

République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie USTO-MB



Département de physique

Mémoire

Pour l'obtention du Diplôme de

Magistère en Sciences physiques



**ECOLE DOCTORALE : NANOSCIENCE, NANOTECHNOLOGIE,
NANO MATERIAUX, NANOMETROLOGIE**

Option

Nanobio matériaux Nanobioioniques (pol N° 3)

Thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques
et dynamiques de l'InN**

Soutenu par

Adnane Moussa

Devant le jury composé de :

Présidente	M ^{me} F.Hamdache	Professeur	(USTO-MB Oran)
Rapporteur	M M.Ferhat	Professeur	(USTO-MB Oran)
Examineur	M S.Hiadi	Professeur	(USTO-MB Oran)
Examineur	M D.Madouri	M.conf.A	(Univ Es-senia Oran)

Année universitaire 2011-2012

Remerciement

Dieu tout puissant, Merci de m'avoir donné cette volonté et ce courage pour faire naître ce travail.

Je remercie vivement Mr M.Ferhat, mon directeur de Mémoire de Magister, de m'avoir proposé ce sujet. Son suivi permanent, ses lectures attentives, ses discussions fructueuses et sa patience infinie, ont permis l'aboutissement de ce travail. Je le remercie également de sa disponibilité, sa confiance et la liberté qu'il m'a laissée pendant ces années de recherches.

Mes remerciements vont également à mon enseignante Mme F.Hamdache d'avoir bien voulu présider mon jury. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres de jury, Mr S. Hiadsi Professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran, et Mr D.Madouri maître de conférences à l'université d'Oran Es-Senia, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Ma gratitude va vers mes chers parents, qui ont sacrifiés de plus cher pour m'éclaircir le chemin de la vie, ainsi à mes frères et sœurs, Ahmed, Yahia, Mohamed, Abbess, Malika, Zahra et Ikram, pour leurs soutiens moraux en permanence et leurs encouragements sans cesse.

Je ne peux manquer de remercier tous mes collègues du laboratoire LPMF, A.Kahal, S.Aidouni, F.Boutaiba, H.Benaissa, W.Adli, S.Azzi, H.Boublenza, I.Messaoudi, N.Belmiloud, pour leur soutien et leur coopération.

Je conclurais en remerciant mes amis S.Bendjeda, H.Kadda, A.Moulay et T.Nawel pour leurs soutiens durant toute la durée de préparation de ce Mémoire.

Tables des matières

Introduction Générale

Chapitre I

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	04
I.1. Equation de Schrödinger.....	05
I.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	06
I.3. Approximation de Hartree.....	06
I.4. Approximation de Hartree–Fock.....	08
I.5. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
I.6. Les équations de Kohn et Sham.....	11
I.6.a. La fonctionnelle d’échange et de corrélation.....	12
I.6.b. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	13
I.7. Les approximations.....	16
I.7.a. L’approximation de la densité locale (LDA).....	16
I.7.b. L’approximation du gradient généralisé (GGA).....	17

Chapitre II

II. Méthodes de calcul.....	19
II.1. Introduction.....	20
II.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.....	21
II.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	21
II.2.b. Principe de la méthode LAPW.....	24
II.2.c. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	26
II.3. Méthode du pseudopotentiel.....	27
II.3.1. Introduction.....	27
II.3.2. La méthode du Pseudopotentiel.....	28
II.3.2.1. Le formalisme mathématique.....	29
II.4. Pseudopotentiel de type ab initio.....	32
II.4.1. Les objectifs du Pseudopotentiel type ab initio.....	32
II.5. Pseudo potentiel de type Vanderbilt.....	33
II.6. Équations de la DFT perturbée.....	35
II.6.1. Théorie de la réponse linéaire.....	36

Chapitre III

III Résultats et discussions	38
III.1. Présentation du composé InN.....	39
III.2. les principales structure étudiées.....	39
III.2.a. La structure zinc-blende.....	39
III.2.b. La structure rocksalt.....	39
III.2.c. La structure wurtzite	40
III.3. Les propriétés structurales	42
III.3.1. Le paramètre du réseau et le module de compressibilité.	43
III.4. Les propriétés électroniques	47
III.4.1. Les structures de bande électronique.....	47
III.4.2. Densité d'états (DOS)....	53
III.5. Calcul de la pression de transition	56
III.6. Les tests de convergence	58
III.7. spectre de dispersion des phonons.....	61
III.7.1 Les courbes de dispersion de la phase zinc-blende	61
III.8.1. La constant diélectrique et la charge effective de l'InN.....	69
III.8.2. Le splitting LO-TO (Γ).....	71
Conclusion générale	79
Référence	82

Introduction Générale

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 sa structure, de ses stabilités de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécaniques.

Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces quantités ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques.

Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse ou même inaccessible au laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques, varient de schémas très empiriques (classiques) aux méthodes *ab-initio*.

Trois classes différentes distinguent alors les méthodes de simulations numériques :

- 1- Les méthodes classiques ou empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- 2- Les méthodes semi-empiriques font appel aux paramètres atomiques ainsi qu'aux résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- 3- Les méthodes du premier principe (*ab-initio*), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi empiriques, les calculs de premier principe (*ab-initio*) ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire

l'énergie d'interaction entre les particules.

Cela ne veut pas dire pour autant qu'ils sont rigoureusement exacts car ils reposent sur un certain nombre d'approximations ; lesquelles sont plus ou moins contrôlées selon les différents cas.

Cependant, les méthodes ab-initio sont considérées comme les méthodes les plus précises bien qu'elles soient coûteuses en temps de calcul et en mémoire machines. Elles trouvent d'ailleurs un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux. Et ceci, grâce notamment à des puissances de calcul de plus en plus performants et aux développements théoriques de ces trente dernières années.

Les semi-conducteurs représentent un marché florissant et en plein essor, tous les deux ans en moyenne, de nouvelles technologies les concernant apparaissent sur le marché. En 2002, les fabricants de composants ont produit environ 60 millions de transistors par personne ; ils comptent atteindre le milliard.

Dans le domaine des semi-conducteurs, les dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques comme les semi-conducteurs III-V à large bande interdite, composés à base de nitrure : le GaN, l'AlN, et l'InN.

L'InN est un matériau, peu étudié en comparaison avec les autres composés nitrurés comme le GaN et l'AlN, il pourrait dans quelques temps connaître un regain d'intérêt suite à de nouvelles mesures inattendues de son gap ($\approx 0,7$ eV).

Le nitrure d'Indium fût synthétisé pour la première fois en 1938, lorsque des échantillons de poudre ont été produits pour des études de diffraction de rayon-X. Au cours du temps la mesure de sa largeur de bande interdite est passée d'une valeur de 1.89eV à 0.7eV selon les dernières expériences mises en œuvre.

L'InN est potentiellement intéressant pour la fabrication de cellules solaires ayant un bon rendement [1,2], et comme composant fonctionnant dans les domaines haute

fréquence (centimétrique et décimétrique) grâce à des caractéristiques de transports supérieures à celles du GaN ou du GaAs [3]. Les alliages à base d'InN comme l'InAlN et l'InGaN présentent aujourd'hui un intérêt fondamental pour la fabrication de diodes électroluminescentes.

Comme nous l'avons souligné auparavant, il existe peu de travaux théoriques et expérimentaux concernant la structure électronique de l'InN sous pression. L'objectif de ce travail est l'étude systématique des propriétés structurales, électroniques et dynamiques de ce matériau.

On s'intéressera en particulier à l'étude de l'InN sous pression hydrostatique.

Le but fondamental étant de déterminer la pression de transition de phase (Zinc-blende $\rightarrow$ NaCl) par un calcul d'énergie totale, et de montrer par un calcul de phonon que la structure zinc-blende sous pression est dynamiquement instable. Le deuxième objectif de ce travail, est de voir comment varient certaines grandeurs physiques (constante diélectrique, charge effective, splitting LO-TO, et fréquences de vibrations aux points de haute symétrie Γ , X et L) sous l'effet de la pression.

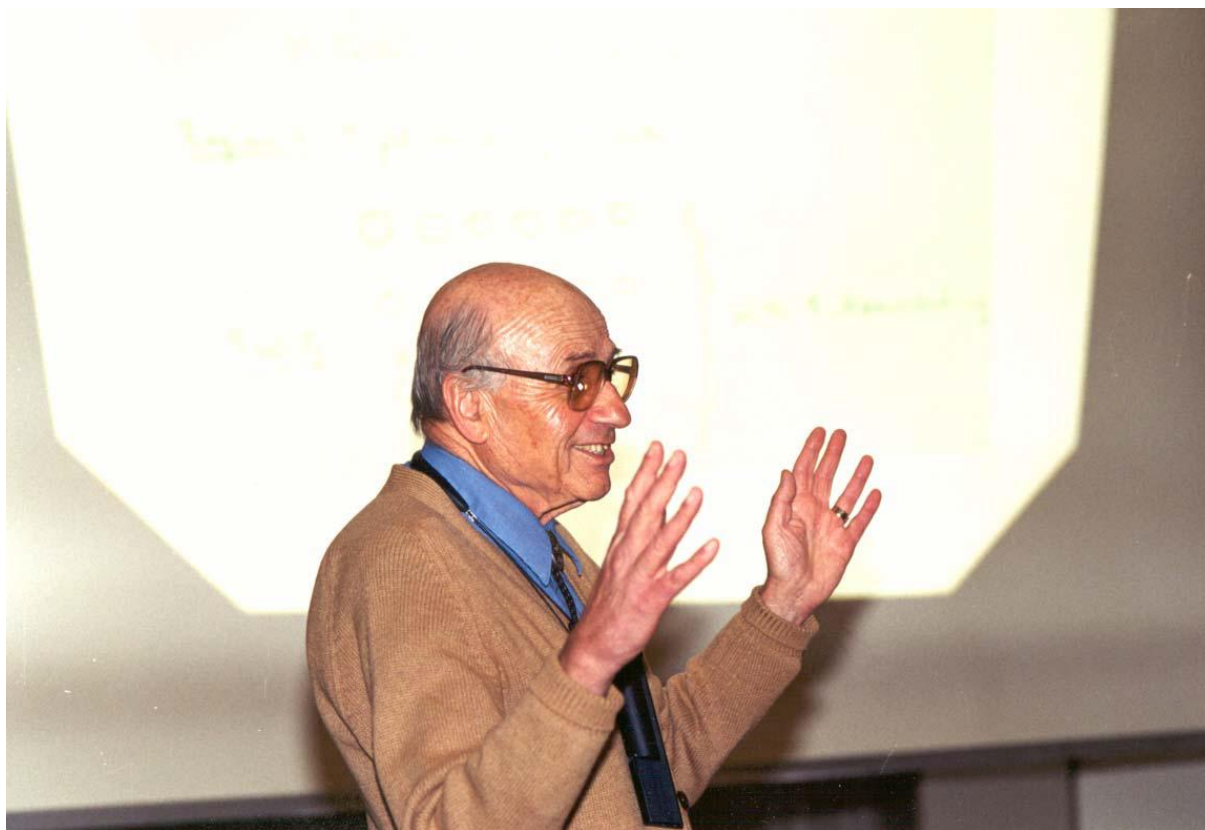
Nous avons subdivisé notre travail en trois chapitres ; dans le premier chapitre, nous décrivons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn et Sham, et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

Dans le second chapitre nous exposons les deux méthodes utilisées dans nos calculs ; la méthode FP-LAPW et la méthode Pwscf.

Le troisième chapitre regroupe tous les calculs que nous avons effectués et les résultats que nous avons trouvés. Enfin, nous achèverons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité : Formalisme, méthodes et applications



Applied DFT 2001 – Walter Kohn discutant les interactions de type Van der Waals

Walter Kohn (Autriche, 1923) – Prix Nobel de chimie 1998 pour le développement de la
Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules et l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{I-1})$$

Où H est l'Hamiltonien total exact du cristal qui incorpore toutes les forces électroniques (interactions, répulsion) induites par toutes les particules ions et électrons :

E : l'énergie totale du système

Ψ : la fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$: L'Hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsives ou attractives suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I-2})$$

Où

T_n : l'énergie cinétique des noyaux

T_e : l'énergie cinétique des électrons

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

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

La solution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qu'il n'est pas possible de résoudre de façon exacte. Afin de trouver des états propres acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [4].

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux soient plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que le mouvement des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I-3})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple qu'au début, mais toujours difficile à manipuler.

I.3. Approximation de Hartree

Cette approximation prend comme départ les équations à un électron, le potentiel

ionique s'écrit

$$V_{ion}(r) = -\sum_i \frac{Z_i}{|r - R_i|} \quad (I-4)$$

Tous les autres électrons dans le système contribuent eux aussi dans le potentiel. Le potentiel dû à ces électrons est approximé par l'interaction électrostatique d'un électron avec tous les autres et qui peut être écrit en terme de la densité suivant :

$$U_H(r) = \int dr' [\rho(r) - \rho(r')] \frac{1}{|r - r'|} \quad (I-5)$$

Où le potentiel auto cohérent dû à l'électron i est exclu.

Pour calculer le potentiel de Hartree, il faut connaître la distribution de la densité électronique du système. Si les électrons sont supposés indépendants alors il est difficile de construire cette densité des états propres d'un seul électron.

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (I-6)$$

En utilisant cette densité de charge le potentiel total de l'électron s'écrit

$$U_i(r) = U_{ion} + \sum_{j \neq i} \int dr' |\Psi_j(r')|^2 \frac{1}{|r - r'|} \quad (I-7)$$

Ce potentiel est différent pour chaque orbitale qui ne sont pas orthogonales, et dépend des orbitales Ψ_j et la solution de l'équation (I-7) devrait se faire d'une manière auto cohérente.

Les électrons sont assumés non interagissant, et les N fonctions d'ondes électroniques

sont juste le produit des fonctions à un électron.

$$\Psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2).....\psi_N(r_N) \quad (I-8)$$

Cette fonction peut être utilisée avec l'équation (I-7) pour retrouver la valeur de H par un principe variationnel :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i \int dr \Psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(r) \right) \Psi_i(r) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \int dr dr' \frac{|\Psi_i(r)|^2 |\Psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \quad (I-9)$$

En introduisant le multiplicateur de Lagrange μ_i , pour la condition que les fonctions d'ondes à un électron sont normalisées et la minimisation de l'équation précédente avec le respect des fonctions d'ondes comme :

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \left[\langle \hat{H} \rangle - \sum_j \mu_j \int |\Psi_j|^2 dr \right] = 0 \quad (I-10)$$

Ceci conduit à un ensemble d'équations à une particule

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(r) \right) \Psi_i(r) + \sum_{j \neq i} dr' \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (I-11)$$

Ces équations sont connues comme les équations de Hartree.

La répulsion coulombienne V_{ee} du système est surestimée car les électrons sont supposés indépendants et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté.

I.4. Approximation de Hartree-Fock

Le modèle de Hartree –Fock [5] consiste à construire la plus simple fonction d’onde électronique antisymétrique (c’est à dire appartenant à un sous espace de He) à partir de N fonctions d’ondes individuelles $\phi_i \in L^2(R^3)$. Ceci consiste à écrire le produit antisymétrique des ϕ_i , c'est-à-dire en forme de déterminant de Slater :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} \varepsilon(\sigma) \prod_{i=1}^N \phi_i(x_{\sigma(i)}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j)) \quad (I-12)$$

Où S_N est le groupe de symétrie d’ordre N.

Le facteur $1/\sqrt{N!}$ est présent pour assurer la normalisation de Ψ , dans la mesure où ϕ_i les fonctions d’ondes sont également normalisées et l’on peut donc se restreindre au cas où ces fonctions sont orthonormées à l’espace :

$$H_F = \left\{ (\phi_i)_{1 \leq i \leq N}, \phi_i \in L^2(R^3) \mid \langle \phi_i, \phi_j \rangle = \delta_{ij} \right\} \quad (I-13)$$

Le problème électronique agit pour minimiser l’énergie sur l’espace HF. Ceci conduit à un système de N équations d’Euler Lagrange comme dans l’approximation de Hartree.

$$F \phi_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \phi_j \quad (I-14)$$

Où la matrice $\lambda = (\lambda_{ij})$ est le multiplicateur associé aux contraintes d’orthogonalité présentent dans la définition de HF et par conséquent hermitienne. L’opération F est l’opérateur de Fock.

En diagonalisant la matrice λ des multiplicateurs et en notant U la matrice de passage correspondante on obtient alors, en posant : $(\Psi_i) = U(\phi_i)$, les équation de Hatrée Fock sont telles que :

$$F\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{I-15})$$

Ainsi ε_i sont les N plus petites valeurs propres de l'opérateur de Fock et l'ensemble des équations couplées de Hartree Fock est redéfini par :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \Psi_i(r) = & \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(r) \right) \Psi_i(r) + \sum_j \int dr' \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \Psi_i(r) \\ & - \sum_j \delta_{S_i S_j} \int dr' \frac{\Psi_j^*(r) \Psi_i(r')}{|r-r'|} \Psi_j(r) \end{aligned} \quad (\text{I-16})$$

Où S_i est le spin de la particule i.

Le dernier terme dans cette équation, en le comparant aux équations de Hartree (I-11) est connu sous le terme d'échange et il n'est pas nul quant on considère les électrons de même spin. L'effet d'échange sur un système à plusieurs corps est lié au fait que les électrons de même spin s'évitent les uns des autres, ce phénomène est appelé le trou de Fermi. C'est un petit volume autour des électrons de même spin où la charge contenue dans ce trou est positive et elle est exactement équivalente à l'absence d'un électron.

Le terme d'échange est un opérateur d'intégrale non locale et rend les équations de Hartree Fock qui sont non linéaires très difficiles à résoudre sauf pour quelques cas spéciaux.

1.5. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur l

théorèmes de Hohenberg et Khon [6].

- Premièrement, Hohenberg et Khon ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E [\rho(r)] \quad (\text{I-17})$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-18})$$

Où ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{I-19})$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V} \right| \psi \right\rangle \quad (\text{I-20})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons, puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons.

Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

I.6. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [7] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{vext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{vext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I-21)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (I-22)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}^{\wedge}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-23)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-24})$$

Les équations de type (I.22) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto-cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (I.21) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant un critère de convergence fixé préalablement).

I.6.a. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

- L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

- L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes.

- Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

- La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.6.b. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k,r) = \sum C_{ji} \phi_i(k,r) \quad (\text{I-25})$$

Où les $\phi_i(k,r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé

en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (I-26)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.11).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I-27)$$

Où i représente la i ème itération et α un paramètre de mélange.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

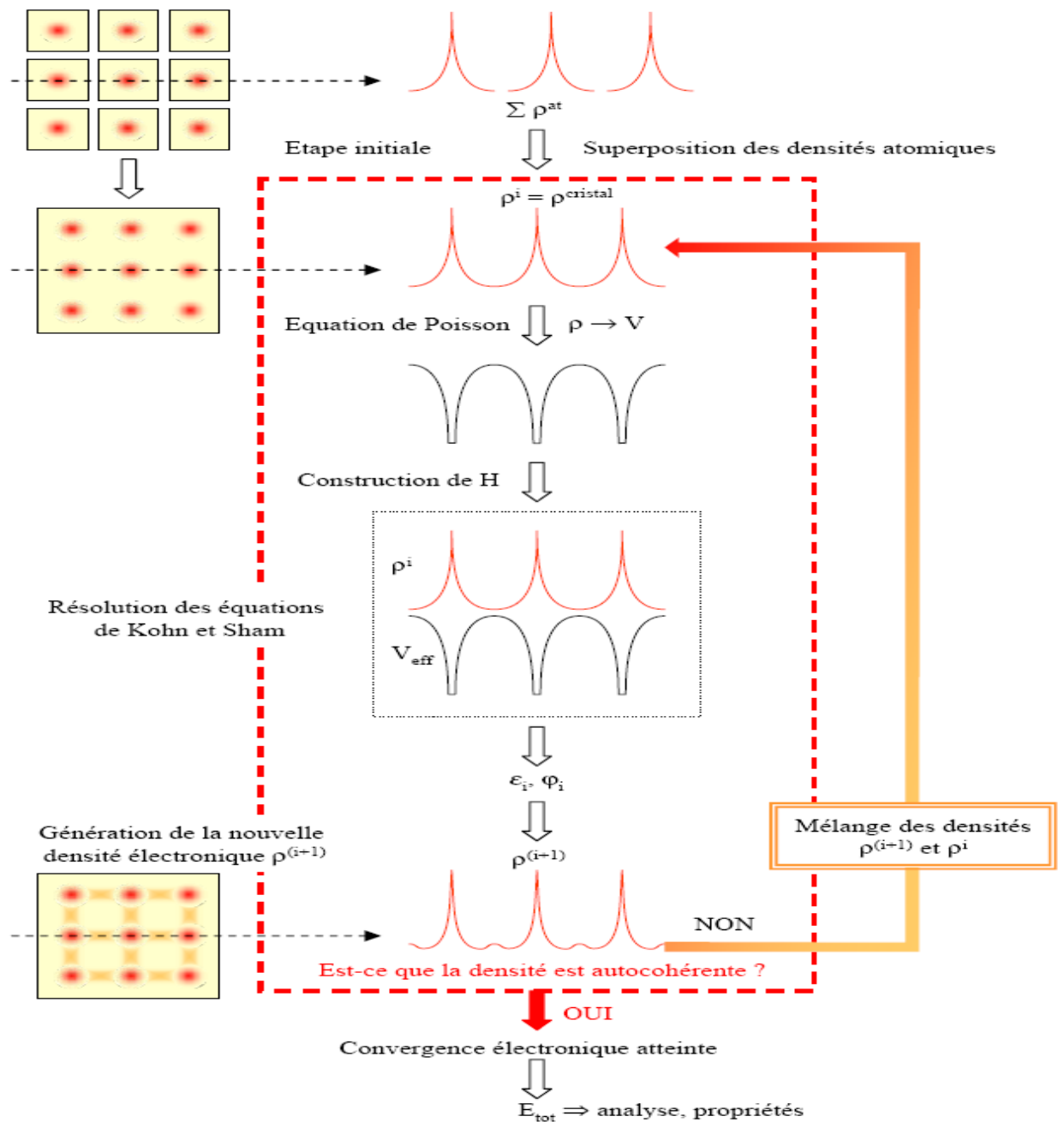


Figure I.1 : Cycle auto cohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique.

