

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



Université Dr. Tahar Moulay de Saïda
Faculté des Sciences
Département de Physique

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

Présentée par : Mr louazani ahmed

Spécialité : PHYSIQUE

Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Intitulé

*Etudes des propriétés structurales, élastiques
et électroniques, des semi-conducteur III-V*

GaAs, InP

Soutenu le : jeudi 29 Octobre 2015

Devant le jury Composé de :

Président : El keurti Mohamed

Rapporteur : Boudali Abdelkader

Examineur : Djedid Ahmed

Examineur : Djaafri Tayeb

Année universitaire 2014-2015

Dédicaces

إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى:

أولا أمي الغالية وأبي وجميع إخوتي و أخواتي

ثم زوجتي التي ساعدتني كثيرا وإلى بناتي (بشرى,هاجر,فاطمة,مريم,عائشة,رجاء.....)

وإلى كل أساتذتي بجامعة سعيدة

كما لا ولن أنسى حماة الأقصى

Je dédie ce modeste travail à :

*Toute ma famille (mes chers parents, mes frères , sœurs)
mes adorables enfants(Bochra,Hadjer Fatima,Meriem,Aicha,Radjaa*

Tous les professeurs de l'université de Saïda .

Tous mes enseignants de graduation et de post-graduation.

Et tous mes collègues de promotion

(Tab s ; tidjani Med , saada Med , guendouzi F,).

Et tous ceux qui m'ont encouragé.

Mes amis (amiri A , agoun M , bousbai B ,mebani T, kracimi M , nour A ...)

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université de Saïda. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à monsieur **BOUDALI Abd-elkader** maitre de conférence à l'université de Saïda. Qu'il soit assuré de mon profond respect et de ma gratitude pour m'avoir aidé à rédiger mon mémoire.

Je remercie tous ceux et toutes celles
qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail
et spécialement (Thapti Messoude) .

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes enseignants de graduation et de post-graduation et à tous mes collègues de promotion, pour l'ambiance amicale, pour les encouragements et le respect qu'ils m'ont témoignés....

En fin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

Liste des figures

Figure1: Bandes d'énergies pour les matériaux Isolants, Semi-conducteurs et Conducteurs

Figure I -1 : maille cristallographique de la structure Zinc Blende .

Figure I -2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées

Figure I -3 : Structure cristalline du GaAs .

Figure I -4 : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct

Figure II -1 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Figure III -1 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II)..

Figure III -2 : L'organigramme des programmes du code wien2k .

Figures IV-1 a et b Représente les structures de GaAs et InP zinc blend, positions atomiques Ga et In en $(0,0,0)$, As et P en $(1/4,1/4,1/4)$

Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé binaire GaAs

Figure IV -3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé binaire InP

Figure IV-4 : Structure de bandes des semi -conducteurs cubiques (GaAs) et (InP)..

Figure IV-5: a, b, c et d : Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des semi-conducteurs GaAs et InP.

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Extrait de la classification périodique des éléments

Tableau IV-1 : Rayons muffin-tin R_{MT} des éléments constitutifs de GaAs et InP

Tableau IV-2 : Propriétés structurales et élastiques de la binaire cubique GaAs.

Tableau IV-3: Propriétés structurales et élastiques de la binaire cubique InP.

Tableau IV-4 : Largeur de la bande interdite des des semi-conducteurs cubiques GaAs et InP

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V

I.1 Introduction	4
I.2 Définition des semi-conducteurs III-V	4
I-3 Propriétés structurales des composés binaires des semi-conducteurs III-V	6
I. 3-1 Propriétés cristallines des composés binaires III-As, III-Sb, III-P	7
I.4 Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V	8
I-5 Gap direct – Gap indirect	9

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1 Introduction	10
II.2.1 Équation de Schrödinger	10
- Approximation de Born-Oppenheimer	13
- Méthode Hartree-Fock	14
- Les équations Hartree-Fock	15
II-2-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
II-2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	17
II-2-3-2 Les équations de Kohn et Sham	17
II-2-3-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	18
- <i>L'approximation de la densité locale (LDA)</i>	19
- <i>L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	19
II-2-3-4 Résolution des équations de Kohn et Sham	19

Chapitre III La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	22
III-2 La méthode des ondes planes augmentées APW.....	22
III-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	24
- Principe de la méthode LAPW.....	24
III-4 Le code WIEN2k.....	25

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Méthodes et paramètres de calcul.....	28
IV.1-1. Calcul des Propriétés structurales.....	29
IV.1-2 Calcul des propriétés élastiques.....	31
IV.2 Résultats et discussion.....	32
IV.3 Propriétés électroniques.....	35
IV.3-1 Introduction.....	35
IV.3-2 Méthode et paramètres de calcul.....	35
IV.3-3 Résultats et discussion.....	36
IV.4 Densité d'états.....	40
Conclusion.....	41

Conclusion générale

Conclusion générale.....	41
Référence	

Introduction Générale

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant, vers 1830 on a découvert des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants, or leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés, de la lumière, etc... En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants ces matériaux ont été appelés « **semi-conducteurs** ».

