de cœur sont particulièrement difficiles à traiter en raison de leur faible convergence dans les calculs utilisant des ondes planes.

Les **pseudopotentiels** offrent une solution efficace en remplaçant l'interaction coulombienne dure des électrons de cœur par un potentiel effectif plus doux, ce qui permet de simplifier les calculs tout en conservant l'exactitude des résultats.

Objectif d'un pseudopotentiel : Il doit reproduire les propriétés de diffusion du potentiel ionique d'origine. Chaque composante du moment angulaire ($s, p, d, \dots$) subit une diffusion différente [31] :

$$V_{\text{pseudo}} = \sum_l V_l |lm\rangle\langle lm| \quad (1.30)$$

Si V_l est le même pour tous les l , le pseudopotentiel est dit **local**. Sinon, il est **non-local**, donc plus précis mais aussi plus complexe à manipuler numériquement.

L'approche des pseudopotentiels doit également refléter précisément la densité de charge de valence. Ainsi, la fonction d'onde pseudisée doit s'aligner avec la fonction totalement électronique au-delà d'un rayon spécifique R_c , tout en **préservant la norme** (c'est-à-dire un électron par fonction).

Types de Pseudopotentiels

2.5.1 Pseudopotentiels Normaux-Conservateurs (NCP) :

Les pseudopotentiels **normaux-conservateurs** sont générés de manière à ce que les fonctions d'onde pseudo correspondent exactement à celles des électrons de valence au-delà

d'un rayon de cœur R_c .

Cette correspondance garantit la **conservation de la norme** des fonctions d'onde, c'est-à-dire que chaque fonction d'onde pseudo transporte exactement un électron. Cela permet de préserver fidèlement la physique du système et d'assurer la reproduction des propriétés de diffusion du noyau central [31].

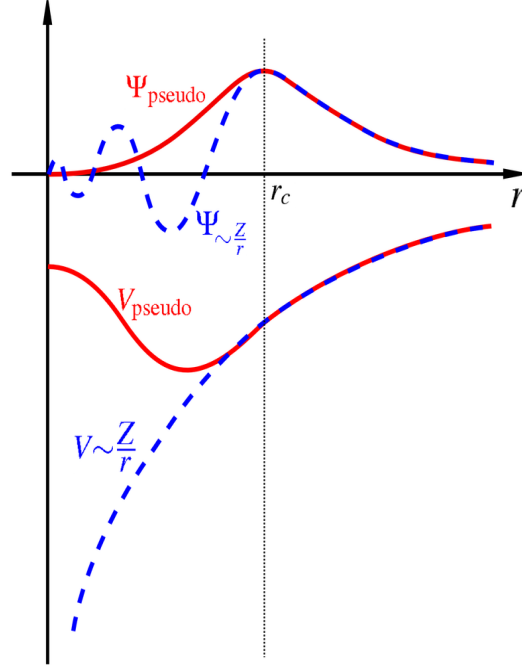


FIGURE 2.2 – Représentation schématisée des fonctions d'onde et des potentiels tout-électron et pseudisé [31]

2.5.2 pseudopotentiels ultrasouples (USP)

ont été développés pour réduire l'énergie de coupure nécessaire dans les calculs ab initio. En autorisant des fonctions d'onde plus lisses près du cœur, ils simplifient les calculs et les rendent plus efficaces, notamment pour les matériaux complexes ou les éléments lourds, tout en offrant une précision suffisante pour la plupart des propriétés électroniques.[32]

2.5.3 méthode PAW (Projector Augmented-Wave)

combine pseudopotentiels et approche tout-électron pour reconstruire la fonction d'onde complète. Elle assure une précision élevée comparable aux méthodes tout-électron avec

un coût numérique modéré. PAW est idéale pour étudier défauts, interfaces et propriétés magnétiques.[31]

2.5.4 pseudopotentiels optimisés

représentent une évolution des NCP visant à réduire l'énergie de coupure tout en maintenant une bonne transférabilité et une grande fidélité des propriétés électroniques. Ils sont générés selon des critères supplémentaires pour adoucir la fonction pseudo, ce qui améliore l'efficacité des calculs sans sacrifier la précision.[33]

2.6 Théorème de Bloch et ondes planes

En supposant connues les fonctionnelles d'échange-corrélation, il est possible de construire un hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des hamiltoniens mono-électroniques h_m satisfaisant l'équation aux valeurs propres[34] :

$$h_m \varphi_m = \varepsilon_m \varphi_m \quad (2.29)$$

On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch, qui s'énonce comme suit : dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une onde plane et d'une fonction ayant la périodicité du réseau [34] :

$$\varphi_{n_B, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n_B, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

où $u_{n_B, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une fonction périodique de même périodicité que le réseau cristallin, et $\mathbf{k}$ un vecteur du réseau réciproque. Pour déterminer ϕ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier [34] :

$$\phi_{n_s, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_{n_s, \mathbf{k}}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}, \quad n_B = 1, \dots, N_e \quad (2.31)$$

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau direct. Le réseau réciproque associé est également périodique, et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (PZB). Chaque duplication de la PZB correspond à une zone de Brillouin.

Où g représente un vecteur du réseau réciproque et k un vecteur de la zone de Brillouin. D'où l'expression de la fonction d'onde totale [34] :

$$\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{g}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.32)$$

Pourquoi les ondes planes ?

Les ondes planes dans un cristal sont représentées par les fonctions d'ondes de Bloch qui satisfont aux conditions de périodicité du réseau direct. Elles sont de la forme [35] :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_L} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

La solution la plus générale avec $\mathbf{g}$ vecteurs du réseau réciproque est [34] :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} W(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, deux difficultés majeures doivent être surmontées : - Les fonctions d'onde ϕ_m doivent être calculées pour un grand nombre d'électrons. - La base est infinie.

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la PZB et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points $\mathbf{k}$ (échantillonnage des points k). De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points k [34].

Pour résoudre le second, la base peut être tronquée : on ne retient que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une coupure E_{cut} :

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 < E_{\text{cut}} = \frac{1}{2}G_{\text{cut}}^2$$

Ce qui revient à sélectionner une sphère de rayon G_{cut} dans le réseau réciproque. La valeur de E_{cut} dépend du système étudié, notamment du pseudopotentiel utilisé.

2.6.1 Optimisation de la Géométrie dans CASTEP

L'optimisation géométrique vise à trouver la configuration atomique la plus stable d'un système moléculaire ou d'un matériau, en minimisant son énergie totale. CASTEP propose

différentes méthodes d'optimisation qui s'adaptent à la taille et à la complexité des systèmes étudiés. Parmi ces méthodes, on distingue [36] :

— **BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) :**

L'algorithme BFGS est un des plus utilisés pour optimiser la structure des matériaux dans CASTEP. Il repose sur l'approximation du potentiel d'énergie comme une fonction quadratique et met à jour une estimation de la courbure (la matrice de Hessienne) à chaque étape. Il est très efficace lorsque le système est bien conditionné, mais peut être lent ou échouer dans les cas plus complexes, comme ceux avec des contraintes sur la cellule.

— **LBFGS (Limited-memory BFGS) :**

LBFGS est une version simplifiée de l'algorithme BFGS, pensée pour les systèmes contenant un grand nombre d'atomes. Elle utilise moins de mémoire en conservant uniquement les informations les plus récentes. Dans CASTEP, cette méthode est souvent utilisée par défaut car elle est rapide, efficace et bien adaptée aux grands systèmes.

— **TPSD (Tangent-Plane-Scaling Dynamics) :**

TPSD est une méthode d'optimisation simple et fiable. Elle ne nécessite pas de calculs complexes et consomme peu de mémoire. Elle fonctionne bien lorsque certaines parties de la cellule sont fixées, comme dans le cas des interfaces. Elle peut parfois nécessiter un peu plus de temps pour converger vers une solution.

— **Damped MD (Damped Molecular Dynamics) :**

La dynamique moléculaire amortie (DMD) imite le mouvement des atomes tout en ralentissant leur dynamique pour permettre la stabilisation du système. Elle est particulièrement utile lorsque les autres méthodes échouent, notamment dans des systèmes complexes ou sous contraintes. En revanche, elle est souvent plus lente que BFGS ou LBFGS.

2.7 Conclusion

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), couplée aux approximations LDA et GGA et à l'utilisation de pseudopotentiels, constitue aujourd'hui l'un des outils les plus puissants pour explorer les propriétés électroniques des matériaux à l'échelle atomique. Grâce aux bases d'ondes planes et au théorème de Bloch, cette méthode permet de résoudre efficacement les équations de Kohn-Sham, même pour des structures complexes. Les algorithmes d'optimisation intégrés dans CASTEP, tels que BFGS ou LBFGS, offrent un cadre numérique robuste pour atteindre des configurations énergétiquement stables.

L'ensemble de ces concepts théoriques constitue le socle sur lequel repose l'étude du nitrure de gallium (GaN) en phase B1. Le chapitre suivant s'appuiera sur ces fondements pour analyser en détail la structure cristallographique de cette phase.

Chapitre 3

Structure cristalline du GaN

3.1 Introduction

Le nitrure de gallium (GaN) est un matériau semi-conducteur qui a suscité un intérêt croissant depuis plusieurs décennies en raison de ses propriétés électroniques et optiques remarquables. L'histoire du GaN remonte aux années 1930, mais ce n'est qu'à partir des années 1990, grâce aux avancées dans la croissance des couches minces et des substrats, que le GaN a trouvé des applications majeures, notamment dans les diodes électroluminescentes bleues et les lasers à diodes. Son rôle a été déterminant dans la révolution des technologies optoélectroniques et des dispositifs haute puissance.[36]

Par définition, le GaN est un composé binaire appartenant à la famille des semi-conducteurs III-V, formé d'atomes de gallium (Ga) et d'azote (N). Il se distingue par une bande interdite directe large, d'environ 3,4 eV à température ambiante, ce qui le rend particulièrement adapté aux applications optiques dans l'ultraviolet et le visible proche.[37]

Sur le plan cristallographique, le GaN cristallise majoritairement sous la forme wurtzite (structure hexagonale), bien que l'on puisse également obtenir une phase cubique de type zinc-blende (structure B3) par croissance sur des substrats spécifiques. En conditions extrêmes de pression, une transformation vers une structure de type rock-salt (B1) peut se produire.[38]

Les caractéristiques optiques du GaN, et en particulier son coefficient d'absorption élevé dans l'ultraviolet, sont directement liées à sa large bande interdite et à la nature directe de sa transition électronique. Cela lui confère une capacité exceptionnelle à absorber les photons de haute énergie

2.3 Propriétés cristallographiques

Le nitrure de gallium (GaN) se cristallise en deux formes distinctes à température ambiante : la structure hexagonale, connue sous le nom de *würtzite*, et la structure cubique, également appelée *blende de zinc* (ZnS). Sous haute pression, il adopte une structure semblable à celle du NaCl.[38]

Structure hexagonale (h-GaN) La structure hexagonale ou de type würtzite est thermodynamiquement très stable et se compose de deux sous-réseaux hexagonaux compacts. L'un contient les atomes de gallium (Ga), et l'autre les atomes d'azote (N), entrelacés et décalés selon l'axe c de $\frac{5}{8}$ ème de la cellule unitaire. Cette configuration est caractérisée par les paramètres de réseau a et c , ainsi que le rapport $u = \ell/c$, où ℓ représente la longueur de liaison Ga–N en rapport avec c . Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin prend une forme hexagonale[39].

Structure cubique (c-GaN) La structure blende de zinc (cubique) est thermodynamiquement métastable. Elle se compose de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes de gallium et d'azote, décalés d'un quart par rapport à la diagonale du réseau. Son réseau réciproque a la forme d'un octaèdre à faces tronquées [39].

Structure de type NaCl (phase B1) C'est la variété haute pression de la structure wurtzite, la transition entre les deux structures a lieu vers 50 GPa[39]. Elle est composée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes de gallium et d'azote, décalés de $a/2$.

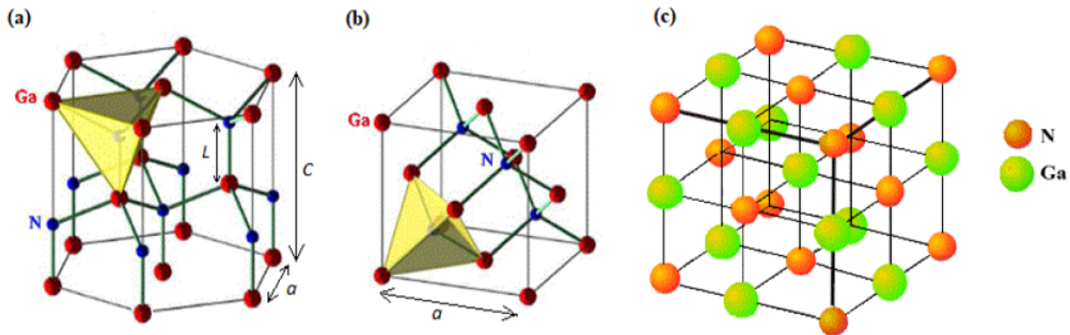


FIGURE 3.1 – Différentes structures de GaN : (a) Würtzite, (b) Blende de Zinc et (c) NaCl [40]

Choix de la structure B1 (NaCl) comme modèle pour l'étude optique sous pression

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur la phase **B1** du **nitru de gallium (GaN)** qui présente une **structure cubique de type NaCl**. Ce choix est justifié par des considérations scientifiques et techniques, appuyées par des calculs de mécanique quantique (**DFT**), utilisant l'enthalpie comme critère principal de stabilité, comme le montre l'étude de *Saad Saoud et al.* (2011) [41].

