

M/S30.058

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma

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

Mémoire de fin d'études
Deuxième Année Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

LASFER ASMA

Etude du premier principe des propriétés structurales et
électroniques des semiconducteurs III-V GaX (X =As, N, P et Sb)

Sous la Direction de : Dr. Ch. Bourouis

Juin 2015



Remerciements

Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi
dans le bonheur et dans le pire.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Physique des matériaux (L2PM) dont le
directeur est le professeur Pr A. Meddour que je tiens à remercier
pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadreur Dr Ch. Bourouis, maître de
conférences à l'université de Guelma qui a dirigé et suivi ce travail.

Je suis très reconnaissante envers le professeur Mr Bragtha
pour son aide, sa générosité et la grande patience dont il a su faire preuve
malgré ses charges académique et professionnelles.

Je remercie particulièrement tous les enseignants qui ont contribué
à ma formation durant l'année théorique et pendant l
à réalisation de ce travail.

Enfin mes remerciements s'adressent
à tous ceux qui ont participé
de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



A ma mère

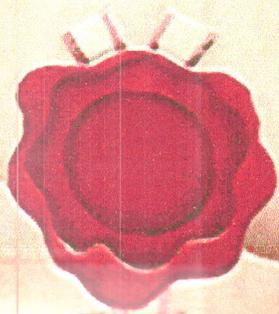
A mon père

A mon mari

A mes sœurs

A ma belle famille

Lasfer asma



Résumé

Dans ce travail, nous rapportons des études théoriques de propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V GaX (X =As, N, P et Sb) dans les trois phases cristallines zinc-blende(B3), wurtzite(B4) et NaCl(B1) en utilisant la méthode de calculs de tous les électrons et à potentiel complet des orbitales Muffins-Tin linéaires FP-LMTO au sein de la théorie fonctionnelle de la densité en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

L'analyse des structures de bandes, densité d'états et de l'énergie totale révèle que la phase la plus stable pour les composés GaAs, GaP et GaSb est la phase Zinc-blende et que la structure wurtzite est la structure la plus stable pour le GaN.

En outre, nous avons constaté que les composés GaAs, GaN, et GaSb présentent un gap direct au point de haute symétrie Γ et que le GaP est un semiconducteur à gap indirect.

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et les autres calculs théoriques

Mots-clés:

Semiconducteurs III-V GaX (X =As, N, P et Sb), Calculs ab-initio, FP-LMTO, structure électronique, propriétés structurales.

Sommaire

Sommaire	I
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	X
Introduction générale	01
CHAPITRE I : Les matériaux semi-conducteurs III-V	04
I-1 Introduction.....	04
I-2 Présentation des semi-conducteurs III-V.....	04
I-3 Définition des semi-conducteurs III-V à base de gallium.....	07
I-4 Propriétés structurales.....	07
I-4-1 Structures cristallines des composés binaires GaAs, GaSb et GaP.....	07
I-4-2 Structure cristalline de nitrure de gallium GaN.....	09
I-5 Réseau réciproque et la première zone de Brillouin.....	11
I-6 Propriétés électroniques.....	12
I-7 Structure de bande d'énergie.....	13
❖ <i>Structure de bande de GaAs</i>	13
❖ <i>Structure de bande de GaN</i>	14
I-8 Bandes interdites des composés III-V.....	15
I-9 Les avantages et intérêts des semi-conducteurs III-V.....	18

CHAPITRE II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
II-1 Introduction.....	20
II-2 Equation de Schrodinger à un électron – H amiltonien exact du cristal.....	21
II-3 Approximation de Born Oppenheimer	22
II-4 Approximation de Hartree-Fock	23
II-5 Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	24
II-5-1 La densité électronique.....	24
II-5-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	25
II-5-3 Les équations de Kohn-Sham	26
II-5-4 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	27
❖ <i>Approximation de la densité locale (LDA)</i>	27
❖ <i>Approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	28
II-6 La méthode LMTO (L inear M uffin-tin O rbitals).....	29
II-6-1 Introduction.....	29
II-6-2 L'approximation LMTO.....	30
II-6-3 Base de la méthode LMTO.....	30
CHAPITRE III : Résultats et Discussions	36
II-1 Introduction.....	36
II-2 Détails de calculs.....	36
II-3 Test de convergence	37
II-4 Propriétés structurales.....	45
II-5 Propriétés électronique.....	52
II-5-1 Structures de bandes	52
II-5-2 Les densité d'états.....	58

Conclusion générale.....	63
Références	65

Liste des figures

Figure I-1	a) La structure blende de zinc et (b) sa première zone de Brillouin	08
Figure I-2	Structures wurtzite du GaN : i) idéale - r) réelle	09
Figure I-3	Structure zinc blende du GaN	10
Figure I-4	Les zones de Brillouin des deux structures :	
	a) wurtzite et b) zinc blende	12
Figure I-5	Structure de bande de GaAs	14
Figure I-6	Structures de bandes électroniques : (a) β -GaN ; (b) α -GaN	15
Figure I-7	La variation du gap en fonction du paramètre de maille	17
Figure III-1	Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaAs dans la phase zinc blende calculée par GGA	38
Figure III-2	Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaAs dans la phase zinc blende calculée par GGA	38
Figure III-3	Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaAs dans la phase zinc blende calculée par LDA	38
Figure III-4	Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaAs dans la phase zinc blende calculée par LDA	38
Figure III-5	Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaN dans la phase zinc blende calculée par GGA	38
Figure III-6	Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaN dans la phase zinc blende calculée par GGA	38
Figure III-7	Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaN dans la	

phase zinc blende calculée par LDA	39
Figure III-8 Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaN dans la phase zinc blende calculée par LDA	39
Figure III-9 Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaP dans la phase zinc blende calculée par GGA	39
Figure III-10 Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaP dans la phase zinc blende calculée par GGA	39
Figure III-11 Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaP dans la phase zinc blende calculée par LDA	39
Figure III-12 Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaP dans la phase zinc blende calculée par LDA	39
Figure III-13 Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaSb dans la phase zinc blende calculée par GGA	40
Figure III-14 Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaSb dans la phase zinc blende calculée par GGA	40
Figure III-15 Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaSb dans la phase zinc blende calculée par LDA	40
Figure III-16 Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaSb dans la phase zinc blende calculée par LDA	40
Figure III-17 Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaAs dans la phase Rochsalt calculée par GGA	40
Figure III-18 Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaAs dans la phase Rochsalt calculée par GGA	40
Figure III-19 Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaAs dans la phase Rochsalt calculée par LDA	41

Figure III-20	Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaAs dans la phase Rochsalt calculée par LDA	41
Figure III-21	Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaN dans la phase Rochsalt calculée par GGA	41
Figure III-22	Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaN dans la phase Rochsalt calculée par GGA	41
Figure III-23	Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaN dans la phase Rochsalt calculée par LDA	41
Figure III-24	Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaN dans la phase Rochsalt calculée par LDA	41
Figure III-25	Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaP dans la phase Rochsalt calculée par GGA	42
Figure III-26	Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaP dans la phase Rochsalt calculée par GGA	42
Figure III-27	Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaP dans la phase Rochsalt calculée par LDA	42
Figure III-28	Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaP dans la phase Rochsalt calculée par LDA	42
Figure III-29	Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaAs dans la phase Wurtzite calculée par GGA	42
Figure III-30	Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaAs dans la phase Wurtzite calculée par GGA	42
Figure III-31	Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaAs dans la phase Wurtzite calculée par LDA	43
Figure III-32	Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaAs dans	

la phase Wurtzite calculée par LDA	43
Figure III-33 Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaN dans la phase Wurtzite calculée par GGA	43
Figure III-34 Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaN dans la phase Wurtzite calculée par GGA	43
Figure III-35 Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaN dans la phase Wurtzite calculée par LDA	43
Figure III-36 Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaN dans la phase Wurtzite calculée par LDA	43
Figure III-37 Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaP dans la phase Wurtzite calculée par GGA	44
Figure III-38 Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaP dans la phase Wurtzite calculée par GGA	44
Figure III-39 Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaP dans la phase Wurtzite calculée par LDA	44
Figure III-40 Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaP dans la phase Wurtzite calculée par LDA	44
Figure III-41 Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaSb dans la phase Wurtzite calculée par GGA	44
Figure III-42 Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nombre de points k , de GaSb dans la phase Wurtzite calculée par GGA	44
Figure III-43 Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaSb dans la phase Wurtzite calculée par LDA	45
Figure III-44 Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX, de GaSb dans la phase Wurtzite calculée par LDA	45

Figure III-45 La variation de l'énergie en fonction du volume de GaAs dans les trois phases calculée par GGA.	46
Figure III-46 La variation de l'énergie en fonction du volume de GaAs dans les trois phases calculée par LDA.	46
Figure III-47 La variation de l'énergie en fonction du volume de GaN dans les trois phases calculée par GGA.	46
Figure III-48 La variation de l'énergie en fonction du volume de GaN dans les trois phases calculée par LDA.	46
Figure III-49 La variation de l'énergie en fonction du volume de GaP dans les trois phases calculée par GGA.	47
Figure III-50 La variation de l'énergie en fonction du volume de GaP dans les trois phases calculée par LDA.	47
Figure III-51 La variation de l'énergie en fonction du volume de GaSb dans les deux phases calculée par GGA.	47
Figure III-52 La variation de l'énergie en fonction du volume de GaSb dans les deux phases calculée par LDA.	47
Figure III-53 Structure des bandes d'énergie du GaAs dans la phase zinc blende, obtenue par LDA et GGA.	53
Figure III-54 Structure des bandes d'énergie du GaN dans la phase zinc blende, obtenue par LDA et GGA.	53
Figure III-55 Structure des bandes d'énergie du GaP dans la phase zinc blende, obtenue par LDA et GGA.	54
Figure III-56 Structure des bandes d'énergie du GaSb dans la phase zinc blende, obtenue par LDA et GGA.	54
Figure III-57 Structure des bandes d'énergie du GaAs dans la phase wurtzite,	

obtenue par LDA et GGA.	55
Figure III-58 Structure des bandes d'énergie du GaN dans la phase wurtzite, obtenue par LDA et GGA.	55
Figure III-59 Structure des bandes d'énergie du GaP dans la phase wurtzite, obtenue par LDA et GGA.	56
Figure III-60 Structure des bandes d'énergie du GaSb dans la phase wurtzite, obtenue par LDA et GGA	56
Figure III-61 Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaAs dans la phase zinc blende, obtenues GGA.	59
Figure III-62 Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaAs dans la phase zinc blende, obtenues LDA.	59
Figure III-63 Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaN dans la phase zinc blende, obtenues GGA.	60
Figure III-64 Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaN dans la phase zinc blende, obtenues LDA.	60
Figure III-65 Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaP dans la phase zinc blende, obtenues GGA.	61
Figure III-66 Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaP dans la phase zinc blende, obtenues LDA.	61
Figure III-67 Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaSb dans la phase zinc blende, obtenues GGA.	62
Figure III-68 Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaSb dans la phase zinc blende, obtenues LDA.	62

Liste des Tableaux

tableau I-1 Les principaux éléments des rangées III, IV et V, qui constituent les semi-conducteurs.	05
tableau I-2 Paramètres des principaux composés binaires III-V, à 300K	06
tableau I-3 Paramètres de la structure wurtzite idéale et réelle de GaN	10
tableau III-1 Paramètres structuraux du GaAs dans les trois phases; paramètres de réseau a , c , paramètre interne u , rapport c/a , le module de compression B et sa dérivée B' .	48
tableau III-2 Paramètres structuraux du GaN dans les trois phases; paramètres de réseau a , c , paramètre interne u , rapport c/a , le module de compression B et sa dérivée B' .	49
tableau III-3 Paramètres structuraux du GaP dans les trois phases; paramètres de réseau a , c , paramètre interne u , rapport c/a , le module de compression B et sa dérivée B' .	50
tableau III-4 Paramètres structuraux du GaSb dans les trois phases; paramètres de réseau a , c , paramètre interne u , rapport c/a , le module de compression B et sa dérivée B' .	51
tableau III-5 Valeurs expérimentales et théoriques des gaps énergétiques des composés GaAs, GaN, GaSb et GaP	57

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'importante croissance des semi-conducteurs au niveau mondial est liée au fait que ces matériaux forment la base de la révolution technologique de ces quarante dernières années dans le domaine de l'électronique qui, au sens large représente le marché mondial le plus important à l'heure actuelle en même temps que celui qui bénéficie de la croissance la plus rapide. Les matériaux semi-conducteurs interviennent principalement en microélectronique dans les domaines radiofréquences et hyperfréquences; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique. L'activité de recherche concernant la microélectronique, est importante et porte sur la recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés, de nouvelles architectures de transistors pour répondre à des besoins différents. Ce secteur a connu un essor considérable grâce à l'évolution des techniques de miniaturisation qui a lieu de manière continue depuis plus de 50 ans. La réduction de la taille des systèmes et la possibilité d'intégrer sur une puce des systèmes de plus en plus complets (capteur, traitement logique de l'information, émission d'un signal, mémoires, analogique,...) ; élargissent en permanence les champs d'applications possibles pour les produits électroniques.

Le monde des semi-conducteurs est dominé, en terme de marché, par le silicium; voir que les seuls matériaux utilisés dans les années 1950- 60 étaient le silicium, l'oxyde de silicium et l'aluminium. Le silicium avec un gap indirect de 1.11 eV a été l'un des premiers matériaux utilisés (avec le germanium) pour fabriquer des composants électroniques. Dans les années 1960, une nouvelle famille est apparue, celle des matériaux III-V (GaAs, InP, GaN, etc.). Les composants fabriqués à partir de ces semi-conducteurs, qui ont des propriétés physiques remarquables, jouent un rôle majeur dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance. L'atout majeur de ces semi-conducteurs III-V est leur gap direct (contrairement au silicium) qui en fait des composants de choix pour les dispositifs optoélectroniques.

Depuis les années 2000, on assiste à une véritable explosion du nombre de matériaux nouveaux étudiés pour permettre l'amélioration des dispositifs basés sur l'électronique de silicium et pour la poursuite de la course aux performances.

Evidemment, les principaux axes de recherche en cours dans les laboratoires universitaires de la physique de la matière condensée et la science des matériaux concerne l'introduction des matériaux III-V pour la création de nouveaux matériaux. Une part importante des études futures concerneront les systèmes hybrides : oxydes/semi-conducteurs pour le photovoltaïque, semi-conducteurs/métaux pour la plasmonique, semi-conducteurs/métaux ferromagnétiques pour la spintronique. La nanostructuration en termes de fils quantiques d'excellente qualité est également très prometteuse. On pourra y combiner propriétés optiques, de transport, et spintronique, y compris dans leurs aspects dynamiques.

Dans tous les cas, la connaissance fine des matériaux, de toutes leurs propriétés en dehors de toute spécialisation, est nécessaire. Le physicien fondamental saura, on l'espère, trouver de nouveaux concepts et de nouvelles solutions dont se serviront ensuite les applications technologiques. Dans ce contexte, la simulation joue un rôle de plus en plus important, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. Puisque dans le domaine des semi-conducteurs, la fabrication des échantillons (matériaux, métamatériaux, nano-objets et dispositifs) est une étape clef de la démarche expérimentale, indissociable de leur caractérisation physique et de leur modélisation. L'obtention des effets physiques recherchés requiert en outre souvent de combiner la simulation et l'expérimentation. En effet, la connaissance fondamentale de la structure électronique d'un matériau est nécessaire pour la compréhension de ses diverses propriétés structurales, électroniques et optique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.

- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminer expérimentalement.
- Les méthodes Ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

La méthode, LMTO (Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

L'objectif de ce présent travail est d'apporter une contribution de recherche amont, sur les semi-conducteurs de type III-V GaX (GaAs, GaN, GaP et GaSb) en utilisant la méthode FP-LMTO dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs GaX.

Le mémoire est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre nous abordons les matériaux semi-conducteurs III-V en examinant leurs structures cristallines, leurs structures de bande. Nous présentons les avantages et l'intérêt des semi-conducteurs III-V à base de Gallium.
- Dans le deuxième chapitre nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ensuite, on décrit les principaux détails sur la méthode LMTO
- Dans le troisième chapitre nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs, à savoir les propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs GaX (X= As, N, P et Sb).
- Nous concluons ce manuscrit, en résumant les principaux résultats acquis de ce présent mémoire.

I-1. Introduction:

Les semi-conducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils interviennent pratiquement dans tous les équipements électriques et optiques.

La plus grande partie des composants (transistors, diodes...) sont réalisés en silicium qui joue un rôle prépondérant, sa technologie et sa connaissance théorique ont atteint des niveaux inégalés. En électronique rapide et en optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités des porteurs relativement petites et transitions électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, conduit la plupart des grands laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux semi-conducteurs.

Durant ces dernières années, le développement des semi-conducteurs III-V a été spectaculaire. En effet, ces composés présentent des performances bien supérieures à celles du silicium. Ce sont donc des matériaux de choix pour toutes les applications micro-électroniques et optoélectroniques car les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Dans ce premier chapitre, nous allons relater les diverses caractéristiques des composés III-V, d'une manière générale.

Nous rapporterons également les principales propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V à base de gallium. Enfin, une attention plus particulière sera portée sur les avantages du semi-conducteurs III-V à base de gallium.

I.2 Présentation des semi-conducteurs III-V

Apparus dans les années 1950, les semi-conducteurs III-V sont constitués d'éléments des colonnes III et V. Les énergies de leurs bandes interdites sont inférieures à $100 k_B T$. Ils ont

prouvé leur importance dans tous les domaines de l'électronique et l'optoélectronique où ils trouvent un champ d'application très vaste. L'intérêt pratique de ces matériaux est renforcé par la possibilité de fabriquer des alliages ternaires et quaternaires par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne ; ainsi, on peut obtenir une grande variété de compositions permettant de faire varier leurs propriétés électriques et optiques. Les principaux éléments III, IV et V qui forment les semi-conducteurs, sont donnés dans le tableau I.1.

III	IV	V
$10.81 \text{ } ^5B$	$12.01 \text{ } ^6C$	$14.01 \text{ } ^7N$
$26.98 \text{ } ^{13}Al$	$28.09 \text{ } ^{14}Si$	$30.97 \text{ } ^{15}P$
$69.74 \text{ } ^{31}Ga$	$72.59 \text{ } ^{32}Ge$	$74.92 \text{ } ^{33}As$
$114.82 \text{ } ^{49}In$	$118.69 \text{ } ^{50}Sn$	$121.75 \text{ } ^{51}Sb$

Tableau I.1 : Les principaux éléments des rangées III, IV et V, qui constituent les semi-conducteurs.

Dans une même colonne; quand la masse atomique augmente (du haut vers le bas), l'élément considéré donne un composé à bande interdite plus petite, et une masse effective d'électrons plus faible. Par exemple, les composés contenant du bore ou de l'aluminium sont moins intéressants que le gallium ou l'indium pour l'électronique rapide.

Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN), et leurs alliages ternaires et quaternaires possèdent des propriétés très intéressantes pour des applications en hyperfréquence.

Notons aussi que, les composés à base de gallium (GaAs, GaSb) sont essentiellement considérés pour des applications électroniques et optoélectroniques. Également, le domaine de

l'optoélectronique a connu un essor considérable grâce à l'utilisation des ces derniers et de leurs alliages à gap direct. Ces matériaux permettent notamment de réaliser tous les «émetteurs» performants (diodes laser, LEDs,.....) que nous connaissons aujourd'hui.

La formation d'alliages ternaires comme $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ou $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ permet d'ajuster certaines propriétés comme la largeur de la bande interdite (pour les applications optoélectronique), la mobilité des porteurs (pour les applications électroniques) ou encore la constance de réseau, importante pour la croissance épitaxiale sur des substrats silicium par exemple.

Nous répertorions dans le tableau I.2 quelques paramètres essentiels des principaux composés binaires III-V, à 300K [1]. E_g est la largeur de la bande interdite ; m^* et m_0 sont respectivement la masse effective et la masse de l'électron dans le vide, du bas de la bande de conduction ; μ est leur mobilité électronique à faible champ ; a est le paramètre de maille.

Composé III-V	E_g (ev)	m^* / m_0	μ (cm^2/VS)	a (Å)
BN	7,5	-	-	3,6150
AlP	2,45	-	-	5,4510
AlAs	2,16	-	-	5,6605
AlSb	1,58	0,12	200	6,1355
BP	2,0	-	-	4,5380
GaN	3,36	0,19	380	$a=3,189$ $b=5,185$
GaP	2,26	0,82	110	5,4512
GaAs	1,42	0,067	8500	5,6533
GaSb	0,72	0,042	5000	6,0959
InP	1,35	0,077	4600	5,8686
InAs	0,36	0,023	33000	6,0584
InSp	0,17	0,0145	80000	6,4794

Tableau I.2 : Paramètres des principaux composés binaires III-V, à 300K[2,3].

Pour un élément donné du groupe V ; lorsque le nombre atomique de l'élément du groupe III augmente, la constante de maille diminue. Par conséquent ; l'énergie du gap et la masse effective des porteurs libres diminuent. Il en résulte alors une augmentation de la mobilité de ces porteurs.

Pour un élément donné du groupe III ; quand le nombre atomique de l'élément V augmente, la constante de maille augmente et la masse effective des porteurs libres diminue.

Cette règle est valable pour les semi-conducteurs III-V classiques ; mais elle n'est plus respectée par le nitrure de gallium.

I-3. Définition des semi-conducteurs III-V à base de gallium :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la troisième (III) colonne et d'un élément de la cinquième (V) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau I-1. Présente un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

Les semi-conducteurs binaires III-V à base de gallium se sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de 3^{ème} ligne de la III^{ème} colonne du tableau périodique c.à.d. le gallium (Ga) et d'un élément de la V^{ème} colonne ou pnictogènes (azote, phosphore, arsenic, antimoine, ...).