Les trois types de matériaux contiennent une bande basse en énergie appelée bande de valence et une bande haute d'énergie appelée bande de conduction. La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite « **band gap** ».

Les matériaux qui nous intéressent sont les semi-conducteurs. Dans ces matériaux, la distance séparant la bande de valence de la bande de conduction est beaucoup plus petite que dans le cas d'isolants. Pour transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, il faut fournir une énergie supérieure à seulement 1-3 eV.

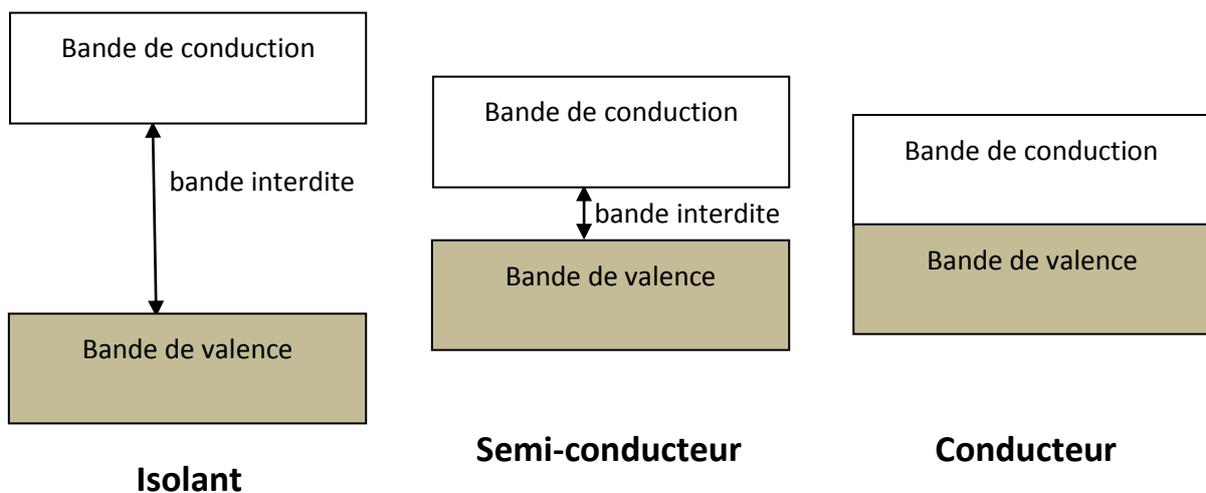


Figure 1 : Bandes d'énergies pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et Conducteur.

Introduction Générale

Parmi tous les composés binaires semi conducteurs III-V massifs la plupart d'eux se cristallisent généralement dans une structure zinc-blende .Ce réseau est constitué de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés, l'un étant formé par les éléments III et l'autre par les éléments V. A l'échelle nanoscopique ont des liaisons essentiellement covalentes avec la mise en commun d'électrons entre atome « élément III » et l'atome « élément V» dans des orbitales hybridées de type sp^3 . La périodicité dans le cristal conduit à une distribution des états énergétiques sous la forme de bandes définies par la relation de dispersion .Contrairement au silicium qu'est un matériau à bande interdite .

De nos jours, des calculs de ce genre peuvent être effectués sur des ordinateurs suffisamment puissants pour des systèmes contenant environ plusieurs atomes par cellule unitaire, 100 atomes par cellule unitaire pour [Schwarz K. et al 2002] et il est basé sur la méthode des ondes planes linéairement plus orbitales locales avec un potentiel total FP-LAPW+lo (full-potentiel (linearised) augmented plane-waves + local orbitals method ou FP-(L) APW+ lo), qui est parmi les techniques les plus précises pour des calculs de structure électronique. Toutes les méthodes ab-initio utilisent la DFT comme base de calcul plus les approximations pour traiter les termes d'échange et de corrélation. Notre calcul dans ce mémoire de Master on a ulisé la méthode WIEN2k (FP-LAPW+lo). Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses inconvénients quant au calcul des diverses quantités. Par exemple, les propriétés qui se fondent sur la connaissance de la densité électronique près du noyau (champs hyperfins, gradients de champ électrique, etc.) exigent une description de tous les électrons plutôt qu'une approche pseudo potentielle avec des fonctions d'onde non physiques près du noyau. D'autre part, pour les études dans lesquelles la symétrie de la cellule unitaire change, la connaissance du tenseur des contraintes est nécessaire pour une optimisation structurale efficace. Ces tenseurs sont actuellement disponibles seulement dans des arrangements pseudo potentiels. Ainsi le choix de la méthode affecte la précision et la facilité ou la difficulté de calculer une propriété donnée. Les propriétés sont, par exemple, la structure des bandes d'énergie, la densité des états, la densité des électrons, les paramètres de structure, les forces agissant sur les atomes (pour l'optimisation de la géométrie), le tenseur des contraintes, et les spectres d'absorption ou d'émission des rayons X.