L'enthalpie : indicateur de stabilité

L'enthalpie est utilisée pour identifier la phase la plus stable. Elle est définie par la relation :

$$H = E + PV \quad (3.1)$$

où : E est l'énergie totale, P est la pression, V est le volume.

Sous l'effet de la pression, la phase présentant l'**enthalpie la plus basse** est **plus stable**. Les figures (3.1) et (3.3) montrent les croisements d'enthalpie en fonction de la pression, illustrant avec précision les points de transition entre les phases cubique zinc-blende (B3) ou hexagonale wurtzite (B4) et la phase rock-salt (B1).

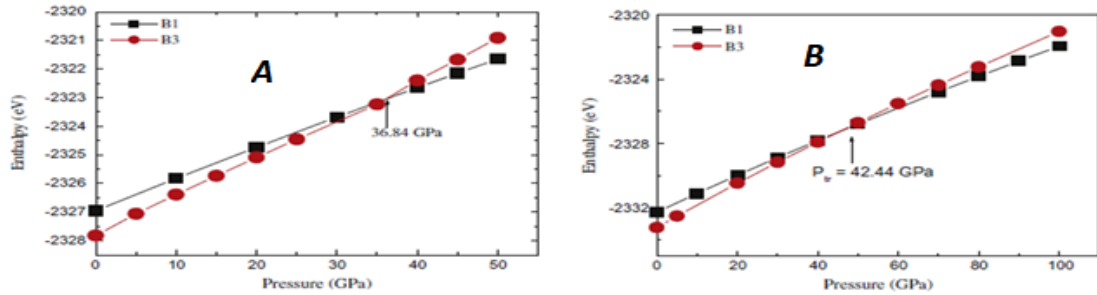


FIGURE 3.2 – (A) Pression de transition de la B3 $\rightarrow$ B1 (LDA) (B) Pressure of transition B3 $\rightarrow$ B1 (GGA). [41]

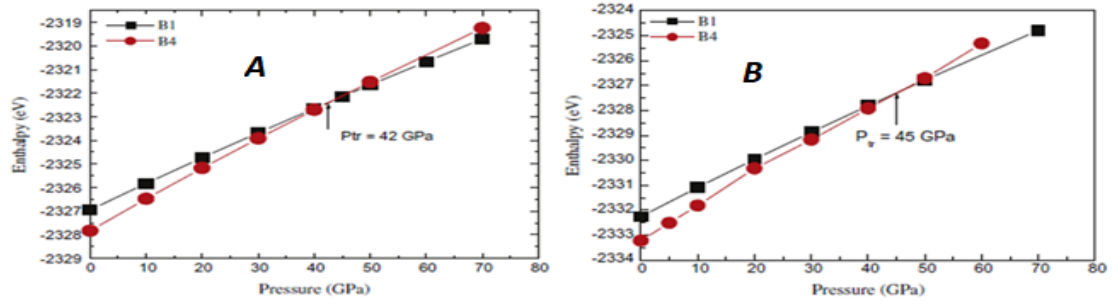


FIGURE 3.3 – (A) Pression de transition de la B4 $\rightarrow$ B1 (LDA) (B) Pressure of transition B4 $\rightarrow$ B1 (GGA). [41]

Transition wurtzite (B4) $\rightarrow$ rock-salt (B1)

La transition de phase du GaN de la structure hexagonale de type **wurtzite (B4)** vers la structure cubique **rock-salt (B1)** a été étudiée à l'aide de la DFT avec différentes approximations :

- **GGA (Generalized Gradient Approximation)** : la pression critique de transition calculée est d'environ **33,7 GPa**. figur (3.1)
- **LDA (Local Density Approximation)** : la pression critique de transition est légèrement plus basse, typiquement autour de **31–32 GPa**, selon les études DFT. figur (3.1)

Transition zinc-blende (B3) $\rightarrow$ rock-salt (B1)

La transition de phase du nitrure de gallium (GaN) de la structure cubique **zinc-blende (B3)** vers la structure cubique **rock-salt (B1)** a également été étudiée par la méthode DFT, avec différentes approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation :

- **GGA (Generalized Gradient Approximation)** : la pression de transition est calculée à environ **42 GPa**. figur (3.3)
- **LDA (Local Density Approximation)** : les calculs donnent un seuil de transition légèrement plus bas, autour de **40 GPa**. figur (3.3)

Cette étude étend notre compréhension de la réponse du GaN aux conditions extrêmes, essentielle pour prédire ses propriétés électroniques/mécaniques sous haute pression

3.2 Propriétés structurales du nitrure de gallium (GaN) en phase B1 (rocksalt) :

Figure (3.4) Représentation de la phase B1 (structure de type NaCl) du GaN. À gauche : vue tridimensionnelle (3D) de la structure B1. À droite : vues projetées de la structure selon trois orientations : **Top** (vue du dessus), **Front** (vue de face), **Right** (vue latérale droite).

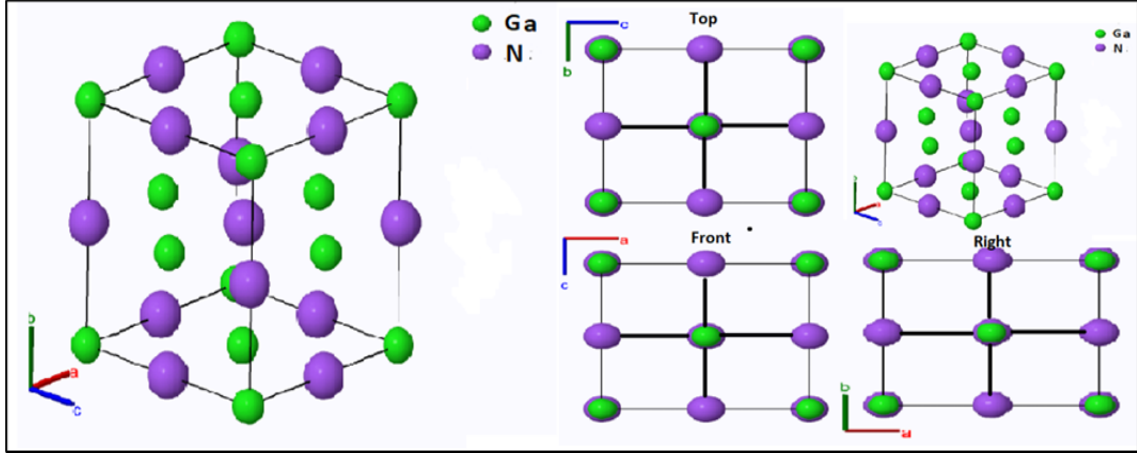


FIGURE 3.4 – (La structure "Rocksalt [42]

3.2.1 Cristallographie :

Le GaN en phase B1 adopte la structure cristalline de type halite (NaCl) cubique à faces centrées (groupe d'espace Fm-3m, n°225). La maille conventionnelle contient 4 atomes Ga et 4 N (4 formules unitaires).

Dans la structure **B1** (type NaCl), chaque atome de gallium (**Ga**) est entouré de six atomes d'azote (**N**) équidistants, formant une *coordination octaédrique*. Réciproquement, chaque atome de N est également coordonné à six atomes de Ga [44].

Les distances Ga–N dans cette phase sont plus grandes que dans la phase Wurtzite (B4). Par exemple, pour un paramètre de maille $a = 4,28 \text{ \AA}$, la distance Ga–N est d'environ $3,02 \text{ \AA}$, soit la moitié de la diagonale de face : $a/\sqrt{2}$.

Ce schéma contraste avec la phase B4, où la coordination est *tétraédrique* (4 voisins).

- **Environnement local Ga–N** : 6 voisins (chaque Ga est au centre d'un octaèdre formé de 6 N).
- **Positions atomiques** : Ga en $(0,0,0)$, N en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, soit $z_{\text{Ga}} = 0$, $z_{\text{N}} = \frac{1}{2}$ en coordonnées fractionnaires de la maille.

TABLE 3.1 – Paramètres de maille, module de compressibilité et son dérivé pour la phase B1 du GaN selon différentes méthodes.

Méthodes	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'	Réf.
Exp.	4.234	–	248	5.5	[45]
	4.234	–	323 ± 27	–	[46]
	4.234	–	–	3.5 ± 0.8	[47]
Autres calc.	4.184	4.184	233.313	4.531	[48]
	4.278	4.278	–	–	[49]
	4.263	6.028	218.9	4.15	[50]
	4.252	4.252	238.505	4.250	[51]
	4.269	–	–	–	[41]

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de manière détaillée la structure cristallographique du nitrure de gallium (GaN) et justifié le choix de la phase B1 (de type NaCl) comme modèle d'étude. Bien que le GaN adopte naturellement les structures wurtzite (B4) ou zinc-blende (B3) à pression ambiante, la phase B1 devient structurellement stable sous l'effet de hautes pressions. Cette stabilité en fait un excellent candidat pour des investigations théoriques poussées, notamment dans le cadre des simulations *ab initio*.

Nous avons également décrit les principales caractéristiques géométriques de cette phase : le groupe d'espace $\mathbf{Fm}\bar{3}\mathbf{m}$, le paramètre de maille, ainsi que la coordination atomique octaédrique (6 pour Ga et 6 pour N). Ces propriétés structurales jouent un rôle déterminant dans les comportements électroniques et optiques du matériau, justifiant pleinement leur prise en compte dans les calculs qui suivront.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier les propriétés électroniques et optiques du GaN en phase B1, en utilisant le code CASTEP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces simulations numériques permettront de mieux comprendre l'effet de la pression sur le comportement du matériau.

Chapitre 4

Étude Théorique des Propriétés Électroniques et Optiques du GaN à Structure Rocksalt

4.1 Introduction

Le nitrure de gallium (GaN) est un matériau semiconducteur clé pour les technologies optoélectroniques . dans sa phase cubique de type NaCl (B1), présente un intérêt particulier pour l'étude des propriétés électroniques et optiques sous conditions extrêmes. Bien que cette phase soit métastable à pression ambiante elle peut être stabilisée par application d'une pression hydrostatique . Dans ce travail nous avons effectué des calculs DFT l'aide du code CASTEP afin d'étudier l'évolution de la structure de bande de la densité d'états électroniques (DOS) ainsi que des propriétés optiques (fonction diélectrique ; indice de réfraction, absorption, réflectivité) du GaN-B1 sous pressions hydrostatiques comprises entre 0 et 10 GPa. Ces résultats visent à mieux comprendre l'impact de la contrainte sur le comportement électronique et optique du GaN dans cette phase cubique.

4.2 Logiciels et outils utilisés

Materials Studio est un logiciel de simulation et de modélisation des matériaux. Il est développé et distribué par BIOVIA , une entreprise spécialisée dans les logiciels de recherche en chimie bio-informatique, chémoinformatique, simulation dynamique moléculaire et mécanique quantique. Ce logiciel est utilisé dans la recherche avancée sur divers matériaux tels que : les

polymères, les nanotubes de carbone, les catalyseurs, les métaux, et les céramiques.

4.2.1 Présentation générale du module CASTEP

Le module **CASTEP** (Cambridge Sequential Total Energy Package) est un code de calcul de mécanique quantique *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il permet l'étude précise des propriétés des cristaux, surfaces et matériaux à l'état solide, en utilisant une base d'ondes planes et des pseudopotentiels.

CASTEP offre une large gamme de fonctionnalités permettant de réaliser différents types de calculs selon les besoins de l'étude :

- **Calcul d'énergie ponctuelle** (*Single-point energy calculation*) : pour évaluer l'énergie totale d'un système à une géométrie donnée.
- **Optimisation de la géométrie** (*Geometry optimization*) : pour déterminer la structure la plus stable énergétiquement.
- **Dynamique moléculaire** (*Molecular dynamics*) : pour simuler le comportement thermique ou temporel d'un système atomique.
- **Calcul des constantes élastiques** (*Elastic constants calculations*) : pour déterminer les réponses mécaniques du matériau.
- **Recherche et confirmation d'état de transition** (*Transition state search and confirmation*) : pour étudier les mécanismes réactionnels ou les processus de diffusion.
- **Calcul de propriétés électroniques et optiques** :
Structure de bande (*Band structure*), Densité d'états électroniques (DOS), Différence de densité électronique, Propriétés optiques (fonction diélectrique, réflectivité, Spectres de phonons).

Grâce à sa précision et à sa compatibilité avec les modules de visualisation de Materials Studio, CASTEP est largement utilisé pour la prédiction des propriétés fondamentales des matériaux, notamment dans le contexte de l'étude des effets de la pression sur les semi-conducteurs comme le GaN.