On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons.

Par exemple :

- Ga : le nombre d'électron de valence est 3 électrons.
- As : le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Donc :

$\text{Ga} + \text{As} = \text{GaAs}$: est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et As) est égale à 08 électrons.

I-4. Propriétés structurales :

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau : le réseau cristallin.

I.4.1 Structures cristallines des composés binaires GaAs, GaSb et GaP :

Les semi-conducteurs III-V tels que l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb) et le phosphore de gallium (GaP) ont une structure cristallographique de type

blende de zinc. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (Si, Ge, etc...), est constituée de deux sous-réseaux cubique à faces centrées, l'un d'éléments III (atome rouge) , l'autre d'éléments V (atome jaune), décalé l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale (Figure I.1 : (a)). La maille élémentaire comporte deux atomes, le premier (Ga) à l'origine et l'autre (As, Sb ou P) à $(a/4, a/4, a/4)$.

Du fait que les deux sous-réseaux cubiques à faces centrées sont décalés, le cristal n'est pas centrosymétrique. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées.

De ce fait, les liaisons atomiques dans les matériaux III-V ne sont pas simplement covalentes comme dans le cas du silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V (As, Sb ou P) sur ceux du groupe III (Ga). Dans un cristal composé de l'arséniure de gallium à titre d'exemple, chaque atome d'arséniure est entouré de quatre atomes de gallium, et chaque atome de gallium est entouré de quatre atomes d'arséniure. Il se produit alors un échange d'électrons, le cristal se construit avec les ions Ga^- et As^+ , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires) qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier. Cette propriété est en particulier responsable de l'anisotropie optique dans les hétérostructures semi-conductrices III-V qui a été mise en évidence expérimentalement par Krebs et Voisin [3,4].

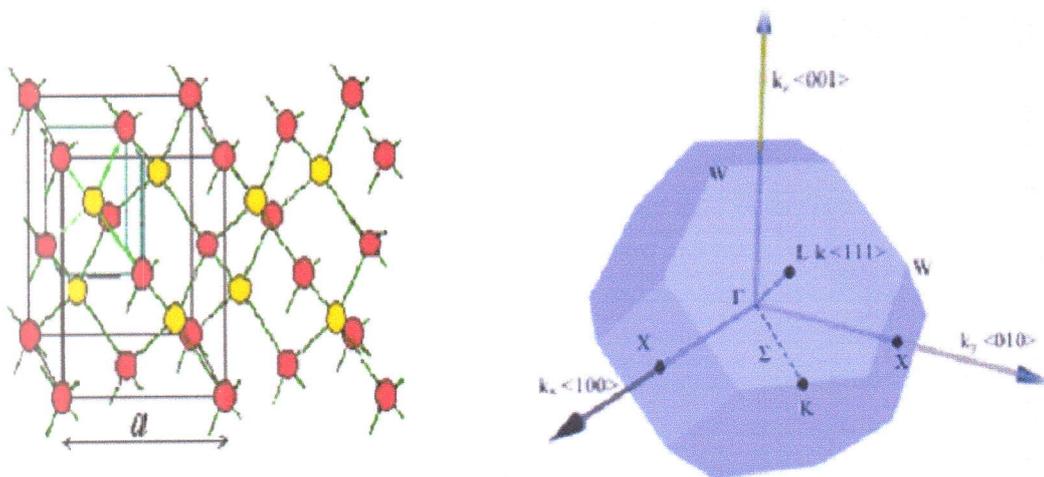


Figure I-1: (a) La structure blende de zinc et (b) sa première zone de Brillouin.

I.4.2 Structure cristalline de nitrure de gallium GaN :

Le nitrure de gallium GaN existe sous deux formes cristallines : la phase wurtzite (hexagonale), et la phase blende de zinc (cubique).

La structure wurtzite : (notée α -GaN ou h-GaN) est plus stable que la phase cubique en terme d'énergie de formation. En effet, la différence d'énergie $E_f(\text{cub.}) - E_f(\text{hex.})$ à température nulle est de 9.88 meV par atome [5-6]. Elle est constituée de deux réseaux hexagonaux, compacts et comprenant chacun un type d'atome, interpénétrés et décalés de $5/8^{\text{ème}}$ de la maille élémentaire (Figure I.2.i). Les atomes d'azote forment un empilement hexagonal compact et les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. La séquence d'empilement est de type ABAB [7]. Il y a deux unités formulaires GaN par maille, et le groupe d'espace est $P6_3mc$. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a et c , et par le paramètre $u = l/c$, où l est la longueur de liaison Ga-N suivant l'axe c Tableau I.3[8].

Pour les monocristaux élaborés par synthèse sous haute température et haute pression d'azote, a et c varient respectivement de 3.1881 à 3.1890 Å et de 5.1664 à 5.1856 Å, exclusivement suivant la concentration en électrons libres dans le cristal [9]. Pour les couches minces de GaN, a et c peuvent varier légèrement en fonction de la pureté chimique, de la concentration en électrons libres et des contraintes [10].

La structure réelle de GaN (Figure I.2.r) ne dévie que légèrement de la structure wurtzite idéale.

Les atomes de gallium sont donc dans un environnement tétraédrique très peu distordu [11].

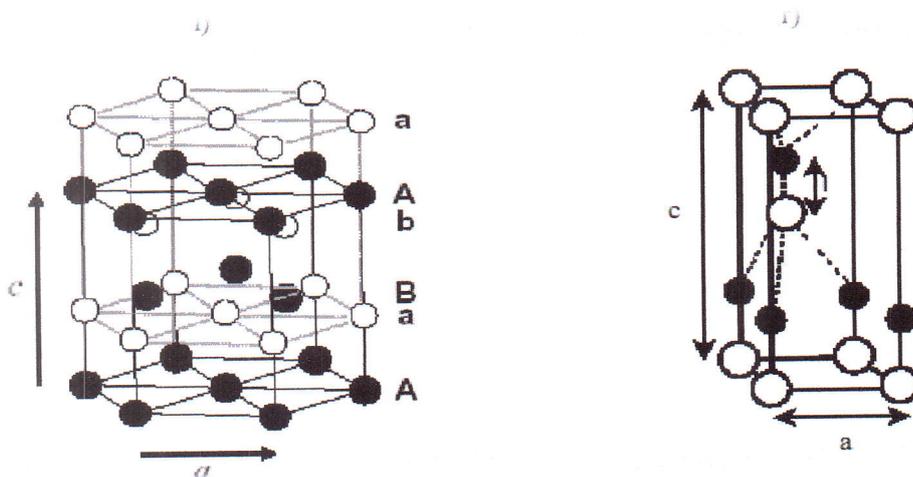


Figure I.2: Structures wurtzite du GaN : i) idéale - r) réelle [6].

Les cristaux de nitrure de gallium de structure wurtzite adoptent le plus souvent une géométrie en plaquette, avec les faces perpendiculaires à l'axe c, ou en prismes dont l'axe de croissance est l'axe c.

GaN wurtzite	c/a	u
Structure idéale	1.633	0.376
Structure réelle	1.627	0.377

Tableau I.3 : Paramètres de la structure wurtzite idéale et réelle de GaN.

Dans la structure de type *zinc blende* notée β -GaN ou c-GaN (Figure.I.3), les atomes d'azote forment un empilement cubique à faces centrées, dans lequel les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. Cette structure est caractérisée par une séquence d'empilement des bicouches cation-anion, où chaque cation (anion) est lié avec quatre anions (cations). Les bicouches s'empilent selon trois positions distinctes ABC suivant la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Il y a quatre unités formulaires GaN par maille, et le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$. La structure est caractérisée par le paramètre de maille "a" qui varie entre 4.452 et 4.53Å selon les auteurs. Cette phase est métastable, sa synthèse nécessite un contrôle précis des conditions d'élaboration [12]. Dans le cas de l'élaboration de couches minces, un substrat généralement de structure cubique orientée de manière spécifique (afin de désavantager la formation de la phase hexagonale) est en plus nécessaire pour stabiliser la phase cubique.

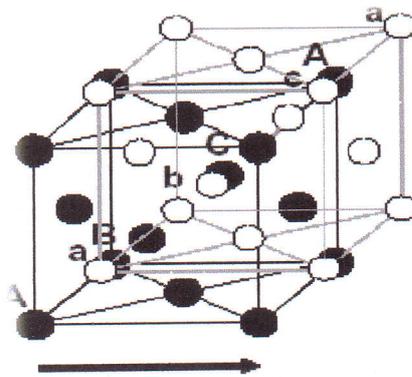


Figure I.3: Structure zinc blende du GaN [6].

I-5. Réseau réciproque et la première zone de Brillouin :

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde \vec{k} .

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure I- 4.).

➤ *Les points de haute symétrie :*

Γ : Centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma}(0, 0, 0)$.

X : Centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y ou k_z

avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

L : Centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont

$$\text{les coordonnées sont : } k_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

$$\text{les coordonnées sont : } k_W = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée

$$\text{l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées : } k_Z = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 1)$$

➤ **Les lignes de haute symétrie :**

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

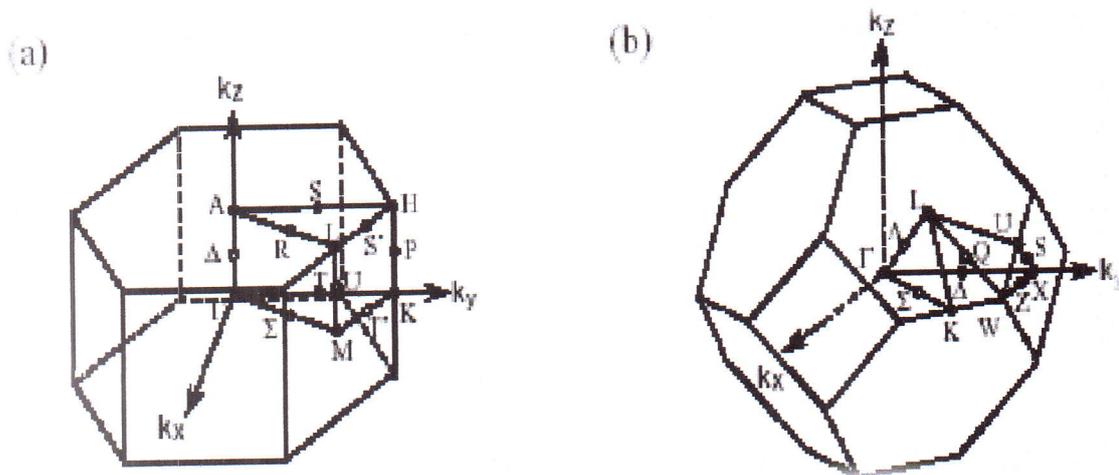


Figure 1.4 : Les zones de Brillouin des deux structures : (a) wurtzite et (b) zinc blende.

I-6. Propriétés électroniques :

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As, et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antiliantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0$ K, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales antiliantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ .

GaN possède plusieurs bandes de valence et de conduction, mais ses propriétés optiques et électroniques sont gouvernées par la structure de bandes électroniques autour du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction.

Les deux polytypes de GaN présentent, comme la plupart des matériaux III-V, une bande interdite directe au point Γ , centre de la première zone de Brillouin ($k=0$).

I-7. Structure de bande d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles ne décomposent en bandes de valence la plus haute, la bande de conduction la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

❖ Structure de bande de GaAs :

Pour le GaAs, le maximum de la bande de valence est en $K = 0$ et celle-ci est doublement dégénérée avec deux branches $E = f(K)$ confondues au centre de la zone de Brillouin (Figure I-5.).

Les deux bandes décrivent la disposition de porteurs de masses effectives différentes, la masse des trous lourds est de $0.68m_0$, celle des trous légers de $0,12m_0$ où m_0 est la masse de l'électron au repos.

Une troisième branche de la bande de valence est abaissée par rapport aux deux premières d'une énergie Δ , égale à $0,33 \text{ eV}$

La bande de conduction présente, au centre de la zone de Brillouin ($K=0$) un minimum non dégénérée, qui est une vallée à symétrie (Γ) appelée vallée centrale. Il existe également d'autres minima à des niveaux d'énergie plus élevée, les 4 vallées à symétrie L dans la direction $\langle 111 \rangle$ et les directions équivalentes.

D'après la courbure des différentes vallées, à la quelle est reliée la masse effective des électrons beaucoup plus légers et donc beaucoup plus mobiles que dans les vallées X et L. Cette propriété est en partie responsable de certaines caractéristiques des phénomènes de transport dans le semi-conducteur GaAs.

L'arséniure de gallium étant un composé à gap direct, les transitions électriques les moins énergétiques entre la bande de valence de la bande de conduction peuvent se faire avec conservation du vecteur d'onde K (sans l'intervention des phonons).

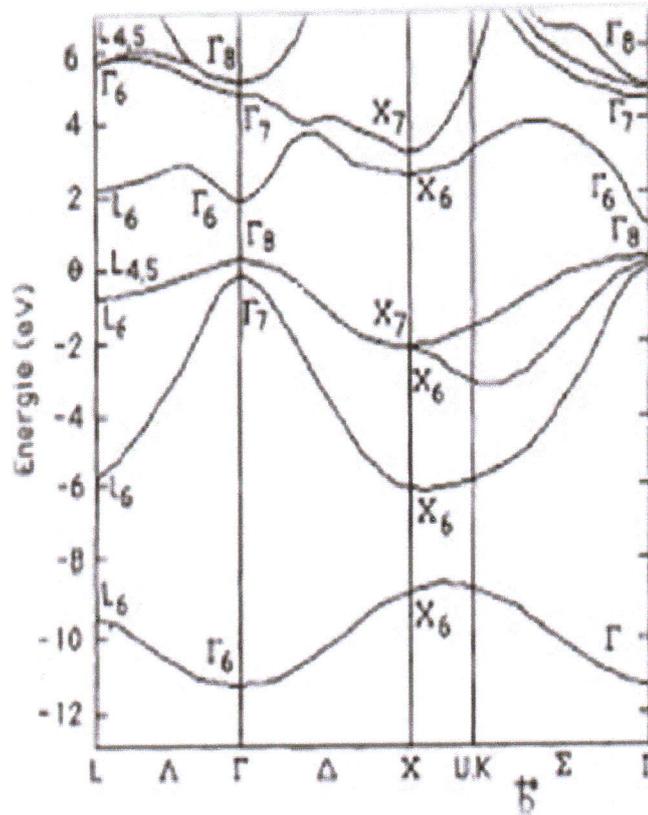


Figure I.5: Structure de bande de GaAs [3].

❖ *Structure de bande de GaN :*

Sur la structure de bandes électroniques de α -GaN (Figure I.6 (b)) (où $1Ry=13.61eV$) ; les bandes d'énergie sont réparties en quatre groupes : trois bandes sont occupées et une libre. La bande la plus basse ($-0.7Ry/-0.65Ry$) est majoritairement originaire des niveaux N2s.

Les niveaux les plus hauts de cette bande sont hybridés avec les niveaux Ga 3d. Dans la bande immédiatement supérieure ($-0.55Ry/-0.38Ry$), les niveaux les plus bas sont majoritairement issus des niveaux Ga3d assez localisés. Les niveaux les plus hauts en énergie de cette bande correspondent à une hybridation des niveaux Ga 3d et N 2s. En raison de l'hybridation, ces deux bandes sont combinées et ne forment qu'une bande étroite.

La dernière bande occupée d'énergie intermédiaire ($-0.1Ry/0.5Ry$) est assez large ; il s'agit de la bande de valence. Les niveaux de cette bande sont issus des niveaux N $2s$, N $2p$, Ga $4s$ et Ga $4p$. Le maximum de cette bande est situé en Γ . Dans cette zone, les niveaux sont majoritairement issus des niveaux N $2s$.

La bande de conduction (inoccupée) est à $0.14Ry$ en dessus de la bande de valence. Le minimum de cette bande est aussi situé en Γ ; ainsi le gap de GaN de structure wurtzite est direct, tout comme celui de β -GaN (Figure I.6 (a)).

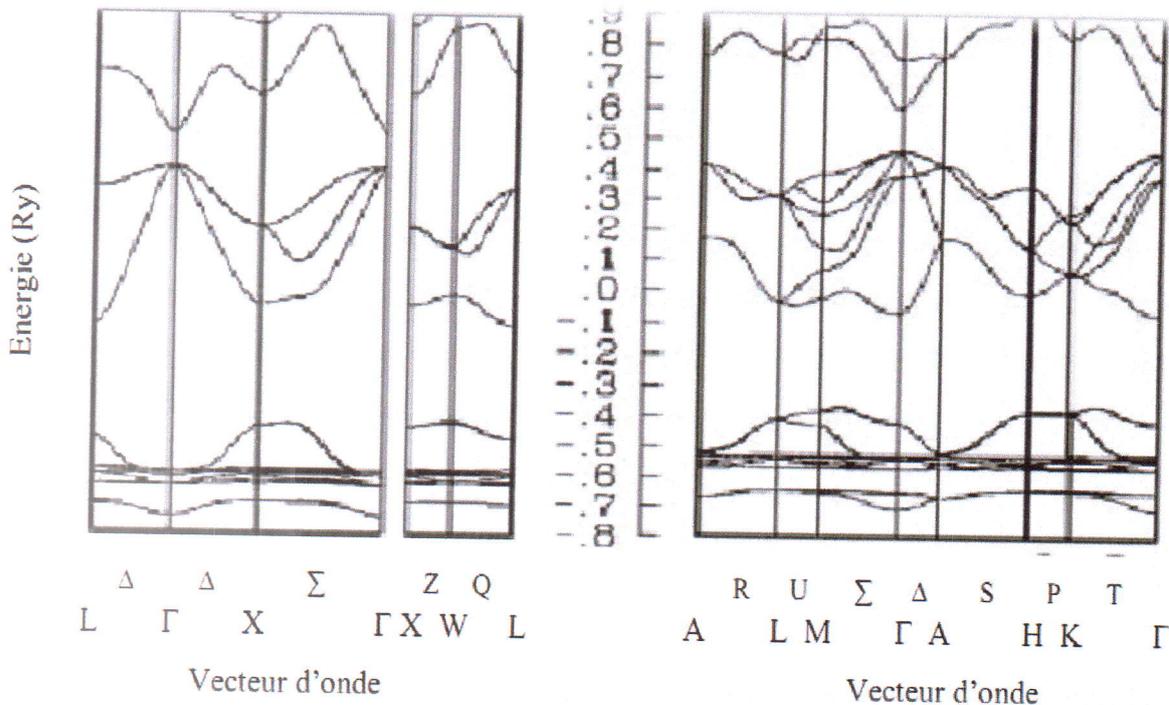


Figure I.6: Structures de bandes électroniques : (a) β -GaN ; (b) α -GaN [13].

Dans la structure cubique, au point Γ (siège des transitions radiatives) le couplage spin-orbite (Δ_{so}) divise le haut de la bande de valence en deux niveaux. L'un correspond aux bandes de trous lourds et de trous légers, dégénérées en Γ . L'autre, décalé de (Δ_{so}),

correspond à la bande de trous "split-off". Dans le cas du GaN hexagonal, la non cubicité de la maille donne lieu, de plus, à un champ électrique appelé champ cristallin (Δ_{cr}) qui induit une levée de dégénérescence au point Γ des trous lourds et trous légers.

I-8. Bandes interdites des composés III-V :

Dans les figures I.10 (a) [14] et (b) [11] , nous donnons la variation de la bande interdite en fonction du paramètre de maille. Dans la première figure, sont représentés les composés III-V

Il complète la gamme spectrale de la famille III-V, qui concurrence les composés II-VI à grand gap direct dans le domaine optoélectronique et qui concurrence les composés à grand gap indirect comme SiC et le diamant pour l'électronique haute température et forte puissance.

I-9 : Les avantages et intérêts des semi-conducteurs III-V:

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Leur résistance aux radiations.
- Leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [16].

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [17].

Donc ces composés semi-conducteurs III-V sont très résistant mécaniquement, électriquement et thermiquement [18].

Les matériaux III-V présentent des propriétés très intéressantes pour l'électronique rapide. Les mobilités électroniques élevées, en particulier dans les gaz d'électrons bidimensionnels ou les structures à puits quantiques à basse température, la possibilité de mettre à profit les phénomènes de transport non stationnaire qui diminuent encore le temps de transit des porteurs dans les composants, et d'associer des matériaux de différentes compositions font que des transistors à très haute fréquence sont réalisés. Par ailleurs, les propriétés optiques largement utilisées en optoélectronique font que ce sont les semi-conducteurs choisis actuellement pour l'intégration micro-optoélectronique. Le développement des diodes laser à

1,3 et 1,5 μm favorise les recherches dans la filière sur substrat InP, avec les composés du type GaInAsP bien que la technologie des composants électroniques soit moins avancée que dans la filière GaAs / GaAlAs.

Cependant, les progrès des heteroépitaxies de matériaux III-V sur Silicium, et la recherche de diodes laser et émission à plus grande longueur d'onde (2 à 4 μm) risquent de modifier le développement actuel de la micro-opto-électronique III-V.