La théorie de la fonctionnelle de densité est l'une des méthodes dites *ab initio* ou méthodes de premiers principes (*first principle methods*) [Ouahabe A. 2006]. Ces appellations viennent du fait que ces méthodes de calcul des propriétés électroniques et structurales de la matière condensée ne font pas du tout usage de données expérimentales alors que les modèles classiques dits empiriques ou semi-empiriques. Ces dernières négligent certains termes mathématiques longs de l'équation de Schrödinger en remplaçant un ou plusieurs paramètres par des mesures expérimentales (ou découlant d'autres méthodes de simulation telles que les méthodes *ab initio*). Les méthodes *ab initio* et les méthodes semi-empiriques sont très utilisées pour l'étude de la matière condensée dans un état fondamental, de transition, ou dans un état excité

Les différences pratiques entre ces méthodes sont énumérées ci-dessous:

- ✓ *Les méthodes empiriques* : Utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres.
- ✓ *Les méthodes semi-empiriques* : Nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également les systèmes complexes et parfois quelques propriétés moléculaires.
- ✓ *Les méthodes ab-initio (ou de premier principe)* : Utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ce mémoire est organisé comme suit: Nous présentons

Chapitre I: Généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre III: La méthode des ondes planes linéairement augmentées

Chapitre IV : Résultats et discussions.

Nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

*Généralités sur les propriétés
physiques des semi-
conducteurs III-V*

I.1 Introduction

Des perspectives très prometteuses s'offrent aux semi-conducteurs composés III-V, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Ils sont en effet dotés d'une forte mobilité électronique et, le plus souvent, d'une bande interdite directe permettant l'émission de lumière. Ces propriétés leur offrent un large champ d'applications nouvelles dans des domaines très divers incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance hyperfréquence et l'optoélectronique intégrée.

En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera par exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, GaAlAs, InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vu les multiples applications technologiques, Les nanocristaux de ces semi-conducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des applications en micronanoélectronique, optoélectronique, ou même photovoltaïque.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux semi-conducteurs III-V suivis par un rappel sur leurs propriétés structurales, puis les propriétés de la structure de bande et les effets de la taille nanométrique des semi-conducteurs sur les propriétés électrique.

I.2 Définition des semi-conducteurs III-V:

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN) ou II-VI (ZnS, CdTe).

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeliev. Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification .

III	IV	V
B	C	N
AL	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sp

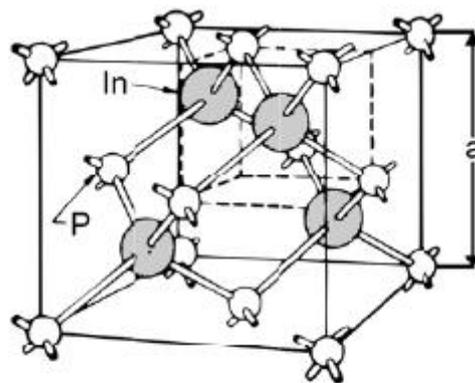
Tableau I-1. Extrait de la classification périodique des éléments.

Dans cette thèse nous avons utilisés les alliages binaires des semi-conducteurs III-V:
Arséniure de gallium (GaAs), Phosphure d'indium (InP)

I-3 Propriétés structurales des composés binaires des semi-conducteurs III-V :

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée dans la Figure I.1. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C), est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfcc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale.

Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un autre atome de l'autre espèce. Le réseau est alors entièrement défini par une seule grandeur a : constante du réseau, qui est aussi nommé *paramètre de maille*.



a : paramètre de maille

Zinc Blende
(GaAs, InP, etc.)

Figure I-1 : maille cristallographique de la structure Zinc Blende

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

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représenté sur la figure 1-2. Elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($k=0$) et des axes de symétrie :

Il existe : 3 axes équivalents $\langle 100 \rangle$

4 axes équivalents $\langle 111 \rangle$ avec les points correspondants L.