4.2.1 Construction de la structure cristalline (Phase B1 – type NaCl)

La construction du modèle cristallin de la phase B1 (structure de type NaCl) du GaN est réalisée à l'aide du module *Crystal Builder* dans *Materials Studio*. Cette structure cubique à faces centrées (cFCC) est caractérisée par le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225). Figure (4.1–

Représentation des étapes successives menant à la modélisation de la structure cristalline du matériau.

1. **Ouverture du module Crystal Builder** : Cliquez **Crystal Builder**, pour initier la création d'une nouvelle structure cristalline.
2. **Définition du groupe d'espace** : Sélectionner le groupe d'espace **Fm-3m**, correspondant au numéro 225 dans le système de classification des groupes d'espace.
3. **Paramètre de maille** : Saisir la valeur suivante pour le paramètre de maille cubique : $a = 4,269 \text{ \AA}$ Cette valeur correspond au paramètre de maille de la phase B1 du nitrure de gallium (GaN), obtenue par calculs DFT ou extraite de la littérature.

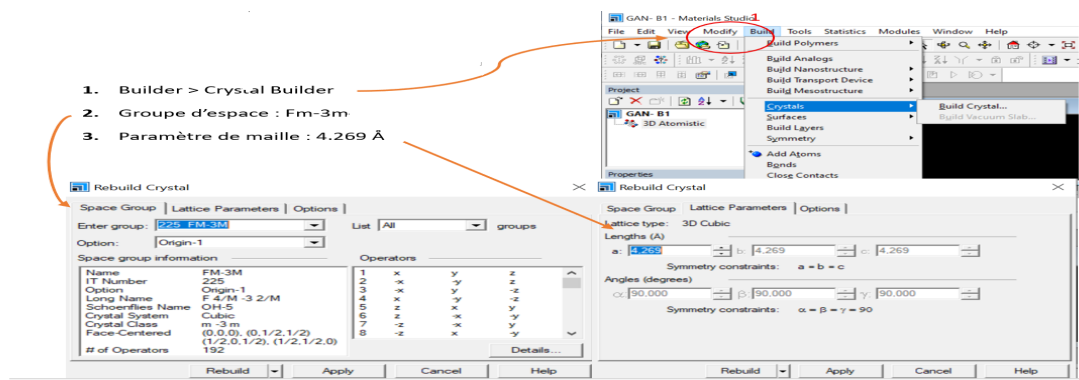


FIGURE 4.1 – LES Étapes du Construction de la structure cristalline

figure (4.2) explicative sous forme de schéma représentant les étapes d'ajout des atomes Ga et N après création de la cellule cristalline via Crystal Builder.

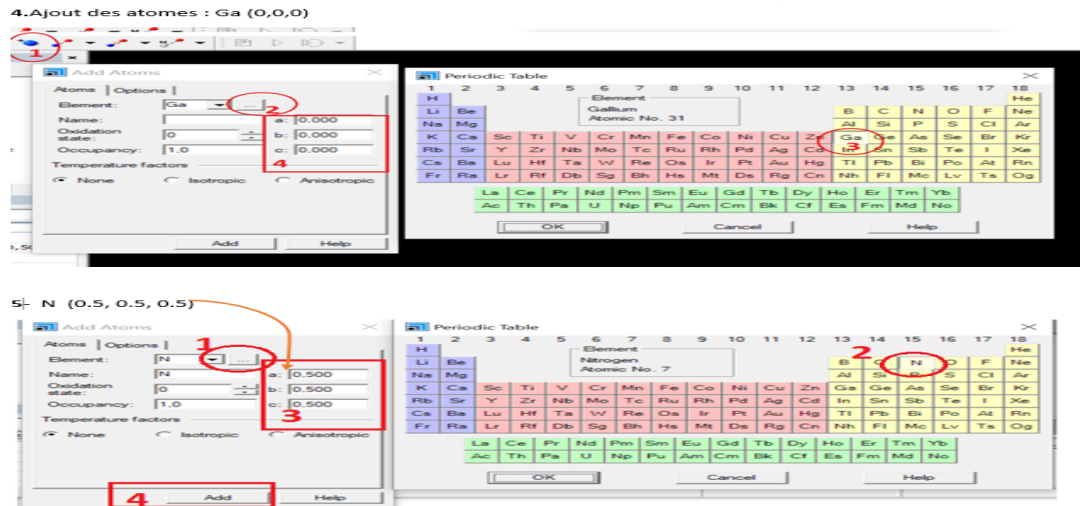


FIGURE 4.2 – Étapes d'ajout des atomes Ga et N dans la structure B1

4.2.2 calcul d'optimisation géométrique (CASTEP)

Une fois la structure cristalline construite, l'étape suivante consiste à optimiser sa géométrie

1. **Accès au module de calcul** : Sélectionnez la structure dans l'espace de travail, puis accédez au menu **Calculation**.
2. **Onglet Calculation** : Task (Tâche) :Geometry Optimization
3. **Functional** : GGA (PBE)
4. **Onglet Geometry (More)** : Définir les critères de convergence suivants :

Energy : 5.0×10^{-6} eV/atom Force : 0.01 eV/Å Displacement : 5.0×10^{-4} Å

Figure(4.3) Processus d'optimisation géométrique d'une structure cristalline à l'aide du logiciel CASTEP.

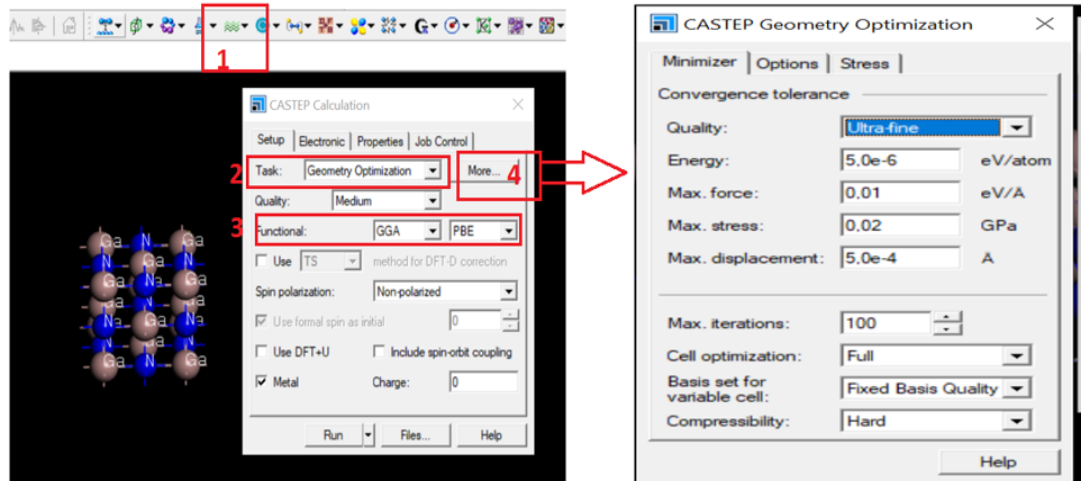


FIGURE 4.3 – Étapes du calcul d'optimisation géométrique (CASTEP)

5. Onglet **Electronic** :

L'image ci-dessus illustre la configuration des paramètres électroniques dans l'onglet **Electronic** du module **CASTEP**, étape essentielle avant d'exécuter un calcul *ab initio*.

Les éléments définis sont :

- **Grille de k-points** : $8 \times 8 \times 8$ pour un bon échantillonnage de la zone de Brillouin.
- **Tolérance SCF** : 1×10^{-6} eV, assurant une convergence précise du cycle auto-cohérent.

- **Énergie de coupure (Energy cut-off)** : 500 eV, garantissant une base d'ondes planes suffisamment large.

La dernière partie de figure(4.4)montre le choix du **nombre de cœurs CPU** alloués à l'exécution ainsi que le bouton « **Run** » permettant de **lancer le calcul DFT**.

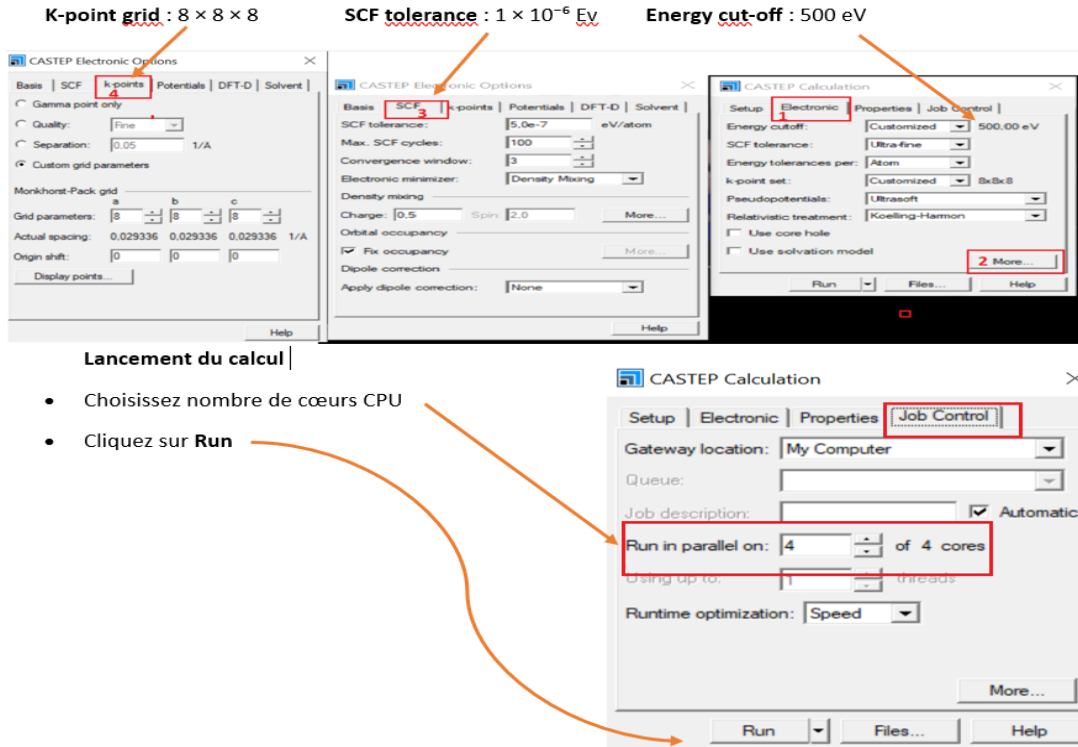


FIGURE 4.4 – Configuration des paramètres dans l'onglet Electronic pour le calcul du module CASTEP.

Configuration des propriétés électroniques et optiques (CASTEP)

1. Sélection de la tâche

Menu : **Calculation** > **Setup** Tâche choisie : **Properties**

→ Ce mode permet le calcul de propriétés électroniques (structure de bande, densité d'états) et optiques.

2. Choix de la méthode Fonctionnelle d'échange-corrélation : **GGA-PBE**

→ Méthode standard pour les matériaux semi-conducteurs.

3. Activation des propriétés électroniques

Cocher les options suivantes :

- **Band Structure** : pour le calcul de la structure de bande.
- **Density of States (DOS)** : pour la densité d'états électroniques.

Paramètres associés :

- Plage d'énergie : jusqu'à 10eV au-dessus du niveau de Fermi.
- Maillage **k**-points : *Fine*
- Séparation **k** dans le chemin de bande : 0.015^{-1}

4. Activation des propriétés optiques

Cocher : **Optical Properties**

→ Permet le calcul de l'absorption, réflectivité, fonction diélectrique, perte d'énergie, etc.

5. Analyse de population

Cocher : **Population Analysis**

→ Fournit une estimation de la distribution des charges électroniques autour des atomes . Figure (4.5) Définition des paramètres pour le calcul des propriétés électroniques et optiques.