CHAPITRE II

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II-1. Introduction:

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou *DFT* (*Density Functional Theory*) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par *Lewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* à la fin des années 1920[19]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walter Kohn* et *Lu Sham* pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie *Hartree-Fock* et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Le principe de la *DFT* consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorp (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la *DFT* est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie *DFT* a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de *Schrödinger* indépendante du temps) et dans l'approximation de *Born-Oppenheimer*. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante

II-2. Equation de Schrodinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal:

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de *Schrödinger* n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- les méthodes *Hartree-Fock* (HF) et *post-Hartree-Fock*, communes aux chimistes ;
- les méthodes de la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT : *Density Functional Theory*), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de *Schrödinger* [20] sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation :

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

où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II. 2})$$

Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit ce *hamiltonien*, en unités atomiques ($\hbar^2 = e^2 = m^2 = 1$), comme suit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II. 3})$$

i et j indicent les électrons, A et B indicent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \text{ est l'énergie cinétique des électrons,}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \text{ est l'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{ne} = - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \text{ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux – électrons,}$$

L'hamiltonien ne contient alors que des contributions électroniques et noyaux suivantes :

$$H_{\text{él}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II. 4})$$

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II. 5})$$

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de *Schrödinger* pour $H_{\text{él}}$, de sorte à déterminer l'énergie $E_{\text{él}}$ et la fonction d'onde $\Psi_{\text{él}}$ propres au système :

$$H_{\text{él}}\Psi = E_{\text{él}}\Psi \quad (\text{II. 6})$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de *Hartree*[21].

II-4. Approximation de Hartree-Fock :

En 1927, *Hartree* propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques[22].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II. 7})$$

En 1930, *Fock* a démontré que la méthode de *Hartree* ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde[23]. En effet, d'après le principe d'exclusion de *Pauli*, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de *Hartree-Fock* [24] permet une résolution approchée de l'équation de *Schrödinger* d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 8})$$

où

$$\Psi_j(x) = \varphi_j(r_j)\alpha_j(\zeta_j) \quad (\text{II. 9})$$

avec ζ_j la variable de spin $(\pm \frac{1}{2})$ et les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\int \alpha(\zeta_i)\alpha(\zeta_j)d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j) \quad (\text{II. 10})$$

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de *Slater*. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (II-8) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de *Slater*. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II-5. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

Alors que les méthodes *Hartree-Fock* [24] conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes *DFT* l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes *DFT* est de résoudre l'équation de *Schrödinger* en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (*Hartree-Fock*). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

II-5-1. La densité électronique :

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence

dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Ces électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

II-5-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [25]

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

Où :

$\hat{v}_{ext}(\vec{r})$: représente le potentiel externe agissant sur les particules,

et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de *Hohenberg et Kohn*, avec [8] :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II.14})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II-5-3. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965, *Kohn et Sham* (KS)[26] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\widehat{v}_{eff}(\vec{r})$

Les équations de *Kohn-Sham* sont couplées par la densité électronique

$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r) * \Psi_i(r)$; couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative.

Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers le cycle auto-cohérent.

Kohn et Sham. ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type *Schrödinger*, appelées équations de *Kohn et Sham* :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.16})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II. 18})$$

et le potentiel de Hartree ;

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II. 19})$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de *Kohn et Sham* à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II. 20})$$

II-5-4. La fonctionnelle d'échange-corrélation:

Comme décrit plus haut, la théorie DFT est, au stade des équations de *Kohn-Sham*, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de *Born-Oppenheimer* et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la *DFT* reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* ou LDA et *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

➤ *Approximation de la densité locale (LDA) :*

L'approche de la densité locale [27,28] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{XC}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (\text{II. 21})$$

Avec :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r))$$

Où $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (II. 22)$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (II. 23)$$

ε_X est l'énergie d'échange et ε_C est l'énergie de corrélation.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de Corrélation

$E_{XC}[\rho]$ s'écrit:

$$E_{XC} = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] \quad (II. 24)$$

L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de *Monte Carlo* quantique établi par *Ceperley* [29] et par *Ceperley* et *Alder* [30] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de *Hedin-Lundqvist* [31], *Perdew-Zunger* [32] ou *Volko-Wilkes-Nusair* [33].

➤ *Approximation du gradient généralisé (GGA):*

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus

souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*)[34,35], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme[35,36] :

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (II. 25)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement Les fonctionnelles d'échange *B88* (*Becke88*) [37], *P* (*Perdew86*) [38] *Perdew et Wang* (*PW91*) [39].

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige par fois la LDA[40,41].

II-6. La méthode LMTO (Linear Muffin-tin Orbitals) :

II-6-1. Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de la matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de *Hankel*.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est

de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

II-6-2. L'approximation LMTO :

L'approximation LMTO (*Linear Muffin Tin Orbital orbitales Muffin-tin linéarisées*) consiste à modéliser le cristal par un réseau des sphères sans recouvrement, centrées sur les différents sites atomiques.

En supposant alors que le potentiel effectif des équations de *Kohn-Sham* :

- est à symétrie sphérique à l'intérieur de sphères de rayon S centrées sur les sites atomiques du réseau appelées sphères *muffin-tin*.
- à une valeur constante dans la zone interstitielle (approximation *ASA*, *Atomic Sphere Approximation*), ou bien est interpolé numériquement dans la zone interstitielle (approximation *FP*, *Full Potential*).

Dans une première approximation ce potentiel est supposé constant, c'est le zéro *muffin-tin*. Le potentiel *muffin-tin* s'écrit alors :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}) & \text{pour } r \leq S \\ V_{MTZ} & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Dans le cas de l'approximation *ASA*, les sphères *muffin-tin* peuvent se recouvrir en les identifiant aux sphères atomiques de *Wigner-Seitz* qui remplissent tout l'espace, tandis que dans le cas de l'approximation *FP*, les sphères *muffin-tin* sont, au plus, tangentes entre elles. L'approximation *ASA* donne de bons résultats lorsque les structures considérées sont compactes. Par contre, pour des structures ouvertes, ou pour des surfaces, l'approximation *FP* se révèle meilleure.

II-6-3. Base de la méthode LMTO :

La périodicité d'un solide nous permet de diviser le problème de la structure électronique en deux parties : la première consiste à construire une base de fonctions dans une seule maille de *Wigner-Seitz*. On obtiendra ensuite la fonction d'onde du réseau en exploitant les symétries cristallines. Il est naturel de commencer par l'évaluation des fonctions partielles dans une maille de *WS*, on trouvera ensuite la fonction d'onde cherchée en construisant des fonctions de *Bloch*. Pour construire la fonction de base on prend le potentiel *muffin-tin* défini plus haut pour une maille située à l'origine. La fonction d'onde pour le potentiel (II.26) s'écrit ainsi :

$$\phi_{lm}(\vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) & \text{pour } r \leq S \\ k[n_l(kT) - \cot \eta_l j_l(kT)] & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Où $k = \sqrt{E - V_{mtz}}$ et la fonction radiale $\psi_l(r, E)$ est la solution de l'équation de *Schrodinger* radiale,

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] \psi_l(r, E) = 0 \quad (\text{II.28})$$

$\cot \eta_l$ se détermine à partir des conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa première dérivée à la surface de la sphère *muffin-tin*. Une grandeur très importante qu'on l'utilise beaucoup dans la méthode de *LMTO* est la dérivé logarithmique définie comme suit[42] :

$$D = \left. \frac{\partial \ln(\psi(r))}{\partial \ln r} \right|_{r=S} \quad (\text{II.29})$$

On peut montrer que :

$$\cot \eta_l = \frac{n_l(kS) D_l(E) - k n_l'(kS) / n_l(kS)}{j_l(kS) D_l(E) - k j_l'(kS) / j_l(kS)} \quad (\text{II.30})$$

Pour k positif. Pour les valeurs de k négatives, on remplace la fonction de Neumann par une fonction de *Hankel* de première espèce h^1 . Ces fonctions de base ne sont pas convenables.

Les orbitales *muffin-tins* ont été introduites par Andersen [43] pour construire une base de fonctions d'onde qui sont indépendantes de l'énergie, raisonnablement localisées et normalisables pour toutes les valeurs de k . Ceci est accompli en ajoutant une fonction de *Bessel* sphérique qui annule la partie divergente de ψ et réduit simultanément la dépendance en énergie et le potentiel des queues.

Les orbitales *muffin-tin* (*MTO*) introduites par Andersen [43] sont alors définies par :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) + k \cot \eta_l j_l(kr) & \text{pour } r \leq S \\ k n_l(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Une caractéristique très importante de cette définition est que la fonction à l'intérieur de la sphère est régulière pour $r \rightarrow 0$, tandis qu'à l'extérieur de la sphère la queue (tail) est régulière à l'infini. Les fonctions de *Neumann* ou de *Hankel* centrées sur un site R peuvent être étendues sur un autre site R' en utilisant le théorème d'expansion (II.29) [44].

$$n_L(k, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{l'm'; l''m''}^{lm} j_{L'}(k|\vec{r} - \vec{R}|) n_{L''}^*(k|\vec{R}' - \vec{R}|) \quad (\text{II.32})$$

Où les coefficients $C_{l'm'';l'm}^{lm}$ sont les coefficients de *Gaunt* [45] défini par :

$$C_{l'm'';l'm}^{lm} = \int Y_l^m(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) Y_{l''}^{m''}(\Omega) d\Omega \quad (\text{II.33})$$

La dépendance en énergie des queues provient de la dépendance de k et de E . Si on fixe k , la queue ne dépend pas explicitement de l'énergie. La dépendance de *MTO* en énergie provient donc de la dépendance de ψ et de $\cot \eta_l$, à travers la dérivée logarithmique D . On augmente ensuite les *MTO* dans les sphères *muffin-tins* :

$$\chi_{lm}(E, k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) + k \cot \eta_l J_l(kr) & \text{pour } r \leq S \\ k N_l(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Si on considère que k est une constante indépendante de l'énergie, alors pour trouver une forme convenable des fonctions de *Bessel* et *Neumann* augmentées, qui rende les nouvelles orbitales *muffin-tin* indépendantes de l'énergie, on fait un développement de *Taylor* au voisinage d'une énergie E_v des *MTO* augmentées :

$$\chi_{lm}(E, k, \vec{r}) = \chi_{lm}(E_v, k, \vec{r}) + (E - E_v) \left. \frac{\partial \chi_{lm}(E, k, \vec{r})}{\partial E} \right|_{E_v} \quad (\text{II.35})$$

Pour que l'orbitale *MTOA* soit indépendantes de E , il faut que

$$\left. \frac{\partial \chi(E, k, r)}{\partial E} \right|_{E=E_v} = 0 \quad (\text{II.36})$$

Ce qui conduit à une nouvelle définition de la fonction de *Bessel* augmentée à l'intérieur des sphères *muffin-tins*

$$J_l(kr) = - \frac{\psi_l(r, E_v)}{\cot \eta_l(E_v)} \quad (\text{II.37})$$

Et dans la zone interstitielle on prend $J = j$. La fonction de *Bessel* augmentée s'écrit alors :

$$J_l(k, \vec{r}) = \begin{cases} - \frac{\psi_l(r, E_v)}{\cot \eta_l(E_v)} & \text{pour } r \leq S \\ j_l(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Il reste maintenant à définir la fonction de *Neumann* augmentée, par analogie, les fonctions de *Bessel* et *Neumann* augmentées sont définies de telle sorte que le théorème d'expansion (II.32) soit vérifié :

$$N_L(k, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L', L''} C_{l' m'; l'' m''}^{lm} J_L(k, \vec{r} - \vec{R}) N_L^*(k, \vec{R}' - \vec{R}) \quad (\text{II.39})$$

alors, la fonction de Neumann augmentée N s'écrit :

$$N_l(k, \vec{r} - \vec{R}) = \begin{cases} 4\pi \sum_{L', L''} C_{l' m'; l'' m''}^{lm} J_L(k, \vec{r} - \vec{R}) N_L^*(k, \vec{R}' - \vec{R}) & \text{pour } |\vec{r} - \vec{R}| \leq S \\ n_l(k|\vec{r} - \vec{R}|) Y_l^m(r - \vec{r} - \vec{r}) & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

les fonctions J et N sont continues, différentiables et orthogonales aux états de cœur.

Si on définit maintenant la fonction φ normalisée à l'intérieur de la sphère :

$$\varphi_l(\vec{r}) = \frac{\psi_l(\vec{r})}{\sqrt{\int_S \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}}} \quad (\text{II.41})$$

et en raison de la symétrie sphérique on trouve :

$$\varphi_l(\vec{r}) = \frac{\psi_l(\vec{r})}{\sqrt{\int_S \psi_l^*(r) \psi_l(r) d\vec{r}}} = \frac{\psi_l(r)}{\sqrt{\langle \psi(r) | \psi(r) \rangle}} \quad (\text{II.42})$$

la notation $\langle \psi(r) | \psi(r) \rangle$ désigne l'intégration sur la sphère.

Si on utilise une fonction d'essai $\Phi_l(D, r)$, qui possède une dérivée logarithmique D, définie par :

$$\Phi_l(r) = \varphi_l(r) + \omega_l(D) \dot{\varphi}_l(r) \quad (\text{II.43})$$

avec

$$\dot{\varphi}(r) = \frac{\partial \varphi(r)}{\partial E},$$

on montre les propriétés suivantes de $\Phi_l(D, r)$, φ , $\dot{\varphi}$. Comme φ est proportionnelle à ψ elle obéit à l'équation de *Schrodinger* radiale, et $\omega(D)$ s'écrit :

$$\omega(D) = -\frac{\varphi_{D-D_v}}{\dot{\varphi}_{D-D_v}} \quad (\text{II.44})$$

Au rayon de la sphère *muffin-tin*, Φ_1 est donnée par :

$$\Phi_l(D, S) = -\frac{\varphi_{D-D_v}}{\dot{\varphi}_{D-D_v}} \quad (\text{II.45})$$

$$\langle \dot{\varphi}(r) | \varphi(r) \rangle = 0 \quad (\text{II.46})$$

Où D, D_ψ et D_ψ sont les dérivés logarithmiques de ϕ, φ , et $\dot{\phi}$ respectivement, et :

$$\dot{\psi}(r) = (\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}) \Phi(D(\psi), r) \quad (\text{II.47})$$

En vertu des conditions de continuité à la surface de la sphère, on trouve que les dérivées logarithmique de $\dot{\psi}$ et j sont égales. De la fonction d'essai Φ et des relations (II.38-47) on redéfinit l'orbitale *muffin-tin* et la fonction de *Bessel* augmentée :

$$\chi_L(k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{kn_l(kr)}{\Phi_l(D(n_l), S)} \Phi_l(D(n_l), r) & \text{pour } r \leq S \\ kN_l(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

$$J_L(k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{j_l(kr)}{\Phi_l(D(j_l), S)} \Phi_l(D(j_l), r) & \text{pour } r \leq S \\ j_l(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

La fonction d'onde pour un potentiel *muffin-tin* doit s'écrire comme une combinaison linéaire des orbitales *muffin-tin*,

$$\psi^{\vec{k}}(E, \vec{r}) = \sum_L A_L^{\vec{k}} \chi_L^{\vec{k}}(E, r) \quad (\text{II.50})$$

On peut écrire la somme de Bloch des MTO

$$\begin{aligned} \chi_L^{\vec{k}}(E, k, \vec{r}) &= \chi_L(E, k, \vec{r}) + \sum_{\vec{R} \neq 0} \chi_L(E, k, \vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\ &= \chi_L(E, k, \vec{r}) + \sum_{L'} J_{L'}(k, \vec{r}) B_{L', L}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{II.51})$$

Où les constantes de structure $B_{L', L}^{\vec{k}}$ sont définies par :

$$B_{L', L}^{\vec{k}} = 4\pi \sum_{L''} C_{L', L''}^L \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} kn_l(kr) Y_{l''}^{*m''}(\hat{r}) \quad (\text{II.52})$$

On définit ainsi une base convenable continue et différentiable, et surtout indépendante de l'énergie. On utilise maintenant le principe variationnel de *Reyleigh-Ritz* pour obtenir l'équation séculaire qui détermine les coefficients de développement $A_L^{\vec{k}}$, on trouve donc :

$$\sum_{L'} \left\{ \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle \right\} A_{L'}^{\vec{k}} = 0 \quad (\text{II.53})$$

qui possède une solution non triviale, seulement si le déterminant est nul

$$\det \left(\langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle \right) = 0 \quad (\text{II.54})$$

L'évaluation des éléments des matrices de l'hamiltonien H , et de recouvrement nécessite une intégration sur tout l'espace, mais comme les fonctions de base sont continues,

périodiques, l'intégrale sur tout l'espace est réduite à une intégrale sur le polyèdre atomique central :

$$\langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle = n^{-1} \left\{ \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle_0 - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle_0 \right\} \quad (\text{II.55})$$

L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= \langle \chi_L | H - E | \chi_{L'} \rangle + \{ \langle \chi_L | H - E | J_{L'} \rangle + \langle J_L | H - E | \chi_{L'} \rangle \} B_{LL'}^{\vec{k}} \\ &+ \sum_{L''} B_{L''L'}^{\vec{k}} \langle J_L | H - E | J_{L'} \rangle B_{LL''}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{II.56})$$

En remplaçant χ et J par leurs définitions respectivement (II.46,47), et en définissant :

$$S_{L''L'}^{\vec{k}} = \frac{B_{L''L'}^{\vec{k}}}{Skn_{l'}(kS)kn_l(kS)/2} \quad (\text{II.57})$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= H_{L,L'}^{\vec{k}} = \left[\frac{\omega(n)E_v(1+\omega^2(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\frac{S}{2\Phi^2(n)}} \right]_l \delta_{L,L'} + \left\{ \left[\frac{\omega(j)E_v(1+\omega(n)\omega(j)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\omega(j)-\omega(n)} \right]_l + \right. \\ &\left. \left[\frac{\omega(j)E_v(1+\omega(n)\omega(j)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\omega(j)-\omega(n)} \right]_{l'} - 1 \right\} S_{LL'}^{\vec{k}} + \sum_{L''} S_{LL''}^{\vec{k}} \left[\frac{\omega(j)E_v(1+\omega^2(j)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{2(D(j)-D(n))^2 S \Phi^2(j)} \right]_{l''} S_{L''L'}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{II.58})$$

et les éléments de la matrice de chevauchement

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= O_{LL'}^{\vec{k}} = \left[\frac{1+\omega^2(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\frac{S}{2\Phi^2(n)}} \right]_l \delta_{L,L'} + \left\{ \left[\frac{1+\omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\omega(j)-\omega(n)} \right]_l + \left[\frac{1+\omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\omega(j)-\omega(n)} \right]_{l'} \right\} S_{LL'}^{\vec{k}} + \\ &\sum_{L''} S_{LL''}^{\vec{k}} \left[\frac{1+\omega(j)^2\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{2(D(j)-D(n))^2 S \Phi^2(j)} \right]_{l''} S_{L''L'}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{II.59})$$

En résolvant l'équation aux valeurs et aux vecteurs propres, on détermine la fonction d'onde, ainsi l'énergie de système qui dépend de \vec{k} et k .

III-1. Introduction :

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés structurales et électronique. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés.

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats de calcul des propriétés structurales et électroniques obtenues pour les binaires GaAs, GaN, GaP et GaSb.

III-2. Détails de calculs :

Les calculs que nous avons effectués sur les composés GaAs, GaN, GaP et GaSb sont des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (FP-LMTO) implémentée dans le code 'LM suite 7' [46].

Nous avons utilisé les deux approximations pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation : l'approximation de la densité locale LDA, paramétrisée par Von Barth-Hedin [47] et l'approximation du gradient généralisée GGA, paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [48].

Les propriétés structurales et électroniques des composés à base de gallium ont été étudiées dans les trois structures cristallines ou phases sous lesquelles ils peuvent exister, telles que la structure NaCl (B1), la structure zinc-blende (B3) et la structure wurtzite (B4).

Dans nos calculs, nous avons traité les états Ga ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), As ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), N($1s^2$), P($1s^2 2s^2 2p^6$) et Sb($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$) comme étant des états de cœur, et les états Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), As ($3d^{10} 4s^2 4p^3$), N($2s^2 2p^3$), P($3s^2 3p^3$) et Sb($5s^2 5p^3$) comme étant des états de valence.

Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées sont : 2.1 a.u, 2.2 a.u , 1.5 a.u , 2.0 a.u et 2.5 a.u. pour les atomes Ga, As, N, P, et Sb respectivement.

III-3. Test de convergence :

Dans le stade de l'obtention des bons résultats et la vérification de la convergence de l'énergie totale, on a calculé la variation de l'énergie totale pour les quatre composés binaire en fonction des paramètres essentiels de la méthode FP-LMTO,

A savoir le premier paramètre GMAX qui représente l'énergie de coupure (cutoff) utilisée pour créer le maillage de la densité interstitielle et le deuxième paramètre 'nk' représentant le nombre de divisions dans les trois directions des vecteurs du réseau réciproque. Le nombre de points-k dans la première zone de Brillouin PZB est le produit de ces nombres; nous avons donc tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points K et en fonction de GMAX en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

En premier lieu, on fixe le nombre des points k, et on varie l'énergie de coupure (cutoff), en utilisant les paramètres du réseau expérimentaux. Une fois qu'on a choisit (cutoff) convenable, on fixe ce dernier et on change le nombre de points (nk).

Les figures(III.1) jusqu'à (III.44) représentent la variation de l'énergie en fonction de (nk) et (cutoff) respectivement pour les composés GaAs, GaN, GaP et GaSb dans les trois phases. D'après les courbes obtenus en remarque qu'une maille de 1728 points-K dans la première zone de Brillouin c-à-d un maillage de $12 \times 12 \times 12$ est suffisant pour obtenir une bonne convergence et mais il faut prendre GMAX=11 pour assurer la convergence des énergie de Harris-Foulkes et de Hohenberg-Kohn Sham.