1.7. Les approximations

De nombreuses approximations ont été développées pour l'énergie d'échange et de corrélation (Exc) puisque l'expression exacte de cette énergie est à ce jour

inconnu.

En effet, cette fonctionnelle rassemble toutes les difficultés des problèmes à plusieurs corps. La forme de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation fixe la qualité du calcul en DFT.

1.7.a. L'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I-28)$$

Où

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I-29)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est composée de deux termes

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (I-30)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation, la fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Kohn et Sham [7], Wigner [8], Ceperly et Alder [9], Perdew et Zunger [10], Hedin et Lundqvist [11] et Perdew et Wang [12].

I.7.b. L'approximation du gradient généralisé GGA

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas, elle a été moins exacte comparée aux données expérimentales. La plupart des corrections introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (\text{I-31})$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Plusieurs paramétrisations sont utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [13], et Perdew et al. (1996) [14]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16].

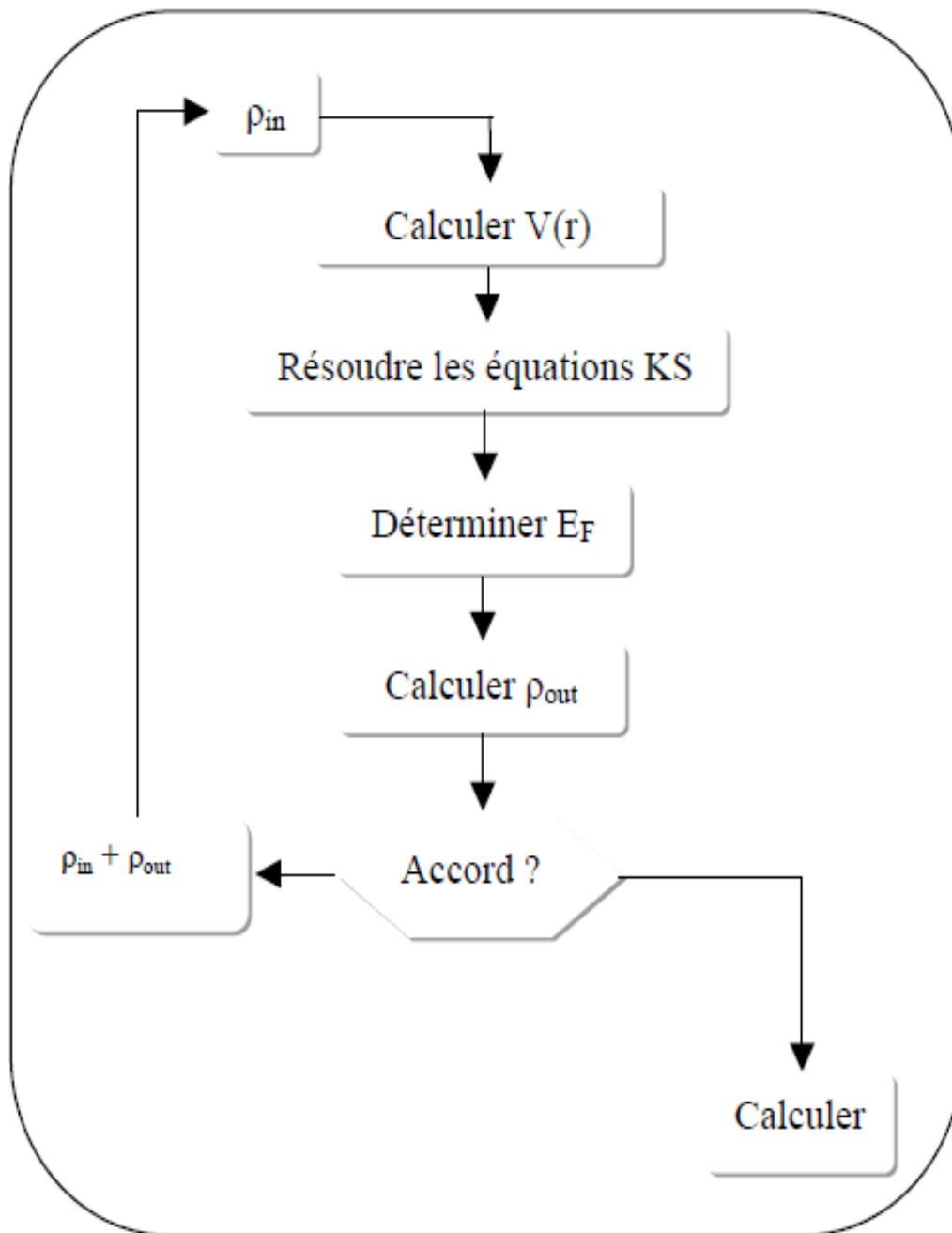


Figure I.2 : diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure électronique des matériaux, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

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

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [17,18], utilisables, par exemple, pour les bandes d des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [18,19] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère $s-p$ des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [20] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [21,22] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [23].

Les Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales 'Muffin-Tin' linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [20, 24, 25]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [20]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme 'Muffin-Tin' (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α et entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée (solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure II-1).

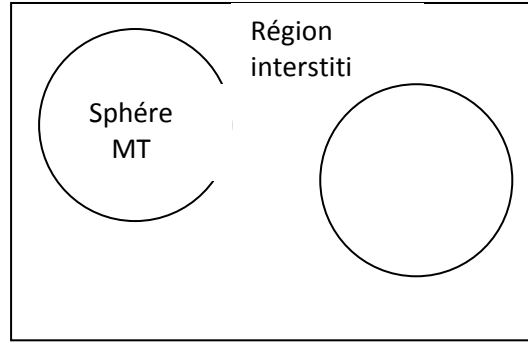


Figure II.1 : Potentiel 'Muffin-Tin' (MT)

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ représente le potentiel 'Muffin-Tin' et E_1 l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur.

Cette orthogonalité disparaît à la limite de sphère [23] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II-4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G .

Ceci signifie que les bandes d'énergie (Pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_a)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur d' $U_l(R_a)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [26] et par Andersen [23]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs rapports à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.b. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs

dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.34) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-5})$$

Les fonctions d'onde augmentées deviennent, ainsi, les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

Où $O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro.

Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas.

II.2.c. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [27], aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (voir la figure II.2), ni sur la densité de charge. Les fonctions d'ondes sont développées en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom 'Full-Potential'.

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

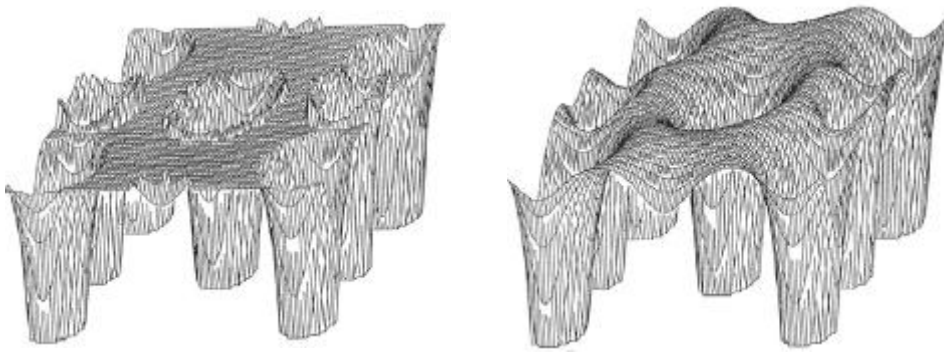


Figure II.2 : (a) - Potentiel muffin-tin.

(b) - Potentiel complet.

II.3. Méthode du pseudopotentiel

II.3.1. Introduction

Afin d'élaborer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions propres pour exprimer les fonctions d'ondes.

Cependant, il est préférable que les fonctions de cette base soient mathématiquement simples, ceci permet de faciliter le développement théorique ainsi que le travail analytique. Qu'est ce qu'un bon ensemble de bases ?

Parmi les solutions, une méthode consiste à estimer la forme des fonctions, $\Psi_{m,k}^j$ dans le problème en question, ce qui amène à utiliser une base de fonctions qui lui soient similaires.

Ainsi quelques-unes de ces fonctions permettent de bien décrire la fonction d'onde. Celle-ci est appelée base biaisée. Seulement cette dernière n'est pas une approche adéquate, car dans la majorité des cas elle aboutit à une mauvaise description des fonctions propres. Par conséquent, il est préférable d'utiliser des bases non biaisées et néanmoins efficaces.

La fonction d'onde est choisie comme étant la combinaison linéaire des fonctions d'onde du cœur ψ_c et celles des fonctions d'ondes de valence ψ_v .

$$\Psi_{n,k} = \Psi_c + \sum_c \alpha_c \Psi_c \quad (\text{II.10})$$

II.3.2. La méthode du Pseudopotentiel

La méthode des pseudopotentiels est une extension de la méthode des ondes planes orthogonales OPW, introduite par Herring [28, 29] en 1940.

Dans cette méthode, les électrons du cœur sont supposés figés dans la configuration atomique, tandis que les électrons de valence se déplacent dans le potentiel monoélectronique résultant, introduit par Phillips en 1958 [30] et communément appelé pseudopotentiel.

On sépare donc les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Ces derniers occupent les couches les plus externes intervenant dans les liaisons chimiques.

Les électrons du cœur quant à eux sont dans les couches internes les plus proches du noyau et sont très peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Ils peuvent donc être considérés comme gelés.

On a donc un ion rigide formé du noyau et des électrons du cœur, en interaction avec les électrons de valence.

En plus de cette séparation entre électrons, les pseudopotentiels sont construits de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées n'oscillent pas dans la région de cœur et ont une variation lente.

II.3.2.1. Le formalisme mathématique

Les fonctions d'ondes de valence sont développées en série d'ondes planes, qui sont orthogonales à tous les états du cœur. Le théorème de Kleinman [31] découle du vieux principe de Pauli pour qui les électrons de valence et du cœur ne peuvent subsister dans un même état quantique.

$$|OPW, K\rangle = |PW, K\rangle - \sum_c^{core} |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | PW, K\rangle \quad (II.11)$$

Où k est le vecteur d'onde

Les fonctions d'ondes des états de valence sont lissées dans la région du cœur et la soustraction rend possible l'orthogonalité de la fonction d'essai. Les pseudos états sont donnés comme suit:

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c |\Psi_c\rangle \alpha_{cv} \quad (\text{II.12})$$

$$\text{Avec } \alpha_{cv} = \langle \Psi_c | \Psi_v \rangle$$

L'introduction de l'Hamiltonien H sur $|\Phi_v\rangle$ donne :

$$H|\Phi_v\rangle = E_v|\Psi_v\rangle + \sum_c E_c |\Psi_c\rangle \langle \alpha_{cv}|$$

Où

$$\left\{ H + \sum_c (E_v - E_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \right\} |\Phi_v\rangle = E_v |\Phi_v\rangle \quad (\text{II.13})$$

Les pseudos états de valence satisfont l'équation de Schrödinger avec une énergie qui dépend du pseudo Hamiltonien.

$$H^{PS} = H + \sum_c (E - E_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (\text{II.14})$$

Par conséquent, il découle du théorème d'annulation (28) un potentiel répulsif qui a pour effet de lisser la fonction d'onde dans la région du cœur afin d'avoir des convergences rapides et d'annuler le potentiel négatif créé par l'attraction (voir la Figure II.3).

En d'autres termes, les fonctions d'ondes des électrons de cœur restent essentiellement inchangées lorsque l'atome est placé dans des environnements chimiques différents. Leur contribution majeure à la liaison chimique est de forcer l'orthogonalité des fonctions de valence à celle de cœur, il est avantageux de remplacer les cœurs et les noyaux des atomes par des pseudopotentiels.

Autrement dit, le fort potentiel atomique est remplacé par un pseudopotentiel plus doux qui reproduit les effets des électrons du cœur qui étaient considérés explicitement dans le calcul.

Dans ce cas, le solide ressemble à un gaz d'électrons faiblement perturbé par un pseudopotentiel de la forme :

$$V^{PS} = V + \sum_c (E - E_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (\text{II.15})$$

Où V est le potentiel cristallin.

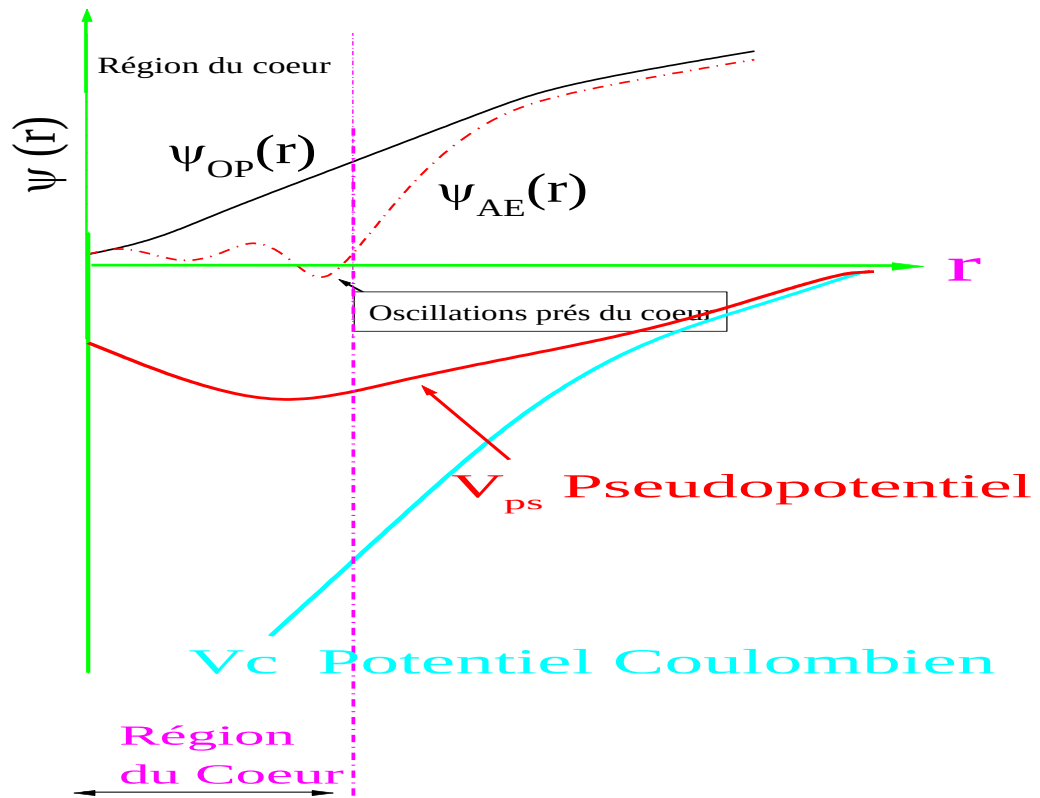


Figure II.3 : Pseudisation des fonctions d'ondes de valence et du potentiel.

II.4. Pseudopotentiel de type ab initio

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudopotentiels ab initio. Notre traitement suivra essentiellement celui des références : 32, 33.

Il existe deux types fondamentaux de pseudo-potentiels ab initio, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir :

- les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [34]
- les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [35].

II.4.1. Les objectifs du Pseudopotentiel de type ab initio

Parmi les principaux objectifs à considérer :

1- La transférabilité du pseudopotentiel qui traduit l'habilité à décrire correctement les électrons de valence pour les différents environnements chimiques : atomes, molécules, ect...

Les calculs auto cohérents de l'énergie totale signifient que les états de valence ont leurs propres énergies et conduisent à des propriétés de normalisation de la distribution électronique qui se traduit par un propre champ électrostatique et un potentiel d'échange et de corrélation particulièrement en dehors de la région du cœur où la liaison chimique est construite.

On définit la transférabilité par rang d'énergie :

$$-\frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi(r, \varepsilon) = \frac{1}{r_c^2 \phi(\varepsilon, r_c) \phi(\varepsilon, r_c) \int_0^{r_c} dr r^2 \phi(r, E) \phi(r, E)} \quad (\text{II.16})$$

Cette transférabilité dépend du choix du rayon de coupure de la région du cœur, de la linéarisation de l'échange et corrélation de la partie cœur valence, de l'approximation du cœur gelé fondamentale à la construction du pseudo

potentiel et enfin de la transformation de ce dernier en plusieurs formes séparables.

II.5. Pseudopotentiel de type Vanderbilt

La pertinence du pseudo potentiel [36] utilisé est conditionnée par deux facteurs importants, la précision et la transférabilité d'un côté et la douceur (smoothness) d'un autre.

Les Pseudo potentiels à norme conservée accomplissent le rôle de la précision, cependant ceci au détriment de la douceur des pseudo-fonctions d'onde résultantes.

L'efficacité de ces derniers est compromise dans certains cas. Notamment quand il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, 3d, etc. métaux de transition), où un nombre très important de fonction de base est nécessaire à leurs développements. Une approche différente connue sous le nom de 'pseudo potentiel ultra doux', assure la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui assure la description des variations abruptes de la densité.

La transformation établie par Blöchl [39] et Vanderbilt [35], réécrit le potentiel non local sous une forme nécessitant des fonctions d'onde lisses $\chi = r\chi$ (qui ne vérifient pas la condition de la norme conservée).

Nous allons essayer de décrire cette procédure en se basant sur son article de base [35].

La fonction d'onde à toute électron $\psi_i(r)$ pour les moments angulaires l, m est solution de l'équation de Schrödinger :

$$(T+V_{AE})\Psi_{i,l,m} = \varepsilon_i \Psi_{i,l,m} \quad (\text{II.17})$$

Les solutions de cette équation ne sont pas normalisées que pour des énergies propres.

Pour les autres énergies, elles ne sont pas normées et divergent à l'infini.

En conservant la notation braquets et en limitant les intégrations à une sphère de rayon de coupure fini qui est supérieur à tous les rayons de coupure du problème considéré par :

$$\langle \Psi_{i,l,m} \| \Psi_{i,l,m} \rangle = \int_0^{r_c} \Psi_{i,l,m}(r) \Psi_{i,l,m}(r) dr^3 \quad (\text{II.18})$$

On peut alors construire, une fonction $\phi_i(r)$ à partir de ψ_i comme le cas standard et qui vérifie les deux conditions suivantes :

$$\phi_i(r)^{(n)}|R\rangle r_i^c = \Psi_i(r)^{(n)}|R\rangle r_i^c, n = 0,1,2. \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Et } \int_0^{r_{ci}} \phi_i(r) dr = \int_0^{r_{ci}} \Psi_i(r) dr \quad (\text{II.20})$$

On peut associer la fonction $\phi_i(r)$ à la fonction χ_i qui est une fonction locale (car elle disparaît à R_c où $V_{AE} = V_{loc}$ et $\phi_i \equiv \Psi_i$) par :

$$|\chi_i\rangle = -(T + V_{loc} - \varepsilon_i)|\phi_i\rangle \quad (\text{II.21})$$

Ainsi l'opération du pseudopotentiel non local est défini comme suit :

$$V_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle} \quad (\text{II.22})$$

Vanderbilt a généralisé la construction précédente pour deux ou plusieurs énergies de référence c, à, d pour chaque moment orbital l où les propriétés d'écrantage devraient être corrigées.