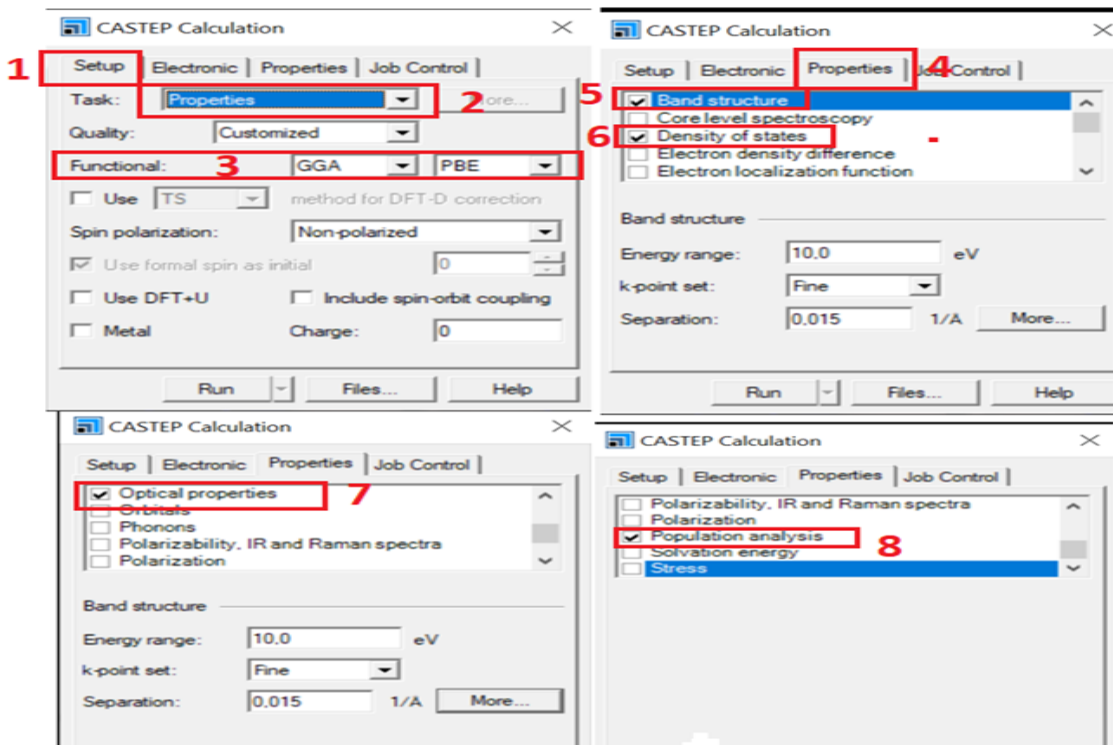


FIGURE 4.5 – Configuration des propriétés électroniques et optiques

6. Définition du chemin dans l'espace réciproque (k-space)

figure(4.6)represent comment définir un chemin standard dans la zone de Brillouin :

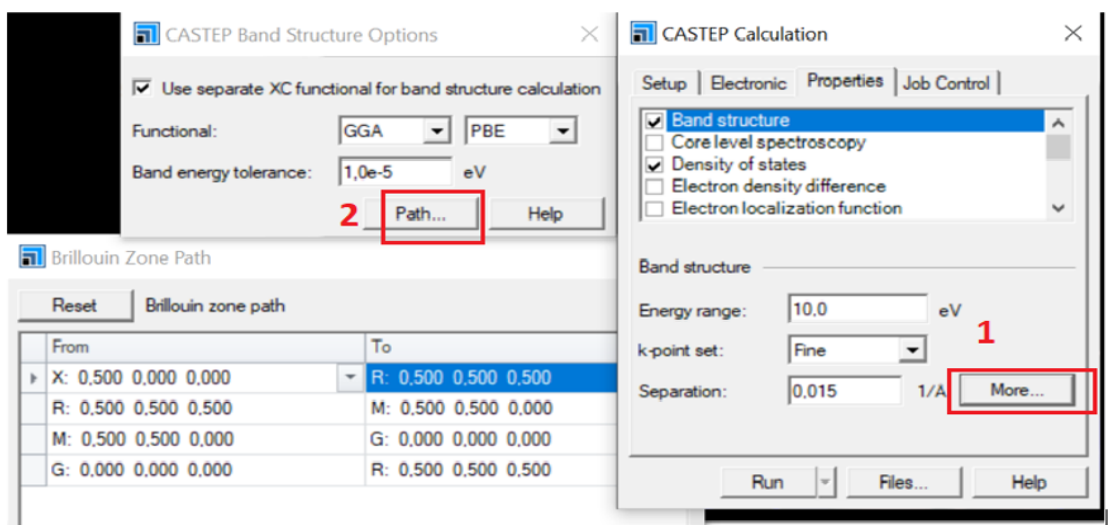


FIGURE 4.6 – Configuration des propriétés électroniques et optiques

la dernière étape consiste à lancer le calcul. Pour cela, le nombre de cœurs CPU est sélectionné en fonction des capacités de la machine. Une fois cette configuration effectuée, le calcul est démarré en cliquant sur le bouton “Run”

4.3 Resultant des Propriétés électroniques et optique du GaN en phase B1

Après l'exécution du calcul CASTEP, l'analyse des résultats s'effectue à travers le module Analysis de Materials Studio. Pour l'étude des propriétés électroniques, figure (4.7) explicative sous forme de schéma représentant les étapes analysis band structure et densité d'état

1. Accédez au menu **Analysis >(A) band structe ou (b)Density of States**.
2. Sélectionnez le type de densité à visualiser : **PDOS** (densité d'états projetée par atome)
3. Cliquez sur **Calculate** pour lancer le post-traitement.
4. Cliquez sur **View** pour afficher la courbe correspondante.

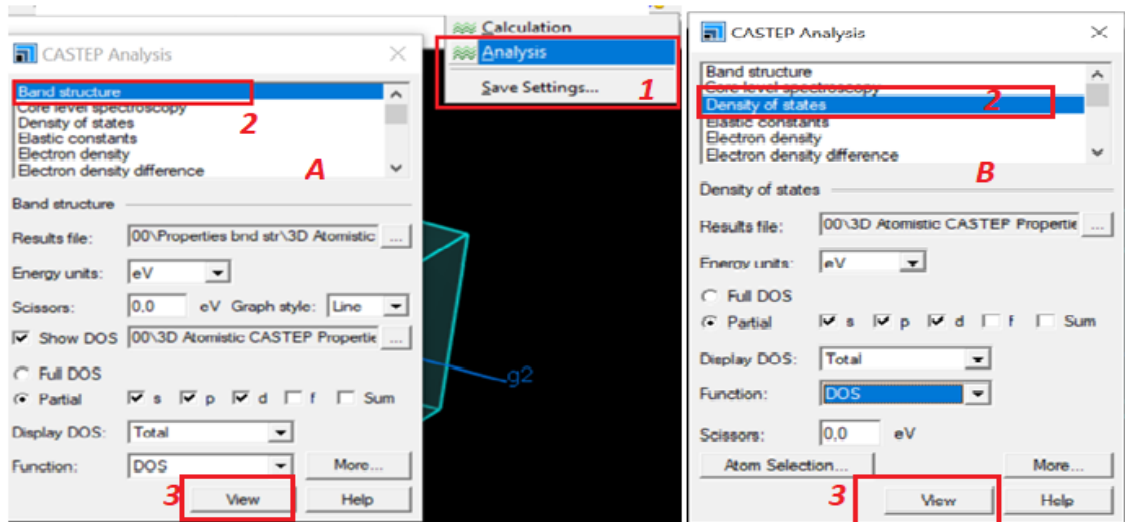


FIGURE 4.7 – les étapes Analyse des propriétés optiques

Figure (4.8) explicative sous forme de schéma représentant les étapes L'analyse des propriétés optiques suit une démarche similaire En accédant à Analyse des propriétés optiques

1. Accédez au menu **Analysis > Optical Properties**.
2. Choisissez le type de propriété à analyser : **Dielectric Function ; Refractive Index ; Absorption ; Reflectivity ; Energy Loss Function** .
3. Cliquez sur **Calculate** pour générer les données.
4. Cliquez sur **View** pour visualiser le graphe correspondant.

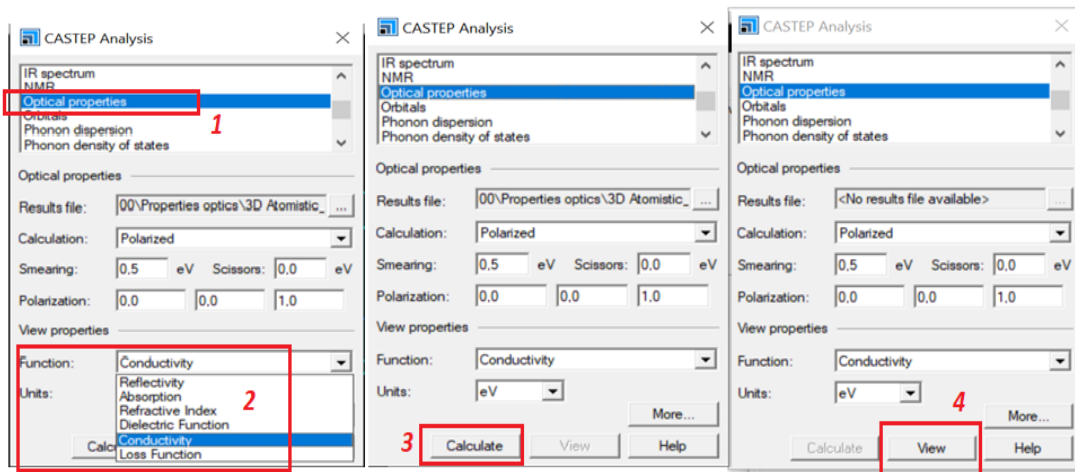


FIGURE 4.8 – les étapes analysis band structure et densité d'état

4.3.1 Structure de bande

La structure de bande décrit la manière dont les énergies des électrons se répartissent dans un matériau cristallin en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dans l'espace réciproque. Elle résulte de la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée à un système périodique, tel qu'un cristal[51].

Dans une approximation quadratique autour du minimum d'une bande, l'énergie électronique peut être exprimée par :

$$E_n(\mathbf{k}) \approx E_{n,0} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \quad (4.1)$$

où :

- $E_n(\mathbf{k})$ est l'énergie de la bande n au vecteur d'onde $\mathbf{k}$,
- $E_{n,0}$ est l'énergie au minimum de la bande (généralement en Γ),
- $\hbar$ est la constante de Planck réduite,
- m^* est la masse effective de l'électron dans la bande considérée.

la structure de bande Ce qu'elle montre

- **Bande de valence** : ensemble des niveaux d'énergie occupés par les électrons à l'état fondamental. Elle correspond à la zone la plus haute remplie d'électrons dans un cristal.
- **Bande de conduction** : ensemble des niveaux d'énergie inoccupés que les électrons peuvent atteindre lorsqu'ils sont excités (thermiquement ou optiquement). Ces états sont responsables du transport électrique et des transitions optiques.
- **Bande interdite (gap)** : intervalle d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction

4.3.2 Analyse de la structure de bande et de la densité d'états du GaN-B1 à pression nulle

Dans cette étude, la structure électronique du nitrure de gallium (GaN) en phase B1 a été examinée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le logiciel *CASTEP*. La phase B1 correspond à une structure cubique de type NaCl (*rocksalt*).

La figure (4.8) illustre la structure de bande électronique du GaN-B1 le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, notamment les points W , L , Γ (G), X , W et K .

L'énergie est exprimée en électron-volts (eV), et la ligne horizontale en pointillés représente le niveau de Fermi (E_f).

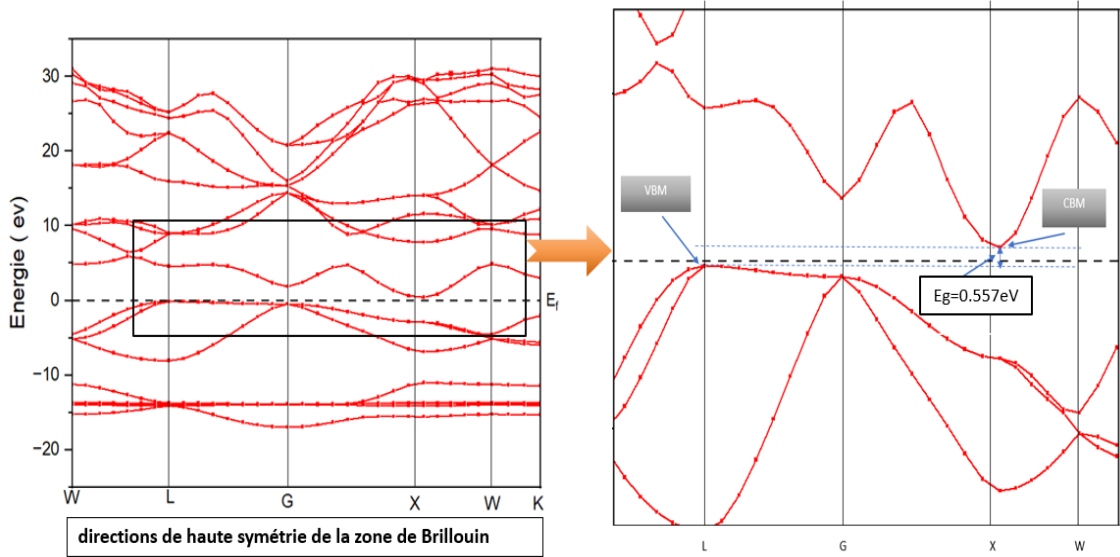


FIGURE 4.9 – Structure de bande du GaN en phase B1 à $P = 0$ GPa le long des directions de haute symétrie.

À pression ambiante ($P = 0$ GPa), l'analyse révèle que le GaN en phase B1 présente un **gap indirect étroit** d'environ **0,557 eV**, situé entre le maximum de la bande de valence au point L et le minimum de la bande de conduction au point X . Cette valeur est inférieure à celles rapportées dans la littérature : 0,94 eV [47], 1,036 eV [49], 0,777 eV [53] et 1,9 eV [56].

Ce *gap* joue un rôle crucial dans la compréhension des propriétés électroniques et optiques du matériau. Sa nature indirecte, combinée à une faible valeur énergétique, suggère que le GaN-B1 pourrait théoriquement absorber des photons de basse énergie, en particulier dans le domaine de l'infrarouge proche. Cela rend cette phase du GaN intéressante pour certaines applications optoélectroniques, telles que les photodétecteurs ou les cellules solaires sensibles à large spectre.