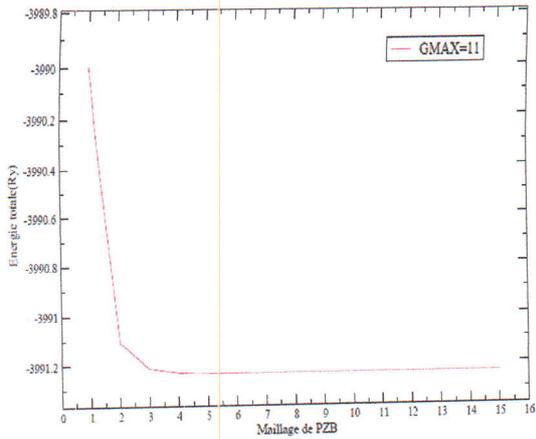


Fig. III.7 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk , de GaN en phase zinc blende calculée par LDA

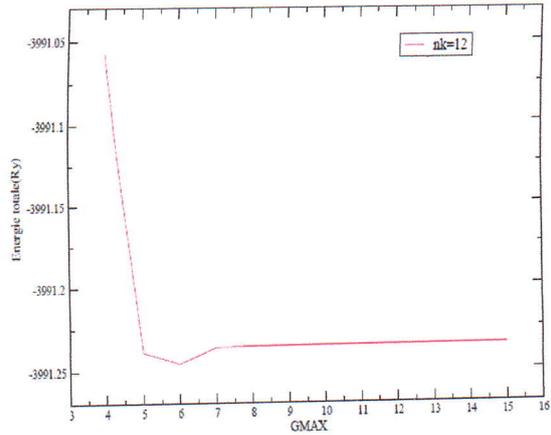


Fig. III.8 : Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX de GaN en phase zinc blende calculée par LDA.

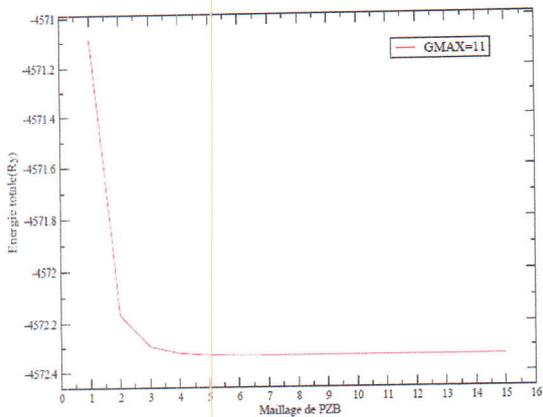


Fig. III.9 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaP dans la phase zinc blende calculée par GGA.

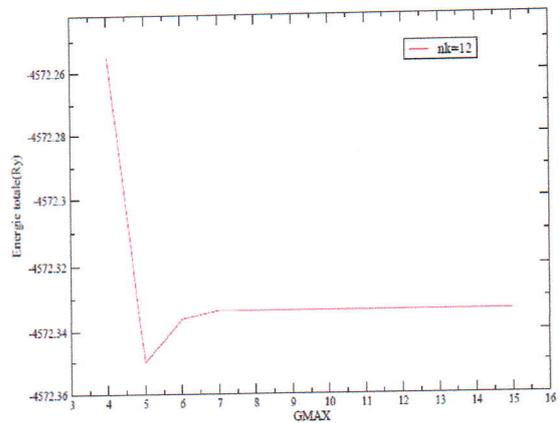


Fig. III.10 : Evolution de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaP dans la phase zinc blende calculée par GGA.

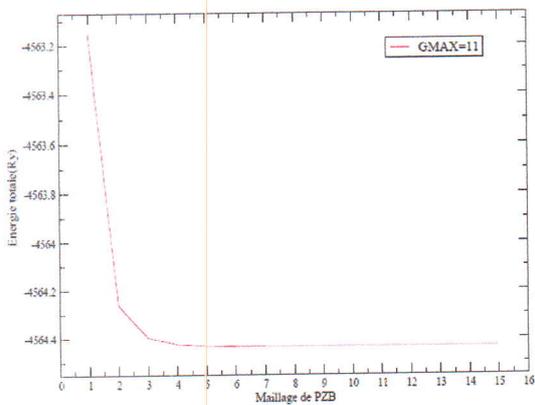


Fig. III.11 : Convergence de l'énergie totale en fonction nk , de GaP en phase zinc blende calculée par LDA

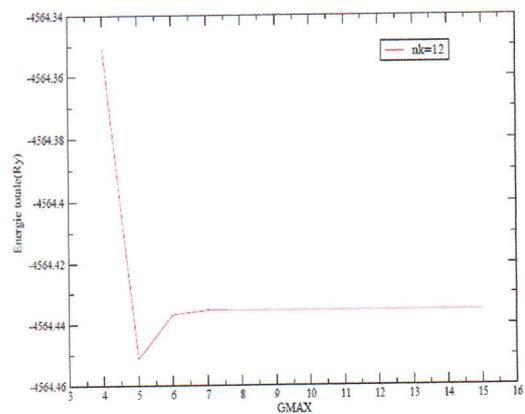


Fig. III.12 : Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX de GaP en phase zinc blende calculée par LDA.

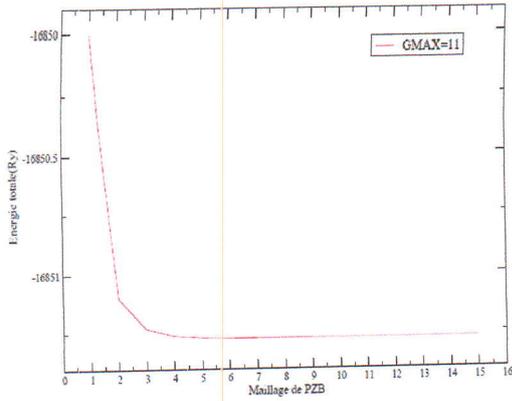


Fig. III.13 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de $GMAX$, de GaSb dans la phase zinc blende calculée par GGA.

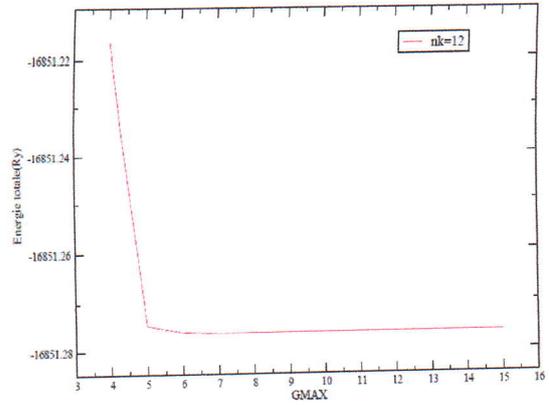


Fig. III.14 : Evolution de l'énergie totale en fonction de $GMAX$ pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaSb dans la phase zinc blende calculée par GGA

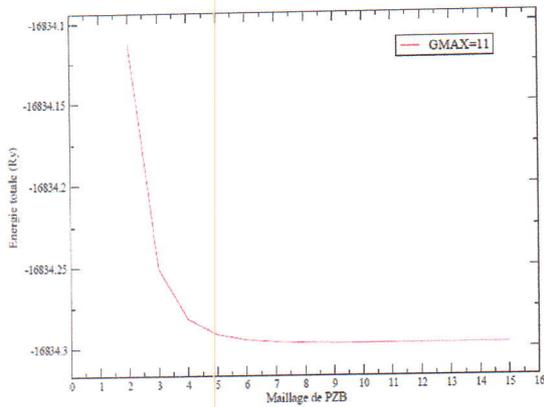


Fig. III.15 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk , de GaSb dans la phase zinc blende calculée par LDA.

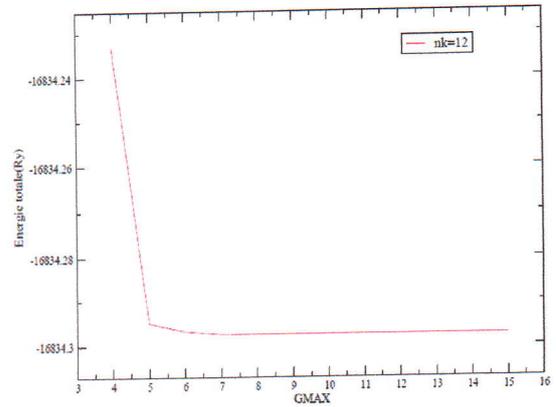


Fig. III.16 : Convergence de l'énergie totale en fonction de $GMAX$ de GaSb dans la phase zinc blende calculée par LDA.

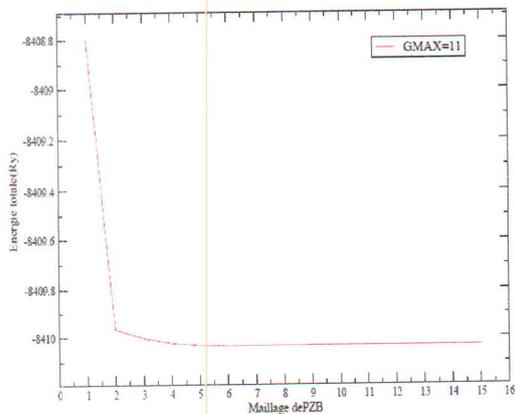


Fig. III.17 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de $GMAX$, de GaAs dans la phase Rocksalt calculée par GGA.

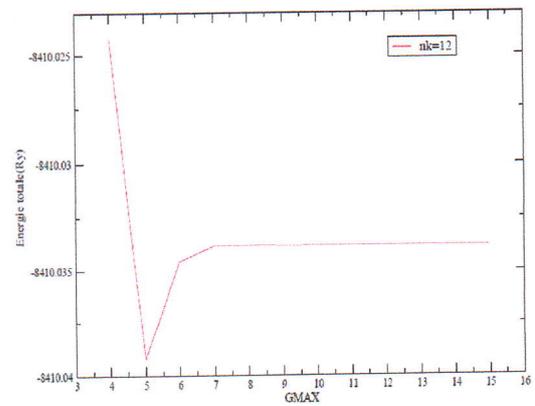


Fig. III.18 : Evolution de l'énergie totale en fonction de $GMAX$ pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaAs dans la phase Rocksalt calculée par GGA

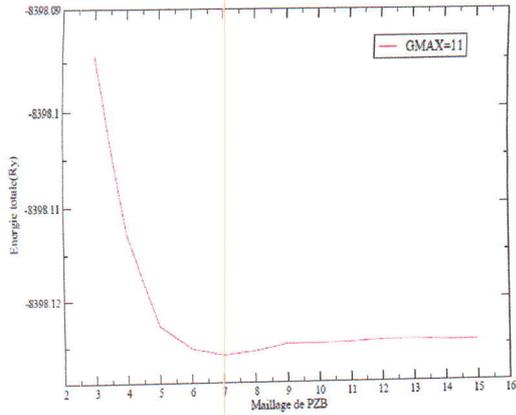


Fig. III.19 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk , de GaAs dans la phase Rocksalt calculée par LDA.

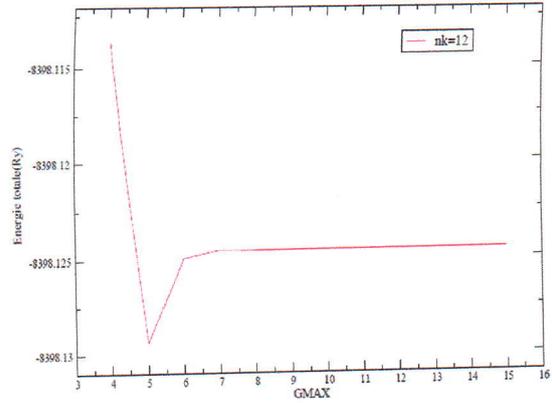


Fig. III.20 : Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX de GaAs dans la phase Rocksalt calculée par LDA.

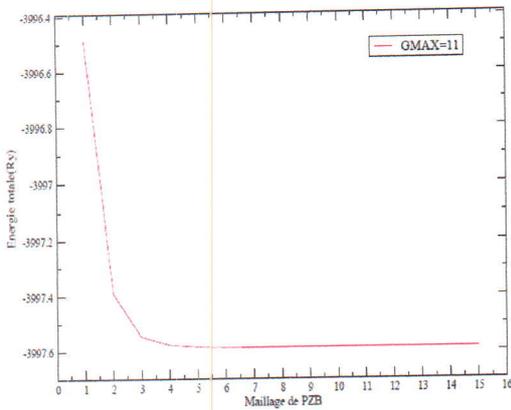


Fig. III.21 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaN dans la phase Rocksalt calculée par GGA.

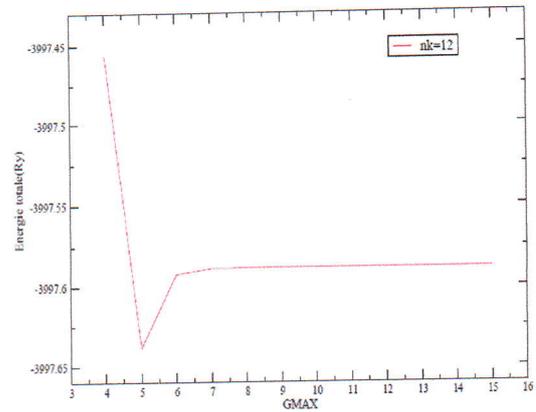


Fig. III.22 : Evolution de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaN dans la phase Rocksalt calculée par GGA.

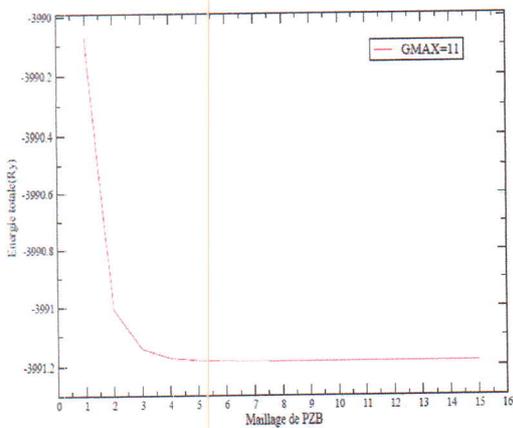


Fig. III.23 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk , de GaN en phase Rocksalt calculée par LDA

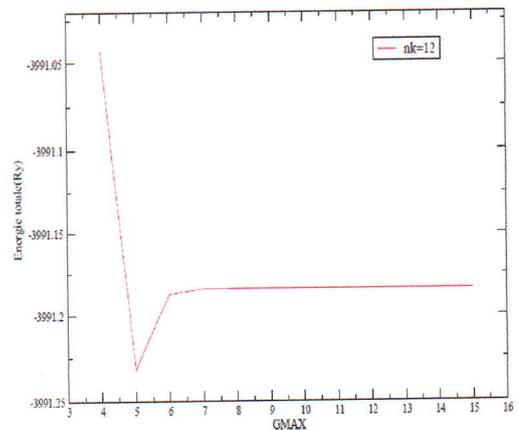


Fig. III.24 : Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX de GaN en phase Rocksalt calculée par LDA..

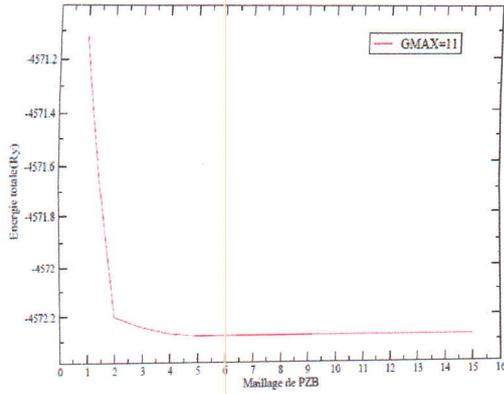


Fig. III.25 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de $GMAX$, de GaP dans la phase Rocksalt calculée par GGA.

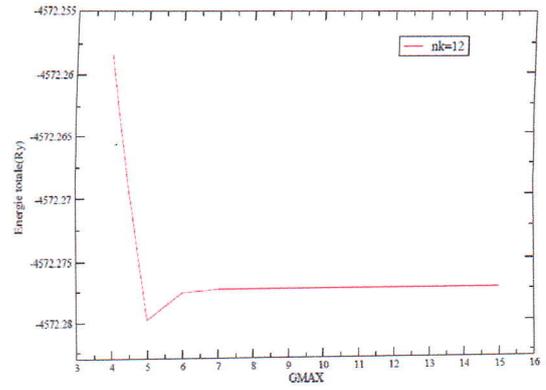


Fig. III.26 : Evolution de l'énergie totale en fonction de $GMAX$ pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaP dans la phase Rocksalt calculée par GGA

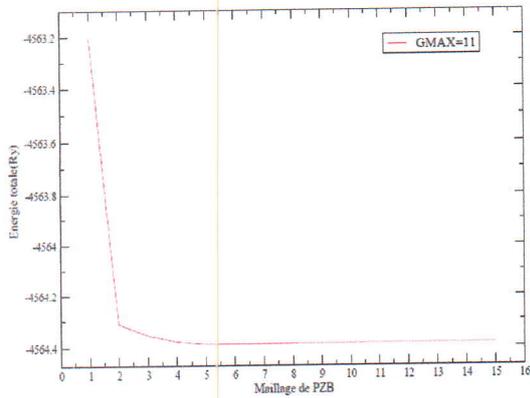


Fig. III.27 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk , de GaP dans la phase Rocksalt calculée par LDA.

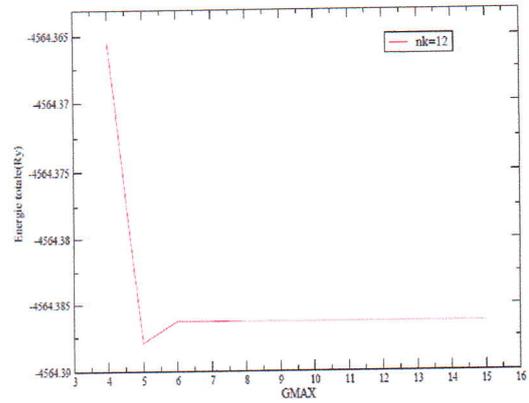


Fig. III.28 : Convergence de l'énergie totale en fonction de $GMAX$ de GaP dans la phase Rocksalt calculée par LDA.

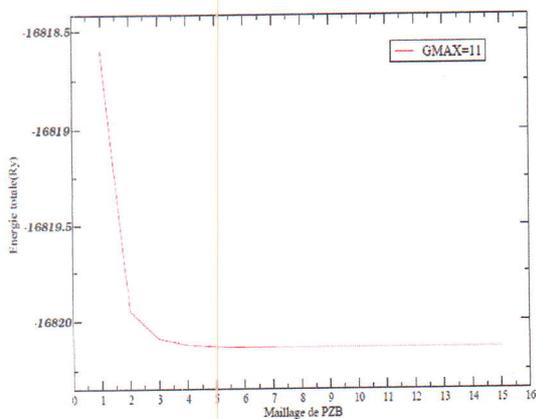


Fig. III.29 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de $GMAX$, de GaAs dans la phase wurtzite calculée par GGA.

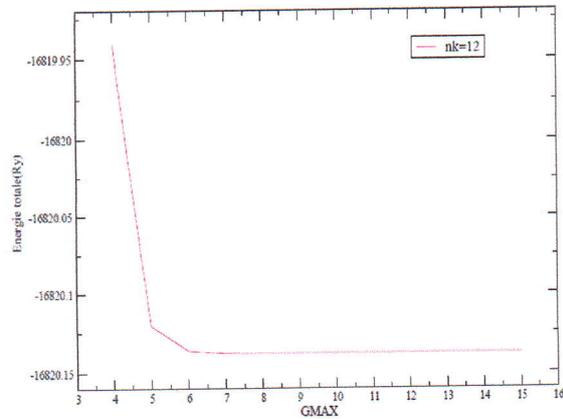


Fig. III.30 : Evolution de l'énergie totale en fonction de $GMAX$ pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaAs dans la phase wurtzite calculée par GGA

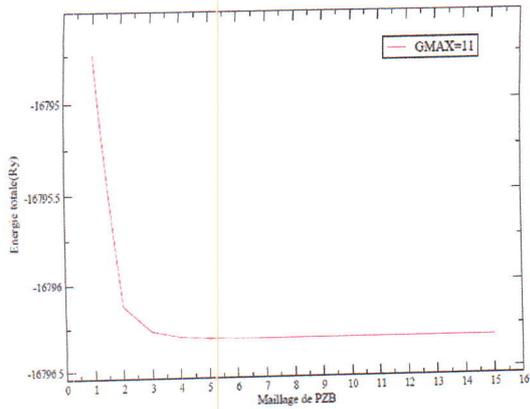


Fig. III.31 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk , de GaAs dans la phase wurtzite calculée par LDA.

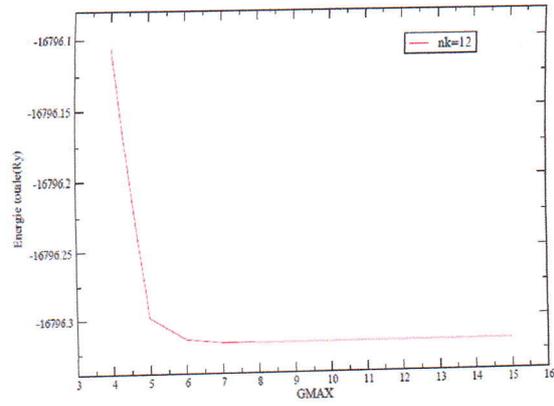


Fig. III.32 : Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX de GaAs dans la phase wurtzite calculée par LDA.

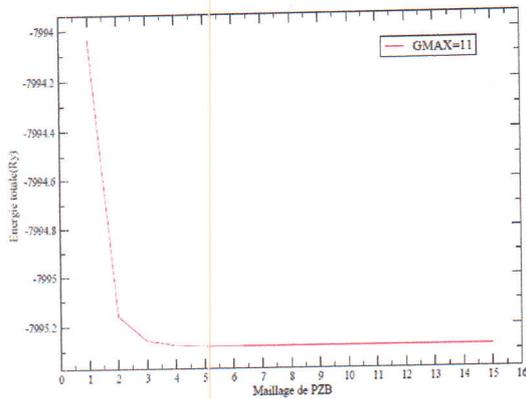


Fig. III.33 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaN dans la phase wurtzite calculée par GGA.