Il définit un ensemble de fonctions duales c'est-à-dire vérifiant :

$$\langle \beta_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{II.23})$$

Et β_{ij} une matrice telle que

$$\beta_{ij} = \langle \phi_j | \chi_i \rangle \quad (\text{II.24})$$

Les fonctions sont égales à

$$|\beta_{ij}\rangle = \sum_j (\beta^{-1})_{ij} |\chi_j\rangle \quad (\text{II.25})$$

Le pseudo potentiel non local peut être choisi comme

$$V_{NL} = \sum_i |\chi_i\rangle \langle \beta_i| = \sum_{ij} \beta_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{II.26})$$

$|\phi_i\rangle$, satisfait l'équation séculaire, $(H - \varepsilon_i S)|\phi_i\rangle = 0$ où $H = T + V_{\text{loc}} + V_{\text{NL}}$ mais la matrice et l'opérateur ne sont pas hermitiens que si $Q_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R - \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$ c'est à dire $\beta_{ij} - \beta_{ij}^* = (\varepsilon_i + \varepsilon_j) Q_{ij} = 0$

En troisième lieu, un formalisme généralisé des valeurs propres est adapté où la contrainte $Q_{ij}=0$ n'est pas nécessaire et où un opérateur de recouvrement S est introduit :

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{II.27})$$

L'opérateur du potentiel non local est redéfini comme :

$$V_{NL} = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{II.28})$$

Avec $D_{ij} = \beta_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}$ et $\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R$

$|\phi_i\rangle$, est simplement la solution du problème généralisé aux valeurs propres $(H - \varepsilon_i S)|\phi_i\rangle$.

Des équations (II-28), on constat que Q et D sont des matrices hermitiennes ; quoique β_{ij} ne l'est pas (H et S sont des opérateurs hermitiens)

II.6. Équations de la DFT perturbée

Accorder au théorème de HF, la première et seconde dérivée des états d'énergie s'écrivent :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \rho_\lambda(r) dr \quad (\text{II.29})$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \rho_\lambda(r) dr + \int \frac{\partial \rho_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} dr \quad (\text{II.30})$$

La réponse de la densité électronique apparue dans l'équation (II.30) peut être évaluée par la linéarisation des trois équations :

$$\rho(r) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\Psi_n(r)|^2 \quad (\text{II.31})$$

$$V_{SCF} = V + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC} \quad (\text{II.32})$$

La linéarisation de l'équation (III.32) donne :

$$\Delta \rho(r) = 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \Psi_n^*(r) \Delta \Psi_n(r) \quad (\text{II.33})$$

Où l'opérateur des différences finies est défini comme :

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i \quad (\text{II.34})$$

Puisque le potentiel externe (soit perturbé ou non perturbé) est réel, chaque fonction propre des KS et son complexe conjugué est dégénérée. Alors la partie imaginaire de la somme qui doit apparaître dans l'équation (II.33) s'évanouit.

II.6.1. Théorie de la réponse linéaire

Dans le but de calculer la projection au premier ordre la variation de la fonction d'onde sur les bandes de conduction, l'opérateur projection P_C est introduit aux équations de Sternheimer qui prennent la forme :

$$P_c(H_{SCF}-\varepsilon_V^{(0)})P_c|\Delta\Psi_V\rangle=-P_c\Delta V_{SCF}|\Psi_V^{(0)}\rangle \quad (\text{II.35})$$

La contribution due aux valeurs propres disparaît vue que la projection des orbitales de KS sur les bandes de conduction est multiple. Ici l'opérateur de projection prend la forme :

$$P_c=1-\sum_V |\Psi_V^{(0)}\rangle\langle\Psi_V^{(0)}|=\sum_C |\Psi_C^{(0)}\rangle\langle\Psi_C^{(0)}| \quad (\text{II.36})$$

Et permet d'écrire la fonction d'onde au premier ordre :

$$|\Delta\Psi_V\rangle=-G_V\Delta V_{SCF}|\Psi_V^{(0)}\rangle \quad (\text{II.37})$$

G_V est l'opérateur de projection des fonctions de Green sur les bandes de conduction

$$G_V=\sum_C \frac{|\Psi_C^{(0)}\rangle\langle\Psi_C^{(0)}|}{(\varepsilon_V^{(0)}-\varepsilon_C^{(0)})} \quad (\text{II.38})$$

Si ΔV_{SCF} est connu, l'expression de la variation linéaire de la densité électronique que nous avons obtenue peut être simplement déduite par la méthode de la perturbation traditionnelle.

Chapitre *III*

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

III.1. Présentation du composé InN

Le matériau InN est constitué des éléments appartenant aux colonnes III et V, du tableau de Mendéliev.

Le tableau I-1 classification de composé InN.

<i>III</i>	<i>V</i>
$In^{49}_{114,82}$	$N^7_{14,01}$

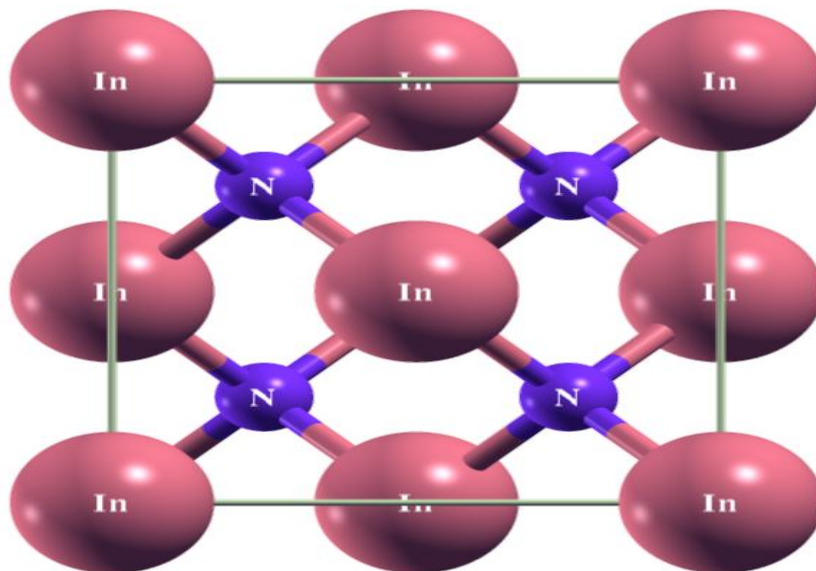
III.2. Les principales structures étudiées

III.2.a. La structure zinc-blende

La structure zinc-blende est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique.

Les coordonnées de l'atome Zn sont (0, 0,0),

Les coordonnées de l'atome S sont (1/4,1/4,1/4), figure (a).



figure(a) : La structure zinc-blende.

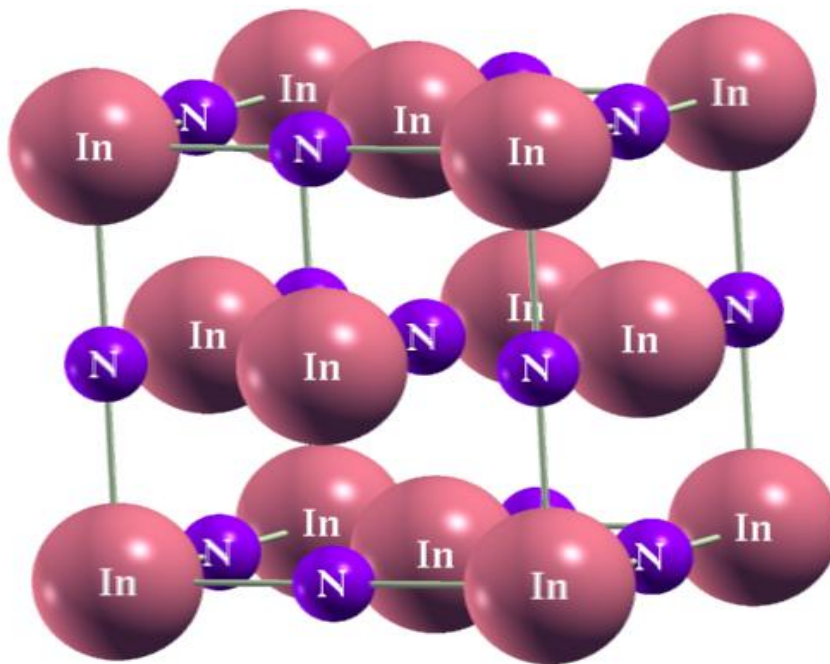
III.2.b. La structure rocksalt

La structure rocksalt est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre, la maille conventionnelle est cubique.

Les coordonnées de l'atome Zn sont $(0,0,0)$,

Les coordonnées de l'atome S sont $(1/2,1/2,1/2)$,

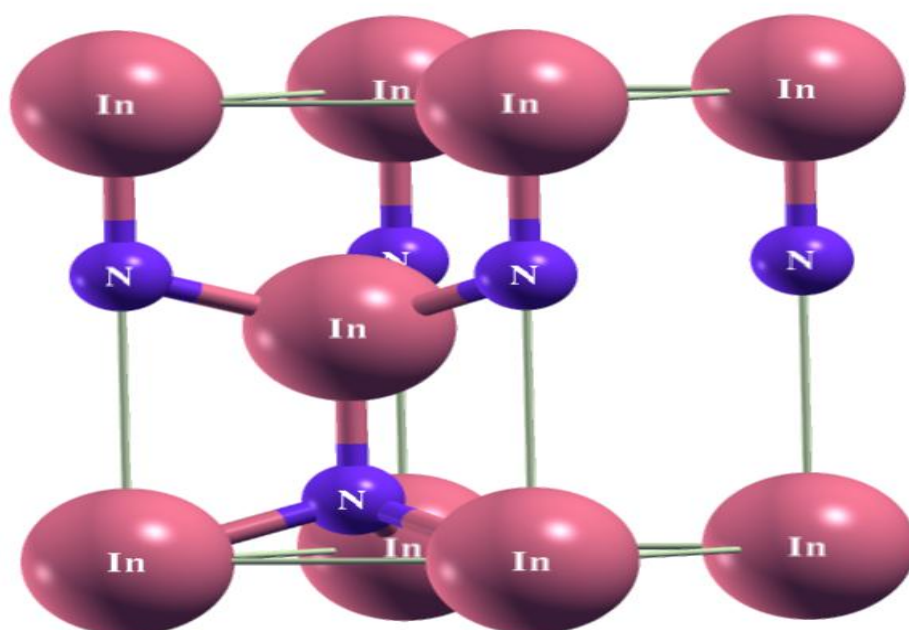
Le réseau est cfc avec 4 molécules de ZnS par maille conventionnelle, autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espace opposé, disposés au sommet d'un tétraèdre régulier, le groupe d'espace est $F43m(Td^2)$, L'étude dans ces deux structures n'est basée que sur le paramètre de maille a , d'où le calcul du volume de la cellule unitaire $V=a^3/4$, figure(b).



figure(b) : La structure rocksalt

III.2.c La structure wurtzite

Dans la structure wurtzite, la cellule unité est hexagonale et contient 4 atomes positionnés en $(1/3, 2/3, 0)$ a et $(2/3, 1/3, \eta)$ a pour les atomes du 1^{er} type, et $(1/3, 2/3, \eta)$ a et $(2/3, 1/3, \eta(u + 0.5))$ a pour les atomes du 2^{ème} type. Cette structure est basée sur trois paramètres ; le paramètre de maille a, qui permet le calcul du volume $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$, la grandeur u tel que $\eta = c/a$, et le paramètre u, dit " paramètre interne", figure (c).



figure(c) : la structure wurtzite.

III.3. Les propriétés structurales

III.3.1 Le paramètre du réseau et le module de compressibilité

Dans cette partie nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K.

La détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à l'équilibre statique : paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' .

L'équation d'état de Murnaghan [78] est choisie pour fiter les différents points de la fonction $E_{\text{tot}}(V)$; cette équation linéaire est donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (\text{III-1})$$

Le pas du réseau à l'équilibre est déduit du minimum de la courbe $E(V)$, le module de compressibilité B est calculé à partir de la formule :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est via l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

Les rayons muffin-tin (RMT) ont été choisis égaux à 2.01 pour l'atome d'Indium et d'azote dans les deux structures zinc-blende et rocksalt, et 1.82 dans la structure wurtzite pour les deux atomes. Nous avons développé la fonction de base jusqu'à $RK_{\text{max}} = 8$. Le calcul a été effectué d'une façon auto cohérente avec 1000 points k dans la zone réduite de Brillouin suivant les trois phases zinc-blende, rocksalt et wurtzite.

Nous avons effectué ce calcul en utilisant les deux approximations GGA et LDA. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'InN est illustrée dans les figures III.1, III.2, pour les deux approximations.

Nous avons regroupé les résultats théoriques et expérimentaux du paramètre de maille, du module de compression et de sa dérivée, dans les tableaux III-1, et III-2.

A partir des figures III.1 et III.2, nous constatons que la structure wurtzite est la plus stable pour le composé InN, et la structure NaCl est une structure à haute pression, ceci est en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. Cependant on a pu synthétiser l'InN dans la structure zinc-blende, ceci se comprend vu que la différence d'énergie totale entre la structure wurtzite et la structure zinc-blende est très faible. (Voir les figures III.1 et III.2). Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

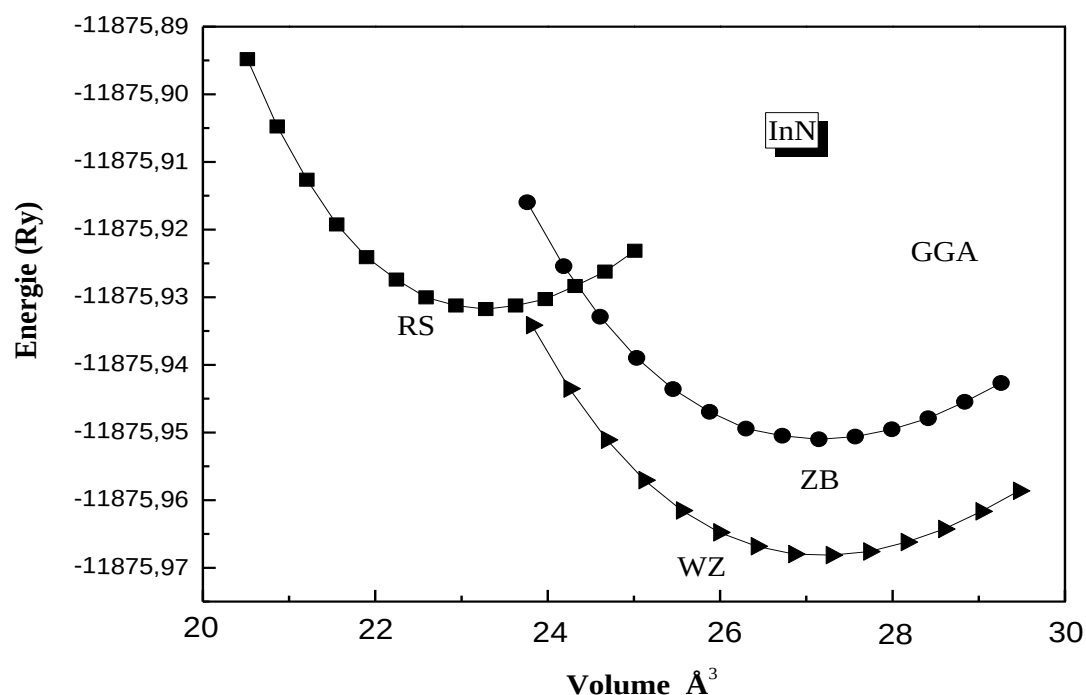


Figure III.1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé InN dans les structures wurtzite, zinc-blende et rocksalt en utilisant l'approche de la GGA.

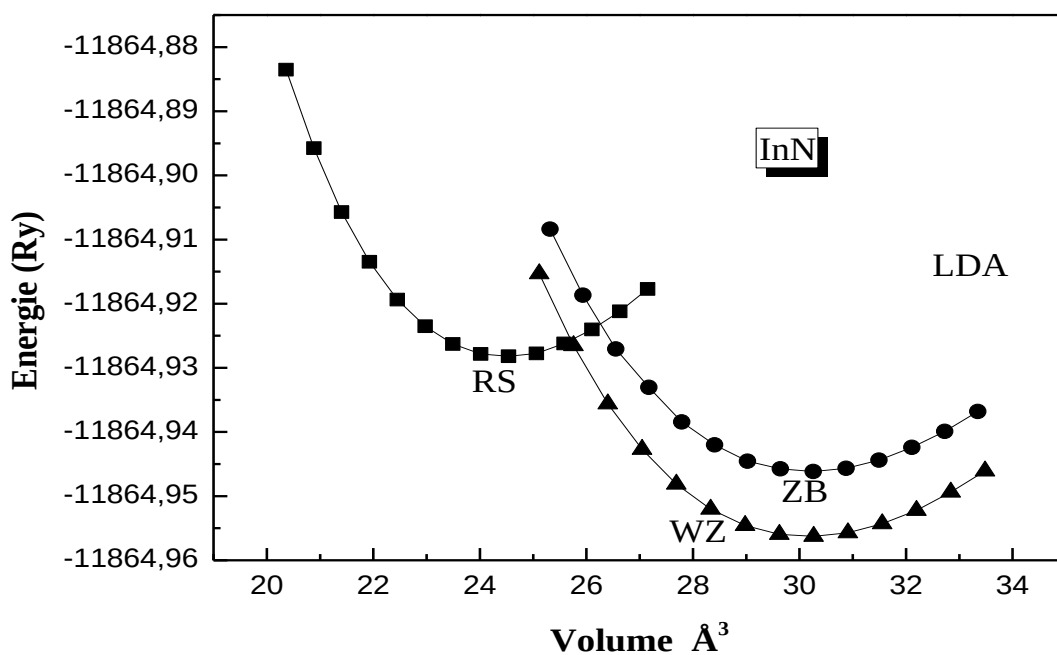


Figure III.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé InN dans les structures wurtzite, zinc-blende et rocksalt en utilisant l'approche de la LDA.

Tab III-1: Paramètre du réseau a, module de compressibilités B_0 , et sa dérivée B' , pour les structures rocksalt, zinc-blende et wurtzite du composé InN avec l'approche GGA.

STRUCTURE		ZB	RS(NaCl)	WZ	
a (Å)	Présent calcul	5.0045	4.678	3.55506	
	autres	5.080 ^a	4.71 ^G	3.5848 ^k	
		4.970 ^d	4.709 ^h	3.614 ^M	
		5.010 ^e			
	Exp	4.980 ^b	--	3.538 ^L	
B (Gpa)	Présent calcul	137.2213	176.1775	136.3801	
	Autres	124.568 ^a	161.45 ^G	122.7514 ⁿ	
		142 ^f	151.1941 ^h	123.51 ^o	
	Exp	137 ^c	170 ⁱ	125.5	
B'	Présent calcul	4.3356	4.4963	4.3681	
	Autres	4.602 ^a	4.45 ^G	5.2645 ^o	
		3.870 ^d	3.5766 ^h	4.43 ^o	
		--			
	Exp	--	5.09	12.7 ^o	
E0	Présent calcul	-11875.950938	-11875.931766	-11875.96819	
c/a	Présent calcul	--	--	1.613	
	Autres	--	--	1.61 ^o	
	Exp	--	--	1.613	
a : Réf [40]	b : Réf [41]	c : Réf [42]	d : Réf [43]	e : Réf [44]	f : Réf [45]
G : Réf [46]	h : Réf [47]	i : Réf [48]	k : Réf [49]	L : Réf [50]	m : Réf [51]
n : Réf [52]	o : Réf [53]				

Tab III-2: Paramètre du réseau a , module de compressibilités B_0 , et sa dérivée B' pour les structures rocksalt, zinc-blende et wurtzite du composé InN avec l'approche LDA.

STRUCTURE		ZB	RS(NaCl)	WZ
a (Å)	Présent calcul	4.944	4.609	3.508
	Autres	4.94 ⁿ	4.603 ⁿ	3.514 ⁿ
		4.96 ^o	4.63 ^o	3.52 ^o
	Exp	4.980 ^b	--	3.538 ^L
B (GPa)	Présent calcul	149.6105	193.5633	148.3386
	Autres	148.594 ⁿ	196.2893 ⁿ	149.0221 ⁿ
		142.37 ^o	186.2 ^o	142.58 ^o
	Exp	137 ^c	170 ⁱ	125.5
B'	Présent calcul	4.3592	4.7729	4.4963
	Autres	4.8702 ⁿ	6.2854 ⁿ	4.7825 ⁿ
		4.69 ^o	4.67 ^o	4.67 ^o
	Exp		5.09 ⁱ	12.7 ^o
E_0	Présent calcul	-11864.94617	-11864.928250	-11864.956293
c/a	Présent calcul	--	--	1.612
	Autres	--	--	1.62 ^o
	Exp	--	--	1.613

a : Réf [40] b : Réf [41] c : Réf [42] d : Réf [43] e : Réf [44] f : Réf [45] G :
 Réf [46] h : Réf [47] i : Réf [48] k : Réf [49] L : Réf [50] m : Réf [51]
 n : Réf [52] o : Réf [53]

III.4. Les propriétés électroniques

III.4.1 Les structures des bandes électroniques

Le gap de l'InN a connu une grande variation au cours du temps, en 1986, les données d'absorption [69] donnent un gap de l'ordre de 1.89eV.