4.3.3 Analyse de la structure de bande du GaN-B1 sous pression hydrostatique

L'augmentation de la pression hydrostatique entraîne une modification significative de la structure électronique du nitrure de gallium en phase B1 (type NaCl). Les calculs DFT réalisés avec l'approximation GGA-PBE montrent une ouverture progressive de la bande interdite

(*band gap*). La figure (4.10) montre l'évolution des bandes électroniques sous différentes pressions, tandis que le tableau (4.1) résume les valeurs numériques du gap.

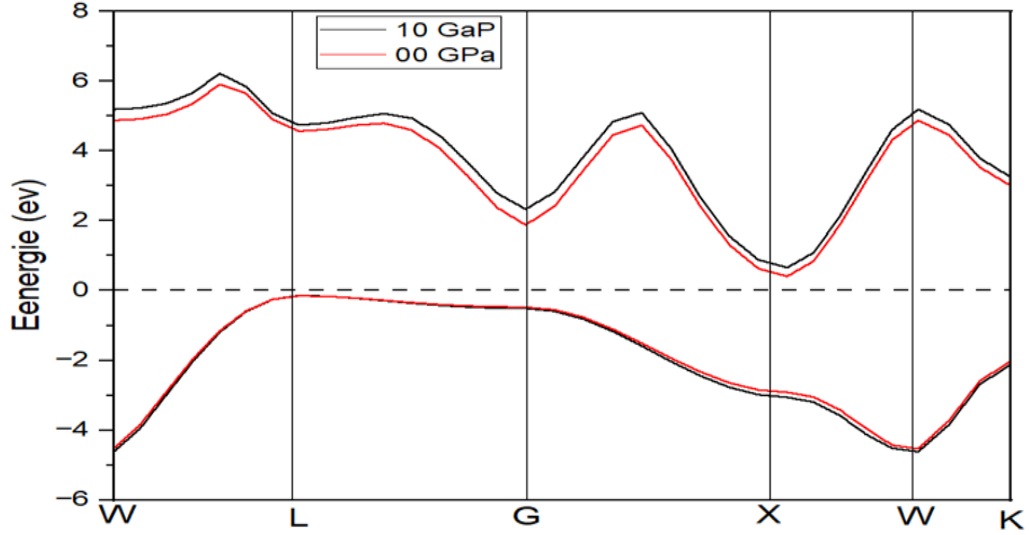


FIGURE 4.10 – Structure de bande du GaN-B1 en fonction de la pression (0 à 10 GPa)

TABLE 4.1 – Variation du gap énergétique du GaN-B1 en fonction de la pression.

Pression (GPa)	0	2	4	6	8	10
Gap (eV)	0.557	0.615	0.649	0.699	0.751	0.810

Les résultats indiquent une augmentation quasi-linéaire du *band gap* d'environ +0.025 eV/GPa

Effets de la pression sur la structure électronique

- **Augmentation du gap** : Le gap reste indirect ($L \rightarrow X$) et s'ouvre de ~ 0.25 eV entre 0 et 10 GPa.
- **Élargissement des bandes** : La compression augmente le recouvrement orbitalaire Ga-N, ce qui accroît la largeur des bandes de valence et de conduction.
- **Caractère indirect conservé** : Le maximum de bande de valence (VBM) se situe toujours au point L , et le minimum de conduction (CBM) au point X .

Interprétation physique de l'augmentation du *gap*

Lorsque la pression augmente, le volume de la cellule unitaire diminue, rapprochant les atomes de Ga et de N. Cela renforce les effets de recouvrement entre les orbitales Ga-4s/4p et N-2p, ce qui :

- élève en énergie les états antiliants de conduction ;
- abaisse les états de liaison (valence) ;
- augmente la séparation énergétique, donc le *gap*.

Conséquences électroniques et optiques

Le *gap* fondamental du GaN-B1 étant indirect ($L \rightarrow X$), les transitions électroniques nécessitent l'émission ou l'absorption d'un phonon pour satisfaire la conservation du moment cristallin. Cela a deux conséquences :

- **Faible absorption optique près du seuil** : Les transitions directes sont moins probables, ce qui limite l'absorption proche du *gap*.
- **Émission lumineuse intrinsèque faible** : En raison du caractère indirect, le GaN-B1 n'est pas un bon candidat pour les applications d'émission optique (LED, laser).

En résumé, la compression isotrope du GaN-B1 augmente son *band gap* tout en conservant son caractère indirect, modifiant ainsi profondément ses propriétés électroniques et optiques.

4.3.4 Densité des états

Définition :

La densité des états électroniques (ou *Density of States*, *DOS*) représente le nombre d'états quantiques accessibles aux électrons à une énergie donnée dans un matériau. Elle est notée $D(E)$, où E est l'énergie. Plus précisément, $D(E)dE$ correspond au nombre d'états électroniques disponibles dans l'intervalle $[E, E + dE]$ par unité de volume.

La fonction DOS dépend fortement de la structure électronique du matériau, déterminée par les solutions de l'équation de Schrödinger dans le réseau cristallin. À certaines énergies, de nombreux états sont accessibles (grande DOS), alors qu'à d'autres, aucun état n'est autorisé (DOS nulle). Dans un semi-conducteur par exemple, la DOS est nulle dans la bande interdite (*gap*), entre la bande de valence (états occupés) et la bande de conduction (états vides). .

Formulation mathématique [54] :

La densité d'états électronique peut être exprimée à partir de la structure de bande $E_n(\mathbf{k})$, où n est l'indice de bande et $\mathbf{k}$ le vecteur d'onde dans l'espace réciproque :

$$D(E) = \sum_n \int_{1\text{ère zone de Brillouin}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \quad (4.2)$$

Cette intégrale permet de calculer le nombre d'états par unité d'énergie et par unité de volume, à partir des solutions des équations de Kohn-Sham.

Analyse de la densité d'états (PDOS) pour GaN en phase B1

La figure (4.11) montre la densité partielle (PDOS) pour les atomes de gallium (Ga) et d'azote (N) dans la structure B1 du GaN. La PDOS permet d'identifier les contributions des orbitales atomiques s , p et d à chaque énergie.

- **Contribution de Ga** : Les orbitales $4s$ et $4p$ contribuent majoritairement à la bande de conduction.
- **Contribution de N** : Les orbitales $2p$ de l'azote dominent la bande de valence.
- **Gap** : On observe une zone d'énergie sans état électronique (gap indirect) entre les contributions des bandes de valence et de conduction.

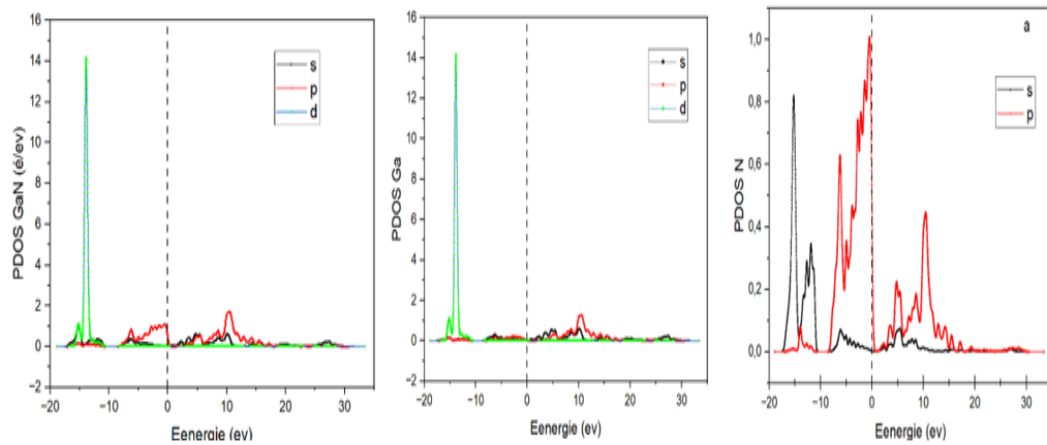


FIGURE 4.11 – L'analyse de la densité des états (PDOS) dans la phase B1)

Ce d'analyse permet de mieux comprendre l'origine des propriétés électroniques et optiques du matériau. En particulier, le positionnement des pics dans la PDOS est directement lié aux états électroniques responsables des transitions optiques observées dans la section suivante.

4.4 Propriétés optiques du GaN en phase B1

4.4.1 Absorption optique

Définition générale

L'absorption optique dans un semi-conducteur correspond au processus par lequel un photon incident d'énergie $h\nu$ est absorbé par le matériau, provoquant la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette transition n'est possible que si $h\nu \geq E_g$, où E_g est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

Ce phénomène est à la base de nombreuses applications optoélectroniques, notamment dans les cellules photovoltaïques où la génération d'une paire électron-trou est essentielle pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Le **coefficient d'absorption** α (exprimé en cm^{-1}) caractérise la probabilité d'absorption d'un photon par unité de distance. Sa dépendance à l'énergie photonique est décrite par la loi de Beer-Lambert [8] :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\nu) x} \quad (4.3)$$

où $I(x)$ est l'intensité lumineuse après un parcours x dans le matériau, et I_0 l'intensité incidente.

Transitions inter-bandes

- **Gap direct** (ex. GaAs, InP) : la transition optique conserve le vecteur d'onde k de l'électron. L'absorption proche du seuil ($h\nu \approx E_g$) est donnée, dans l'approximation des bandes paraboliques, par [8] :

$$\alpha(h\nu) \propto \sqrt{h\nu - E_g} \quad (4.4)$$

- **Gap indirect** (ex. Si, Ge, GaN-B1) : un phonon est nécessaire pour conserver l'impulsion. Le coefficient d'absorption dépend alors de l'énergie du phonon et de la température (par la densité de phonons) [?] :

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g \pm E_{\text{phonon}})^2 \quad (4.5)$$

Absorption spectrale et sélective

Chaque semi-conducteur présente une courbe d'absorption caractéristique $\alpha(\lambda)$ ou $\alpha(E)$, qui reflète sa structure de bande. Cette courbe permet d'identifier les longueurs d'onde efficacement absorbées, ce qui guide le choix du matériau pour des applications spécifiques (UV, visible, IR).

4.4.2 Absorption à une pression nulle

Le graphe de la figure (4.12) ci-dessous montre l'évolution du coefficient d'absorption (cm^{-1}) en fonction de l'énergie des photons (exprimée en eV) pour le GaN en phase B1, à pression ambiante ($P = 0$ GPa).

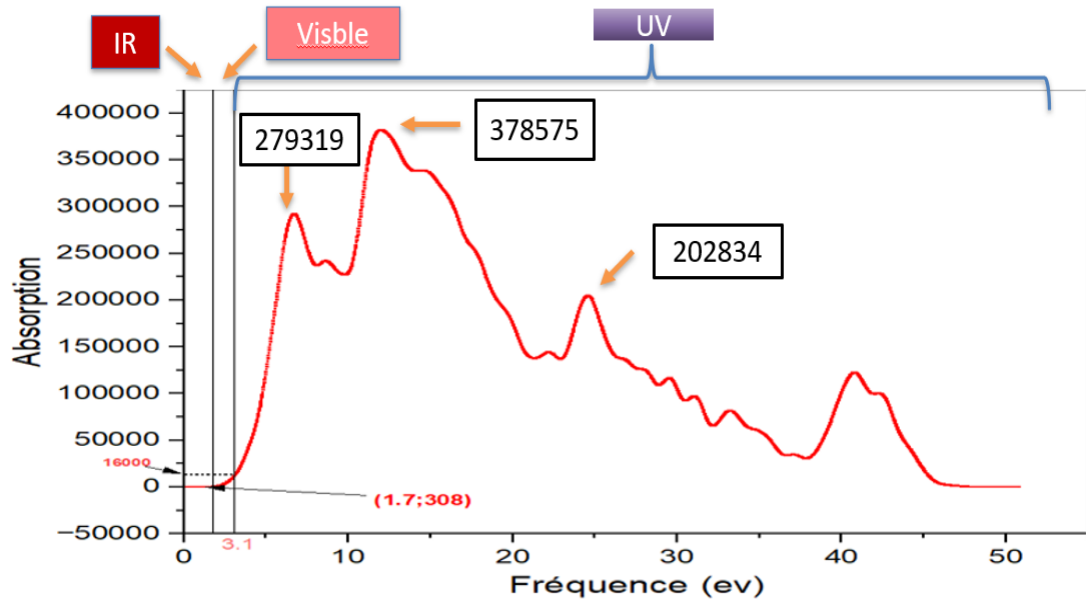


FIGURE 4.12 – Absorption en fonction de l'énergie (eV) du GaN pour une pression nulle

Résultats du spectre d'absorption optique

Le spectre d'absorption présente les caractéristiques suivantes :

- **Seuil d'absorption vers 0,557 eV** : Le matériau commence à absorber significativement la lumière à une énergie proche de 0,557 eV, ce qui correspond à son *gap indirect*. En dessous de cette énergie, l'absorption est quasi nulle, typique des semi-conducteurs.
- **Augmentation progressive de l'absorption** : Après le seuil, l'absorption croît progressivement, traduisant une probabilité croissante de transitions électroniques *assistées par phonons*, typiques d'un gap indirect.