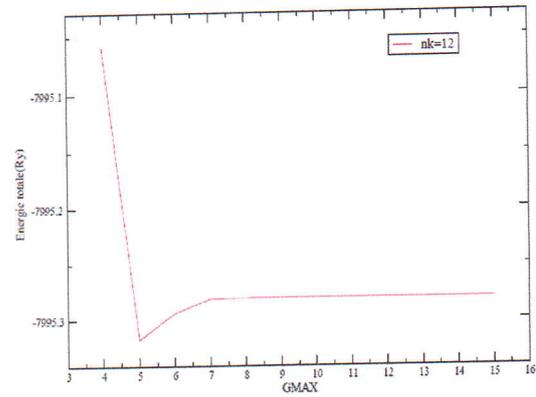


Fig. III.34 : Evolution de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaN dans la phase wurtzite calculée par GGA.

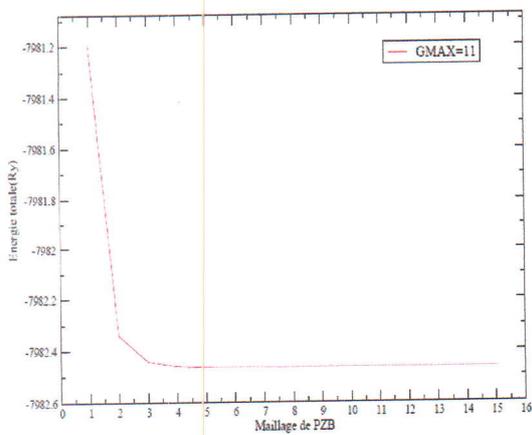


Fig. III.35 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk , de GaN dans la phase wurtzite calculée par LDA.

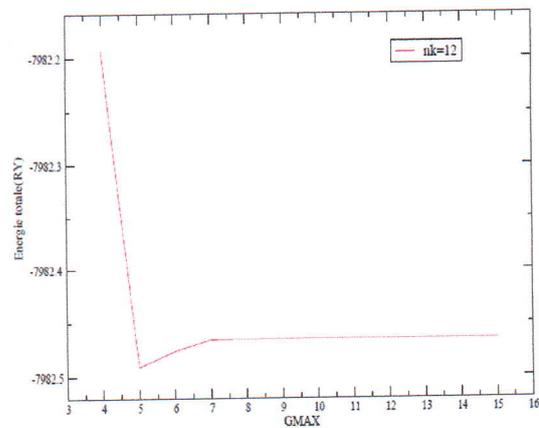


Fig. III.36 : Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX de GaN dans la phase wurtzite calculée par LDA.

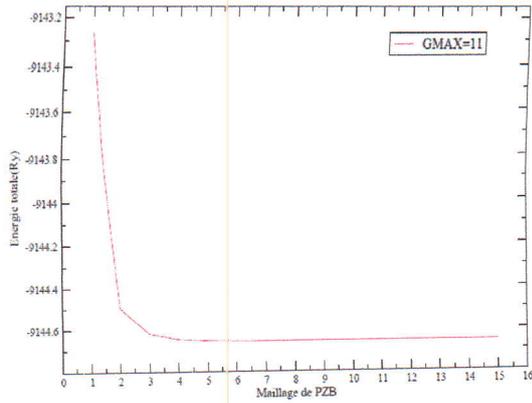


Fig. III.37 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaP dans la phase wurtzite calculée par GGA.

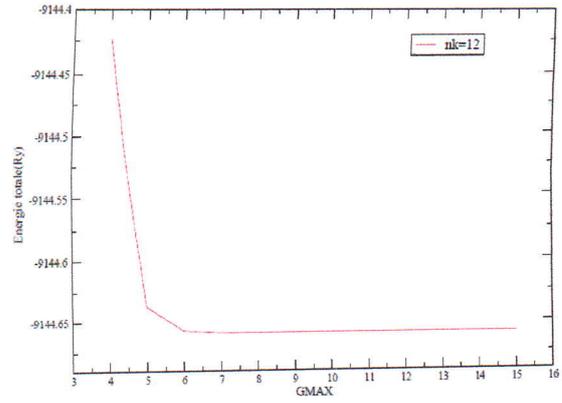


Fig. III.38 : Evolution de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaP dans la phase wurtzite calculée par GGA

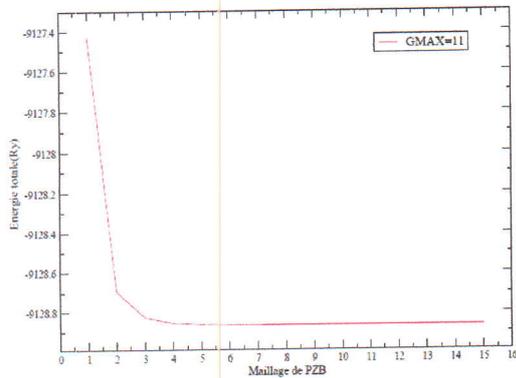


Fig. III.39 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk , de GaP dans la phase wurtzite calculée par LDA.

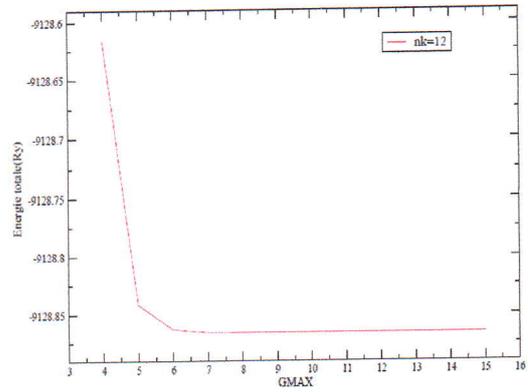


Fig. III.40 : Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX de GaP dans la phase wurtzite calculée par LDA.

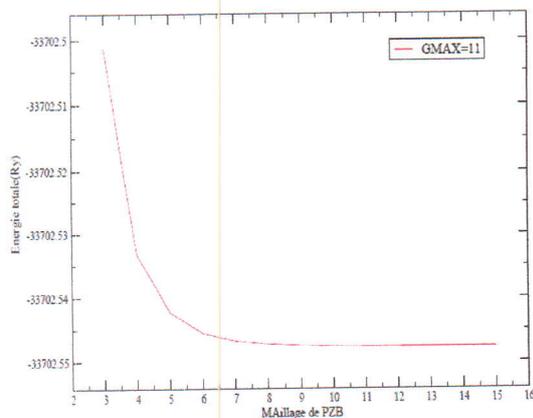


Fig. III.41 : Evolution de l'énergie totale en fonction de nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, de GaSb dans la phase wurtzite calculée par GGA.

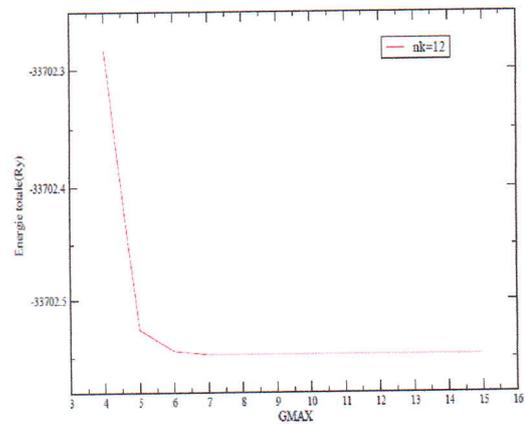


Fig. III.42 : Evolution de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe du nombre de points k , de GaSb dans la phase wurtzite calculée par GGA

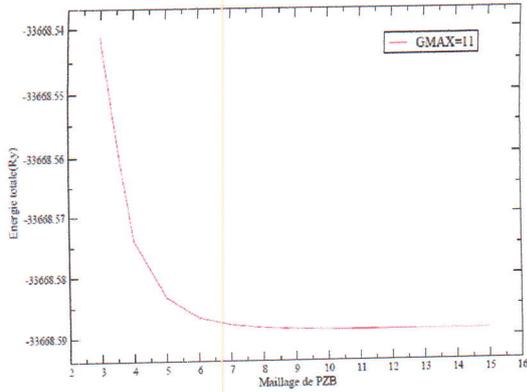


Fig. III.43 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nk, de GaSb en phase wurtzite calculée par LDA

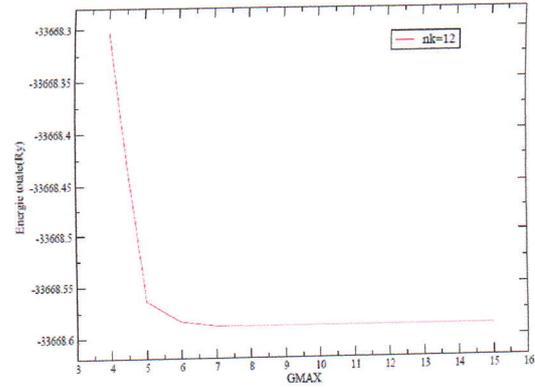


Fig. III.44: Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX de GaSb en phase wurtzite calculée par LDA.

I-4. Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est une étape primordiale dans un calcul ab-initio car elle permet d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques.

L'étude des propriétés structurales consiste à déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir le module de compression B , sa dérivée B' , les paramètres de maille a , valeurs de c/a et le paramètre interne u pour la phase wurtzite. Uniquement le paramètre de réseau a est nécessaire pour les deux phases zinc-blende et NaCl. Cette étude nous a permis de prédire la phase la plus stable du matériau à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. On a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental a_0 , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état de Murnaghan [49] :

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

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre. Le module de compression B est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

Les propriétés structurales des composés binaires à base de gallium GaX (X=As, N, P et Sb) ont été étudiées dans les trois phases NaCl (B1), zinc-blende (B3) et wurtzite (B).

Les courbes de variations de l'énergie totale du système en fonction du volume dans les trois phases pour le GaAs, GaN et GaP et dans les deux structures zinc-blende et wurtzite pour le GaSb sont illustrés dans les figures (Fig.III.45,46,47,48,49,50,51 et 52).

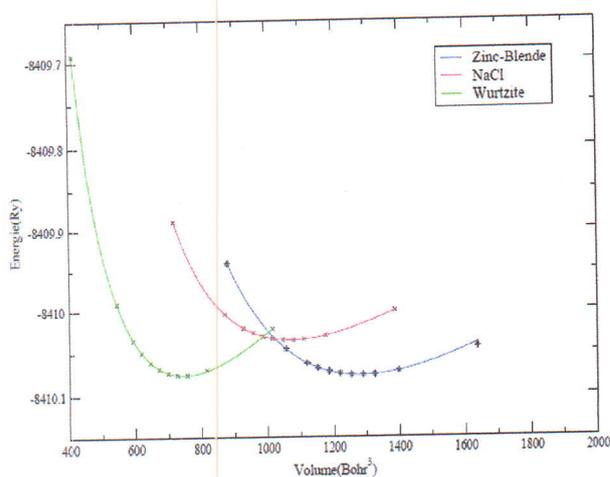


Fig.III.45 : Variation de l'énergie en fonction du volume de GaAs dans les trois phases calculée par GGA.

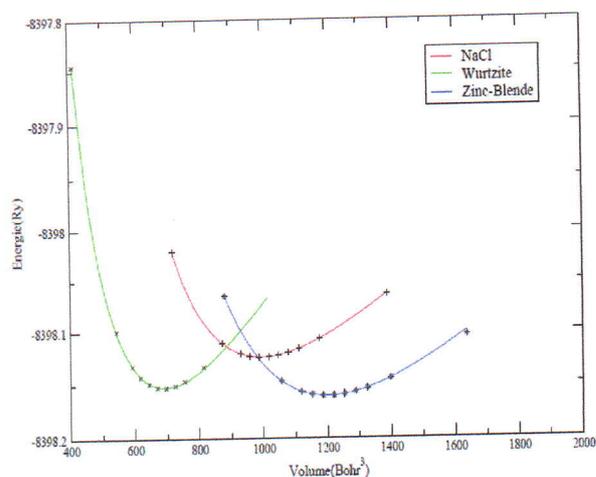


Fig.III.46 : Variation de l'énergie en fonction du volume de GaAs dans les trois phases calculée par LDA.

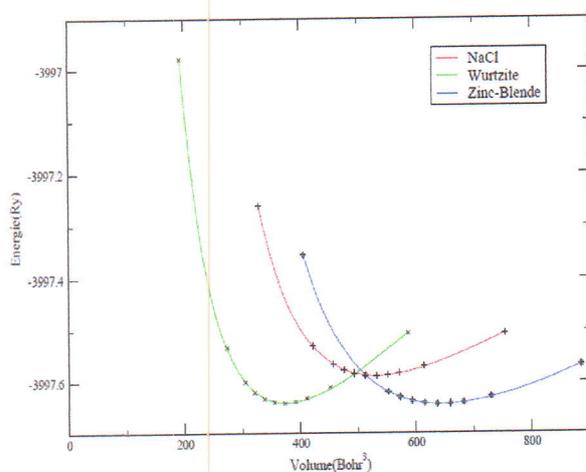


Fig.III.47 : Variation de l'énergie en fonction du volume de GaN dans les trois phases calculée par GGA.

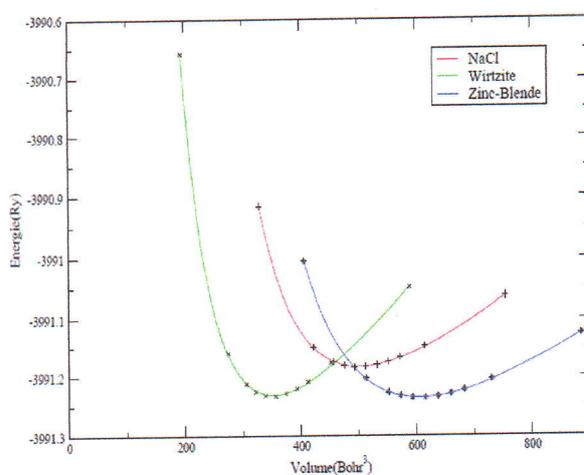


Fig.III.48 : Variation de l'énergie en fonction du volume de GaN dans les trois phases calculée par LDA.

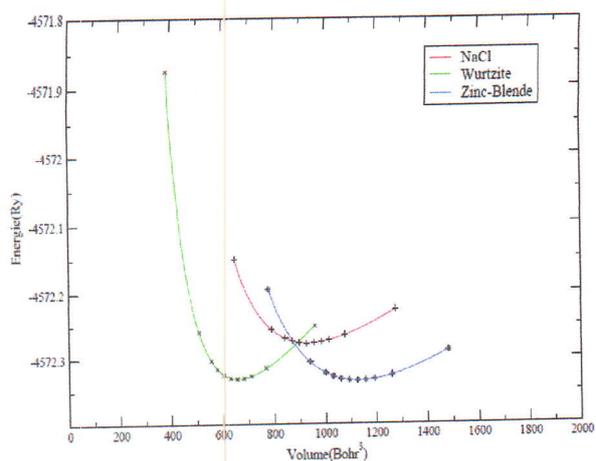


Fig.III.49 : Variation de l'énergie en fonction du volume de GaP dans les trois phases calculée par GGA.

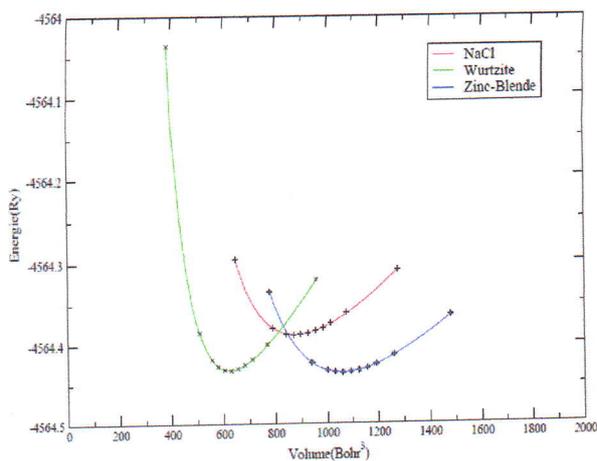


Fig.III.50 : Variation de l'énergie en fonction du volume de GaP dans les trois phases calculée par LDA.

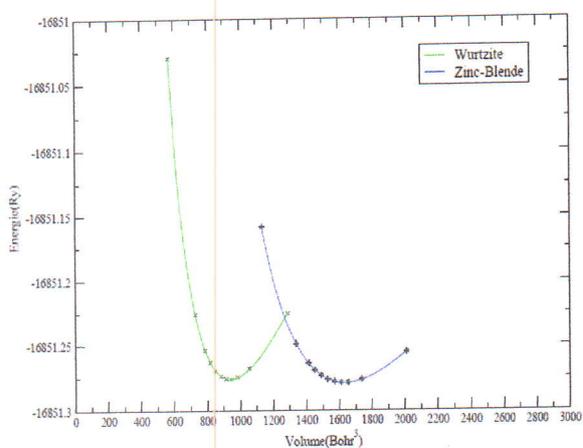


Fig.III.51 : Variation de l'énergie en fonction du volume de GaSb dans les deux phases calculée par GGA.

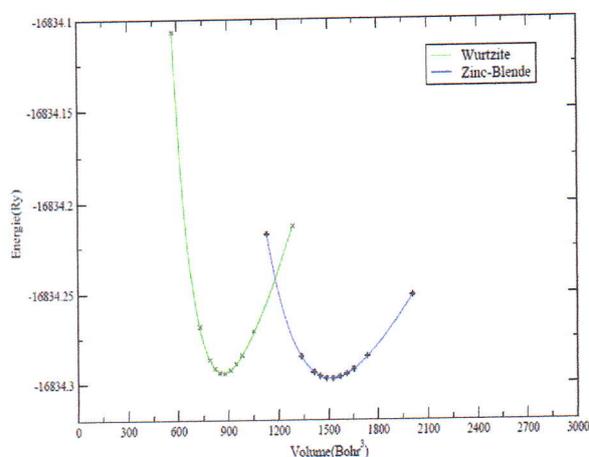


Fig.III.52 : Variation de l'énergie en fonction du volume de GaSb dans les deux phases calculée par LDA.

D'après les courbes on constate que la phase la plus stable pour les composés GaAs, GaP et GaSb est la phase Zinc-blende. Cependant en comparant les valeurs des énergies à l'équilibre, on aperçoit que la structure la plus stable pour le GaN est la structure wurtzite en vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

L'ensemble des résultats obtenus pour les différents paramètres de maille a et c , rapport c/a , le paramètre interne u , le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B' pour chaque composés dans les trois phases sont regroupés dans les tableaux (III.1, III.2 et III.3).

Tableau III.1 : Paramètres structuraux du GaAs dans les trois phases; paramètres de réseau a , c , paramètre interne u , rapport c/a , le module de compression B et sa dérivée B' .

	Nos calculs		Expérience	Autres résultats
	LDA	GGA		
GaAs				
Zinc blende				
$a(\text{Å})$	5.6242	5.749	5.653[50]	5.747[53], 5.577[54]
$B(\text{GPa})$	75.05	66.456	74.66[51]	60.22[53], 70.90[54]
B'	4.179	3.907	4.487[52]	4.81[55], 3.93[54]
Rocksalt				
$a(\text{Å})$	5.28	5.413	5.32[56]	-
$B(\text{GPa})$	82.794	68.297	-	83.68[57]
B'	4.649	4.353	-	4.87[58]
Wurtzite				
$a(\text{Å})$	3.974	4.061	3.930[59]	4.05[60]
$c(\text{Å})$	6.497	6.655	6.440[60]	6.688[60]
c/a	1.635	1.639	1.638[61]	-
u	0.373	0.374	0.374[61]	0.371[61]
$B(\text{GPa})$	50.4	48.07	74.4[62]	66.57[57]
B'	4.177	3.717	4.80[62]	4.2[57]

Tableau III.2 : Paramètres structuraux du GaN dans les trois phases; paramètres de réseau a , c , paramètre interne u , rapport c/a , le module de compression B et sa dérivée B' .

	Nos calculs		Expérience	Autres résultats
	LDA	GGA		
GaN				
Zinc blende				
$a(\text{Å})$	4.478	5.571	4.49[63]	4.57[65], 4.52[64]
$B(\text{GPa})$	187.548	164.314	190 [64]	186[64], 201[66]
B'	4.389	4.093	-	4.2[67], 3.9[66]
Rocksalt				
$a(\text{Å})$	4.2007	4.286	4.234[67]	4.31[65]
$B(\text{GPa})$	223.965	192.278	248[68]	190[64]
B'	4.679	4.396	5.5[68]	4.23[69]
Wurtzite				
$a(\text{Å})$	3.173	3.244	3.189[70]	3.23[60]
$c(\text{Å})$	5.162	5.265	5.186[60]	5.267[60]
c/a	1.627	1.623	1.626[60]	-
u	0.375	0.374	-	-
$B(\text{GPa})$	124.176	108.04	117[71]	207[73]
B'	4.231	3.989	4.3 [72]	4.5[73]

Tableau III.3 : Paramètres structuraux du GaP dans les trois phases; paramètres de réseau a , c , paramètre interne u , rapport c/a , le module de compression B et sa dérivée B' .