Les travaux expérimentaux récents indiquent une valeur proche de 1.14eV [70], puis cette valeur a diminué progressivement de 0.9eV [71] à 0.8eV – 0.7eV [72-73], ensuite à 0.65eV [74] et enfin récemment à 0.6eV [75].

Nous avons déterminé les structures de bandes électroniques de l'InN, en utilisant un calcul scalaire relativiste, dans les deux structure zinc-blende, et rocksalt avec les approches LDA, et GGA.

Les structures de bandes du composé InN dans la phase zinc-blende sont représentées sur les Figures (III.3, III.4, III.5), Les différentes structures de bande de ce matériau présentent une forte ressemblance topologique. Le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) se trouvent au point Γ .

Contrairement aux composés III-V semiconducteurs, nous avons trouvé un faible gap direct négatif au point de haute symétrie ($\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$), de -0.031eV dans l'approche GGA, et de -0.025eV dans l'approche LDA, donnant à l'InN un aspect métallique.

Nous avons corrigé le gap de l'InN en utilisant un calcul scalaire non relativiste couplé à l'approximation Engel Vosko, avec l'approche LDA dans la structure zinc-blende.

L'énergie de gap direct au point de haute symétrie ($\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$) est estimée à 0.588 eV. Ce qui fait maintenant que l'InN est un semiconducteur à gap direct faible. En accord avec les récentes mesures expérimentales [55, 58, 62].

La structure de bande du composé de l'InN dans la structure rocksalt est représentée sur la Figure III.6. Le sommet de la bande de valence (BV) se situe au point L et le minimum de la bande de conduction (BC) est situé au point Γ .

Le gap indirect ($\Gamma_{1c} \rightarrow L_{3v}$) à une valeur de 0.697eV dans l'approche LDA avec un calcul scalaire non relativiste couplé à l'approximation Engel Vosko, aussi dans cette structure l'InN garde encore un caractère semi-conducteur.

Les valeurs d'énergies des bandes de valence et de conduction aux points de hautes symétries dans les directions L, Γ et X ainsi que la largeur de bande de valence et les gaps direct et indirect sont regroupés dans le tableau III-3. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques.

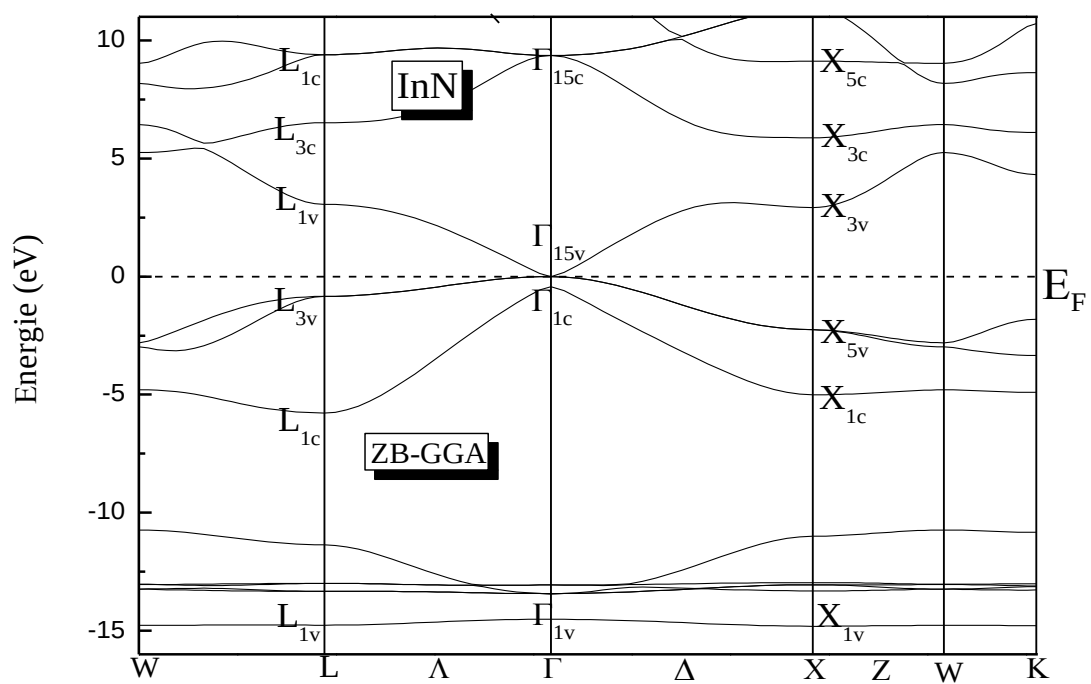


Figure III.3 : La Structure de bande de l'InN au volume d'équilibre dans la structure zinc-blende avec l'approche GGA.

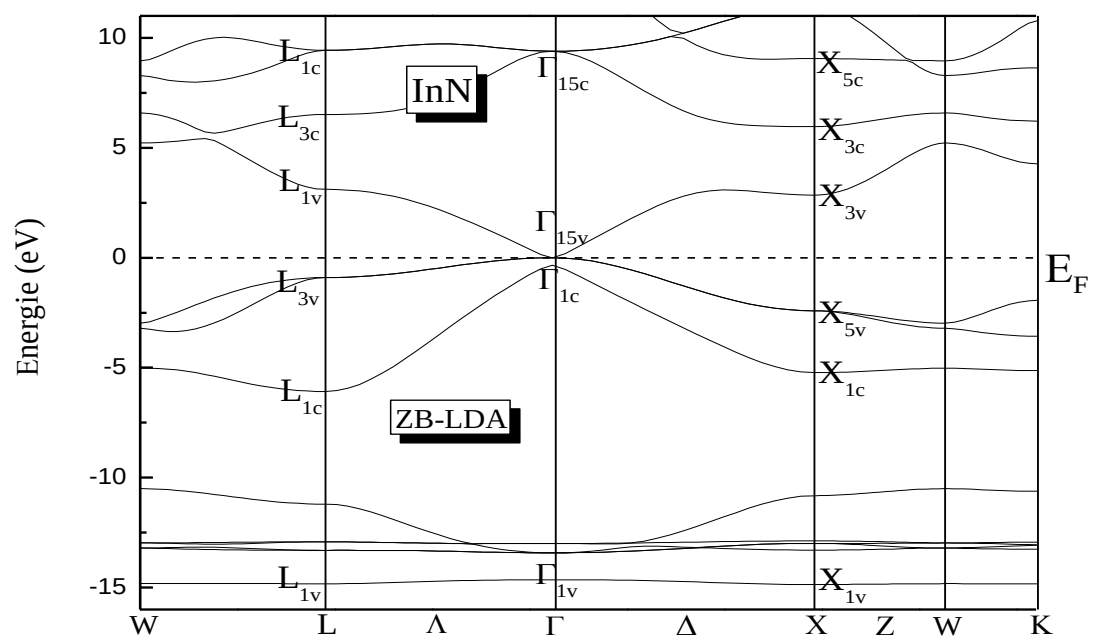


Figure III.4 : La structure de bande de l'InN au volume d'équilibre dans la structure zinc-blende avec l'approche LDA.

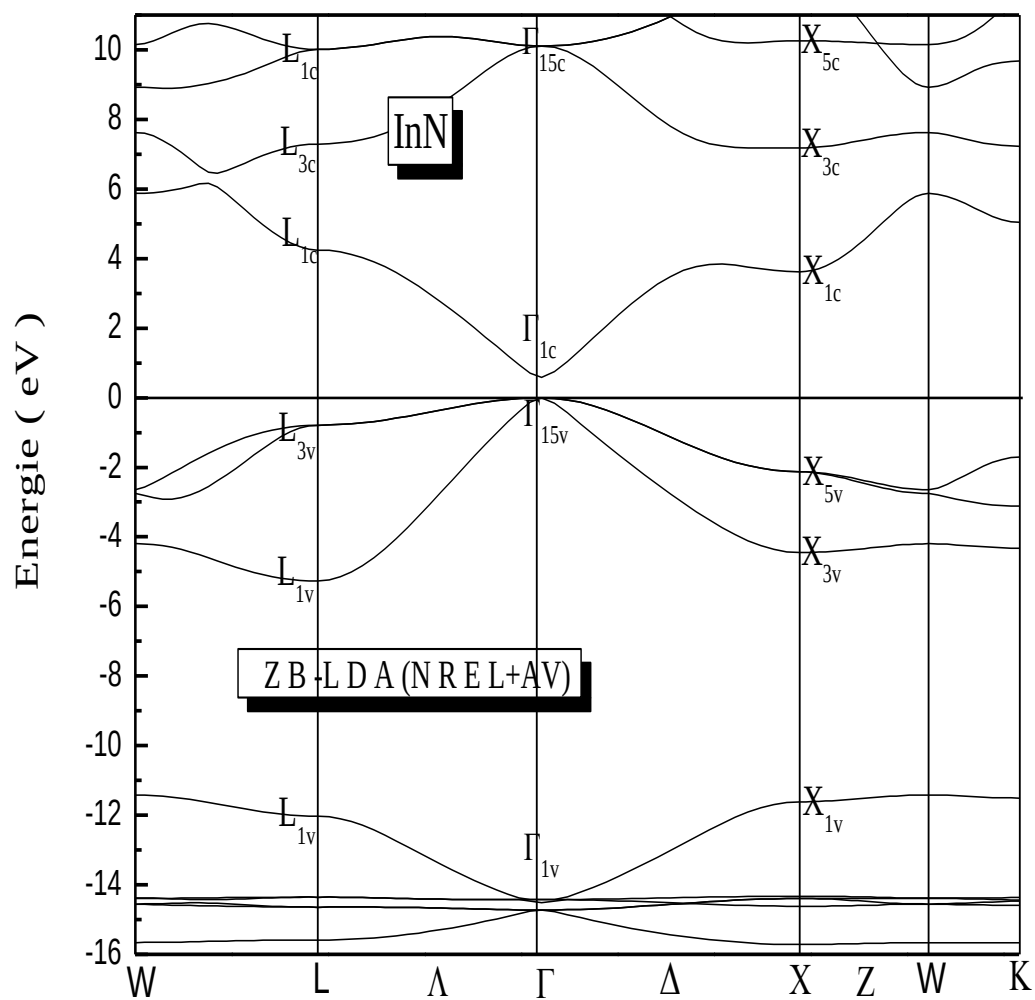


Figure III.5 : La structure de bande de l'InN au volume d'équilibre dans la structure zinc-blende avec un calcul scalaire non relativiste dans l'approche LDA - Engel Vosko.

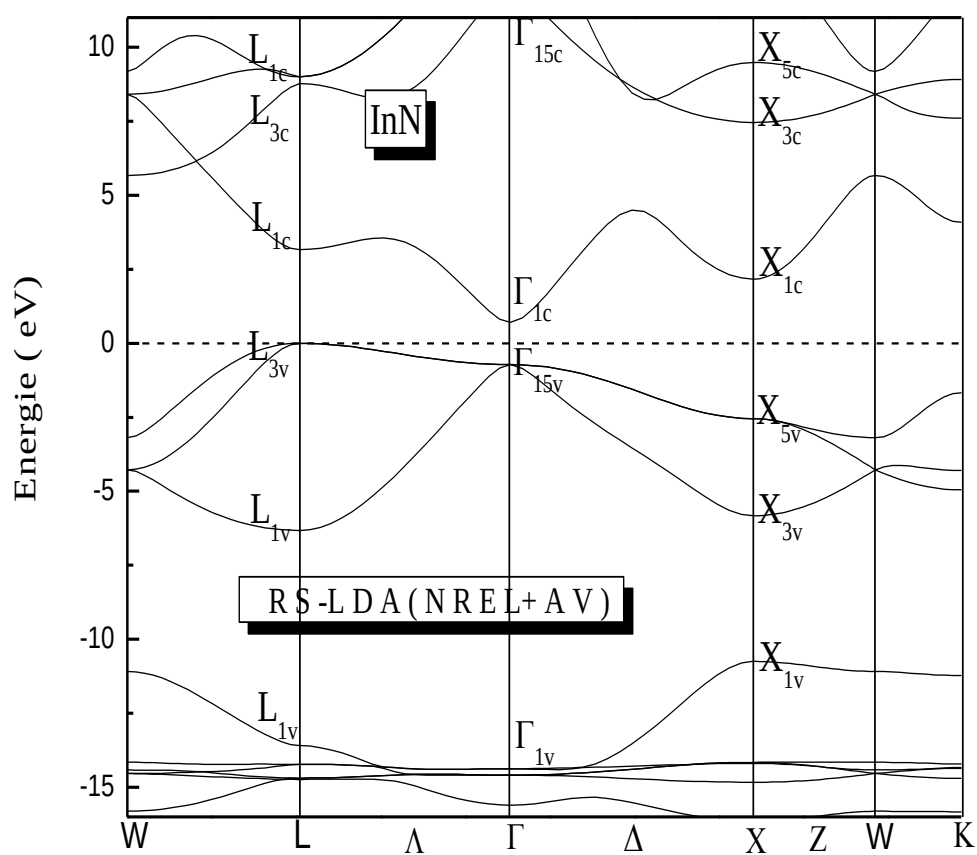


Figure III.6 : La structure de bande de l'InN au volume d'équilibre dans la structure rocksalt avec un calcul scalaire non relativiste dans l'approche LDA - Engel Voscko.

Tab III-3 : Valeurs expérimentales et théoriques des différents niveaux énergétiques de l'InN avec l'approche LDA - Engel Voscko.

	Présent calcul		autres		Expérimentale		
	Zinc-blende	Rocksalt	a	b			
L_{1v}	-12.025	-13.55	- 11.361	- 11.42			
L_{1v}	-5.22	-6.256	- 05.628				
L_{3v}	-0.7902	0.00000	- 00.809	- 00.82			
L_{1c}	4.235	2.94	02.949	02.91			
L_{3c}	7.29	8.56					
L_{1c}	10.053	8.854					
Γ_{1v}	-14.3935	-14.336	- 14.326	- 13.49			
Γ_{15v}	0.0000	-0.73	0.0000	0.00			
Γ_{15c}	10.1182	11.69671	11.005	09.17			
Γ_{1c}	0.58808	0.69720	- 00.511	00.00	0.8 ^c	0.9 ^d	0.6 ^e
X_{1v}	-11.63	-10.79	- 12.294	- 11.06			
X_{3v}	-4.43	-5.76	- 0.4875				
X_{5v}	-2.07	-2.60	- 01.800	- 02.19			
X_{3c}	7.19	7.44	05.715	05.68			
X_{1c}	3.6406	2.21	02.889	02.88			
X_{5c}	10.2419	9.51					

a : Réf [63], b : Réf [64], c : Réf [55], d : Réf [58], e : Réf [62].

III.4.2 Densité d'états (DOS)

Un ingrédient essentiel pour la détermination des propriétés électroniques des solides est celui de la distribution des énergies des électrons de bande de valence et de conduction [76]. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport, la photoémission des solides exigent la connaissance de la densité électronique des états (DOS).

Nous avons calculé les densités d'états totale (DOS) et partielle donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (\text{III-4})$$

Où $g(E)$ est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la sphère t , caractérisé par les harmoniques sphériques avec le nombre quantique azimutal.

De la même façon $g^{out}(E)$ est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la région interstitielle.

Nous avons calculé les densités partielles pour l'InN dans les deux structures zinc-blende et rocksalt, obtenues par la méthode FP-LAPW les graphes correspondants sont représentés dans les figures (III.7, III.8).

On remarque que les courbes de densité d'états se ressemblent, dans les deux structures zinc-blende et Rocksalt, avec une légère différence, en revanche des états s et p de N dans la structure Rocksalt.

Pour la densité d'états de l'InN dans la structure zinc-blende, on remarque que le bas de la bande de valence entre -15 eV à -11 eV est constitué essentiellement des états s de N avec une contribution relativement importante des états d de l'In. Les bandes entre -5 eV à 0 eV sont constituées essentiellement des états p de N, avec une faible contribution des états s de l'In. Le bas de la bande de conduction est constitué essentiellement des états p de N et des états s et p de l'In.

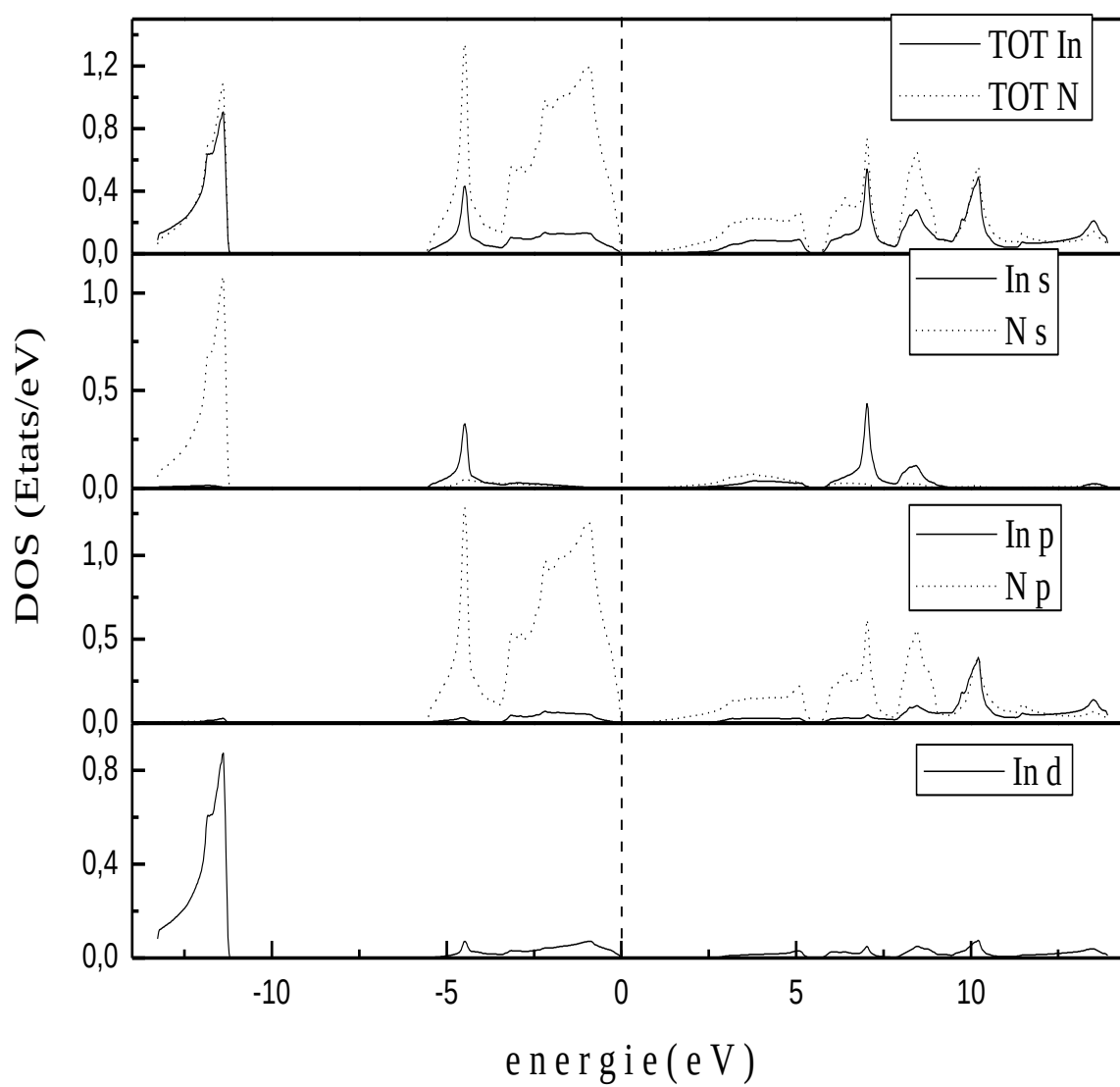


Figure III.7 : Densité d'états (DOS) partielle de l'InN dans la structure zinc-blende.