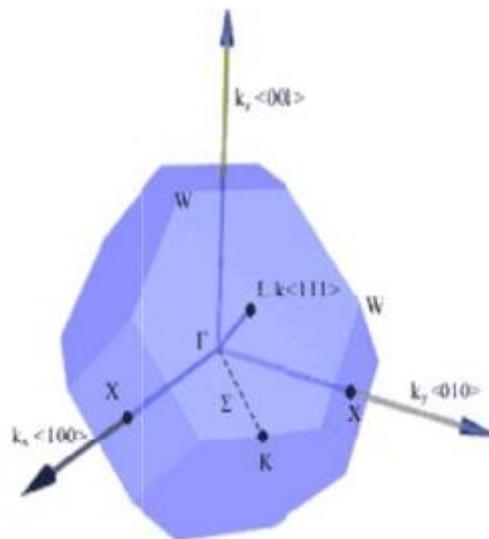


Figure I-2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées

I. 3-1 Propriétés cristallines des composés binaires III-As, III-Sb, III-P :

Les semi-conducteurs *II-As*, *III-Sb*, *III-P* tels que GaAs, InSb, GaP etc..., ont une structure cristallographique de type zinc blende.

Les liaisons atomiques dans les matériaux II-V ne sont pas simplement covalentes comme dans le cas du silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V (As) sur ceux du groupe III (Ga). Dans un cristal composé de l'arséniure de gallium, chaque atome d'arséniure est entouré de quatre atomes de gallium, et chaque atome de gallium est entouré de quatre atomes d'arséniure. Il se produit alors un échange d'électrons, le cristal se construit avec les ions Ga^- et As^+ , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires) qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de

symétrie d'un tétraèdre régulier. Cette propriété est en particulier responsable de l'anisotropie optique dans les hétérostructures semi-conductrices III-V qui a été mise en évidence expérimentalement par Krebs et Voisin .

Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure zinc de blende est un réseau cubique centré. La première zone de Brillouin du réseau réciproque a la forme octaèdre tronqué (voir figure I.2) par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine noté Γ et les axes de symétrie Δ , X , et Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin sont les points de haute symétrie, et ils jouent un rôle primordial dans la structure de bande

I.4 Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antiliantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0K$, pour un semi-conducteur parfait.

Les quatre autres orbitales antiliantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ . En présence du couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales anti-liantes de type p donne naissance à une bande Γ_{8c} doublement dégénérée et une bande Γ_{7c} distante d'une énergie Δ_0 . La bande de conduction contient donc une bande Γ_{6c} qui résulte de l'hybridation des orbitales de type s , et les deux bandes Γ_{8c} et Γ_{7c} . De manière similaire, la bande de valence contient une bande Γ_{8v} doublement dégénérée et une bande split-off Γ_{7v} distante d'une énergie Δ_0 .

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

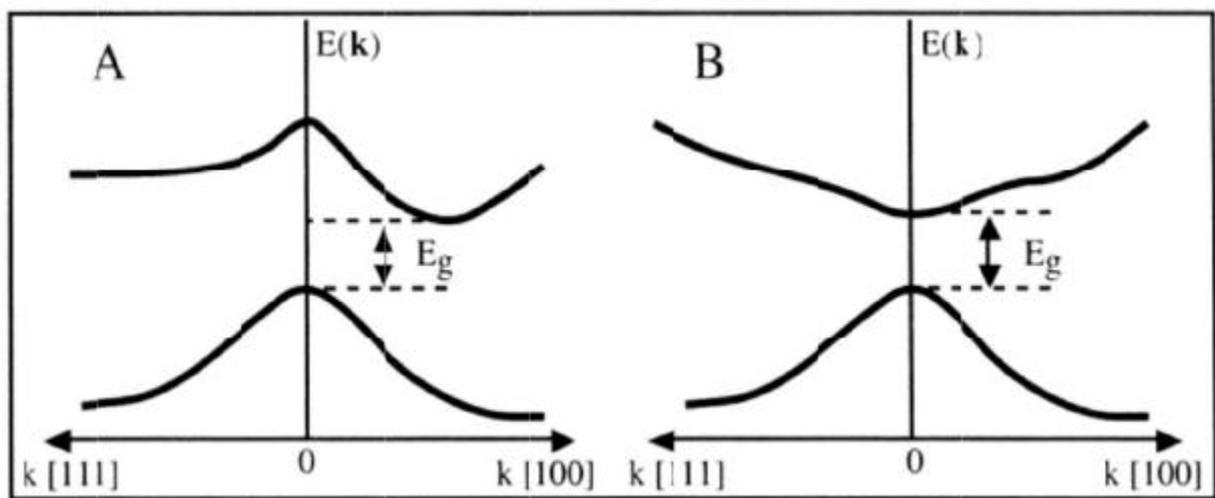


Figure I.4 : Structure de bande d'énergie du : **A**-gap indirect et **B**-gap direct

Chapitre II

*La théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT)*

II-1 Introduction

Les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide des calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques fin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique.