	Nos calculs		Expérience	Autres résultats
	LDA	GGA		
GaP				
Zinc blende				
$a(\text{Å})$	5.395	5.51	5.451[50]	5.52[53], 5.35[54]
$B(\text{GPa})$	88.294	76.084	88.19[74]	76.58[53], 85.82[54]
B'	4.475	4.186	4.79[74]	4.674[53], 4.039[53]
Rocksalt				
$a(\text{Å})$	5.063	5.172	5.07[75]	5.16[76]
$B(\text{GPa})$	97.809	82.369	97[75]	89.59[76]
B'	4.842	4.543	4.38[75]	4.45[76]
Wurtzite				
$a(\text{Å})$	3.841	3.915	3.854[77]	3.9[60]
$c(\text{Å})$	6.260	6.381	6.294[60]	6.425[60]
c/a	1.630	1.630	1.633[60]	-
u	0.373	0.373	0.374[82]	-
$B(\text{GPa})$	66.161	55.98	-	74.11[78]
B'	5.271	4.973	-	6.176[78]

Tableau III.4 : Paramètres structuraux du GaSb dans les trois phases; paramètres de réseau a , c , paramètre interne u , rapport c/a , le module de compression B et sa dérivée B' .

	Nos calculs		Expérience	Autres résultats
	LDA	GGA		
GaSb				
Zinc blende				
$a(\text{Å})$	6.074	6.231	6.095[50]	6.208[53], 6.023[5]
$B(\text{GPa})$	55.067	45.835	57[79]	46.03[53], 52.20[54]
B'	4.629	4.296	4.8[79]	4.58[53], 4.44[54]
Wurtzite				
$a(\text{Å})$	4.29	4.403	4.311[80]	4.38[60]
$c(\text{Å})$	6.988	7.172	7.039[60]	7.222[60]
c/a	1.629	1.629	1.632[60]	-
u	0.374	0.374	-	-
$B(\text{GPa})$	37.731	31.569	37.1[81]	-
B	4.509	4.193	4.20[81]	-

Pour valider nos résultats, les tableaux (III.1, III.2 et III.3) comportent également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes.

En confrontant nos valeurs optimisées à celle disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT. En remarque aussi que nos valeurs sont en meilleur accord avec l'expérience.

Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation GGA qui sur-estime et de l'approximation

LDA qui sous-estime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement.

Cette sur-estimation est de l'ordre de 1.698%, 1.082% et 2.231% pour GaAs, GaP et GaSb respectivement dans leurs phase Zinc-blende la plus stable à titre d'exemple et 1.725% pour GaN dans sa phase stable Wurtzite.

De même les sous-estimations par la LDA par rapport à l'expérience sont de l'ordre de 0.509%, 1.119% et 0.345% pour les composés GaAs, GaP et GaSb respectivement dans la phase Zinc-blende et 0.502% pour GaN dans la phase Wurtzite.

En ce qui concerne le module de compressibilité, on observe un comportement inverse au paramètre du réseau, il est sous estimé par l'approximation GGA.

III.5. Propriétés électronique :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau, par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physique. Ces propriétés comprennent les structures de bande, les densités d'états.

Dans ce travail nous avons étudié les structures de bande, les densités d'état électronique (DOS) des composés GaAs, GaN, GaP et GaSb dans la phase zinc blende et le wurtzite, en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

III.5.1. Structures de bandes :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de trois bande : la bande de valence, la bande interdite ou le gap et la bande de conduction, de l'énergie la plus basse vers les énergies supérieures, respectivement. Les structures de bandes calculées sont données dans les figure (Fig.III.53) jusqu' à (Fig.III.60) pour GaAs, GaN, GaP et GaSb dans la phase zinc blende et la phase wurtzite.

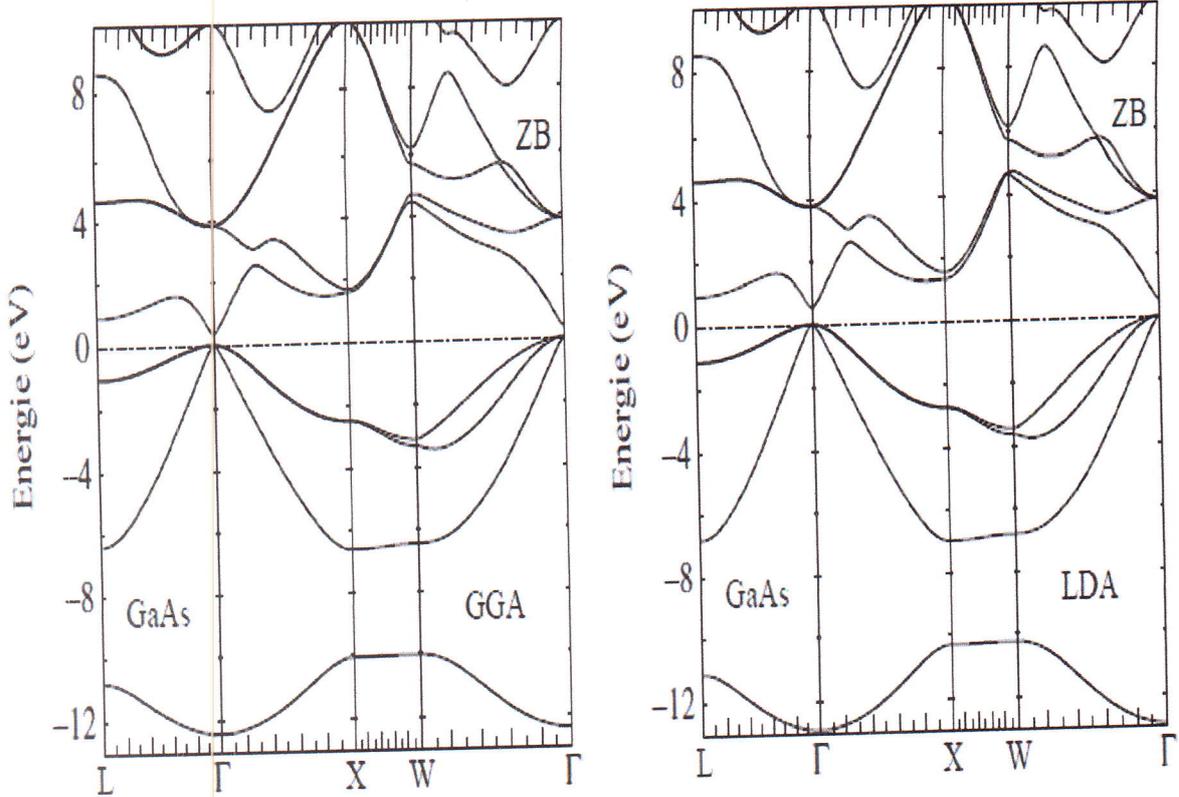


Fig.III.53 : Structure des bandes d'énergie du GaAs dans la phase zinc blende, obtenue par LDA et GGA.

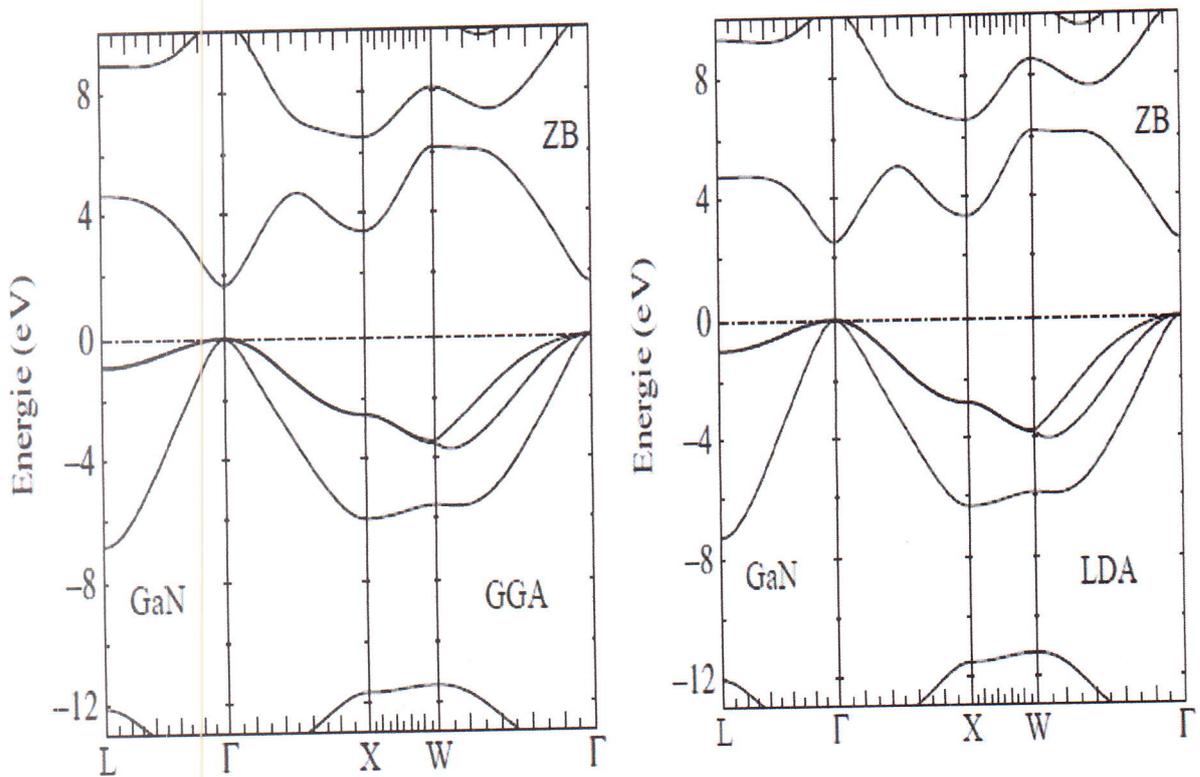


Fig.III.54 : Structure des bandes d'énergie du GaN dans la phase zinc blende, obtenue par LDA et GGA.

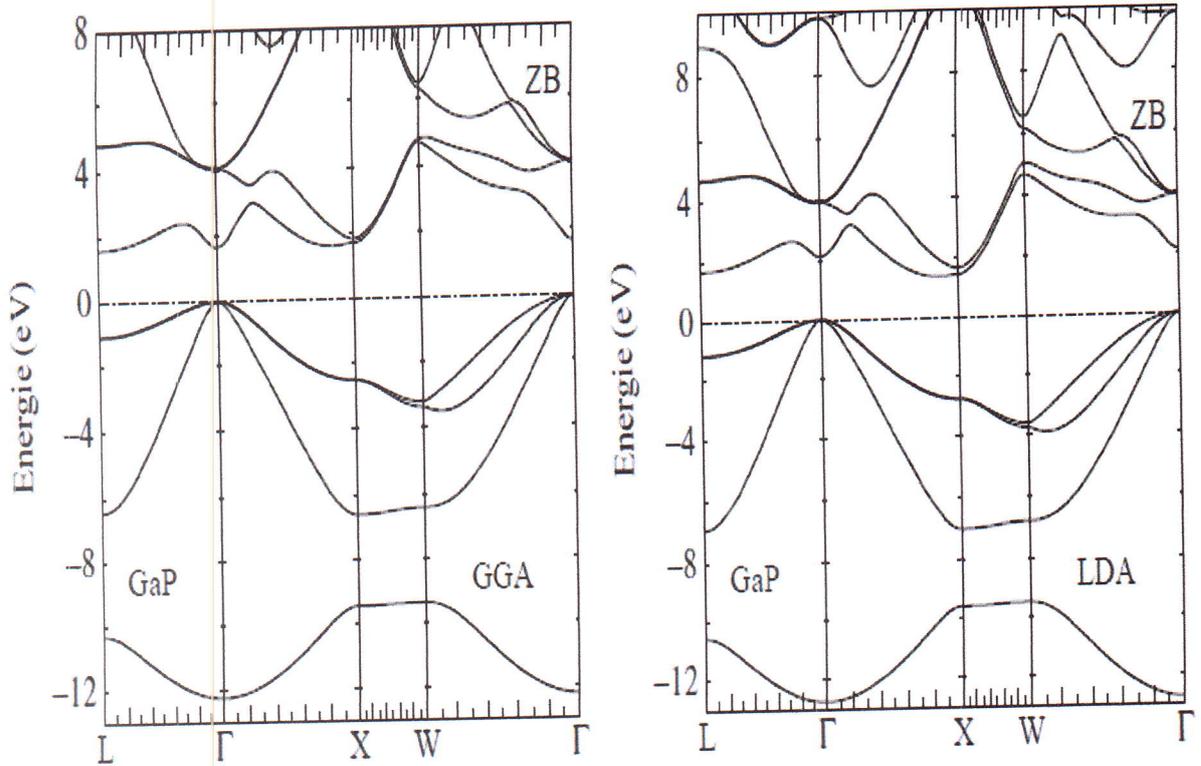


Fig.III.55 : Structure des bandes d'énergie du GaP dans la phase zinc blende, obtenue par LDA et GGA.

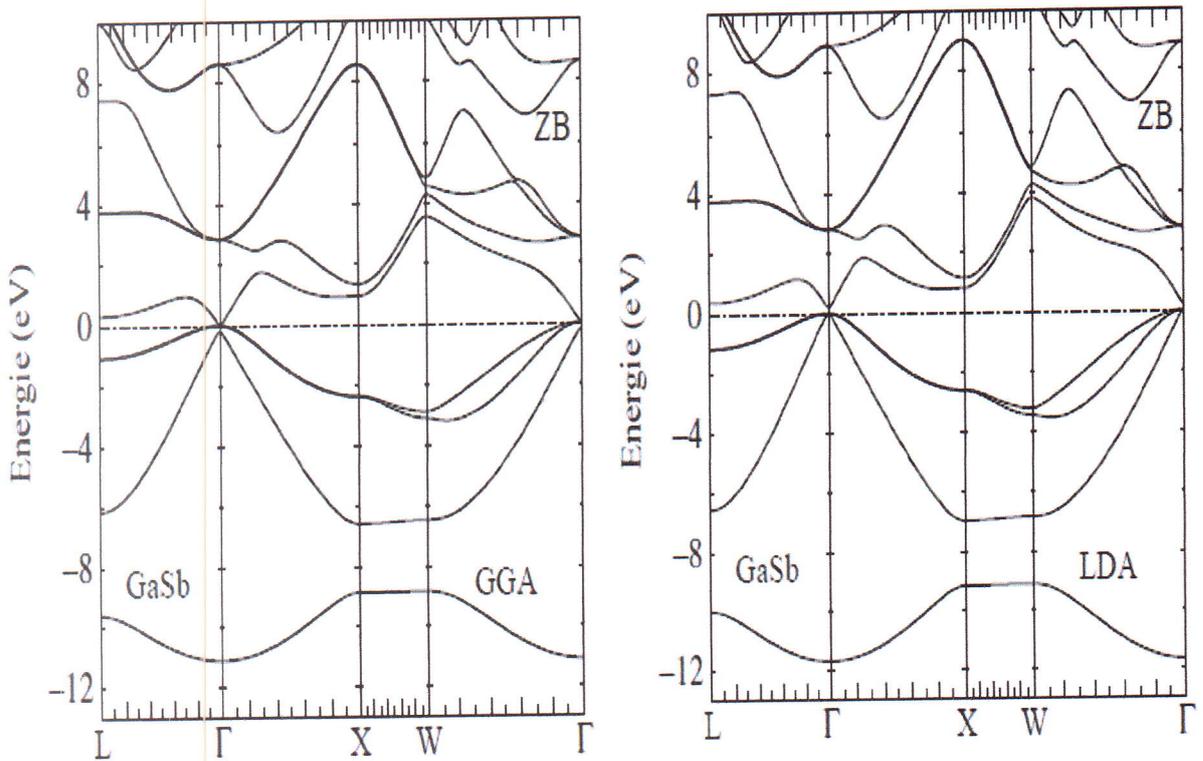


Fig.III.56 : Structure des bandes d'énergie du GaSb dans la phase zinc blende, obtenue par LDA et GGA.

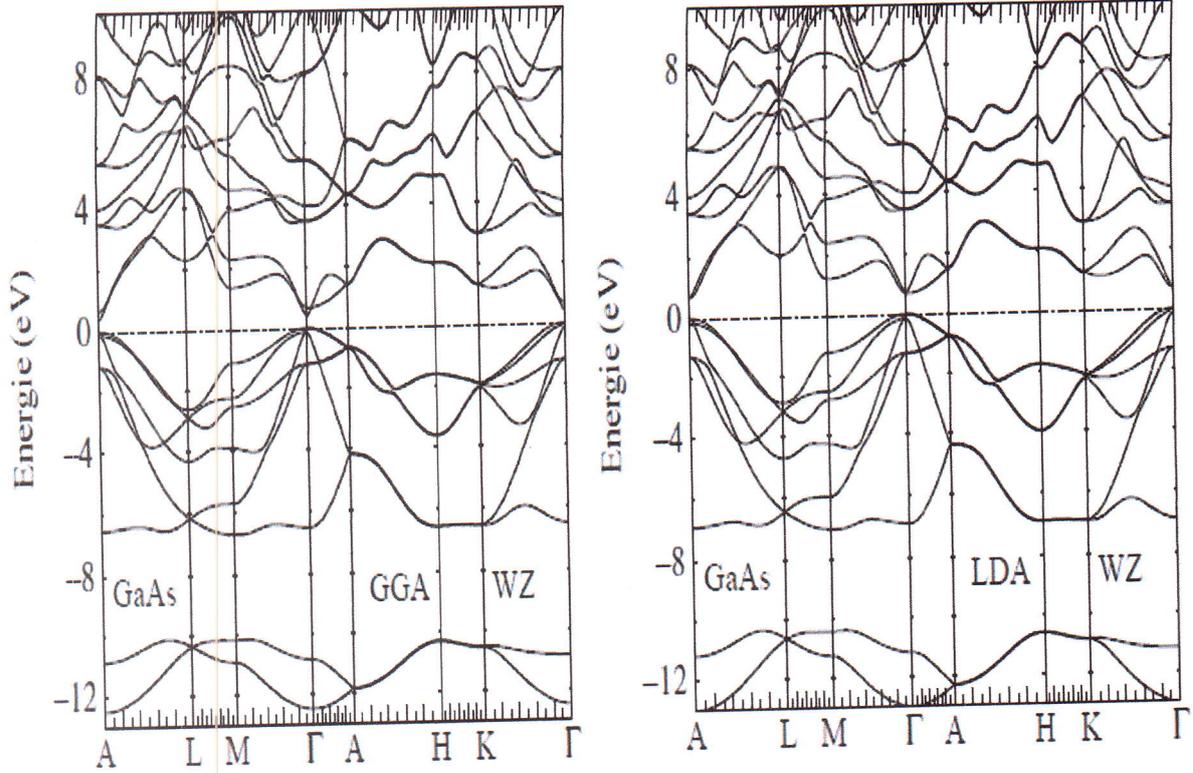


Fig.III.57 : Structure des bandes d'énergie du GaAs dans la phase wurtzite, obtenue par LDA et GGA.

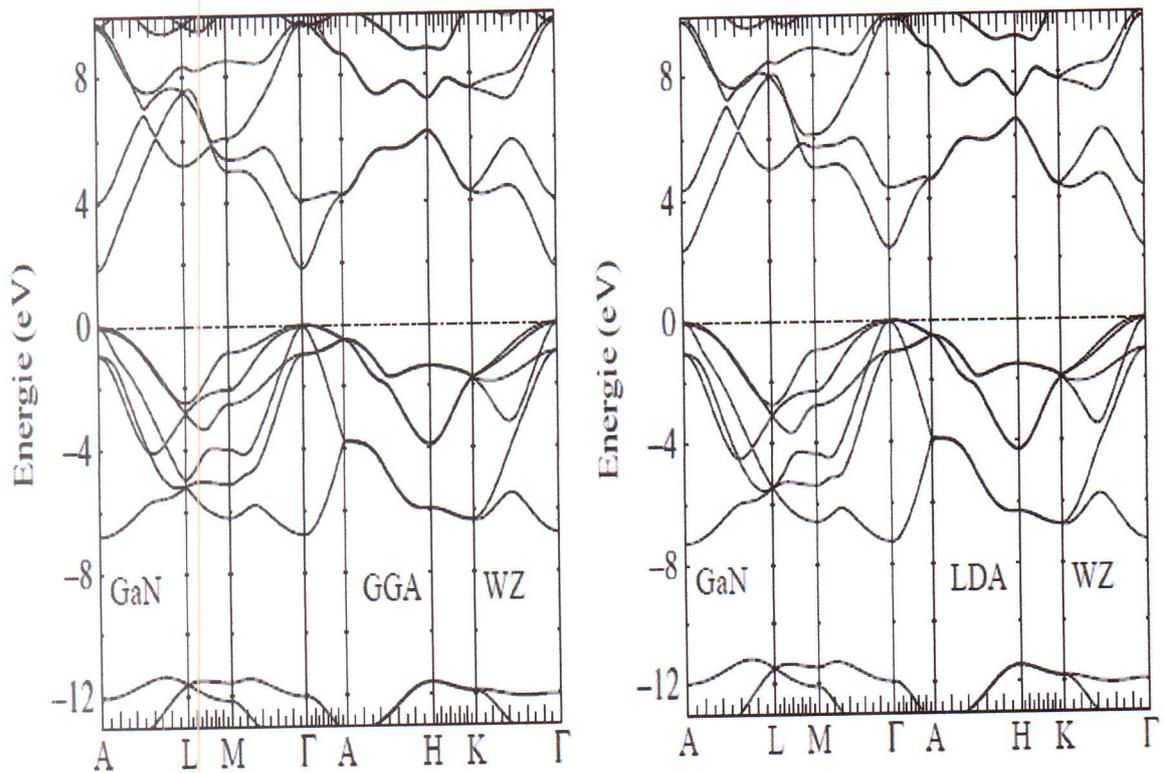


Fig.III.58 : Structure des bandes d'énergie du GaN dans la phase wurtzite, obtenue par LDA et GGA.