- **Pic principal marqué entre 10 et 15 eV** : Ce pic correspond à une absorption intense, liée à des *transitions électroniques directes* vers des bandes de conduction supérieures, où la densité d'états est élevée.
- **Oscillations et pics secondaires entre 20 et 40 eV** : Ces irrégularités sont dues à la complexité de la structure électronique du GaN, révélant plusieurs bandes accessibles à haute énergie.
- **Décroissance rapide de l'absorption au-delà de 45 eV** : Cela marque la limite supérieure des transitions optiquement actives dans ce matériau.

Interprétation physique

Gap indirect et absorption phonon-assistée. La nature indirecte du gap électronique implique que les transitions valence $\rightarrow$ conduction nécessitent un **changement de vecteur d'onde**, donc l'intervention d'un phonon. Cela rend les transitions moins probables qu'en présence d'un gap direct, d'où un *seuil d'absorption progressif* et une intensité relativement faible autour du seuil.

Absorption dans le visible et l'ultraviolet. À partir de ~ 1 eV, l'absorption augmente fortement jusqu'au pic principal. Cela indique que le GaN-B1 peut absorber efficacement *une large gamme du spectre électromagnétique* : infrarouge proche, visible, et ultraviolet. Ce comportement est favorable aux applications *optoélectroniques et photovoltaïques*.

Transitions optiques multiples. Les pics secondaires et oscillations observés entre 20 et 40 eV traduisent une *complexité de la structure de bande*, avec plusieurs transitions optiques possibles. Cela peut influencer la réponse optique du matériau, sa conductivité optique et sa fonction diélectrique.

4.4.3 Absorption à différentes pressions

La figure (4.13) montre le spectre d'absorption optique du GaN en phase B1 en fonction de la fréquence (en eV), pour différentes pressions appliquées :

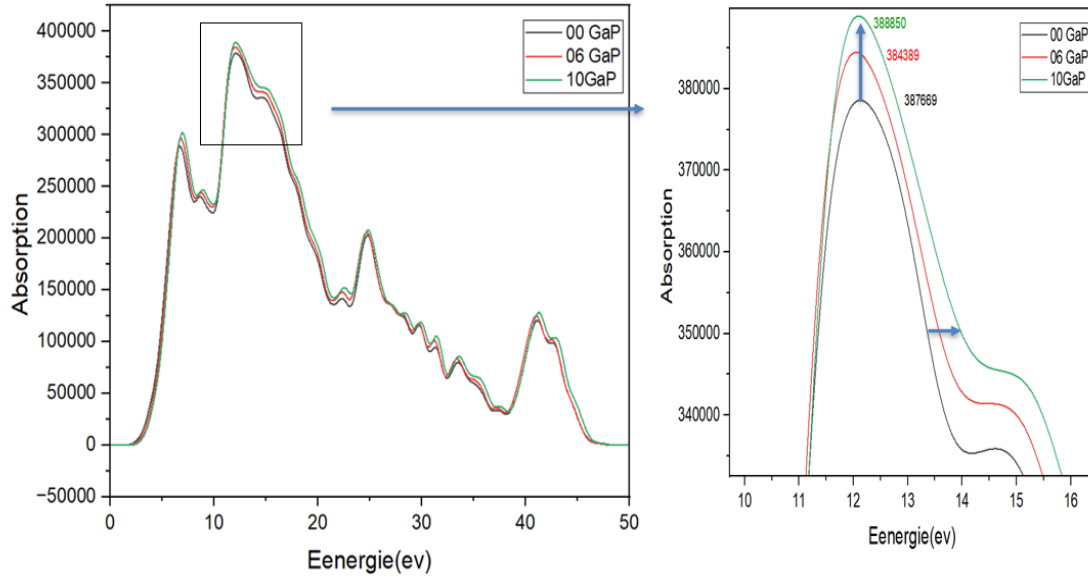


FIGURE 4.13 – Absorption en fonction de la fréquence (eV) du GaN pour différentes pressions

Analyse des résultats

- Les calculs DFT (GGA/PBE) permettent d'obtenir le spectre d'absorption optique du GaN sous différentes pressions.
- L'absorption optique est directement liée aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, donc à la structure de bande du matériau.
- Lorsque la pression augmente, on observe généralement :
 - Une variation du seuil d'absorption, liée à la modification du gap électronique.
 - Un déplacement des pics d'absorption Vers des énergies plus élevées

Interprétation physique

- L'augmentation de la pression réduit la distance interatomique dans le réseau cristallin de GaN.
- Cette compression modifie la structure électronique du matériau, notamment :
 - L'élargissement du gap énergétique.

- La forme et la dispersion des bandes électroniques.
- Le décalage vers des énergies plus élevées des pics d'absorption est souvent associé à un élargissement du gap, ce qui signifie que les électrons nécessitent plus d'énergie pour passer de la bande de valence à la bande de conduction.
- La densité électronique et l'hybridation des orbitales atomiques sont modifiées à pression élevée, influençant ainsi les propriétés optiques et électroniques globales du matériau.

En résumé :

- **Plus de pression $\Rightarrow$ atomes plus proches $\Rightarrow$ gap plus grand.**
- **Gap plus grand $\Rightarrow$ absorption UV renforcée, absorption visible réduite.**
- Le GaN sous pression est donc un excellent candidat pour les dispositifs optoélectroniques dans l'UV.

4.4.4 Réflectivité

La réflectivité $R(\omega)$ représente la fraction de l'intensité lumineuse incidente réfléchiée par la surface d'un matériau, en fonction de la fréquence ω du rayonnement électromagnétique [55]. Elle est définie par :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (4.6)$$

où $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ est la fonction diélectrique complexe.

- La réflectivité dépend des propriétés électroniques du matériau (structure de bande), de la fréquence de la lumière incidente, et de la pression (qui modifie la structure électronique).
- En optoélectronique, la minimisation de $R(\omega)$ est cruciale, car les photons réfléchis ne participent pas à la génération de porteurs de charge.

4.4.5 Réflectivité à pression nulle

Le graphique de la figure (4.15) présente la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie photonique (exprimée en eV) pour le nitrure de gallium (GaN) en phase B1 (structure NaCl), calculée à pression ambiante ($P = 0$ GPa).

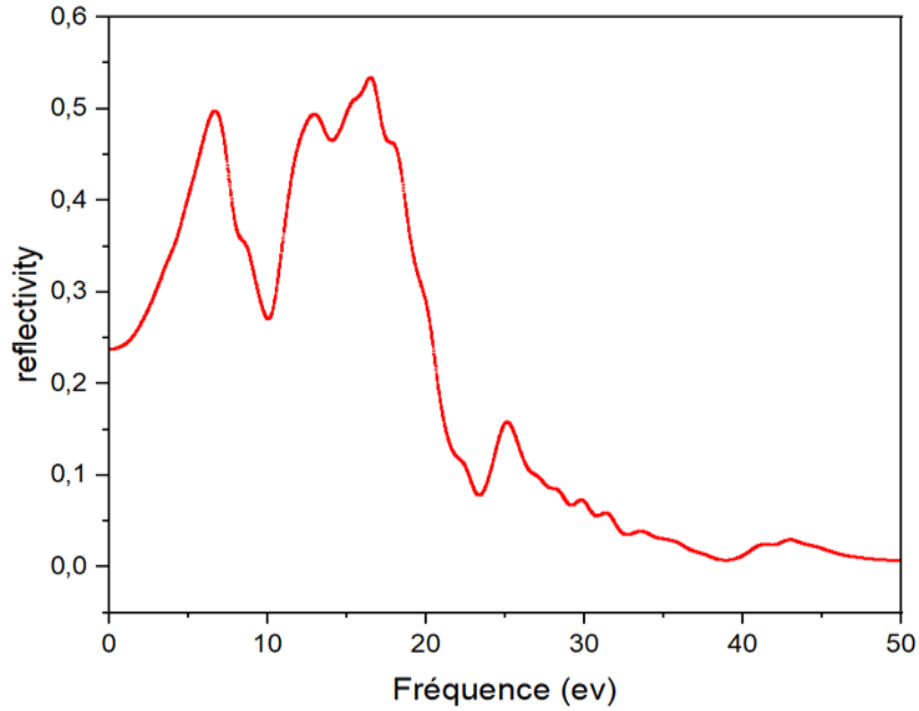


FIGURE 4.14 – Réflectivité en fonction de la fréquence (eV) pour le GaN (phase B1) à pression nulle

Analyse des résultats

Le spectre de réflectivité calculé via DFT (GGA/PBE) pour le GaN en structure B1 (NaCl) présente les caractéristiques suivantes :

- $R(0) \approx 0,23$: la réflectivité à basse fréquence est modérée. Cela reflète l'indice de réfraction statique élevé dans un semi-conducteur intrinsèque.
- **Premier pic à 8–10 eV** : $R \approx 0,45 - 0,50$ — pic principal dû à des transitions électroniques inter-bandes avec densité d'états conjointe importante.
- **Creux vers 12–13 eV** suivi d'un **second pic à 13–15 eV** : résultant de transitions vers des bandes de conduction supérieures.
- **Chute brutale au-delà de 18–20 eV** : au-delà de cette énergie, le matériau devient quasi transparent ($R < 0,1$). Ce comportement est caractéristique d'un effet plasmonique ; la fréquence du plasmon volumique du GaN est estimée vers ~ 26 eV.

Remarque électronique

- En l'absence de porteurs libres (calcul DFT à 0 K, semi-conducteur non dopé), il n'y a pas de pic de type Drude à basse fréquence.
- Les pics de $R(\omega)$ sont directement corrélés à la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la permittivité, via les relations de Kramers-Kronig, qui affectent $\varepsilon_1(\omega)$ et donc la réflectivité.

Conclusion Les spectres optiques révèlent la richesse de la structure électronique du GaN sous sa forme B1. La réflectivité, bien que modérée à basse fréquence, devient significative dans l'UV avec deux pics marqués, avant de s'effondrer au-delà de 20–25 eV, signature d'un matériau semi-transparent dans cette région. Ce comportement optique est directement lié à la nature indirecte du gap et aux transitions interbandes permises par la structure électronique.

4.4.6 Évolution de la Réflectivité du GaN-B1 sous Pression

Cette étude porte sur l'évolution de la réflectivité spectrale du nitrure de gallium (GaN) en phase B1 (type NaCl) sous l'effet de pressions croissantes allant de 0 à 10 GPa. Les calculs DFT (GGA/PBE) révèlent que la pression modifie de façon significative les transitions électroniques interbandes, ce qui impacte les propriétés optiques.

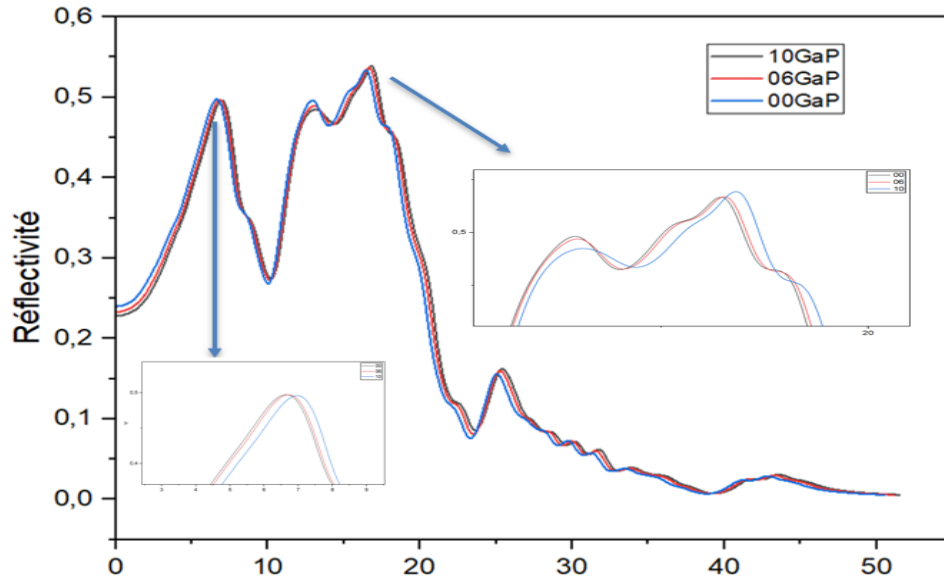


FIGURE 4.15 – Réflectivité en fonction de la fréquence (eV) du GaN pour différentes pressions (0–10 GPa)

Analyse détaillée de la réflectivité sous pression

Caractéristiques spectrales principales :

- **Pic principal** ($\sim 15\text{--}18$ eV) :
 - 0 GPa : $R_{\max} \approx 0,52$ à 17 eV
 - 6 GPa : déplacement vers 17,3 eV, $R_{\max} \approx 0,525$
 - 10 GPa : déplacement vers 17,6 eV, $R_{\max} \approx 0,53$
- **Pic secondaire** (~ 8 eV) :
 - Dû aux transitions $N-2p \rightarrow Ga-4s$ (près du bord de bande)
 - Blue-shift de $\sim 0,2$ eV à 10 GPa ; augmentation d'intensité de $\sim 3\%$
- **Région haute énergie** (> 30 eV) :
 - $R < 0,05$: quasi-transparence, due à la raréfaction des états électroniques accessibles.