II.2.1 Équation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système. Il s'agit là d'une équation différentielle du deuxième ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton¹¹ en mécanique classique ($F = m\gamma$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{II.2})$$

Où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II.3})$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien H . Les fonctions Ψ_i solutions de l'équation 2.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

A l'équation 2.3 de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^n \frac{Z_v e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{\nabla_v^2}{M_v} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_\mu^N \frac{Z_\nu Z_\nu e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{kl}} \quad (II.4)$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (II.5)$$

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k^{ime} électron :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (II.6)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} Js$ où h est la constante de Planck ;

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi \epsilon_0 = 1,1256 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron ;

M_v est la masse du noyau v ;

r_{kv} est la distance séparant le k^{ime} électron du n^{ime} noyau ;

r_{kl} est la distance séparant le k^{ime} électron du l^{ime} noyau ;

$R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement $Z_{\mu e}$ et $Z_{\nu e}$.

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

1. Énergie cinétique des électrons, (T)
2. Énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, (Vne)
3. Énergie de répulsion électrostatique entre électrons, (Vee)
4. Énergie cinétique des noyaux, (Tn)

et finalement

5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux, (Vnn)

Par la suite les unités atomiques seront utilisées ; l'unité de longueur est le Bohr

$a_0 = 0.5292$, l'unité des charges est relative à l'électron e , l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e = 1$, $e=1$ et $4\pi \epsilon_0=1$.

- Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} \tag{II.7}$$

$$(V_{nn} = cst , Tn=0)$$

donc

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \varphi_r(R) \tag{II.8}$$

avec

$$H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \tag{II.9}$$

et

$$H_n \varphi_r(r, R) = E_n \varphi_r(r, R) \tag{II.10}$$

où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux ; $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ; $\varphi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement .

La fonction d'onde électronique $\Psi(r)$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(r, R)$ par $\Psi_R(r) \varphi_r(R)$ dans l'équation de Schrödinger (équation II.3), on obtient :

$$\begin{aligned} H \Psi_k(\vec{r})\varphi(R) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \varphi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\ & - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \Psi_R(r) - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \left(2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \varphi(\vec{r}) \right) \\ & + V_{nn} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \end{aligned} \tag{II.11}$$

$$\begin{aligned} H \Psi_R(\vec{r})\varphi(R) &= (T_e + V_{ne} V_{ee}) + \Psi_R(\vec{r})\varphi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\ &= (E^e + T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r}) = E \Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E^e \Psi_R(\vec{r}) \tag{II.12}$$

avec

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \tag{II.13}$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques

- **Méthode Hartree-Fock**

L'approximation orbitalaire décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales).

Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion interélectronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle

n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales Ψ proviennent des n/2 orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \tag{II.14}$$

Les équations Hartree-Fock

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe vibrationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (ϕ). Les équations Hartree-Fock (HF) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \tag{II.15}$$

L'énergie calculée avec l'hamiltonien électronique H du système a pour expression :

$$E = \sum_k \langle \chi_k(1) | H^c | \chi_k(1) \rangle + \dots \tag{II.16}$$

Soit χ_l la spinorbitale que l'on a choisi de modifier. La modification peut se mettre sous la forme :

$$\chi'_l = \chi_l + \epsilon_t \chi_t \tag{II.17}$$

La fonction Ψ est alors modifiée en Ψ' qui, conformément aux propriétés des déterminants, peut s'écrire :

$$\Psi' = \Psi + \epsilon_t \Psi'_t \tag{II.18}$$

Où Ψ'_t est le déterminant Ψ dans lequel la colonne χ_l est remplacée par la colonne χ_t

La variation de $\langle E \rangle$ s'écrit, au premier ordre en ϵ_t :

$$\delta E = 2\epsilon_t \langle \Psi | H | \Psi'_t \rangle \tag{II.19}$$

On pose :

$$F_{lt} = 2\epsilon_t \langle \Psi | H | \Psi'_t \rangle \tag{II.20}$$

L'expression F_{lt} se développe en :

$$F_{lt} = \langle \chi_l(1) | H^c | \chi_t(1) \rangle + \left[\sum_i \left\langle \chi_l(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(1) \chi_i(2) \right\rangle - \left\langle \chi_l(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2) \chi_i(1) \right\rangle \right] \quad (\text{II.21})$$

On définit l'opérateur ou l'hamiltonien de Fock par la relation :

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i [J_i(1) - K_i(1)] \quad (\text{II.22})$$

Où $H_c(1)$ est l'hamiltonien relatif à 1 électron,

$J_i(1)$ est un *opérateur coulombien* défini par :

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (\text{II.23})$$

$K_i(1)$ est un *opérateur d'échange* défini par son action sur une fonction $\chi_i(1)$

$$K_i(1)\chi_i(1) = \chi_i(1) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (\text{II.24})$$

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

$$F\chi_k = e_k\chi_k \quad (\text{II.25})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-26) dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée.....