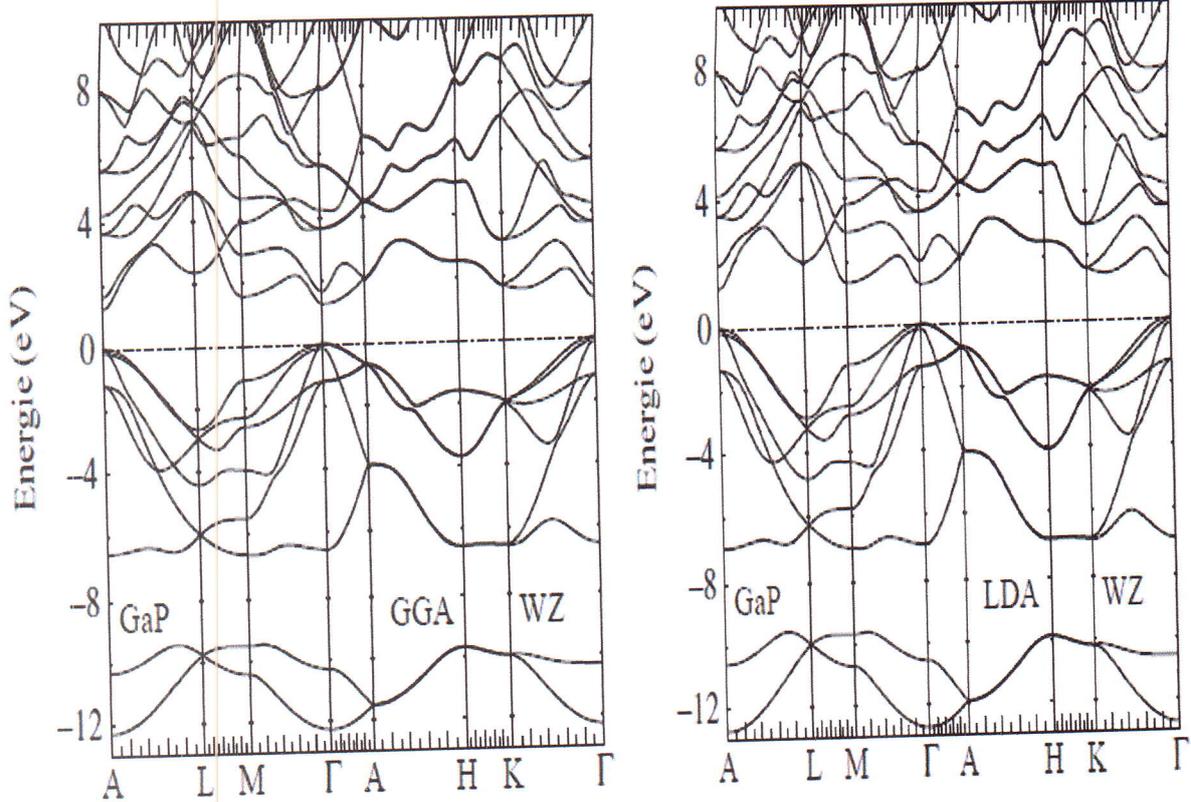


Fig.III.59 : Structure des bandes d'énergie du GaP dans la phase wurtzite, obtenue par LDA et GGA.

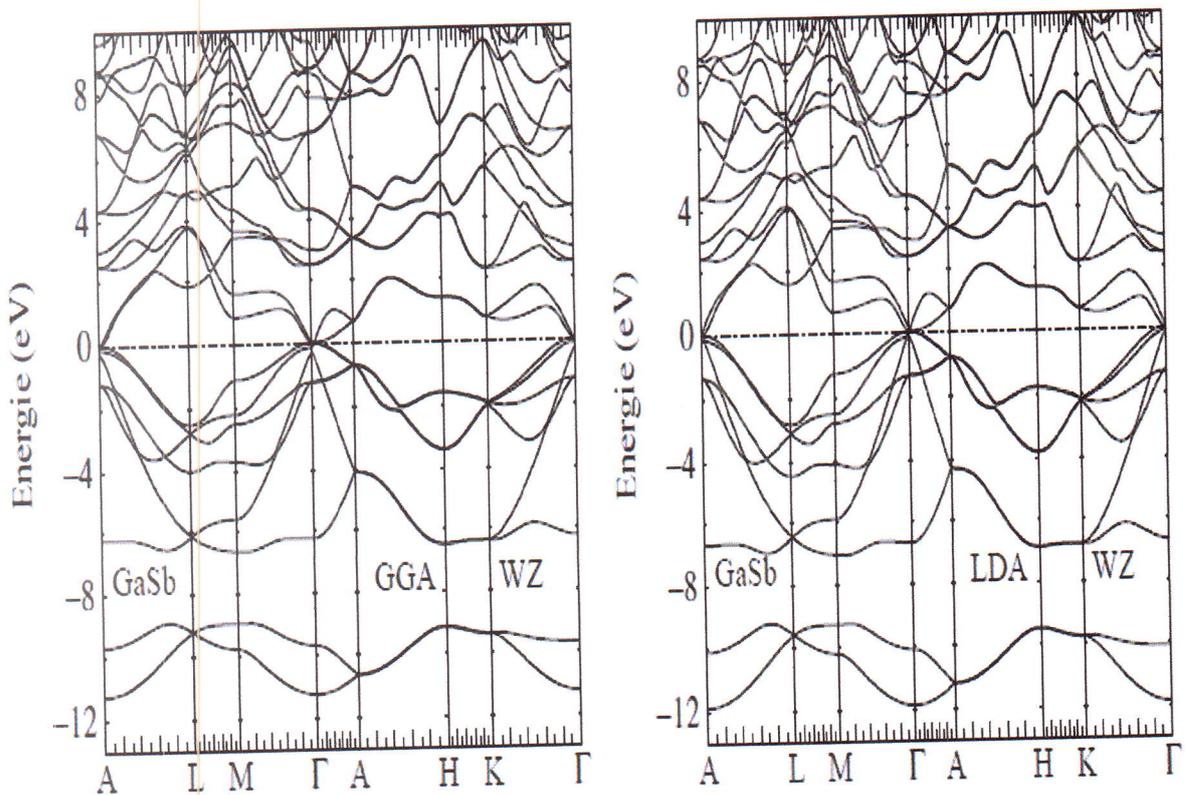


Fig.III.60 : Structure des bandes d'énergie du GaSb dans la phase wurtzite, obtenue par LDA et GGA.

D'après ces figures nous apercevons que le gap d'énergie qu'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est de nature direct (Γ - Γ) pour le GaAs, le GaN et le GaSb et indirect (Γ -X) pour le GaP.

En comparant les structures de bandes calculées avec les deux approximations LDA et GGA, on peut noter une similitude dans le profiles des courbes avec une différence dans la valeur de la largeur de la bande interdite (gap) entre les bandes de valence et de conduction. On peut également remarquer qu'à l'exception du GaP les deux structures Zinc-blende et Wurtzite présente un gap direct au point Γ .

Le gap énergétique du GaAs, GaN, GaP et GaSb dans la phase zinc blende et dans la phase wurtzite sont résumés sur le Tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs expérimentales et théoriques des gaps énergétiques des composés GaAs, GaN, GaSb et GaP

Les composés	Nos calculs				Autre calculs		valeurs Expérimentales
	Zinc blende		Wurtzite		Zinc blende	Wurtzite	
	GGA	LDA	GGA	LDA			
GaAs	0.339	0.545	0.376	0.683	0.4[83]	0.78[60]	1.42[84]
GaN	1.662	2.509	1.842	2.397	-	1.75[60]	-
GaP	1.647	1.427	1.27	1.27	1.45[83]	1.41[60]	2.38[85]
GaSb	0.01	1.194	0.02	0.024	0.2[83]	0.28[60]	0.72[86]

D'après nos résultats on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la DFT pour les semiconducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap.

III.5.2. Les densité d'états :

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction.

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé la densité d'état (DOS) totale et partielle de GaAs, GaN, GaP et GaSb.

Les figures suivantes illustrent les densités d'états totales et partielles de ces composés dans la phase zinc blende et wurtzite.

Nous remarquons une ressemblance des courbes de DOS obtenues avec les deux approximations LDA et GGA. On peut dire que l'utilisation de la LDA ou de la GGA n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des courbes de densités d'états.

Pour les états inoccupés, on peut remarquer que les bandes de conduction sont moins décalées vers les énergies les plus basses. En observant les figures, nous soulignons l'existence de deux structures au dessous du niveau de Fermi (E_F) et une au dessus de ce dernier.

Pour cette structure, la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence :

- Le haut de la bande de valence, au dessus de -7 eV, est du aux états *s* et *p* de Ga et les états *s* et *p* des anions As, N, P et Sb.
- Une région profonde, comprise entre -12.3 et -10 eV ; elle est dominée principalement par la contribution des états *s* des anions As, N, P et Sb.
- Le minimum de la bande de conduction dans les deux approximations sont majoritairement issus des états *s* du cation Ga et les états *p* des anion As, N, P et Sb.

Le niveau de Fermi est situé dans une zone nulle de la DOS, ce qui caractérise l'aspect semiconducteur des structures.

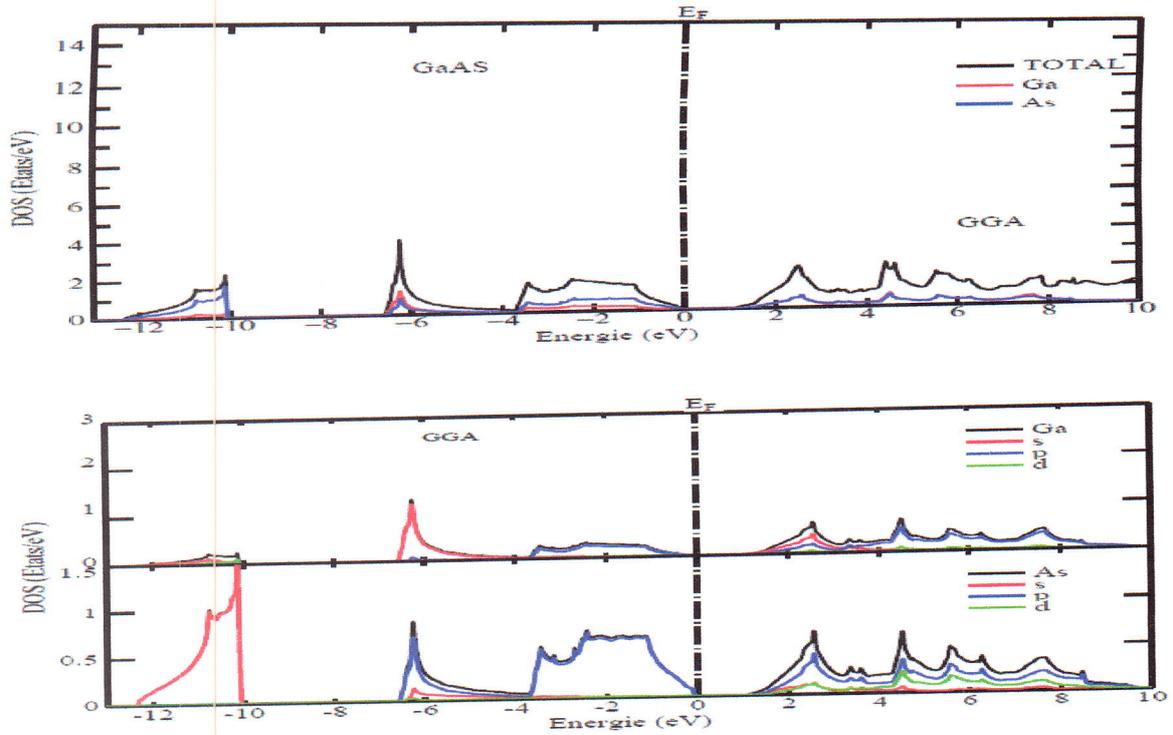


Fig.III.61 : Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaAs dans la phase zinc blende, obtenues GGA.

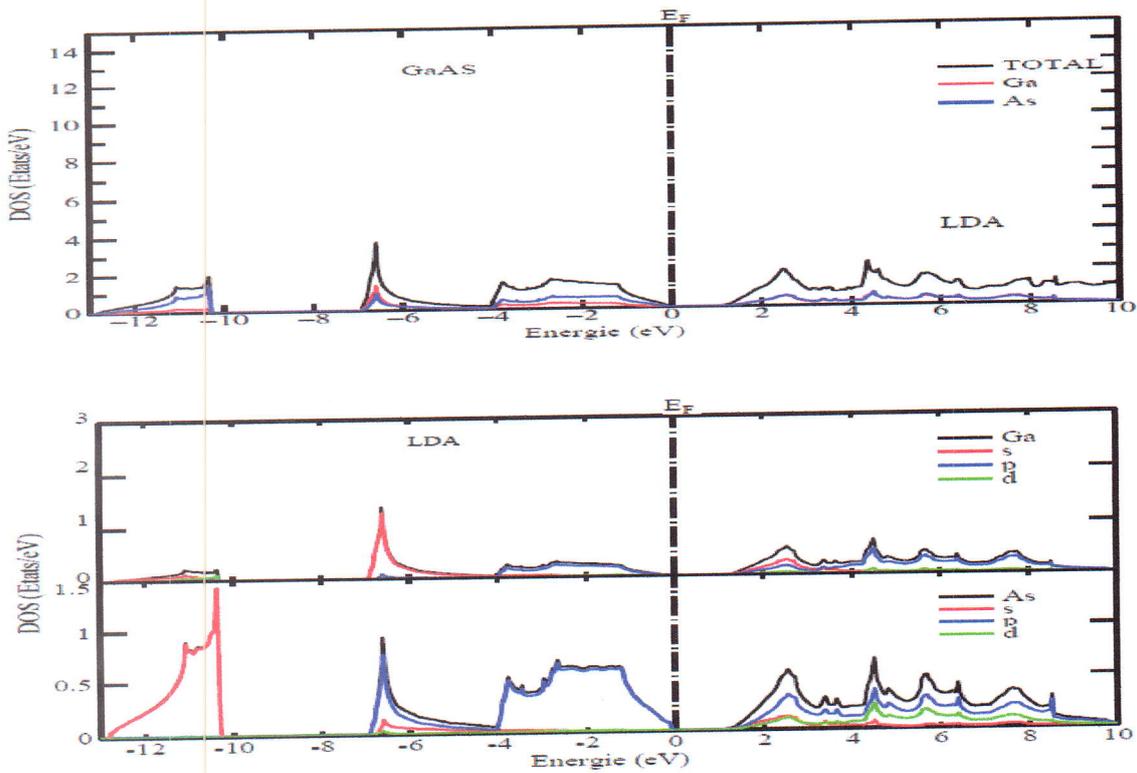


Fig.III.62 : Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaAs dans la phase zinc blende, obtenues LDA.

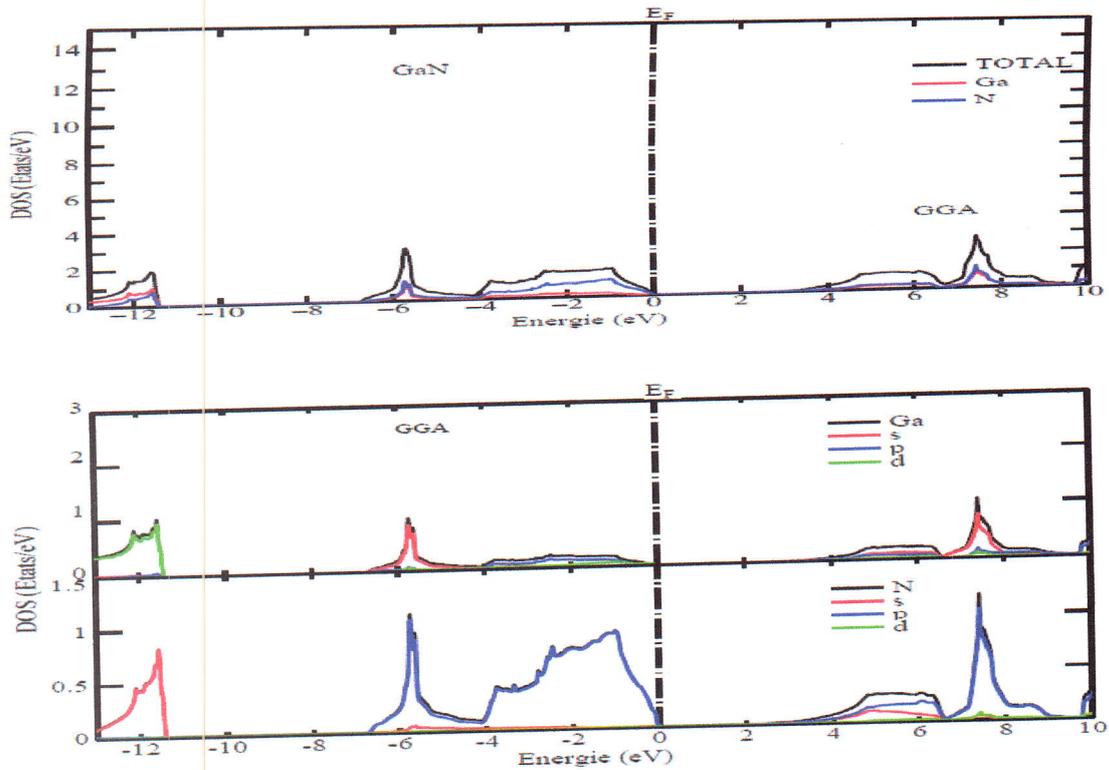


Fig.III.63 : Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaN dans la phase zinc blende, obtenues GGA.

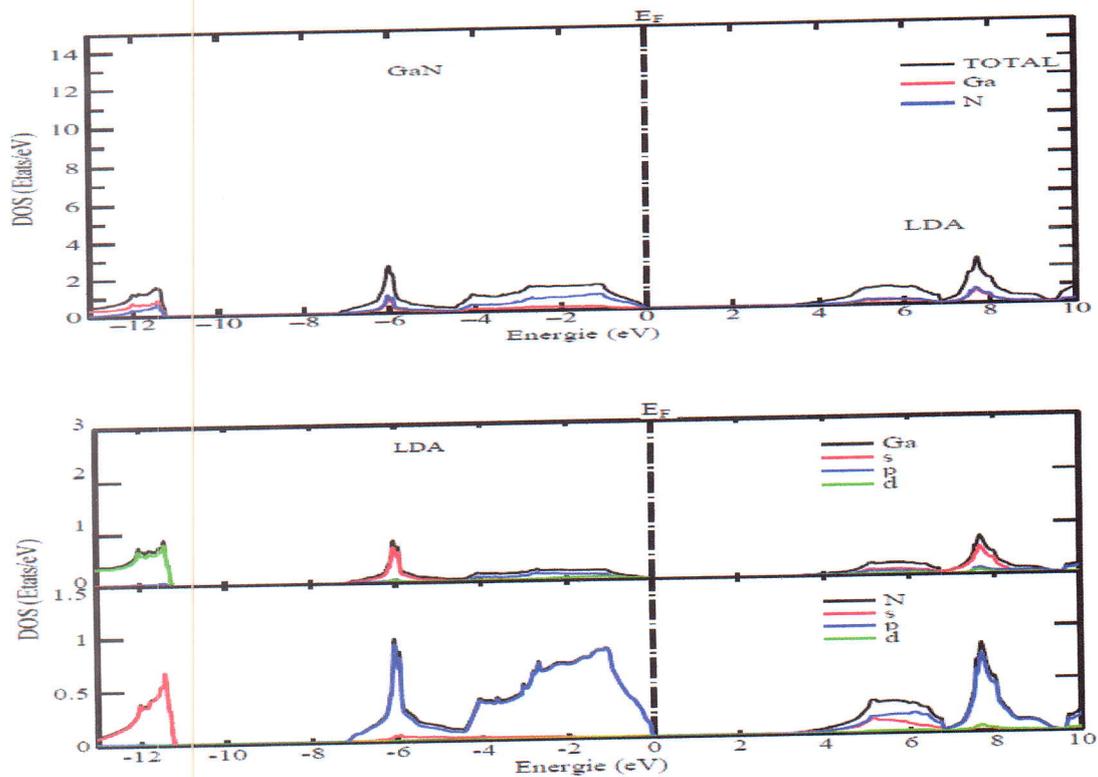


Fig.III.64 : Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaN dans la phase zinc blende, obtenues LDA.