En résumé que l'effet de la pression sur la réflectivité du GaN reste globalement **faible**, notamment dans les plages spectrales pertinentes pour l'absorption optique. Toutefois, une légère **augmentation de la réflectivité** dans certaines gammes énergétiques peut entraîner une **diminution de l'absorption des photons à haute énergie**, ce qui pourrait influencer le rendement de conversion optique dans les dispositifs optoélectroniques basés sur le GaN.

Ce faible impact de la pression confirme néanmoins la **stabilité optique** et la **résilience du GaN** face à des conditions extrêmes, renforçant ainsi son intérêt pour les **applications en environnements sévères** (hautes pressions, radiations, températures élevées, etc.).

4.4.7 diélectrique

Un **diélectrique** est un matériau **isolant** qui ne conduit pas l'électricité, mais qui peut se **polariser** lorsqu'il est soumis à un champ électrique.

Le **déplacement électrique** $\vec{D}$ est une façon de décrire comment un champ électrique agit dans un matériau. Il prend en compte deux contributions :

- le champ électrique externe $\vec{E}$ appliqué,
- la **polarisation** $\vec{P}$ du matériau, due à la réorganisation des charges internes.

L'expression du déplacement électrique est donnée par [56] :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

où :

- $\vec{D}$ est le déplacement électrique,
- ε_0 est la permittivité du vide,
- $\vec{E}$ est le champ électrique,
- $\vec{P}$ est la polarisation du matériau.

résultats diélectrique

Le graphique de la figure (4.16) illustre la variation de la fonction diélectrique du GaN en phase (B1) en fonction de l'énergie photonique (en eV), telle que calculée par la méthode DFT avec l'approximation GGA/PBE. La courbe présente la partie réelle (en noir) et la partie imaginaire (en rouge) de la fonction diélectrique

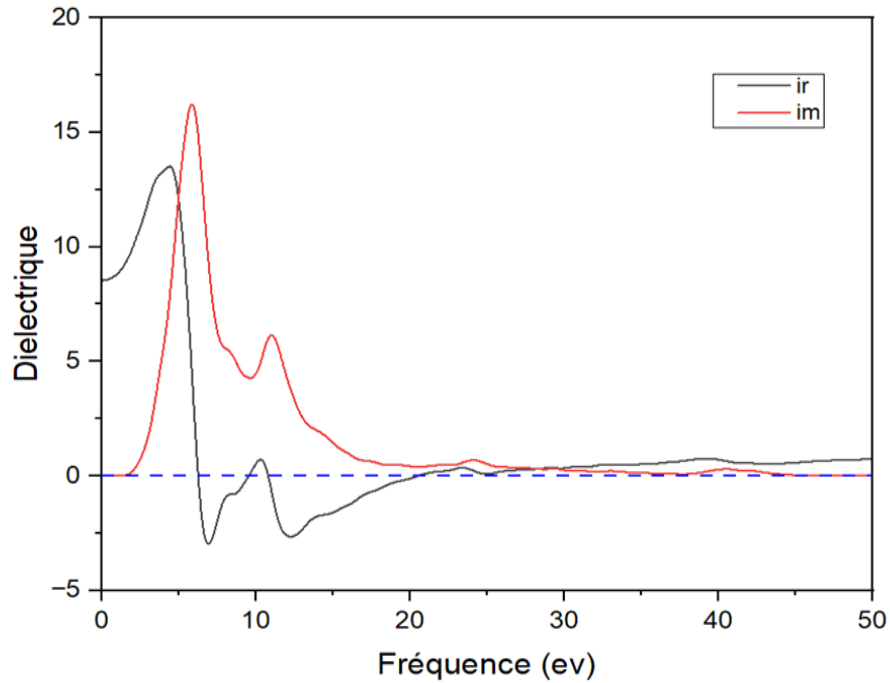


FIGURE 4.16 – la variation de la fonction diélectrique du GaN (B1) en fonction de l'énergie photonique (en eV)

Analyse des résultats

Le calcul donne une **fonction diélectrique complexe** typique d'un semi-conducteur à **gap moyen**. Elle se décompose en deux parties :

- **Partie imaginaire** $\varepsilon_2(\omega)$: elle présente un **pic principal** autour de ~ 6 eV avec une valeur maximale $\varepsilon_2^{\max} \approx 16$, suivi d'un **second pic** plus faible entre 10 et 11 eV ($\varepsilon_2 \approx 6$), puis d'une décroissance progressive à haute énergie.
- **Partie réelle** $\varepsilon_1(\omega)$: elle montre une forte dispersion vers $\sim 4-5$ eV ($\varepsilon_1 \approx 14$), suivie d'une **chute brutale** traversant zéro dans la zone 6–9 eV. Ensuite, ε_1 devient **négative** (~ -3), puis remonte vers zéro à haute énergie (> 20 eV).

La valeur statique $\varepsilon_1(0) \approx 9$ confirme le caractère **isolant** du GaN à basse fréquence, tandis que le passage de $\varepsilon_1 < 0$ indique une forte résonance plasmonique (comportement métallique temporaire).

Le fait que ε_1 devienne **négatif** dans l'intervalle 6–9 eV signifie que le matériau montre un comportement **métallique** dans cette plage énergétique — cela correspond à une résonance de type **plasmon optique**, entraînant une forte réflectivité.

Ce comportement est courant dans les semi-conducteurs ayant une **absorption UV importante**. Juste après la transition principale, la matière devient **hautement réfléchissante** à cause du réarrangement électronique (oscillations collectives), ce qui explique le minimum de ε_1 dans cette zone.

Remarque : la fréquence à laquelle $\varepsilon_1(\omega) = 0$ correspond à la **fréquence plasmonique** du matériau.

4.4.8 Conductivité optique complexe

La **conductivité optique complexe** $\sigma(\omega)$ décrit la réponse d'un matériau à un **champ électrique oscillant** (tel qu'un rayonnement lumineux ou une onde électromagnétique). Elle renseigne sur la capacité du matériau à conduire un courant sous l'effet d'une excitation électromagnétique.[57]

$$\sigma(\omega) = \text{Re}[\sigma(\omega)] + i \text{Im}[\sigma(\omega)] \quad (4.7)$$

Les deux composantes ont des interprétations physiques distinctes :

- **Partie réelle** : $\text{Re}[\sigma(\omega)]$ représente la **dissipation d'énergie**, autrement dit l'absorption effective de l'onde électromagnétique par le matériau. Elle est directement reliée aux **transitions interbandes** (création de paires électron-trou).
- **Partie imaginaire** : $\text{Im}[\sigma(\omega)]$ est associée à l'**accumulation temporaire d'énergie** dans le matériau, reflétant un comportement **capacitif ou inductif**. Elle joue un rôle

dans les phénomènes de retard ou d'avance de phase entre le champ électrique et le courant induit.

La conductivité optique est reliée à la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ via la relation :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega\varepsilon_0}{i} [\varepsilon(\omega) - 1] \quad (4.8)$$

où :

- ω : fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$),
- ε_0 : permittivité du vide,
- $\varepsilon(\omega)$: permittivité diélectrique complexe du matériau.

Cette relation permet de calculer la conductivité optique directement à partir des résultats DFT de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ obtenus par CASTEP.

résultats Conductivité optique

La figure (4.17) montre la variation de la conductivité optique complexe du GaN cristallisé en phase B1 (roches-sel), en fonction de l'énergie des photons (exprimée en eV). La courbe noire représente la partie réelle de la fonction diélectrique, tandis que la courbe rouge correspond à sa partie imaginaire. Ces données sont issues de calculs DFT réalisés avec l'approximation GGA/PBE.

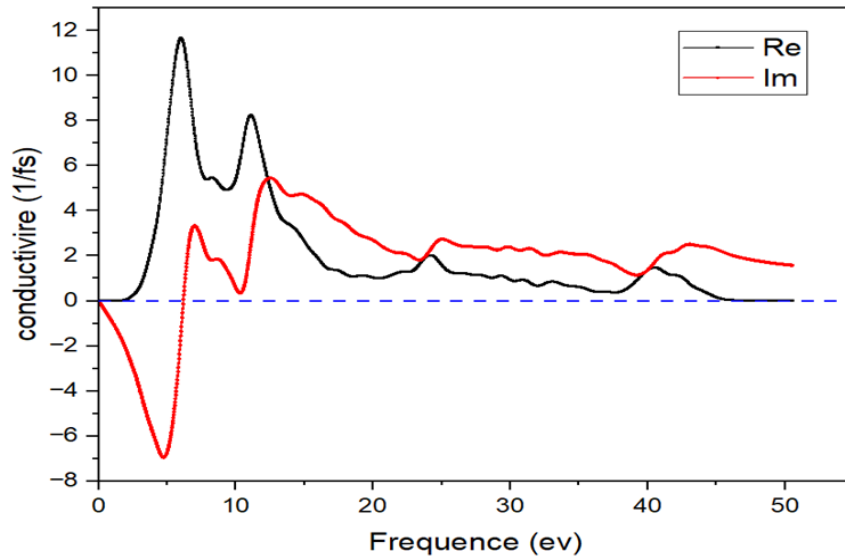


FIGURE 4.17 – variation de la conductivité optique complexe du GaN-B1 , en fonction de l'énergie des photons (eV).

4.6 Analyse de la conductivité optique complexe du GaN-B1

L'évolution de la conductivité optique complexe $\sigma(\omega)$ du nitrure de gallium en phase B1 révèle des caractéristiques significatives liées à la structure électronique du matériau :

- **Gap optique indirect calculé** : $\approx 0,577$ eV.
 - $\Rightarrow$ *Aucune conductivité optique réelle* ($\text{Re}[\sigma] = 0$) pour $\hbar\omega < E_g$.
 - Cela confirme la nature indirecte du gap : aucune transition interbande sans assistance phononique.
- **Pic principal de la partie réelle $\text{Re}[\sigma(\omega)]$** :
 - Positionné vers ≈ 6 eV avec une amplitude de ~ 12 fs $^{-1}$.
 - Attribué aux transitions électroniques N-2p $\rightarrow$ Ga-4s (forte absorption interbande).
- **Pics secondaires** :
 - Vers 8 eV et 11 eV : transitions vers des bandes de conduction supérieures (principalement Ga-4p).
 - $\text{Re}[\sigma]$ diminue progressivement après 15 eV, tout en conservant une structure marquée jusqu'à ≈ 30 eV.
- **Partie imaginaire $\text{Im}[\sigma(\omega)]$** :
 - Fortement négative jusqu'à ≈ 6 eV, indiquant un comportement réactif sans absorption (effet capacitif).
 - Devient positive au-delà de 6,2 eV, avec des maxima secondaires observés à ≈ 7 eV, 12,5 eV et 14,8 eV.
 - Ces pics sont liés à des zones de forte densité de transitions optiques (fort joint DOS).
- **Hautes énergies (25–30 eV)** :
 - Présence d'une large structure dans $\text{Re}[\sigma]$ et $\text{Im}[\sigma]$, interprétée comme une *résonance plasmonique collective*.
 - Cette résonance est confirmée par les travaux de Javaheri et al., localisée vers ~ 26 eV.

4.7 Comparaison avec la littérature

Nos résultats s'alignent qualitativement avec plusieurs calculs DFT-GGA/PBE sur le GaN en phase B1 rapportés dans la littérature. Par exemple, Chen *et al.* (2006) [52] confirment

que le GaN en structure NACL est un semi-conducteur indirect (CBM au point X, VBM sur la direction Σ) et prédisent un gap d'environ 1,83 eV à l'aide d'une fonctionnelle LDA à échange étendu. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue ici, ce qui peut s'expliquer par une surestimation de la répulsion d'échange dans leur méthode. D'autres travaux utilisant GGA-PBE, tels que ceux de Javaheri *et al.* [51], rapportent un gap de 0,777 eV, cohérent avec notre résultat de 0,577 eV. Le tableau suivant synthétise les résultats comparatifs :

TABLE 4.2 – Comparaison des gaps optiques indirects calculés pour le GaN-B1 et leurs caractéristiques optiques principales.

Référence	Méthode	Gap (eV)	Observations optiques principales
Chen <i>et al.</i> (2006) [53]	sc-LDA (pW)	1.83	Gap indirect (X- Σ), transitions N-2p $\rightarrow$ Ga-4s/4p, pics d'absorption dans l'UV
Javaheri <i>et al.</i> (2017) [52]	GGA (EV-PBE)	0.777	Transitions dominantes N-2p $\rightarrow$ Ga-4s/4p, résonance plasmonique vers ~ 26 eV
Li <i>et al.</i> (2013) [57]	GGA (PW-PP)	–	Seuil d'absorption déplacé vers les hautes énergies ; absorption optique faible à basse énergie
Ce travail	GGA-PBE	0.577	Pics principaux de $\text{Re}[\sigma]$ vers 6.11 eV ; $\text{Im}[\sigma]$ change de signe près de 6 eV ; large structure plasmonique autour de 26 eV

4.5 Conclusion

L'étude des propriétés électroniques et optiques du nitrure de gallium (GaN) cristallisé en phase B1 (structure *rock-salt*) a été réalisée à l'aide de calculs DFT (fonctionnelle GGA-PBE). Les résultats mettent en évidence un comportement typique de semi-conducteur **à gap indirect**, avec une bande interdite optique estimée à environ **0,577 eV**. Ce caractère indirect

se manifeste par une absorption relativement faible dans l'infrarouge et le visible, au profit de transitions optiques plus intenses dans l'ultraviolet profond (5–15 eV).