II-2-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II-2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn . Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int(\rho) V_{ext}(r)dr \quad (\text{II.26})$$

Où :

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{ee}[(\rho)] \quad (\text{II.27})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho) = \min E(\rho) \quad (\text{II.28})$$

ρ est la densité de l'état fondamental. Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations Correspondantes ne peuvent pas être résolues.

II-2-3-2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif $eff V$. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II.39})$$

Où : $T_0[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction

$E_H[\rho(r)]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange- corrélation , $E_{xc}[\rho(r)]$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.30})$$

où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.31})$$

Avec : $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree de électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{II.32})$$

Pour résoudre le système d'équations (II-31) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II-2-3-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc}

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{II.33})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale.

Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.34})$$

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

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham, Wigner, Ceperly et Alder, Perdew et Wang Hedin et Lundqvist.

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le

caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.35})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses Collaborateurs.

II-2-3-4 Résolution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.36})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les C_i sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure II-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.37})$$

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 (II-12).

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

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.38})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée

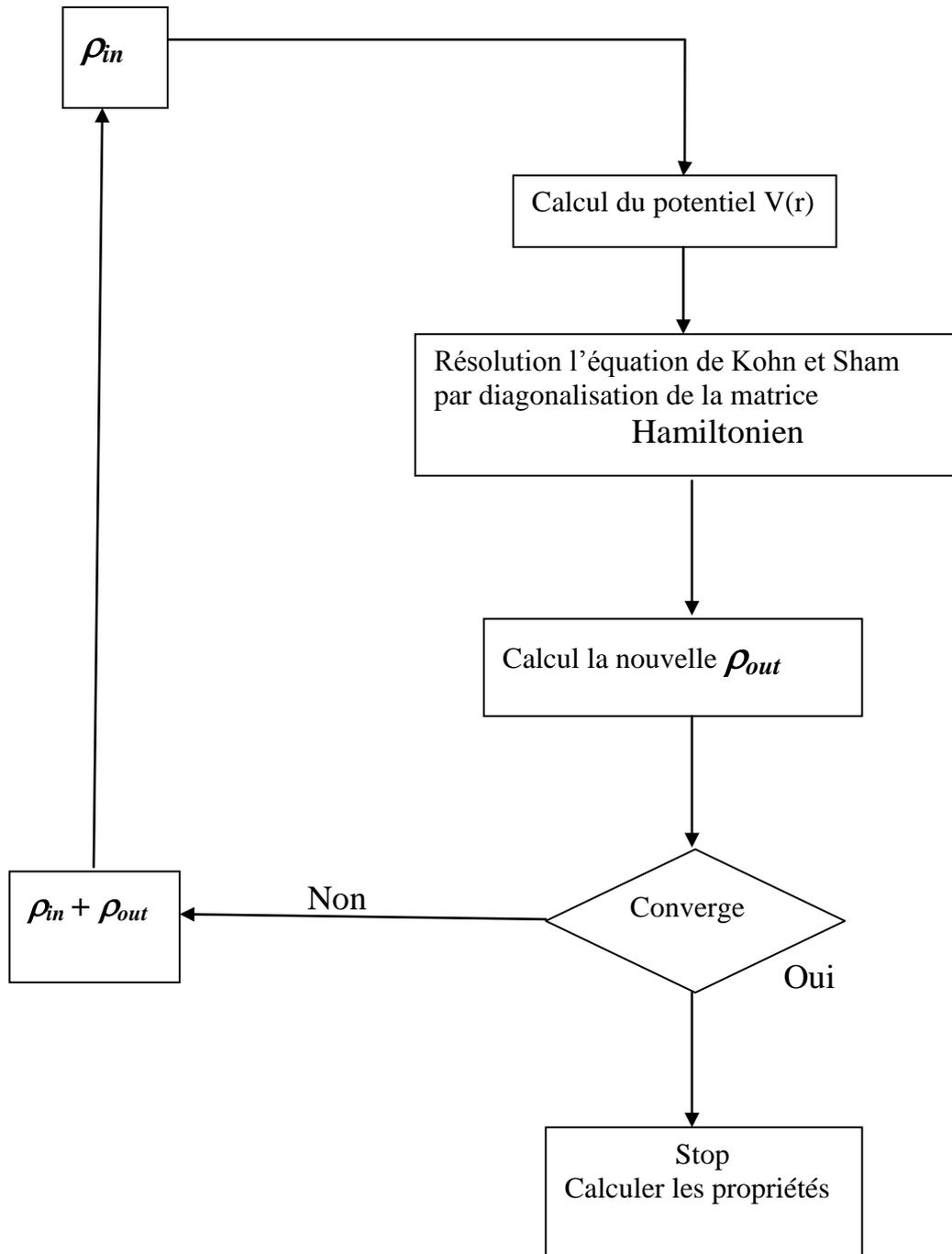