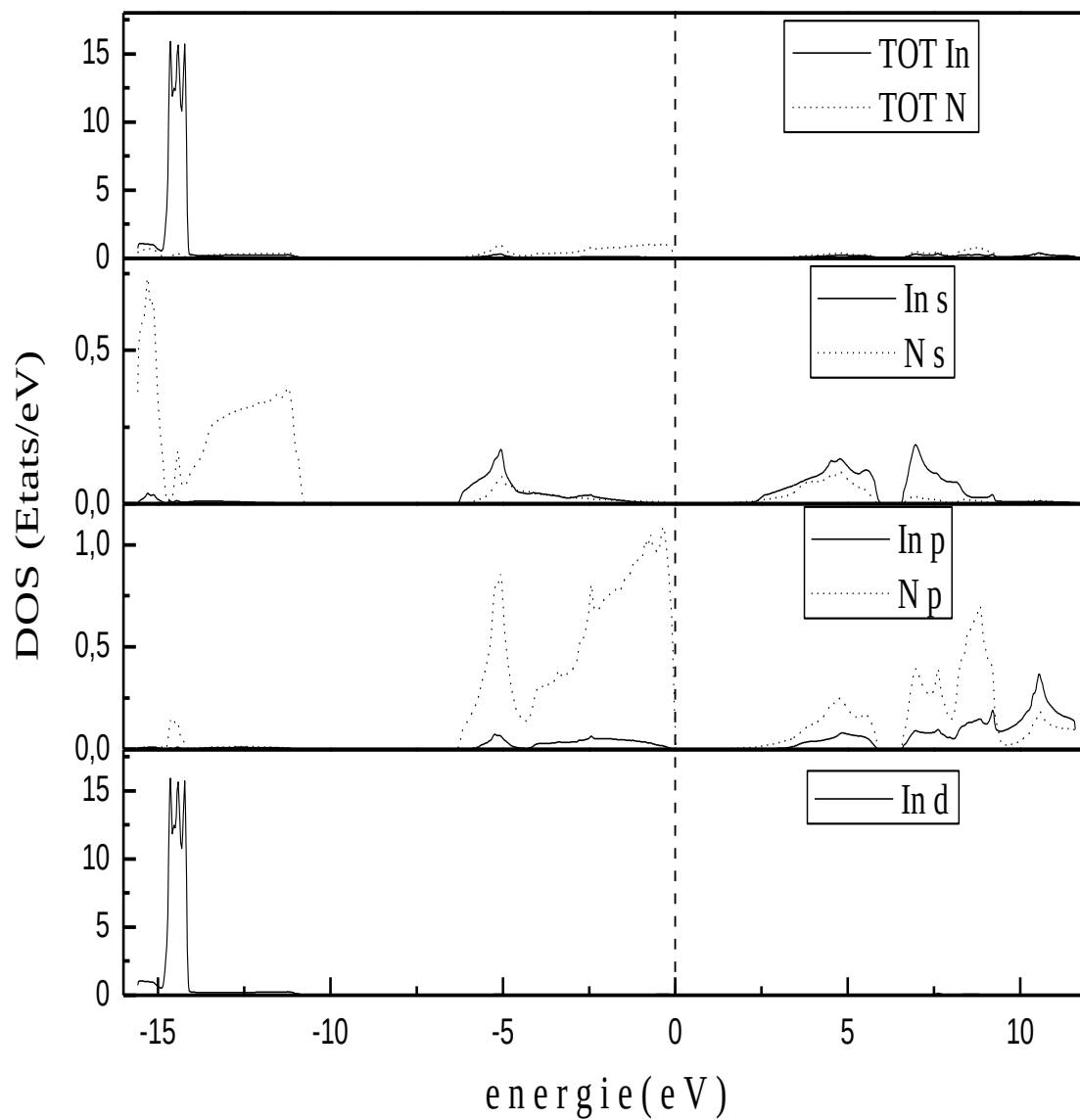


Figure III.8 : Densité d'états (DOS) partielle de l'InN dans la structure rocksalt.

III.5. Calcul de la pression de transition

Le calcul de l'énergie totale (voir les figures III.1, III.2) a montré que la structure NaCl apparait comme une structure à haute pression. Dans cette partie on s'intéresse à la détermination des pressions de transitions structurales, notamment celle qui correspond à la transformation zinc-blende→NaCl, et wurtzite→NaCl.

A partir des formules de la pression :

$$P(V) = \frac{Bo}{B'} \left[\left(\frac{Vo}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III-5})$$

Et de celle de l'énergie libre de Gibbs :

$$G(p) = Eo + \frac{BoVo}{B'-1} \left[\left(1 + \frac{B'}{Bo} p \right)^{(B'-1)/B'} - 1 \right] \quad (\text{III-6})$$

Tab III-4 : La pression de transition de l'InN de la structure zinc-blende à la structure rocksalt, et de la structure wurtzite à la structure rocksalt.

	Pression de transition (Gpa)	
	zinc-blende →rocksalt	wurtzite →rocksalt
Notre Calcul (LDA)	07.781	12.919
Théorique	--	16.6 ^h
Expérimental	--	13.4 ^p

h : Réf [65], p : Réf [66].

On prédit que l'InN se transforme de la phase zinc-blende à la phase rocksalt sous l'effet d'une pression de l'ordre de 7.781 Gpa dans l'approche LDA, et de la phase wurtzite à la phase rocksalt sous une pression de 12.92 Gpa. Cette valeur est proche des résultats théoriques [65] et expérimentaux [66].

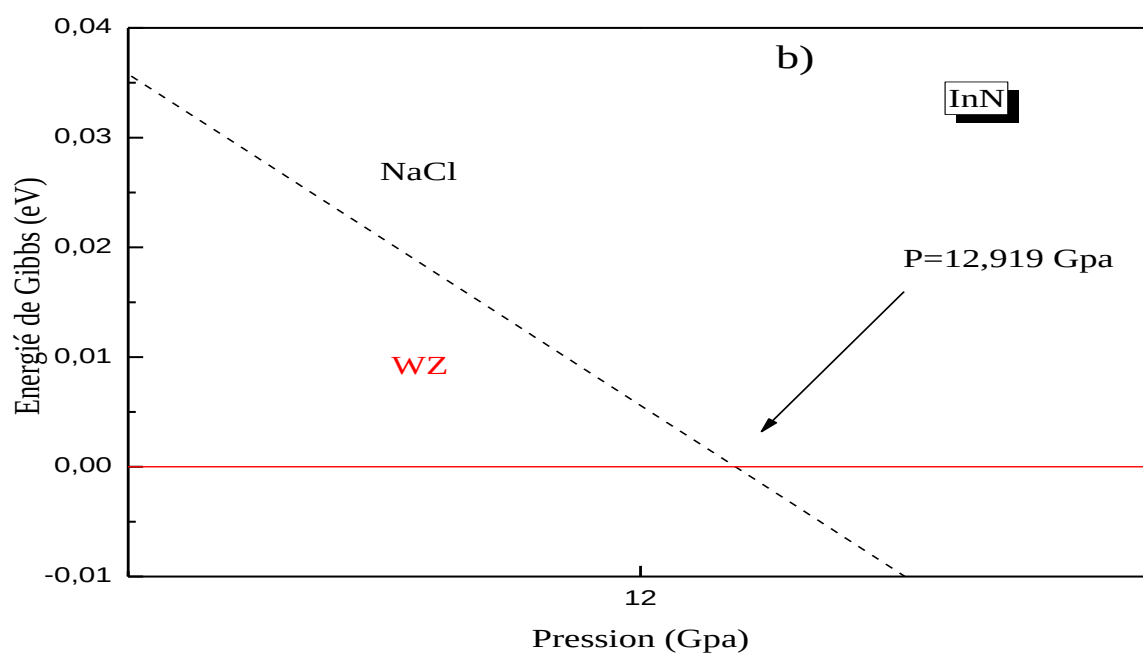
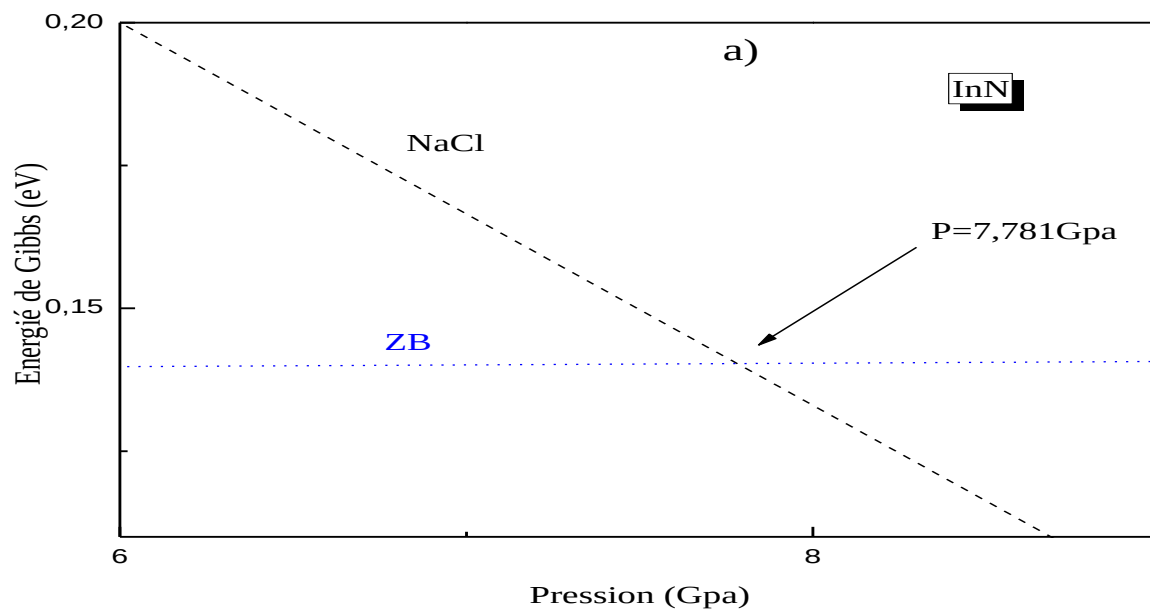


Figure III.9: La pression de transition de l'InN, a) de la structure Zinc Blende à la structure Rocksalt, b) de la structure Wurtzite à la structure Rocksalt avec la méthode LDA.

III.6. Les propriétés structurales avec la méthode Pwscf

III.6.1 Les tests de convergence

Dans cette partie nous avons utilisé la méthode Pwscf [77], en utilisant le code espresso [79]. Les pseudopotentiel choisis sont de type de vanderbilt [35] pour l'atome de l'indium et d'azote. Les calculs ont été effectués seulement pour la structure zinc blende en utilisant l'approximation LDA.

La procédure commune utilisée pour la détermination des propriétés structurales des matériaux est une étape primordiale dans tout calcul numérique. Pour cela, il faut avoir une bonne optimisation de l'énergie de coupure et du nombre de points de la zone de Brillouin.

Nos résultats convergent à 10^{-3} Ryd près pour une énergie de coupure de 60 *Ryd* sur les fonctions d'ondes planes (voir la figure III.10), avec une grille de $8 \times 8 \times 8$ qui correspondent à 60 K points.

Nous avons regroupé les résultats théoriques et expérimentaux du paramètre de maille, du module de compression et de sa dérivée, du matériau InN. Dans le tableau III-5. Nous avons trouvé un paramètre de maille de 5.07 Å dans la structure zinc-blende (voir la figure III.11). Ce résultat est en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

Tab III-5: Paramètre du réseau a , module de compressibilités B_0 , et sa dérivée B' pour la structure zinc-blende du composé InN avec l'approche LDA.

paramètre	calcul	zinc-blende
a (Å)	Présent calcul	5.07
	Autres	4.94 ^a
		4.96 ^b
	Exp	4.980 ^b
B (GPa)	Présent calcul	119.1
	Autres	148.594 ^a
		142.37 ^b
	Exp	137 ^c
B'	Présent calcul	4.62
	Autres	4.8702 ^a
		4.69 ^b
	Exp	-

a : Réf [52] b : Réf [53] c : Réf [42]

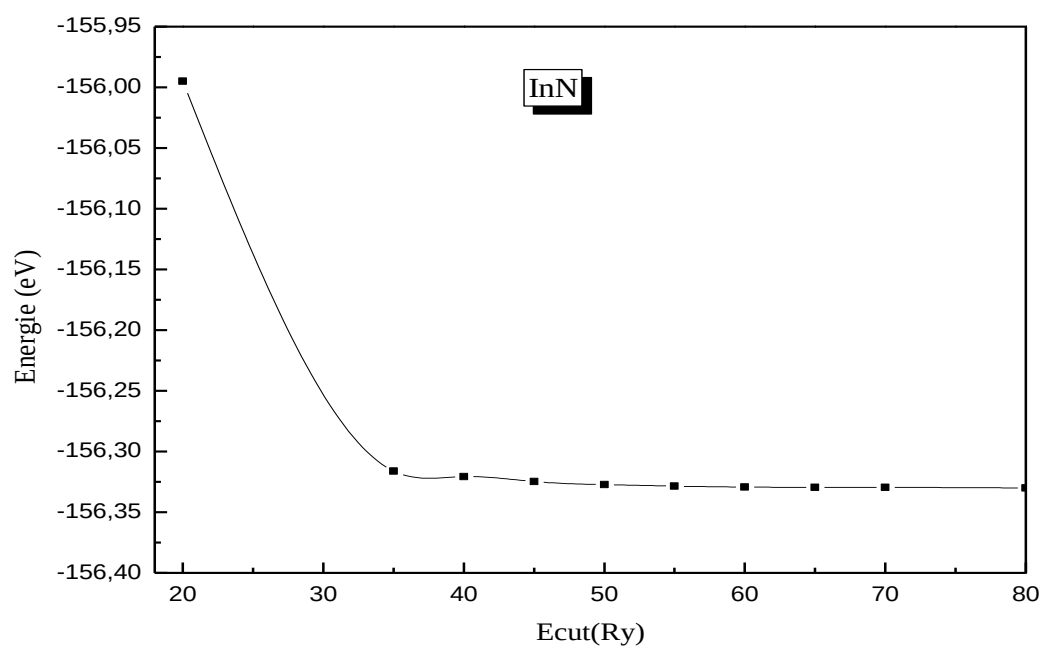


Figure III.10 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure de l'InN

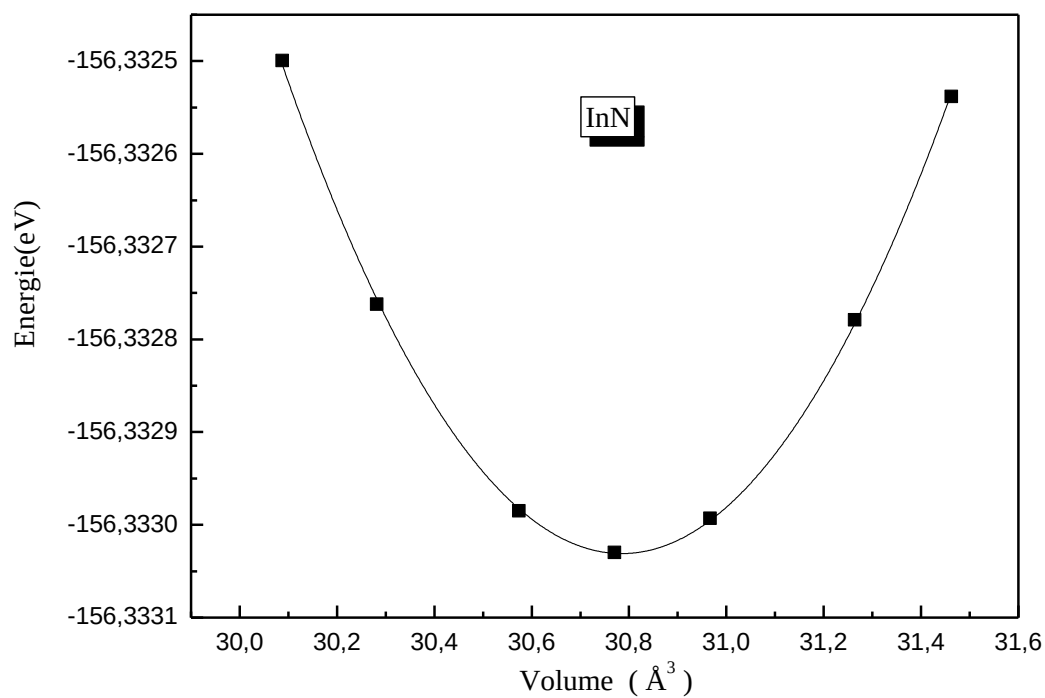


Figure III.11 : Variation de l'énergie totale en fonction du pas d'équilibre de l'InN.

III.7. Spectre de dispersion des phonons

Nous avons fait appel à la théorie de perturbation de la densité fonctionnelle DFPT [35, 36] avec l'approximation LDA, nous avons utilisé les mêmes pseudopotentiels utilisés dans le calcul des propriétés électroniques [37].

III.7.1. Les courbes de dispersion de la phase zinc-blende

Les courbes de dispersions des phonons et les densités d'états totale (PDOS) et partielle de l'InN, sont représentées sur les figures III.12 et III.13 respectivement. Les fréquences des phonons aux points de hautes symétries Γ -X-L sont rapportées aux tableaux III-6.

La courbe de dispersion des phonons pour le matériau InN est composée de six branches, trois acoustiques et trois optiques.

- Les branches LO et TO sont séparées avec un splitting LO-TO au centre de zone d'une valeur de 91.27cm^{-1} .

Nous avons calculé la densité d'états du composé InN aux pressions allant de 5 à 40 Gpa dans la structure zinc-blende, obtenus par la méthode Pwscf. Les graphes correspondants sont représentés dans les figures III.14 et III.15.

- La densité d'état des phonons PDOS à la pression 0 Gpa du composé est discontinue, les branches acoustiques sont dues à un mélange entre l'indium et l'azote, avec une forte intensité pour l'indium au voisinage de 250 cm^{-1} , alors que les branches optiques sont dues essentiellement à l'atome d'azote.

- Les fréquences des phonons obtenues aux points de hautes symétries dans la phase zinc-blende sont regroupées dans le tableau III-06, présentant un bon accord avec les données théoriques.

Pour les fréquences des deux branches optiques longitudinales (LO) et transversales (TO) aux point Γ , nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques [67] et expérimentaux [68].

Tab III-06: Valeurs théoriques et expérimentales des fréquences des phonons aux points de haute symétrie Γ -X-L pour l'InN à pression extérieure nulle en cm^{-1} .

	Notre calcul	Autres calculs théoriques	Expérience
		[a]	[b]
Γ_{LO}	567.0148	596	588
Γ_{TO}	475.7436	467	457
X_{LO}	581.2038	567	
X_{LA}	233.6794	231	
X_{TO}	533.8151	518	
X_{TA}	115.9175	116	
L_{LO}	587.8224	573	
L_{LA}	228.3010	227	
L_{TO}	500.8281	488	
L_{TA}	79.5015	78	

a : réf [67], b : réf [68].

Nous remarquons en plus que la courbe de dispersion des phonons de l'InN présente une faible dispersion pour la branche acoustique LA et optique LO, se qui se manifeste par la présence de deux pics dans la densité d'état des phonons. En revanche, il existe un gap entre les branches optique et acoustique d'une largeur d'environ 250 cm^{-1} .

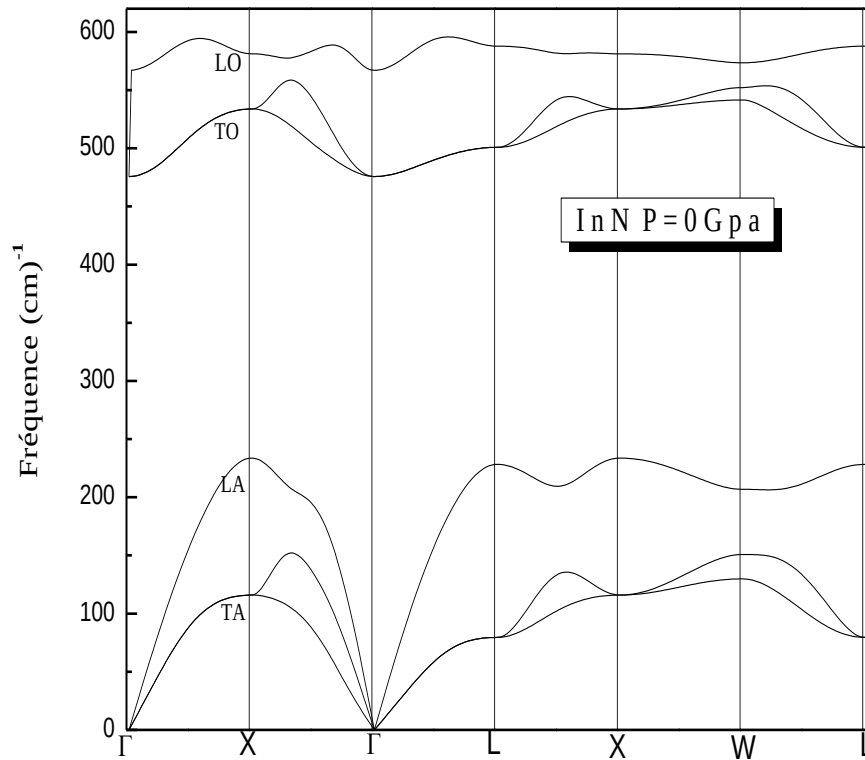


Figure III.12: Courbe de dispersion des phonons de l'InN à une pression de 0 Gpa dans la structure zinc-blende.