Sur le plan électronique, l'analyse de la structure de bande montre que :

- le bord supérieur de la bande de valence est principalement constitué d'orbitales **N-2p**,
- les premiers états de conduction sont dominés par les orbitales **Ga-4s** et **Ga-4p**,
- la transition interbande fondamentale (indirecte) implique le point L (VBM) et X (CBM).

Du point de vue optique, les spectres calculés de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ et de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ révèlent :

- un **pic d'absorption dominant vers 6 eV**, associé aux transitions $N-2p \rightarrow Ga-4s$,
- des **structures secondaires jusqu'à 15 eV**, liées à des transitions vers des bandes de conduction supérieures,
- une **résonance plasmonique collective** marquée autour de **26 eV**, indiquant une oscillation cohérente des électrons de valence.

Ce comportement optique, combiné à la stabilité structurelle et à la résistance aux conditions extrêmes de la phase B1, confère au GaN des propriétés prometteuses pour des applications en **photonique UV**, **dispositifs à haute énergie** ou encore pour des systèmes opérant sous **haute pression ou température**.

4.6 Conclusion générale

Ce travail de recherche a porté sur l'étude approfondie des matériaux semi-conducteurs avancés destinés aux cellules solaires de nouvelle génération, en mettant particulièrement l'accent sur le nitrure de gallium (**GaN**) et ses différentes phases cristallines. L'objectif principal a été de caractériser, à l'échelle atomique, les propriétés électroniques et optiques du **GaN en phase B1** (type *rock-salt*) à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un premier temps, nous avons rappelé le contexte énergétique mondial, marqué par une transition vers les énergies renouvelables et un besoin croissant en technologies photovoltaïques à haut rendement. Les nitrures du groupe III, notamment le GaN et ses alliages, se distinguent par leur robustesse, leur bande interdite ajustable et leur excellente stabilité sous conditions extrêmes, ce qui en fait des candidats stratégiques pour les cellules solaires multijonctions.

L'analyse DFT réalisée dans ce mémoire, en utilisant l'approximation GGA/PBE, a permis d'examiner avec précision la structure électronique du GaN en phase B1. Les résultats montrent que cette phase présente une **bande interdite indirecte** de **0,557 eV** à pression ambiante (0 GPa), qui s'ouvre progressivement sous pression jusqu'à **0,810 eV** à 10 GPa, avec un taux moyen de **+25 meV/GPa**. Cette variation s'explique par la contraction du réseau cristallin, qui intensifie le recouvrement entre orbitales Ga et N et déplace les extrémités des bandes de conduction et de valence.

Du point de vue optique, le GaN-B1 montre un **spectre d'absorption actif dès les basses énergies**, avec des pics marqués entre 6 et 15 eV correspondant à des transitions électroniques $N-2p \rightarrow Ga-4s/4p$. Une **résonance plasmonique** vers **26 eV** a également été mise en évidence, confirmant une interaction lumière-matière significative. De plus, la **permittivité statique** relativement élevée ($\epsilon_1(0) \approx 9$) renforce le potentiel optoélectronique de ce matériau.

Ces caractéristiques confèrent au GaN-B1 une **polyvalence remarquable** pour de nombreuses applications :

- **En photonique UV** : détecteurs solaires, sources lumineuses à haute énergie, composants d'imagerie pour l'espace ou le biomédical.
- **En photovoltaïque tandem** : comme couche d'absorption UV complémentaire aux couches actives sensibles au visible ou à l'infrarouge.
- **En électronique de puissance** : pour dispositifs opérant sous hautes températures, pressions ou radiations.

En conclusion, ce mémoire a permis de mieux comprendre les propriétés fondamentales du nitrure de gallium sous haute pression, en mettant en lumière sa **résilience structurelle**, sa **richesse électronique** et ses **capacités optiques étendues**. Il constitue une base solide pour de futures recherches combinant simulation avancée et développement technologique dans le domaine des semi-conducteurs stratégiques pour l'énergie et l'optoélectronique de demain.

Bibliographie

- [1] Leszczynski, M., et al. « Lattice Parameters of GaN Single Crystals, Homoepitaxial Layers and Heteroepitaxial Layers on Sapphire. » *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 286, no. 1–2, 1999, pp. 271–275.
- [2] Allison, I., et al. *The Copenhagen Diagnosis : Updating the World on the Latest Climate Science*. UNSW Climate Change Research Center, Sydney, 2009, p. 7.
- [3] Becquerel, A. E. *Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires*. 1839.
- [4] Tanabe, K. « A Review of Ultrahigh Efficiency III-V Semiconductor Compound Solar Cells : Multijunction Tandem, Lower Dimensional, Photonic Up/Down Conversion and Plasmonic Nanometallic Structures. » *Energies*, vol. 2, 2009, pp. 504–530.
- [5] *Production mondiale d’électricité photovoltaïque*. Planète Énergies. <https://www.planete-energies.com/>.... Consulté le 7 juillet 2025..
- [6] Dogmus, Ezgi. *Étude des propriétés optoélectroniques de structures à base de nitrures III-V pour la conversion photovoltaïque*. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2015
- [7] Nelson, J. *Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, 2003, pp. 80–98.
- [8] Jäger-Waldau, Arnulf. *Clean Energy Technology Observatory : Photovoltaics in the European Union 2022*. Publications Office of the European Union, 2022.
- [9] Sze, S. M., et Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. 3^e éd., Wiley-Interscience, 2006.
- [10] Chapin, D. M., Fuller, C. S., et Pearson, G. L. « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. » *Journal of Applied Physics*, vol. 25, 1954, pp. 676–677. .
- [11] Zhao, J., Wang, A., Green, M. A., and Ferrazza, F. “19.8% efficient ‘honeycomb’ textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells.” *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 14, 1998, pp. 1991–1993.

- [12] Honsberg, C. B., Cotter, J. E., McIntosh, K. R., Pritchard, S. C., Richards, B. S., and Wenham, S. R. “Design Strategies for Commercial Solar Cells using the Buried Contact Technology.” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 46, no. 10, 1999, pp. 1984–1992.
- [13] Slade, V., et Garboushian, V. « 27.6% Efficient Silicon Concentrator Solar Cells for Mass Production. » *15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, 2005, pp. 701–702.
- [14] Shockley, W., et Queisser, H. J. « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. » *Journal of Applied Physics*, vol. 32, 1961, pp. 510–519.
- [15] Richter, A., Hermle, M., et Glunz, S. W. « Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells. » *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, no. 4, 2013, pp. 1184–1191.
- [16] Ward, J. S., Egaas, B., Noufi, R., Contreras, M., Ramanathan, K., Osterwald, C., et Emery, K. « Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Measured under Low Flux Optical Concentration. » *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2014
- [17] Jani, O. K. *Développement de cellules solaires InGaN à large bande interdite*. 2008.
- [18] Green, M. A. « Solar Cell Efficiency Tables (Version 48). » *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 24, no. 7, 2016, pp. 905–913. <https://doi.org/10.1002/pip.2788>
- [19] Morkoç, H., et Mohammad, S. N. « High-Temperature Electronics and Optoelectronics Using Wide Bandgap Semiconductors. » *IEEE Proceedings*, vol. 83, no. 10, 1995, pp. 1306–1355. <https://doi.org/10.1109/5.464712>
- [20] Van de Walle, C. G., et Neugebauer, J. « First-Principles Calculations for Defects and Impurities : Applications to III-Nitrides. » *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 8, 2004, pp. 3851–3879. <https://doi.org/10.1063/1.1682673>
- [21] Schrödinger, E. « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. » *Physical Review*, vol. 28, no. 6, 1926, pp. 1049–1070.
- [22] Born, M., et Oppenheimer, R. « Zur Quantentheorie der Molekeln. » *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, 1927, pp. 457–484.
- [23] Slater, J. C. « A Simplification of the Hartree-Fock Method. » *Physical Review*, vol. 81, no. 3, 1951, p. 385.
- [24] Thomas, L. H. « The Calculation of Atomic Fields. » *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5, 1927, pp. 542–548.

- [25] Fermi, E. « Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. » *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 32, no. 6, 1927, p. 602.
- [26] Dirac, P. A. M. « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. » *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, no. 3, 1930, p. 376.
- [27] Hohenberg, P., et Kohn, W. « Inhomogeneous Electron Gas. » *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, 1964, p. B864.
- [28] Parr, R. G., et Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1994. ISBN : 978-0-19-509276-9.
- [29] Kohn, W., et Sham, L. J. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. » *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, 1965, p. A1133.
- [30] Perdew, J. P., Burke, K., et Ernzerhof, M. « Generalized Gradient Approximation Made Simple. » *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, 1996, pp. 3865–3868.
- [31] Vanderbilt, D. « Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. » *Physical Review B*, 1990.
- [32] Rappé, A. K., et al. « Optimized Norm-Conserving Pseudopotentials. » *Physical Review B*, 1990.
- [33] Lin, L., et al. « Optimized Pseudopotentials for Electronic Structure Calculations. » *Physical Review B*, 1993.
- [34] Martin, R. M. *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004, pp. 59–68.
- [35] Probert, M., 2003. *CASTEP Documentation*.
- [36] Grandjean, N., Massies, J., et Leroux, M. « Nitrures III-V : Croissance et Propriétés des Couches Minces de GaN. » Paris : Hermès, 1999.
- [37] Ponce, F. A., et Bour, D. P. « Le Nitrure de Gallium (GaN) et ses Applications. » *Nature*, vol. 386, 1997, pp. 351–359.
- [38] Jomard, Frédéric. *Étude par calculs ab initio des propriétés électroniques de matériaux utilisés en électronique de puissance : du GaN au carbure de silicium*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [39] Neugebauer, J., et Van de Walle, C. G. « Propriétés Fondamentales des Nitrures III-V. » *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 10, 1996, pp. 7981–7987.
- [40] Davydov, V. Yu., et al. « Propriétés Structurales et Électroniques du GaN sous Pression. » *Physical Review B*, vol. 58, no. 19, 1998.

- [41] Saoud, F. S., Plenet, J. C., Louail, L., et Maouche, D. « Mechanism of the Phase Transition in GaN under Pressure up to 100 GPa. » *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 964, 2011
- [42] Hanson, Andrew. *Rock Salt Structure Animation*. ChemTube3D, University of Liverpool. https://www.chemtube3d.com/_rocksaltfinal/.
- [43] Yifei, Y. « Theoretical Investigations on Electronic and Optical Properties of Rock-Salt Gallium Nitride. » *Thin Solid Films*, 2006. DOI : 10.1016/j.tsf.2006.06.005.
- [44] Jaffe, J. E., et Hess, A. C. « Crystal Structure and Electronic Properties of GaN. » *Physical Review B*, vol. 48, no. 11, 1993,
- [45] Achour, H., Louhibi-Fasla, S., et Mana, F. « Theoretical Investigation of GaN. » *Physics Procedia*, vol. 55, 2014, pp. 17–23.
- [46] Yao, Y., et Klug, D. D. « B4-B1 Phase Transition of GaN under Isotropic and Uniaxial Compression. » *Physical Review B*, vol. 88, 2013,
- [47] Zhou, Y., Wang, S., Wang, R., et Jiang, N. « Ab Initio Calculation of the Thermodynamic Properties and Phase Diagram of Gallium Nitride. » *Physica B*, vol. 431, 2013,
- [48] Qian, G. R., Dong, X., Zhou, X. F., Tian, Y., Oganov, A. R., et Wang, H. T. « Variable Cell Nudged Elastic Band Method for Studying Solid-Solid Structural Phase Transitions. » *Computer Physics Communications*, vol. 184, 2013,
- [49] Arbouche, O., Belgoumene, B., Soudini, B., et Driz, M. « First Principles Study of the Relative Stability and the Electronic Properties of GaN. » *Computational Materials Science*, vol. 47, 2009,
- [50] Vurgaftman, I., et Meyer, J. R. « Band Parameters of Nitrogen-Containing Semiconductors. » *Journal of Applied Physics*, vol. 94, 2003, pp. 3
- [51] Sze, S. M., and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. 3^e éd., Wiley-Interscience, 2006, pp. 13–17
- [52] Javaheri, H., Behdani, M., & Ebadzadeh, T. “Optical and electronic properties of GaN in rocksalt structure : A first-principles study.” *Materials Research Express*, vol. 4, no. 8, 2017, 085901. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7e94>
- [53] Gao, G. Y., Yao, K. L., Liu, Z. L., Li, Y. L., Li, Y. C., et Liu, Q. M. *Ab initio pseudopotential studies of the pressure dependences of structural, electronic and optical properties for GaN*. Solid State Communications, vol. 138, no. 10–11, 2006,.
- [54] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8^e édition, Wiley, 2005.

- [55] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, 2nd ed., Oxford University Press, 2010, pp. 23–30.
- [56] Paul A. Tipler and Gene Mosca, *Physics for Scientists and Engineers*, 6th ed., W. H. Freeman, 2008.
- [57] Li, J., Zhang, H., et al., “First-principles study of structural and electronic properties of GaN under pressure.” *Journal name*, vol. x, no. y, 2013.