Figure II-1 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Chapitre III

*La méthode des ondes planes
linéairement augmentées
(FP-LAPW)*

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de coeur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de coeur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électron et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode

III-2 La méthode des ondes planes augmentées APW

Slater proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome a de rayon R_a et régions (figure (III-1)).

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle

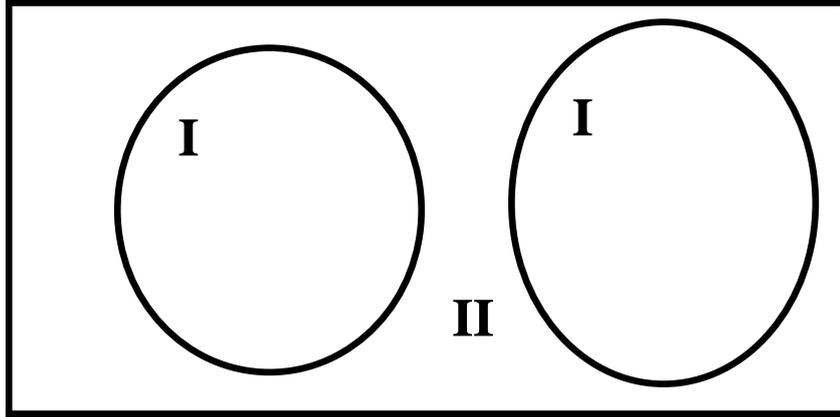


Figure III-1 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III} - 1)$$

Où $A_{\ell m}$ et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire.

$U(r) V(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \dots\dots\dots (\text{III} . 2)$$

Où E_1 est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III} - 3)$$

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 partie.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de

Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g |R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \quad (\text{III -4})$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote

Le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [3] et Andersen [1].

III-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

- Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III -5})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{III -6})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (\text{III -7})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l , ils sont de la même nature que A_{lm} .

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 U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

III-4 Le code WIEN2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW.

Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [8] (Vienna University of Technology, Austria).

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (II-6)) qui sont liés par C. Shell Script :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale

.KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du coeur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Chapitre III La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