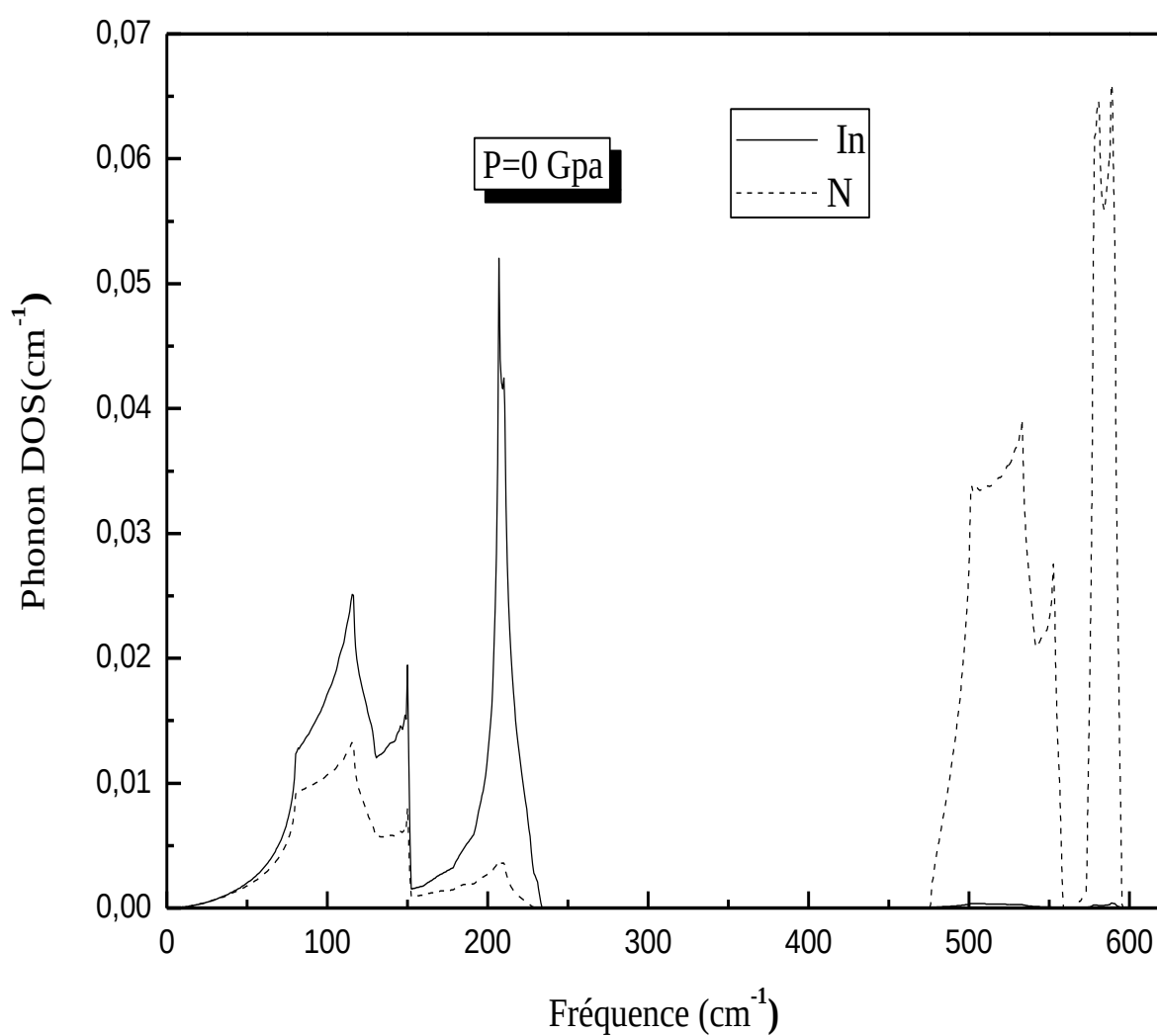


Figure III.13: La densité d'états du composé InN à une pression de 0 GPa dans la structure zinc-blende avec la méthode Pwscf.

Nous avons tracé les courbes de dispersion des phonons aux différentes pressions 5, 10, 15 et 40GPa, on remarque qu'à partir de 10Gpa, les fréquences des branches acoustiques deviennent négatives. Ceci traduit donc une instabilité dynamique des branches acoustiques transversales dans la direction $X \rightarrow \Gamma$. Cette instabilité dynamique peut être fortement corrélée à la transition de phase structurale de l'InN de la structure zinc-blende à la structure NaCl trouvée précédemment pour un calcul d'énergie statique, comme le montre les figures (III.14, III.15).

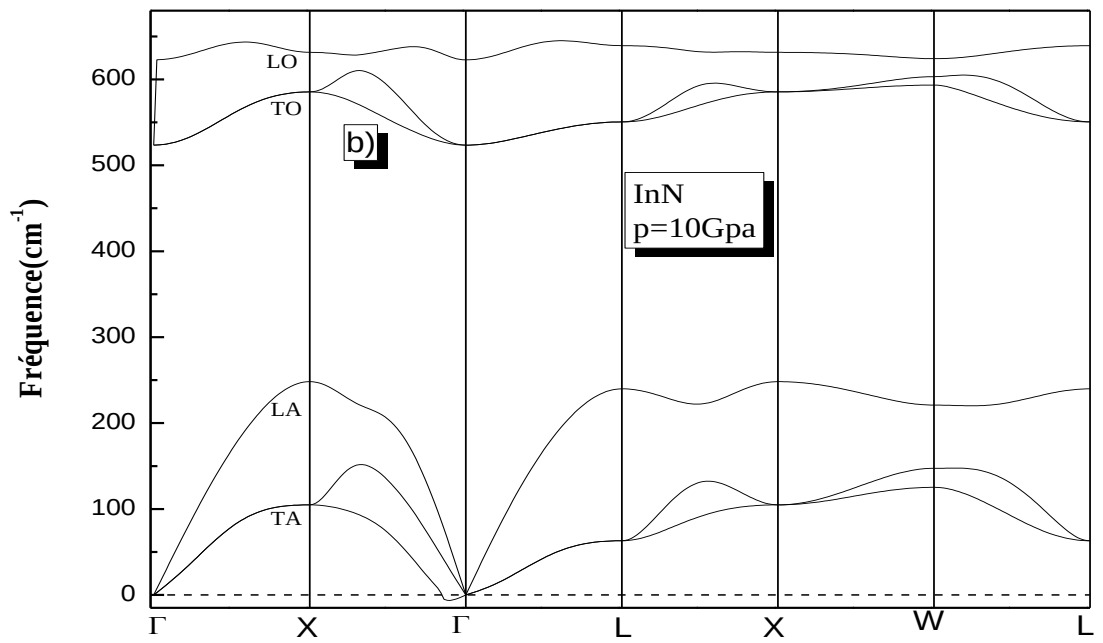
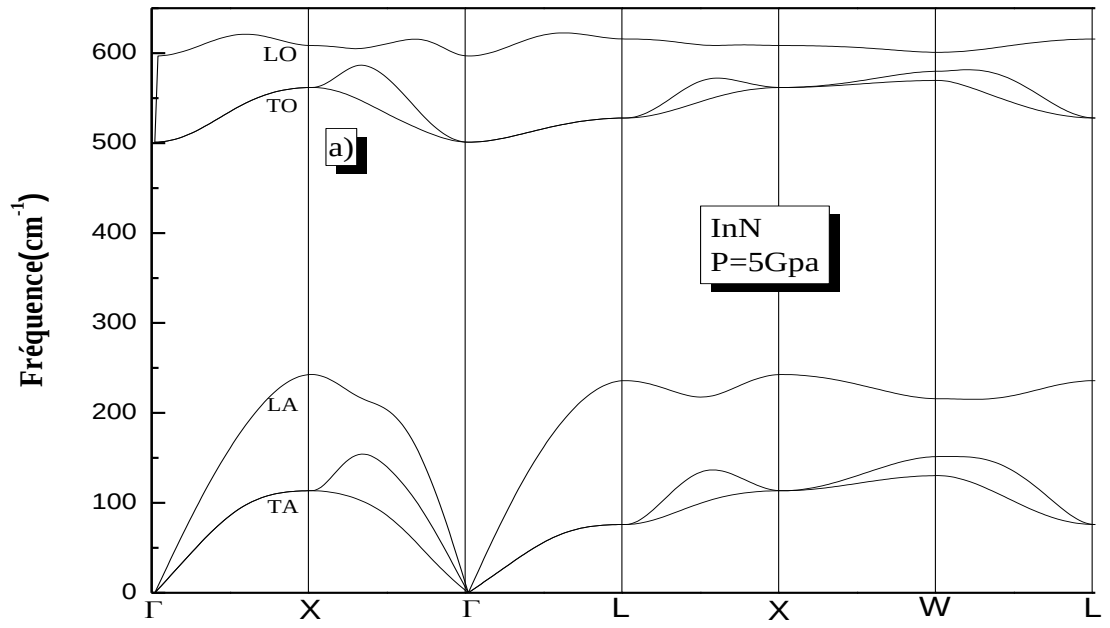


Figure III.14: Courbes de dispersion des phonons de l'InN aux pressions de a) 5Gpa et b) 10Gpa dans la structure zinc-blende.

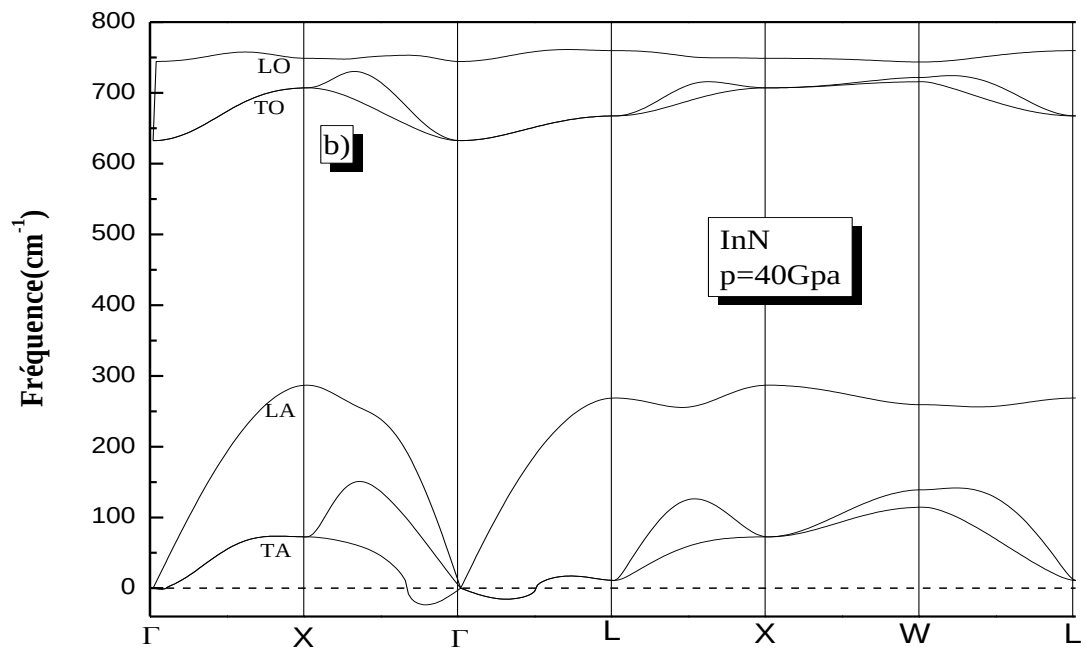
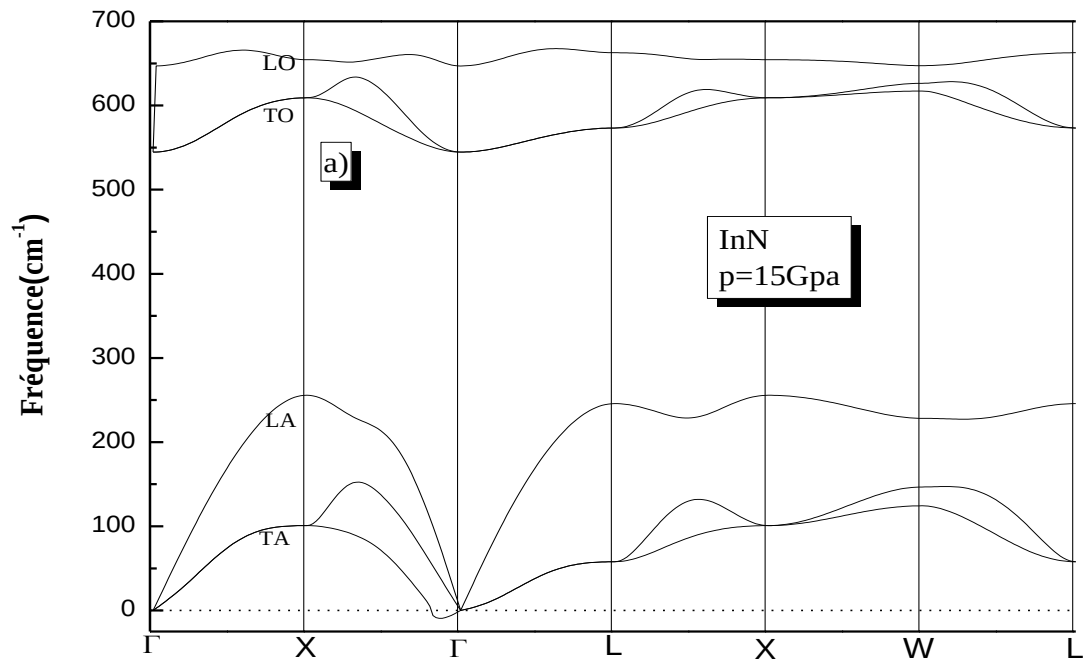


Figure III.15: Courbes de dispersion des phonons de l'InN aux pressions de a) 15 et b) 40 GPa dans la structure zinc-blende.

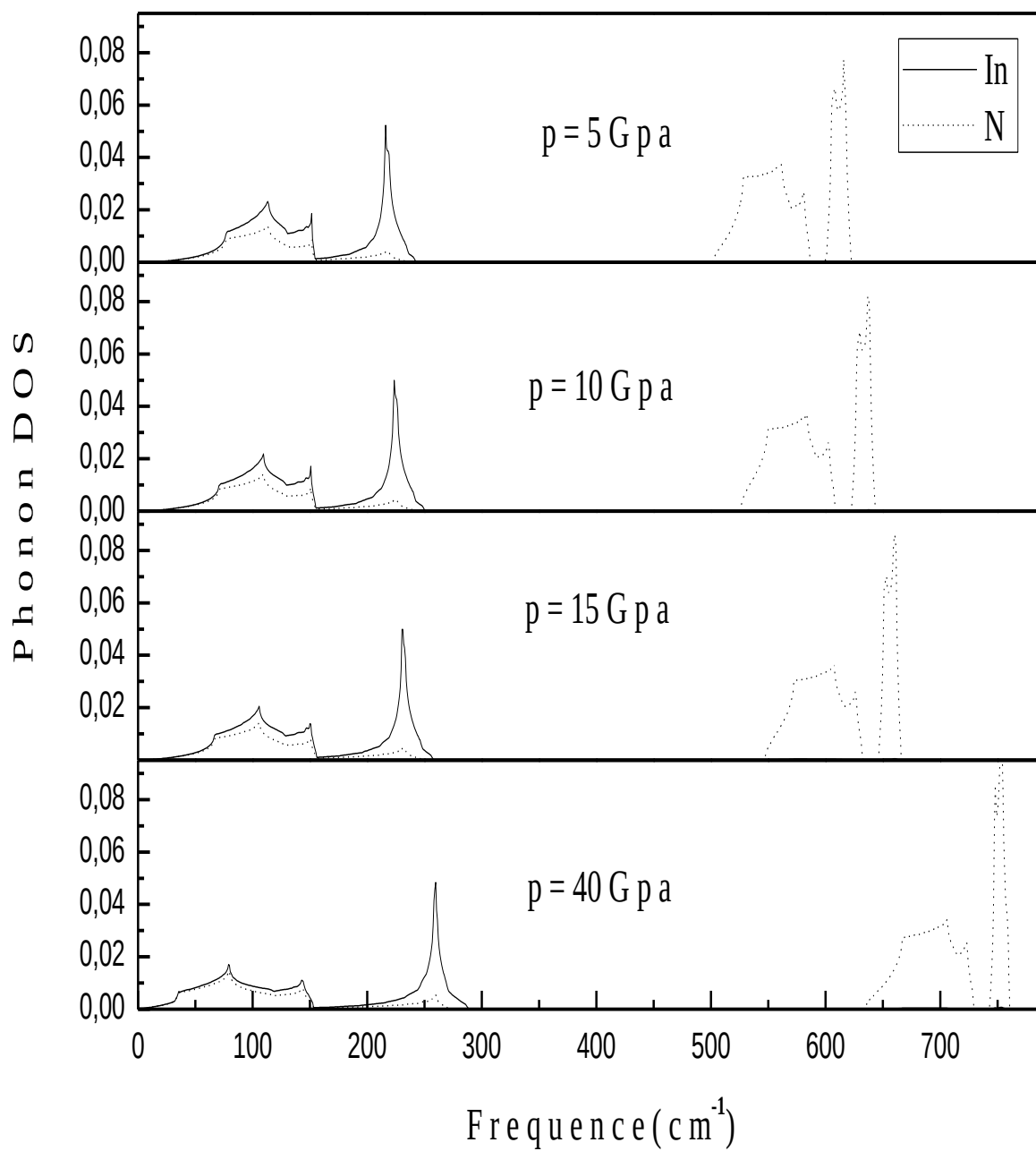


Figure III.16: La densité d'états du composé InN aux pressions allant de 5 à 40 Gpa dans la structure zinc-blende.

III.8.1. Détermination de la constante diélectrique et de la charge effective de l'InN sous pression

Dans le tableau III-7, nous avons regroupé les variations de la constante diélectrique, et la charge effective pour les différentes pressions.

D'après la figure III-17, nous remarquons que la charge effective diminue lorsque la pression augmente. Ceci traduit une diminution de l'ionicté (transfert de charge de l'Azote à l'Indium, $N \rightarrow In$). Ce résultat est en accord avec le comportement des composés III-V sous pression (GaAs,...). De même pour la constante diélectrique, elle diminue avec l'augmentation de pression comme le montre la figure III.18.

Tab III-07 : Variation de la constante diélectrique et de la charge effective pour les différentes pressions.

Les pressions (Gpa)	Constante diélectrique	Charge effective
0	11.923	02.972
5	10.984	02.952
10	10.320	02.935
15	09.759	02.920
40	08.182	02.865

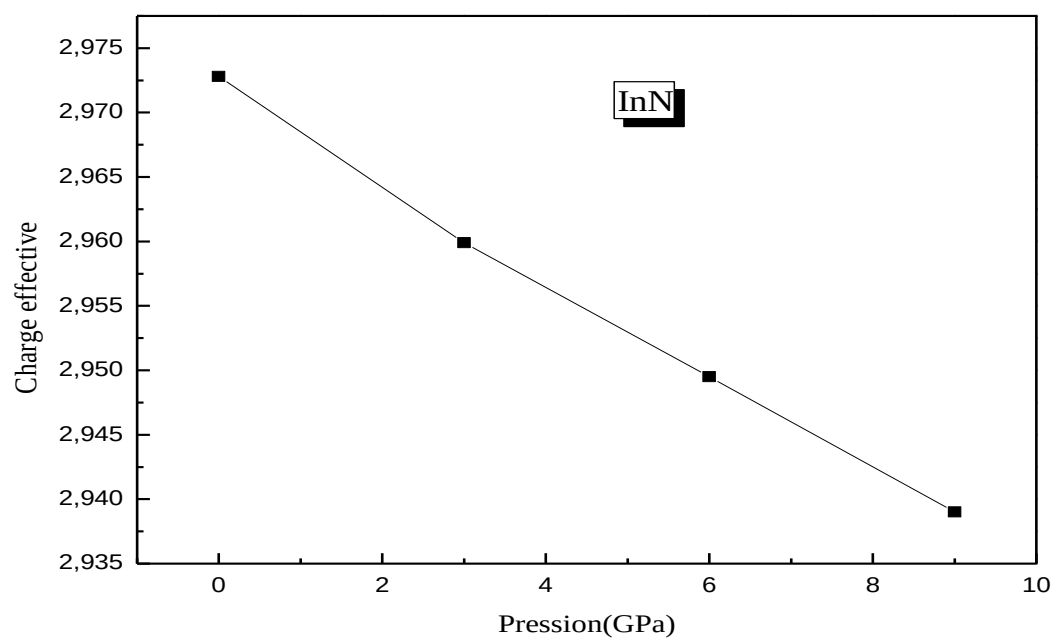


Figure III.17 : Variation de la charge effective du composé InN en fonction de la pression.