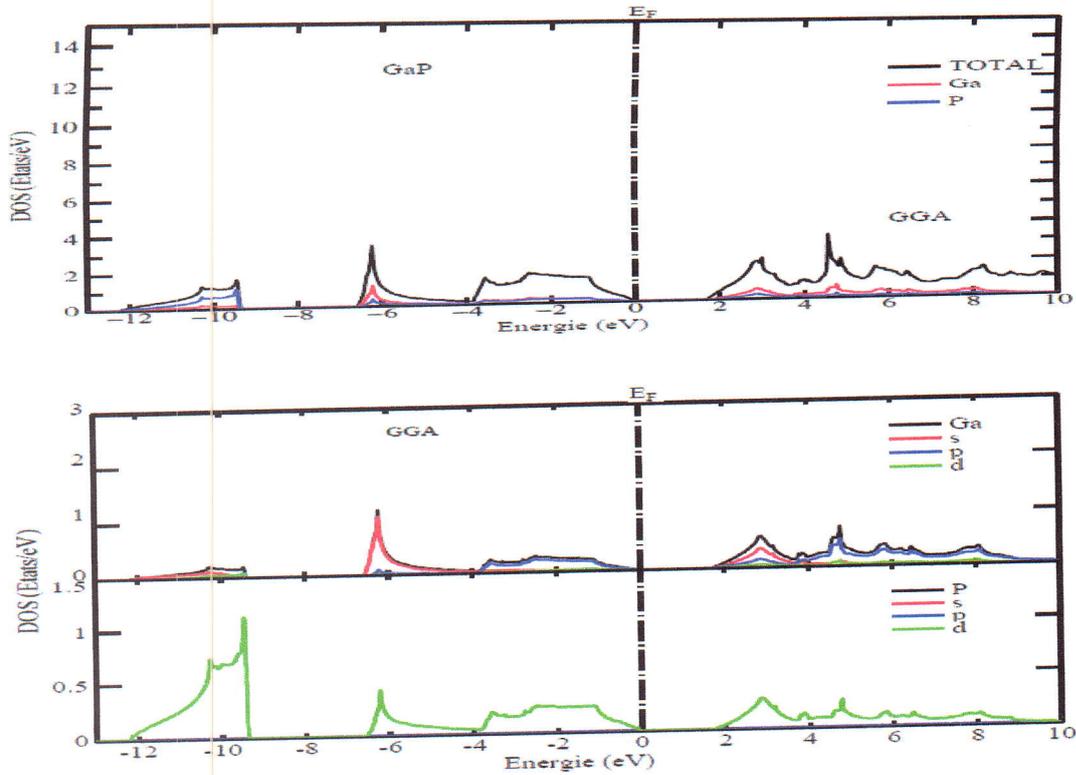


Fig.III.65 : Courbes de densités d'états électroniques totales et partielles du GaP dans la phase zinc blende, obtenues GGA.

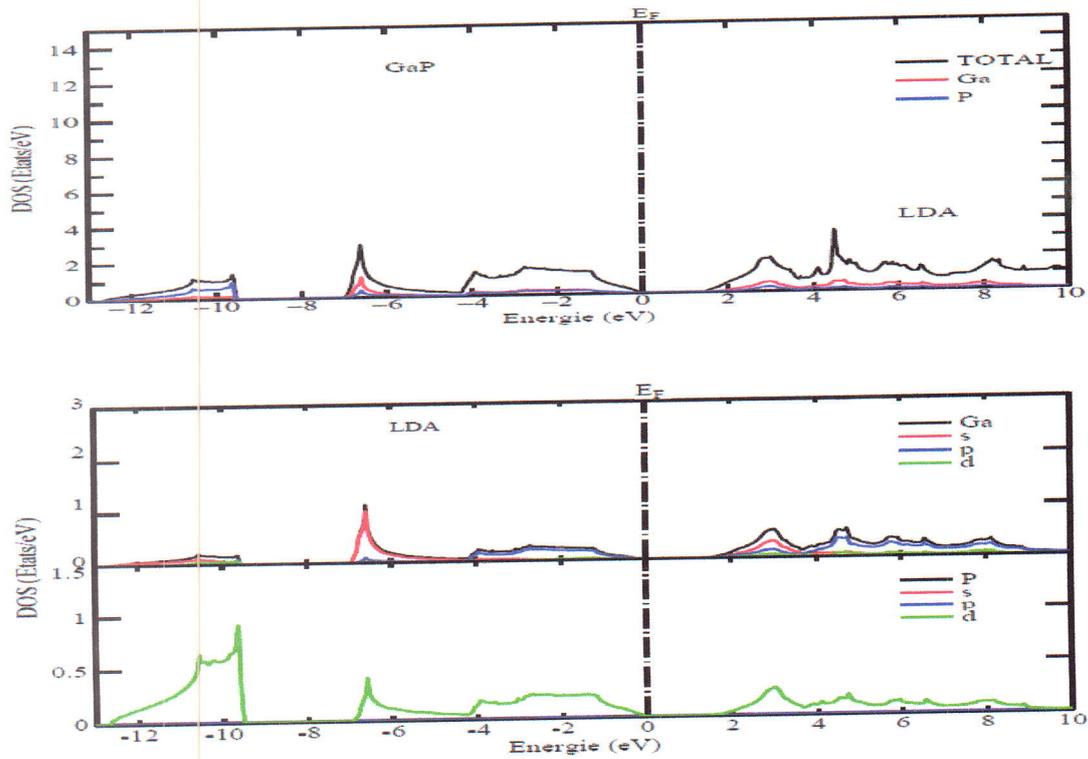


Fig.III.66 : Courbes de densités d'états électroniques totales et partielles du GaP dans la phase zinc blende, obtenues LDA.

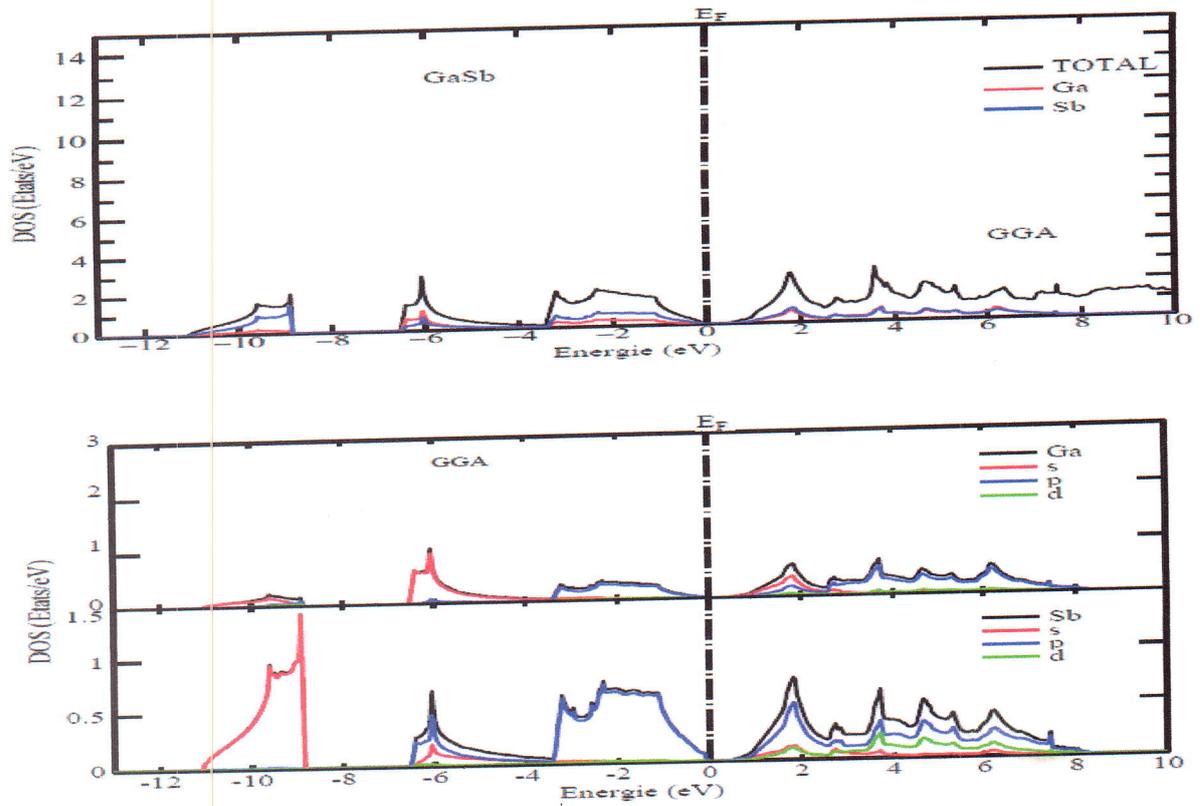


Fig.III.67 : Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaSb dans la phase zinc blende, obtenues GGA.

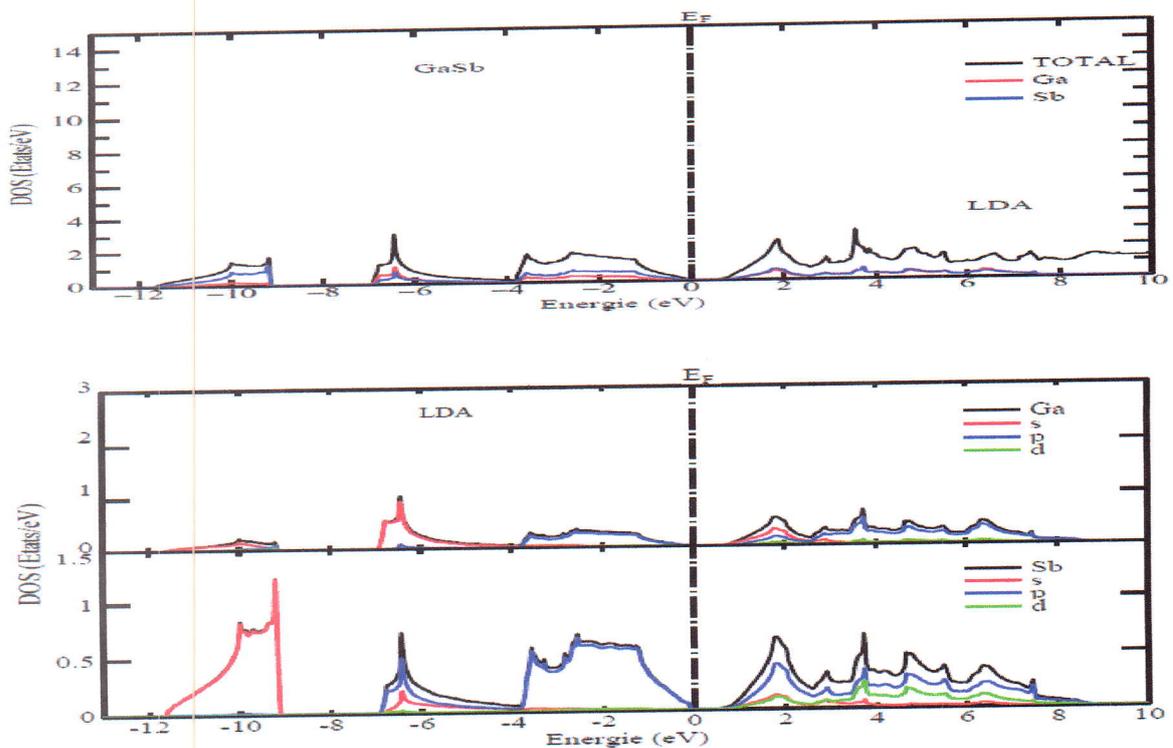


Fig.III.68 : Courbes de densités d'états électronique totales et partielles du GaSb dans la phase zinc blende, obtenues LDA.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et électronique des composés binaires GaX (X=As, N, P et Sb) dans les structures zinc blende, wurtzite et NaCl.

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (FP-LMTO) implémentée dans le code 'LM suite 7'. Les effets d'échange-corrélation étant traités dans le cadre des deux approximations largement utilisées : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Nous avons déterminé dans un premier temps, les propriétés structurales GaX (X=As, N, P et Sb) dans les trois phases cristallines zinc-blende, wurtzite et NaCl en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et les autres calculs théoriques.

D'après les résultats nous avons remarqué que l'équation de Murnaghan donne de bons résultats en ce qui concerne les propriétés structurales (les constantes du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée) et que la LDA sous-estime les valeurs des paramètres de mailles à l'inverse de la GGA qui surestime les paramètres de mailles et sousestime celles du module de compression.

Nous avons constaté que la phase la plus stable pour les composés GaAs, GaP et GaSb est la phase Zinc-blende. Cependant en comparant les valeurs des énergies à l'équilibre, nous avons aperçut que la structure la plus stable pour le GaN est la structure wurtzite en vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

Nous avons aussi étudié les propriétés électroniques des composés GaAs, GaN, GaP et GaSb en déterminant les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles. Les résultats ont montré que les composés GaAs, GaN, et GaSb présentent un gap direct au point de haute symétrie Γ et le GaP est un semiconducteur à gap indirect. Les valeurs du gap trouvées sont sous estimés par apport aux données expérimentales mais en bon accord avec la théorie. Ce qui est expliqué par une déficience connue de la DFT.

RÉFÉRENCES

- [1] P. Chevalier «Propriétés des matériaux III-V», chp.B, Université de Lille (1999).
- [2] Nicolas Trenado, Modélisation et simulation des composants optoélectroniques à puits quantiques, thèse doctorat, Université de ROUEN, 2002.
- [3] John H. Davies, The physics of low-dimensional semiconductors, Cambridge University Press, (1998).
- [4] CAPPY. A, Propriétés physiques et performances potentielles des composants submicroniques à effet de champ : structures conventionnelles et à gaz d'électrons, Thèse d'état, Université de Lille France. (1986).
- [5] P. Perlin, I. Gorczyca, N. E. Christensen, I. Grzegory, H. Teisseyre and T. Suski «Pressure studies of gallium nitride: crystal growth and fundamental electronic properties», Phys. Rev. B, Vol. 45 (1992), p13307-13313.
- [6] Joseph Fourier «Physique des matériaux», thèse d'état à Grenoble 1 (décembre 2004).
- [7] N. Mohammad, Arnel A. Salvador, and H. Morkoc « Emerging gallium nitride based devices», Journal paper, Res. Lab., Illinois Univ., Urbana, IL, USA. Vol. 83, n°10 (Oct.1995), p. 1306-1355.
- [8] W.C. Johnson, J.B. Parsons, and M.C. Crew. J. Phys. Chem. (1932), p. 2636-2651.
- [9] H.P. Maruska and J.J.Tietjen, Journal of Appl. Lett. (1969), p. 315-327.
- [10] S.Nakamura and G.Fasol «The Blue Laser Diode», Springer-Verlag, New York (1997).
- [11] N. Grandjean «Composants optiques à base de GaN», CNRS-CRHEA, Sophia Antipolis, 2002.
- [12] J.I.Pankov, E.A. Miller, and J.E. Berkeyheiser. RCA Review (1971), p. 32-383.
- [13] Annaïg Denis «Elaboration, cristallogenèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN», Université Bordeaux I, (octobre 2003).
- [14] I. Vurgaftman, L.R. Ram-Mhan and J.R. Meyer, Journal Of Applied Physics, vol. 89, n° 11 (June 2001).

- [15] K.BENATMANE. "Etude de lasers à base de semi-conducteurs III-V". 2011
- [16] J.Zimmermann, these de doctorat d'état << Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques>>, université de l'île 1, (1980)
- [17] W.T.Anderson << simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms>>, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)
- [18] P. Waltereit. W. Bronner, R Quay, M Dammann, M. Casar, S MULLer. R. Reiner, P Bruckner. R Kiefer, F. Van Raay, J Kuhn, M Musser, C Haupt, M Mikulla, and O. Ambacher, *Semicond, Sci. Technol.* 28, 074010 (2013).
- [19] L.H.Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [20] W. Lovenberg, « Iron-Sulfur Proteins, Vol.II : Molecular Properties » (W. Lovenberg ed.). Academic press, New York - London, 1973b.
- [21] M.Born, J.R. Oppenheimer, *Ann .Phys*, 87 (1927) 457.
- [22] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [23] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126-148.
- [24] J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [26] W.C. Topp and J.J. Hopfield, *Phys.Rev. B* 7, 1295 (1974).
- [27] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, *Phys.Rev. B* 16, 5212 (1977).
- [28] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* 4, 7451 (1992).
- [29] D. Ceperley, *Phys. Rev. B*, 18, (1978), 3126-3138.
- [30] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Rev. Lett.*, 45, (1980), 566-569
- [31] R.L. Martin, *op. cit.* 479
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23, (1981), 5048-5079
- [33] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys*, 58, (1980), 1200-1211
- [34] H.L. Skriver, *Phys.Rev.Lett.* 49, 1768 (1982).
- [35] D.J. Chadi, *Phys.Rev. B* 19, 2074 (1979).
- [36] D.J. Chadi, *Phys.Rev. B* 29, 785 (1984).
- [37] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, (1988), 3098-3100.
- [38] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 33, (1986), 8800-8802
- [39] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996), 3865-3868

- [40] D.Tomanek, A. Aligia and C.A. Balseiro, Phys.Rev. B 32, 5051 (1985).
- [41] W. Zhong, Y.S. Li and D. Tomanek, Phys.Rev. B 44, 13053 (1991).
- [42] H. L. Skriver : The LMTO Method .Springer 1984
- [43] O. K. Andersen : Phy. Rev. B12. 3060 (1975).
- [44] W. Magnus, F. Oberhethinger, R. P. Soni 3ed : Special functions of mathematical physics.
- [45] E. U. Condon, G. H. Shortely : The theory of atomic Spectra . university press, Combridge 1951).
- [46] M. Methfessel. M.Van Schilfgarde, R.A. Casali,"in Electronic Structure and physical properties of solids. The use of LMTO Methode" .edited by Hagues Dreyssé, Springer .Lecture Notes, Workshop Mont Saint Odille. France, 1988. (Springer Berlin. 2000),P.114-147
- [47] V. Von Barth. L. Hedin, J phys. C.5(1972) 1629.
- [48] J.P Perdew. K.burke. M. Ernzerhof. Phys. Rev Lett. 77(1996) 3865.
- [49] F.D Murnaghan. Proc . Natl. Acad.Sci, USA, 30 (1944) 244.
- [50] O. Madelung, M. Schulz, Londolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Crystal and Solid State Physics, vol. 17a, Springer, Berlin, 1987.
- [51] J. Mullin, B. Straughan, C. Driscoll, Phys. Rev. B 21 (1975) 4879.
- [52] K.H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Bo " rnstein New Series Group III, vol. 17a, Springer, Berlin, 1982.
- [53] S. Parashari, S Kumar. S. Auluck, Phs. Rev B 403 (2008) 3077-3088
- [54] P.E.V. Camp, V.E.V. Doren, J.T. Devreese, Phys. Rev. B 38 (1988) 9906.
- [55] A.Rshid, S. Javad Hashemifar ,H. Akbarzadeh. A. Maqsood, e-Aleem. Com. Mat. 39 (2007) 580-586
- [56] C.Jin, N.Chen H.Wang."Atomistic Study of The Pressure-induced Phase-transition Mechanism in GaAs by Mobius Invesion potentials" Phys. 68 (2007) 445-457.
- [57] Cui, H.L., Chen, X.R., Ji, G.F., Wei, D.Q.: Chin. Phys. Lett. 25 (2008) 2169.
- [58] Gupta, D.C., Kulshrestha, S.: J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 255204.
- [59] S. Cahangirov, S. Ciraci, First-principles study of GaAs nanowires, Phys. Rev. B 79 (2009).
- [60] C.Hawei, Lu.Pengfei, Zh.Xianlong . Yu.Zhongyuan. H.Lihong, C.Jun, S.Wang Superlattice. 67 (2014) 25-32.
- [61] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B 46 (1992) 10086.

- [62] McMahon, M.I., Nemes, R.J.: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 215505.
- [63] A. Trampert, O. Brandt, K.H. Ploog, *Crystal Structure of Group III Nitrides, Semiconductors and Semimetals*, Academic, San Diego, 1998.
- [64] H.Y. Xiao, F. Gao, X.T. Zu, W.J. Weber, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 245801.
- [65] H.Y. Xiao, Fei Gao X.T. Zu, W.J. Weber, *J. Phys.: Condens. Matter* 490 (2010) 537-540
- [66] M. Parrinello, A. Rahman, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7182.
- [67] R. Pandey, M. Causa, N.M. Harrison, M. Seel, *J. Phys. Condens. Matter* 8 (1996) 3993.
- [68] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 16310
- [69] H.Y. Xiao, D.Q. Xie, *Surf. Sci.* 558 (2004) 15
- [70] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, V. Fiorentini, First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN GaN, and InN: comparison of local and gradient-corrected density-functional theory, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 045208.
- [71] Schwarz, R. B., Khachatryan, K., Weber, E. R.: *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1122.
- [72] Ueno, M., Yoshida, M., Onodera, A., Shimomura, O., Takemura, K.: *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14.
- [73] Kim, K., Lambrecht, W. R. L., Segall, B.: *Phys. Rev. B* 53 (1996) 16310; *Phys. Rev. B* 56 (1997) 7018 (E); in "Gallium Nitride and Related Materials", Ponce, F. A., Dupuis, R. D., Nakamura, S. Edmond, J. A. (eds.), MRS Symposia Proceedings No. 395, Materials Research Society, Pittsburgh (1996), p. 399; Lambrecht, W. R. L.: "Diamond, SiC, and Nitride Wide Band Gap Semiconductors", MRS Symp. Proc. Vol. 339, Materials Research Society, Pittsburgh (1994), p. 565.
- [74] Y. Yogurtau, A. Miller, G. Samders, *J. Phys. Chem. Solids* 42 (1981) 49.
- [75] M. Merabrt, S. Benalia, D. Rached R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Ali H. Reshak, M. Rabah *49*(2011) 132-143
- [76] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, Y. Azzaz, H. Bendaoud, K. Amara, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 685.
- [77] S. Wang, H. Ye, Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III–V crystalline phases with zinc-blende structure, *Phys. Rev. B* 66 (2002).

- [78] C.I Ribeiro-Silva, J P Rino, Luis G V Gonçaves and A Picinin *J.Phys. Condens Matter* 23 (2011) 055801 (8PP).
- [79] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds), *Londolt-Bornstein, Ser. III, vol. 22, (Semiconductors), Subvol. a: Intrinsic Properties of Group-IV Elements, III–V, II–VI and I–VII Compounds*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [80] A. De, C.E. Pryor, Optical dielectric functions of wurtzite III–V semiconductors, *Phys. Rev. B* 85 (2012).
- [81] Weir, S. T, Vohra, Y.K, Ruoff, A. L:*Phs. Rev. B* 36(1987) 4543.
- [82] S. Kishino, *Adv. X-Ray Anal.* 16 (1973) 367.
- [83] A.H. Reshak, *Eur. Phys. J. B* 47 (2005) 503.
- [84] J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 514.
- [85] M.-Z. Huang, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9449.
- [86] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.