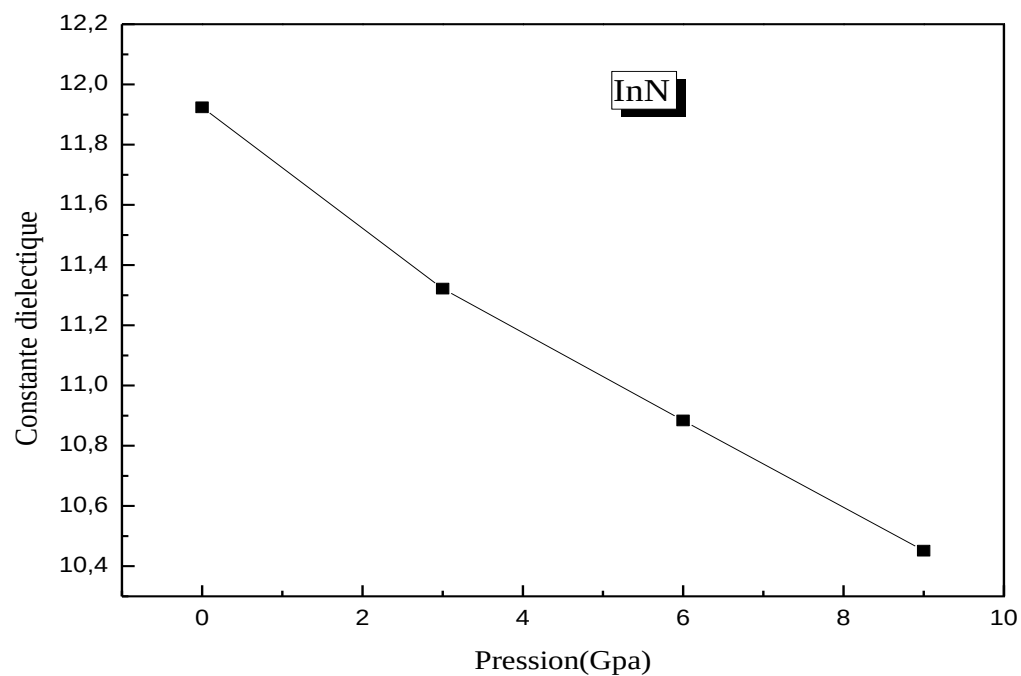


Figure III.18: Variation de la constante diélectrique du composé InN en fonction de la pression.

III.8.2 Le splitting LO-TO (Γ)

Dans cette partie on s'intéresse aux effets de pression sur les modes de vibrations, on s'intéresse particulièrement à la variation du splitting LO-TO sous pression, ainsi que la variation des fréquences optiques et acoustiques aux points de haute symétrie X, Γ , L.

La variation des modes de phonon LO et TO en fonction de la pression pour le composé InN est représentée sur la figure III.20, III.21, III.22, III.23, III.24, III.25, III.26, III.27, III.28, III.29. Le splitting LO-TO augmente avec la diminution du volume (voir la figure III.19), sa valeur est de 91.27cm^{-1} à l'équilibre.

A partir des figures III.20, III.21, III.23, III.25, III.27 et III.29, on remarque que les fréquences transversales et longitudinales optiques aux différents points spéciaux L, Γ et X augmentent avec l'augmentation de la pression

Alors que pour les branches acoustiques transversales (X_{TA} , L_{TA}) les fréquences diminuent sous l'effet de pression (voir les figures III.22, III.24, III.26 et III.28).

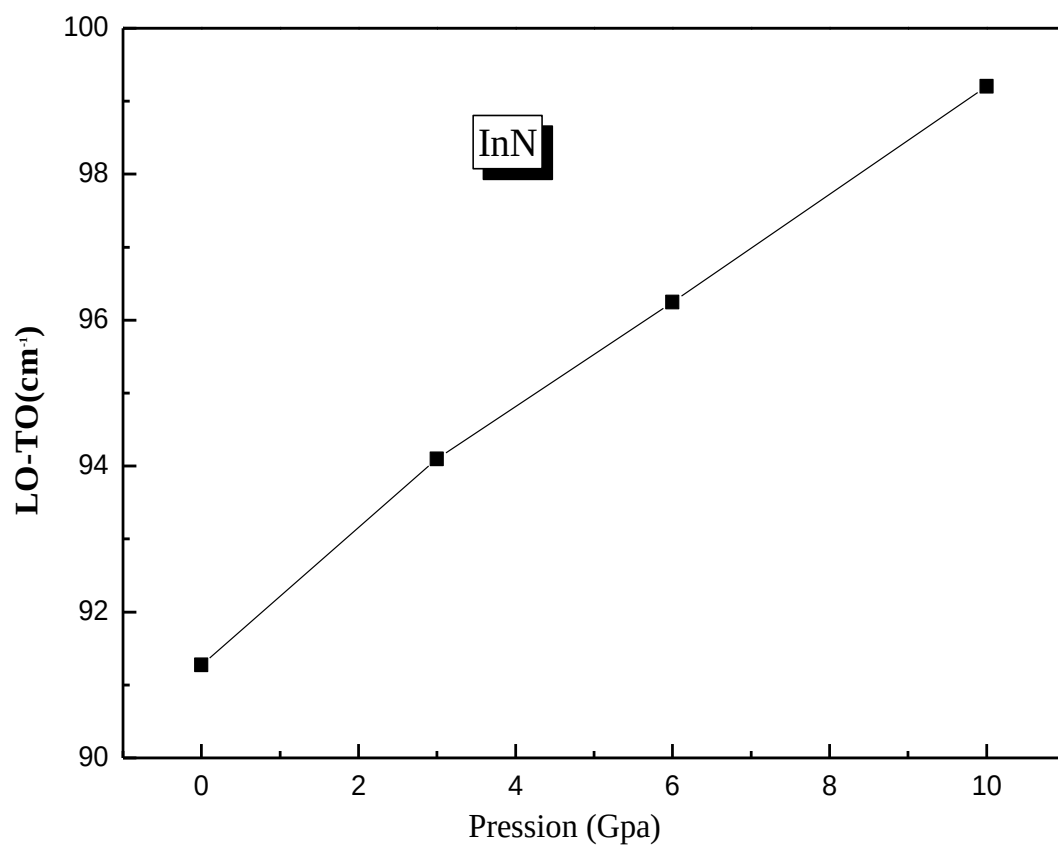


Figure III.19: Variation de l'éclatement LO-TO du composé InN en fonction de la pression.

Dans le tableau III-08, nous avons regroupé les variations de la branche transversale et longitudinale de premier et second ordre ($w = a+bp+cp^2$) des phonons obtenues aux points de haute symétrie, dans la phase zinc-blende. Nous remarquons que la variation des branches optiques est plus importante que celle des branches acoustiques.

Tab III-08 : Variations des branches transversales et longitudinales de premier et deuxième ordre aux points Γ , X, et L.

Les points de haute symétrie	b	c
Γ_{TO}	5.22394	-0.04795
Γ_{LO}	6.1597	-0.06352
X_{TA}	-1.57637	0.03527
X_{TO}	5.15364	-0.04748
X_{LA}	1.46437	-0.01094
X_{LO}	5.43414	-0.04849
L_{TA}	-2.46026	0.06374
L_{TO}	5.34806	-0.04691
L_{LA}	1.19434	-0.01406
L_{LO}	5.54509	-0.0473

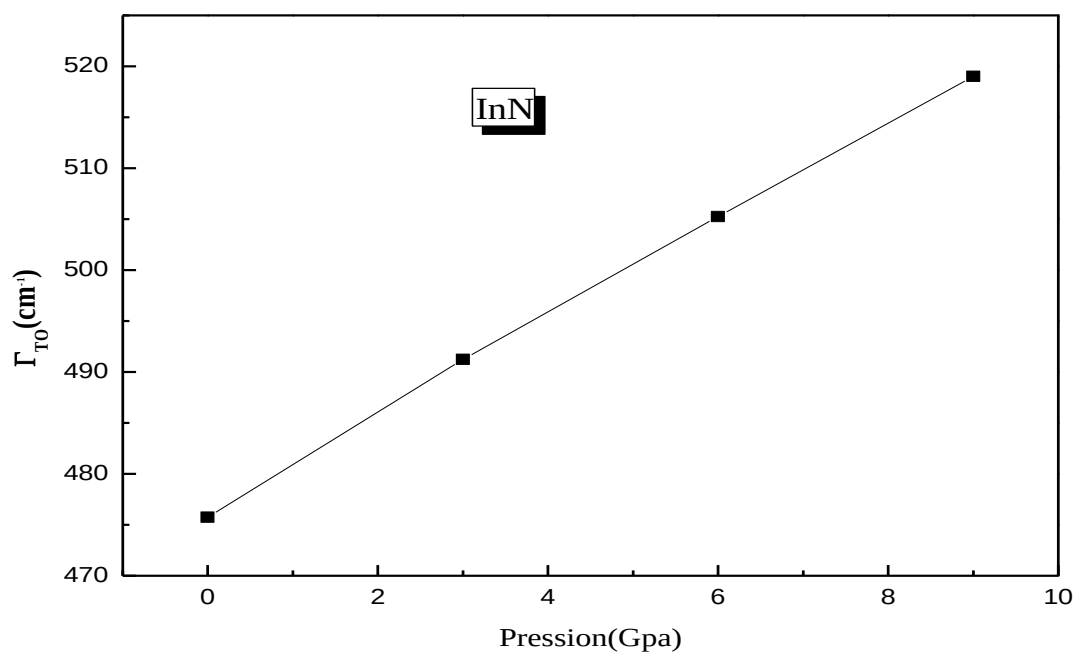


Figure III.20: Variation des branches transversales optique (TO) en Γ du composé InN en fonction de la pression.

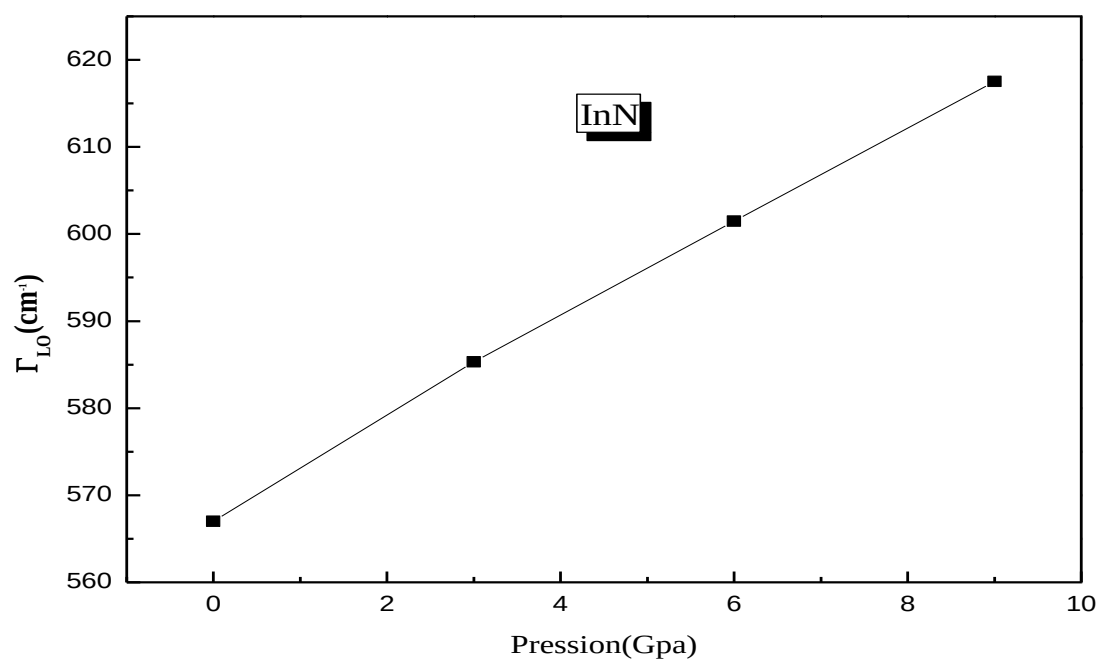


Figure III.21: Variation des branches longitudinales optiques (LO) en Γ du composé InN en fonction de la pression.

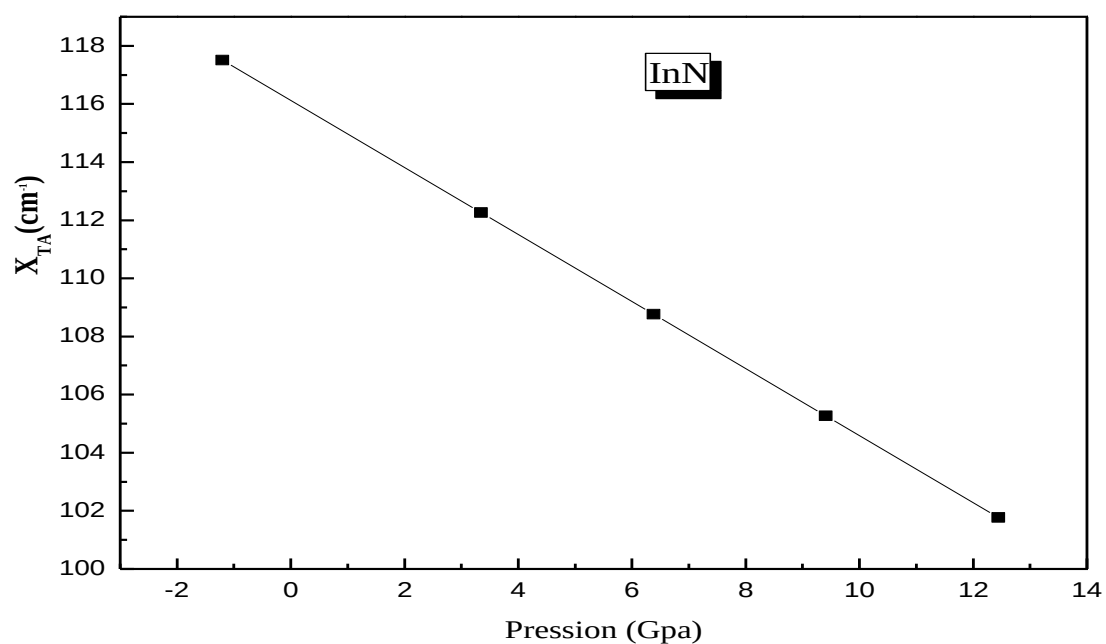


Figure III.22: Variation des branches transversales acoustiques (TA) en X du composé InN en fonction de la pression.

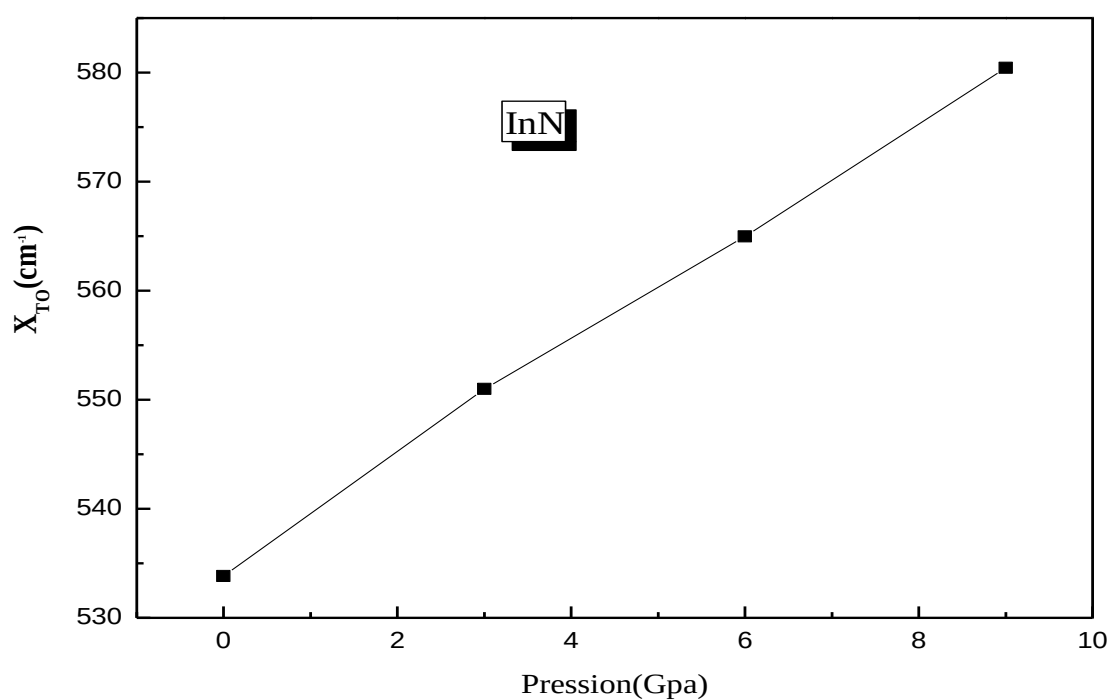


Figure III.23: Variation des branches transversales optiques (TO) en X du composé InN en fonction de la pression.

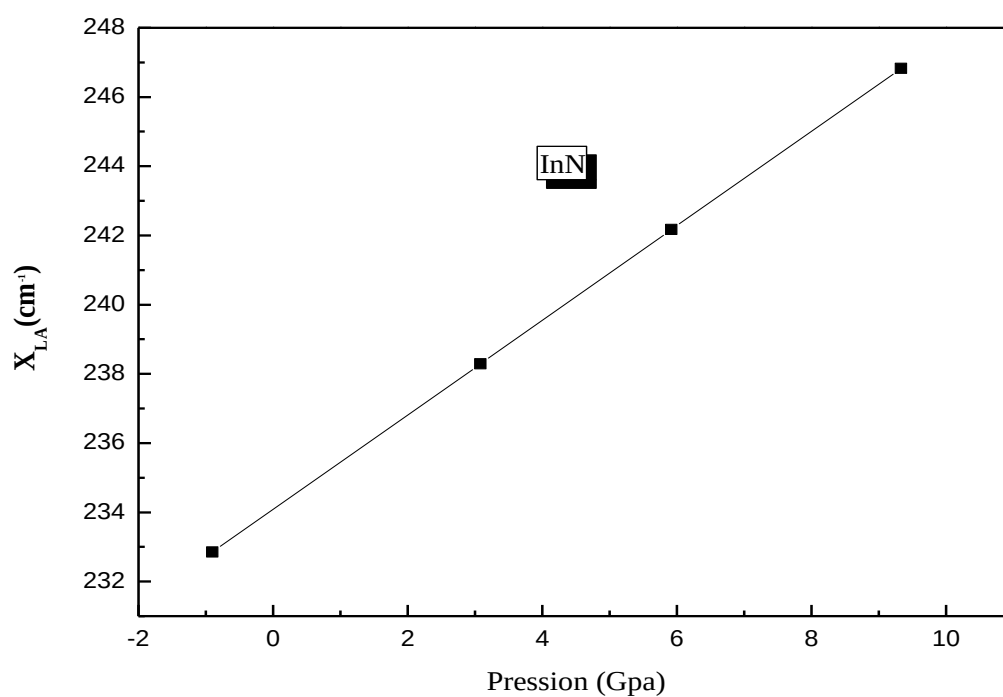


Figure III.24 : Variation de la branche longitudinale acoustique (LA) en X du composé InN en fonction de la pression.

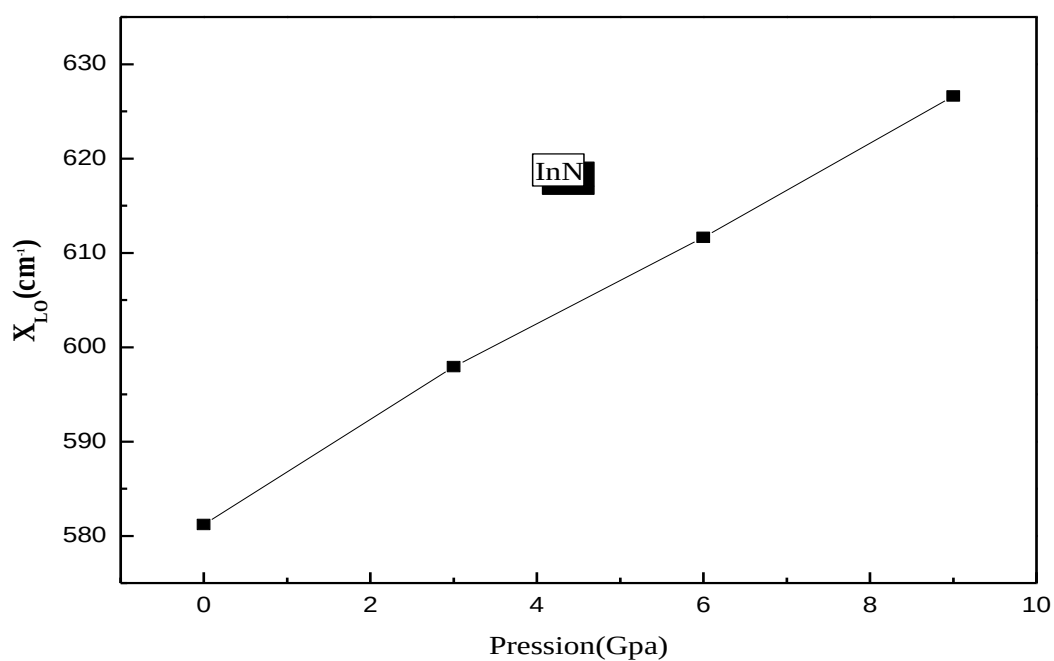


Figure III.25: Variation de la branche longitudinale optique (LO) en X du composé InN en fonction de la pression.

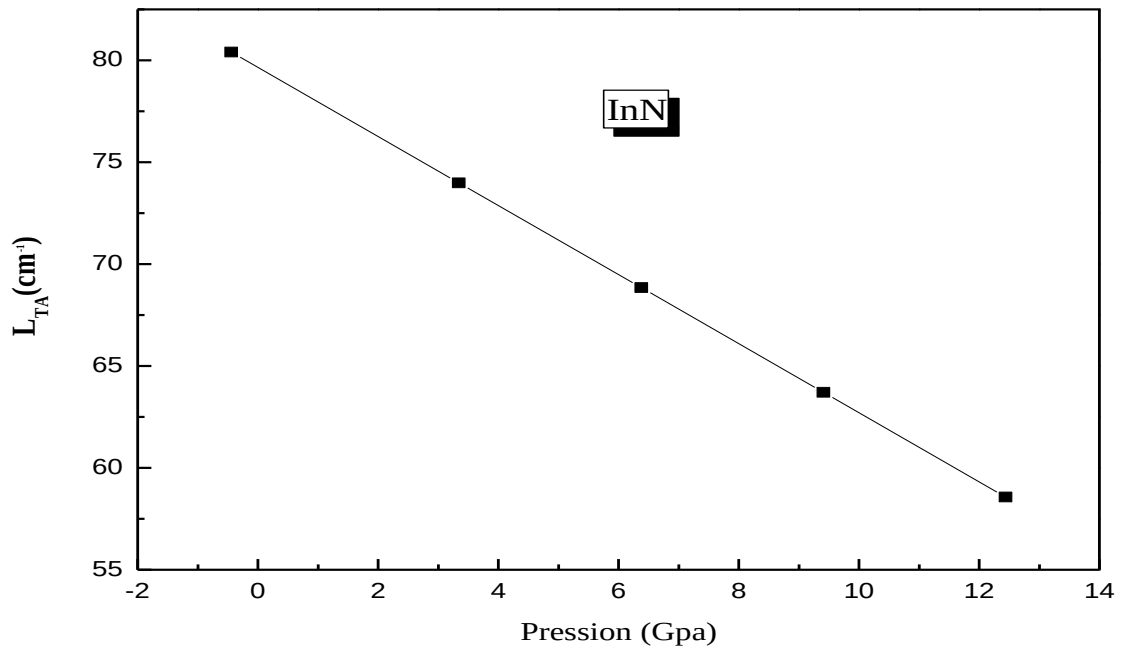


Figure III.26: Variation des branches transversales acoustiques (TA) en L du composé InN en fonction de la pression.

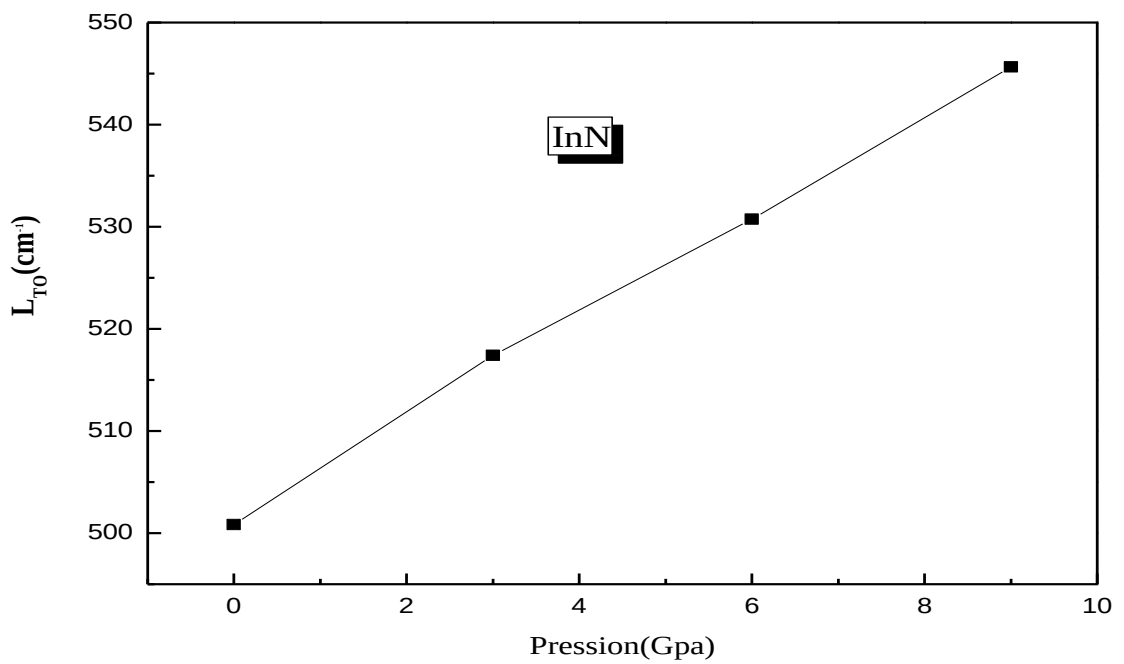


Figure III.27: Variation des branches transversales optiques (TO) en L du composé InN en fonction de la pression.

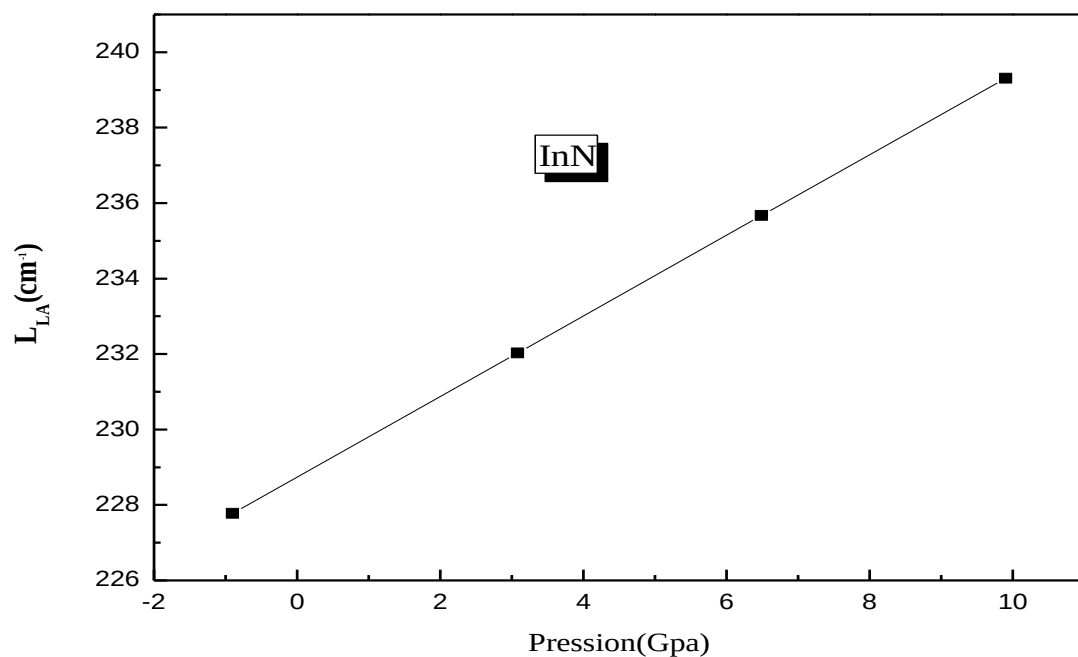


Figure III.28: Variation de la branche longitudinale acoustique (LA) en L du composé InN en fonction de la pression.

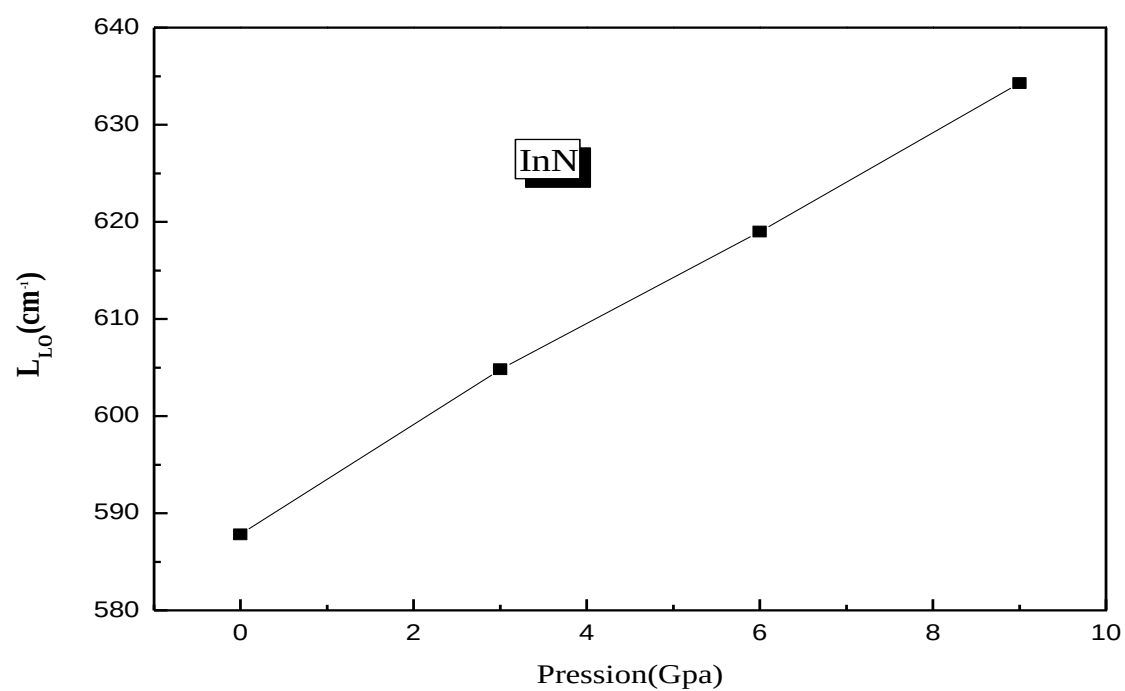


Figure III.29: Variation de la branche longitudinale optique (LO) en L du composé InN en fonction de la pression.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons appliqué les techniques de calcul ab initio afin d'étudier les propriétés structurales (paramètre de maille, module de compression et sa dérivée), électroniques (structure de bande et densité d'état) et dynamiques (phonons) du matériau InN.

En premier lieu, nous avons étudié les propriétés structurales du composé InN avec la méthode FP-LAPW avec les approximations LDA et GGA dans les trois structures zinc-blende, rocksalt, et wurtzite.

Les résultats trouvés sont en bon accord avec ceux calculés par la technique du pseudopotentiel, et ceux trouvés expérimentalement et dans la littérature.

Comme pour tous les nitrures, nous avons retrouvé que l'état le plus stable de l'InN correspond bien à la structure wurtzite.

En ce qui concerne l'étude des propriétés électroniques, nous avons calculé le gap optique en effectuant un calcul relativiste avec les approximations GGA et LDA, nous avons trouvé un gap direct en Γ dans la structure zinc-blende, de -0.031eV avec la GGA et de -0.025eV avec la LDA, ce qui fait de l'InN un matériau métallique. Pour remédier à cela nous avons apporté une correction au gap optique par l'approximation d'Engel Vosko avec un calcul non relativiste, nous avons trouvé un gap direct de 0.588eV dans la structure zinc-blende, et un gap indirect en L de 0.697eV dans la structure rocksalt.

Cette correction nous a permis d'obtenir des résultats plus proches du gap expérimental qui est de 0.6 eV [75], ceci nous permet de confirmer que le composé InN est bien un semi conducteur à gap direct.

Nous avons calculé la pression de transition de l'InN, de la phase wurtzite à la phase NaCl à partir de l'énergie libre de Gibbs est de 12.92 GPa, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales et aux autres travaux théoriques, et la nouvelle transition de la structure zinc-blende à la structure NaCl, est de 7.781GPa.

En dernier lieu, nous avons calculé les paramètres structuraux de l'InN avec la méthode du pseudo potentiel, on a étudié la dispersion des phonons à l'équilibre dans la structure zinc-blende, et on a tracé la courbe de dispersion correspondante.

Nous avons également tracé les courbes de dispersion des phonons aux différentes pressions 5, 10, 15 et 40GPa. A partir de 10 GPa, les fréquences des branches acoustiques deviennent négatives dans la direction $X \rightarrow \Gamma$ ce qui traduit l'instabilité dynamique des branches acoustiques transversales.

Cette instabilité dynamique peut être fortement corrélée à la transition de phase structurale de l'InN de la structure zinc-blende à la structure NaCl.

La densité d'état des phonons du composé binaire est discontinue, les branches acoustiques sont dues à un mélange entre l'Indium et l'Azote, avec une forte intensité pour l'Indium au voisinage de 250 cm^{-1} , alors que les branches optiques sont dues essentiellement à l'atome d'Azote.

Les fréquences des phonons obtenues aux points de hautes symétries dans la phase zinc-blende sont en bon accord avec les données théoriques. Pour les fréquences des deux branches optiques longitudinales (LO) et transversales (TO) aux point Γ , nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

La charge effective ainsi que la constante diélectrique, diminuent lorsque la pression augmente. Ceci traduit une diminution de l'ionicté (transfert de charge d'azote à l'indium, $N \rightarrow \text{In}$). Ces résultats sont en accord avec le comportement des composés III-V sous pression.

Finalement nous avons trouvé que les fréquences transversales et longitudinales optiques aux différents points spéciaux L, Γ et X augmentent avec l'augmentation de la pression, alors que pour les branches acoustiques transversales (X_{TA} , L_{TA}) les fréquences diminuent sous l'effet de pression.

Références

- [1] Qixin Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Toshida, Appl. Phys. Lett. 66 (6), 715-717 (1995).
- [2] V. Yu. Malakhov. Solar Energy Mat. Solar Cells. Vol. 76, issue 4, p 637-646.
- [3] Qixin Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A.Toshid, jpn. J. Appl. Phys.Vol. 38. L490-L491(1999).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] Xavier Blanc, Thèse d'état en Mathématiques et Informatique. 13-16 (2001).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [7] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [9] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [13] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).

- [16] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [17] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [18] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8(1965).
- [19] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [20] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [21] J. Korringa, Phys. 13, 392 (1947).
- [22] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [23] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [24] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [25] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [26] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [27] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [28] M.L. Cohen and V. Heine, In Solid States Physics, Edited by. H. Ehrenreich, F. Seitz, and D.Turnball (Academic, New York, 1970), Vol 24, p38; V. Heine and D. Weaire, ibid, p. 249.
- [29] R. W. Shaw and W. A. Harrison, Phys. Rev. 163, 604(1967).
- [30] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [31] L. Kleinman, Phys. Rev, Vol 116,287 (1959).
- [32] Document d'aide en ligne de la Version 2.2 de Material's studio et références citées.
- [33] E.Betranhandy, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2005).

- [34] Hamann,D.R.; Schulter,M., Phys. Rev. Lett. 43,1494 (1979).
- [35] Venderbilt, D., Phys. Rev. B 41, 7892-7895 (1990).
- [36] J.P. Crombette, Ecole SEMAT October (2002).
- [37] W Cochran and RA Cowley, J Chem Phys Solids 23, 447 5(1962)
- [38] Andrea Dal Corso, PHD Thesis in Condensed Matter (sissa) (1993)
- [39] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 41:5414-5416, (1990).
- [40] M.BRIKI, Mémoire de Magister, « étude des effets relativistes sur les propriétés structurales et électronique des matériaux III-V par la méthode FP-LAPW », Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Juin (2007).
- [41] A. P. Lima, A. Tabata, J. R. Leite, S.Kaiser, D.Schikora, B. Schottker, T. Frey, D. As and K. Lischka, J. Cryst Growth 201/202,396 (1999).
- [42] M. E. Sherwin and T. J. Drummound , J. Appl. Phys. 69, 8423 (1991).
- [43] F. Liteimein, B. Bouhafs and P. Ruterana, Phys. stat. sol (a) 203, No.1, 35-41, (2006).
- [44] J. Schormann, D. J. As and K.Lischka, Appl. Phys. Lett 89, 261903 (2006).
- [45] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He and S. J. Berkowitz, J. Appl.Phys, N 71, 4933 (1992).
- [46] S. Saib, N. Bouarissa, Phys. B, 387, 377-382 (2007).
- [47] Haneen Yousef Saeed ShalashMaster of Science in Phys, Faculty of Graduatestudies, Palestine (2009).
- [48] J. Serrano, A Rubio, E. Hernandez, A. Munoz and A. Mujica, Phys. Rev. B 62, 16612 (2000).

- [49] Agostino zoroddu, fabio bernardini and paolo ruggerone, vincenzo fiorentini , INFM Phys, universita di cagliari, italy and walter schottky Institut, technische universitat Munchen , garching, germany, pup.2, 07 (2001).
- [50] W. paszkowicz, J. Adamczyk, S. Krukowski, M. Leszczynski, S. Poroski, J. A. Sokolowski, M. Michalec and W. Lasocha, Phys. Mag.A 79, 1145 (1999).
- [51] Stampfl and C.G Van de Walle, Phys. Rev. B, 59, 5521(1999).
- [52] S. Saib, N. Bouarissa. Phys. B 387, 377-382 (2007).
- [53] Haneen Yousef Saeed Shalash Master of Science in Phys, Faculty of Graduate studies, Palestine (2009).
- [54] N .V. Nemshkalenko and V.G. Aleshin, Sov. Phys. Solide. State, 12 .46 (1976).
- [55] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu and J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff, Yoshiki Saito and Yasushi Nanishi, Appl. Phys. Lett, Vol. 80, No. 21, 27 (2002).
- [56] T. L. Tansley, C. P. Foley, J. Appl. Phys. 59, 3241(1986).
- [57] T. Inushima, V. V. Mamutin, V. A. Veskshin, S. V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, S. Ohoya, J. Cryst. Growth 227-228, 481 (2001).
- [58] V. Yu Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Hrima, A. V. Mudrayi, J. Aderhold, O. Semchio, J. Graul, Phys. State Solid. B, 229 (2002).
- [59] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, Japan. J. Appl. Phys, 42, 2549 (2003).
- [60] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, Appl. Phys. Lett. 80, 3967 (2002).

- [61] M. Higashiwarki, T. Mastsui, J. Cryst. Growth 269, 162 (2004).
- [62] D. B. Haddad, H. Dai, R. Naik, C. Morgan, V. M. Naik, J. S. Thakur, G. W. Auner, L. E. Wenger, H. Lu, W. J. Schaff, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 798 Y12.7.1 (2004).
- [63] Saliha . Azzi, Mémoire de Magister. U.S.T.M.B d'Oran, Juin (2006)
- [64] Z. Bousahla, B. Abbar, B. Bouhafs, A. Tadjer, J. Solid State Chem 2117-2127, 178 (2005).
- [65] L. A. Henstreet J. R and EY Fong Phys. Rev. B6, 1464 (1972).
- [66] MZ.Huang and W. Y. Ching, J. Phys. Chem. Solids, 46, 977 (1985)
- [67] Ulrike Grossner, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, IPAP Conf. 1pp.56-59
- [68] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schuttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lishka, Appl. Phys. Lett. 74, 362 (1999).
- [69] T. L. Tansley, C. P. Foley, J. Appl.Phys. 59,3241 (1986).
- [70] T. Inushima, V. V. Mamutin, V. A. Veskshin, S. V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, S. Ohoya, J. Cryst. Growth 227-228, 481 (2001).
- [71] V. YuDavydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Hrima, A. V. Mudrayi, J. Aderhold, O. Semchio, J. Graul, Phys. Status Solidi.B, R1. 229 (2002).
- [72] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, Japan. J. Appl. Phys, 42, 2549 (2003).
- [73] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. AgerIII, E. E. Haller, H. Lu, W. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, Appl. Phys.Lett.80, 3967 (2002).

- [74] M. Higashiwarki, T. Mastsui, J. Cryst. Growth 269, 162 (2004).
- [75] D. B. Haddad, H. Dai , R. Naik, C. Morgan, V. M. Naik , J. S. Thakur, G. W. Auner, L. E. Wenger, H. Lu, W. J.Schaff, Mater. Res. Soc. Symp. Proc,Y12.7.1, 798 (2004).
- [76] O. Madelung, U. Rössler and M. Schulz, Landolt-Börnstein, New series, Group III, Vol. 41 (2005).
- [77] O. Gunnarsson and B. Lundqvist, J Phys. Rev B, 4274 (1976).
- [78] F. D. Murnaghan . Proc. Natl. Acad. Sci USA 30, 53905 (1944).
- [79] S. Baroni, A. dalCorso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, <.pwscf.org>.