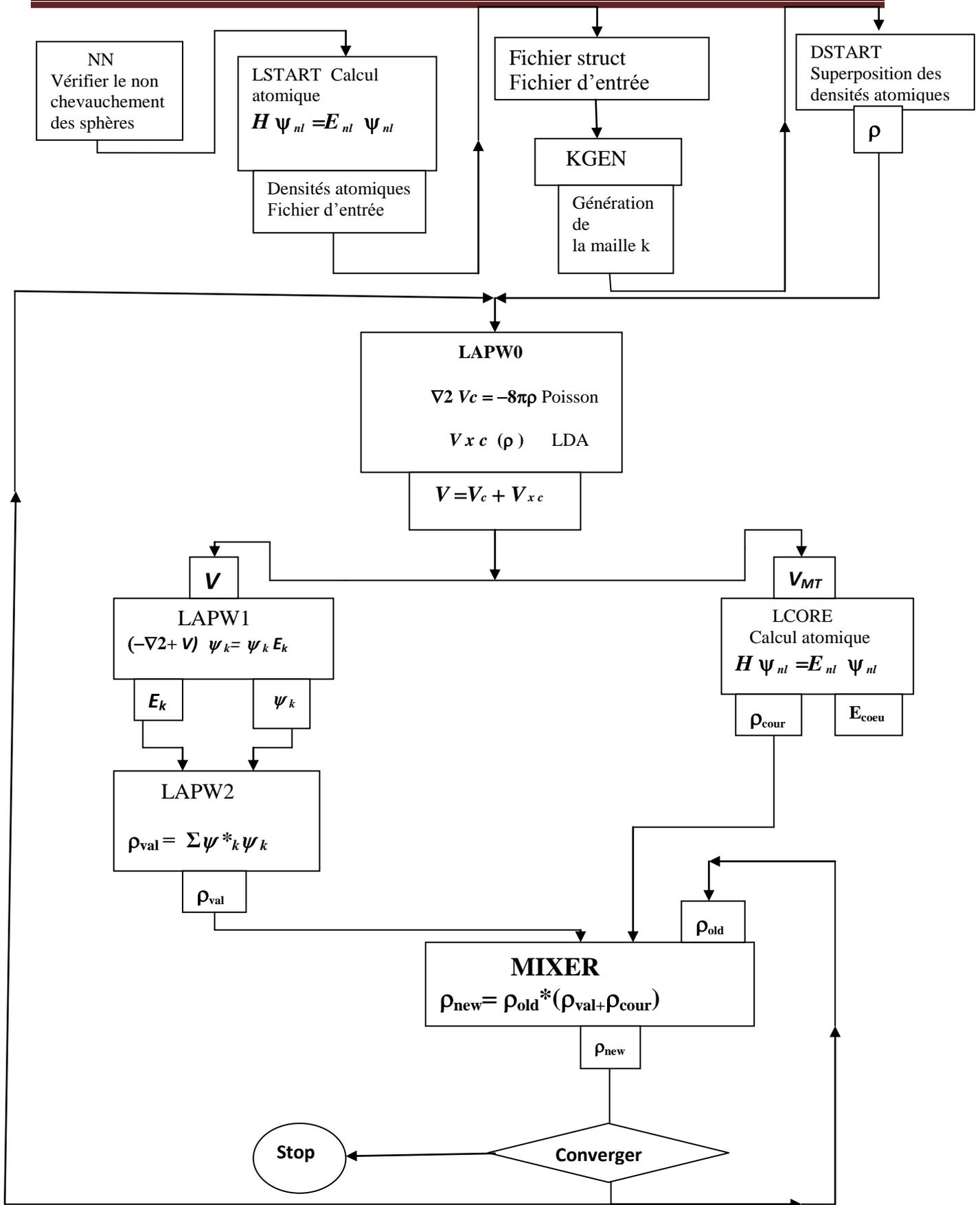


Figure.III.2 : L'organigramme des programmes du code wien2k.

Chapitre IV

Résultats et discussions.

IV.1 Méthode et paramètres de calcul

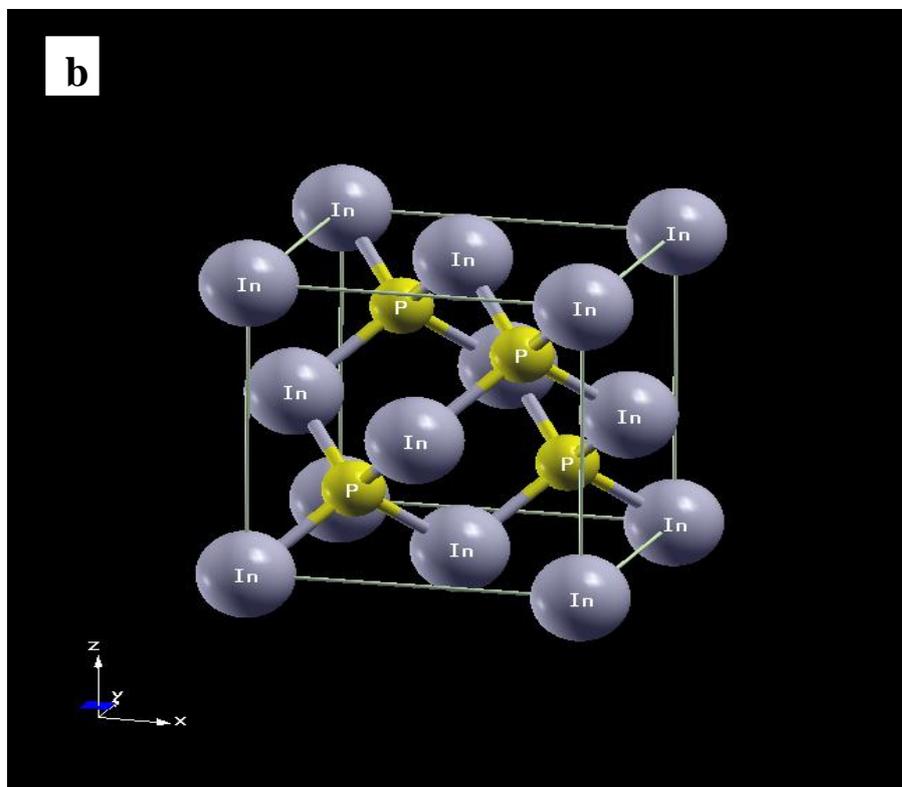
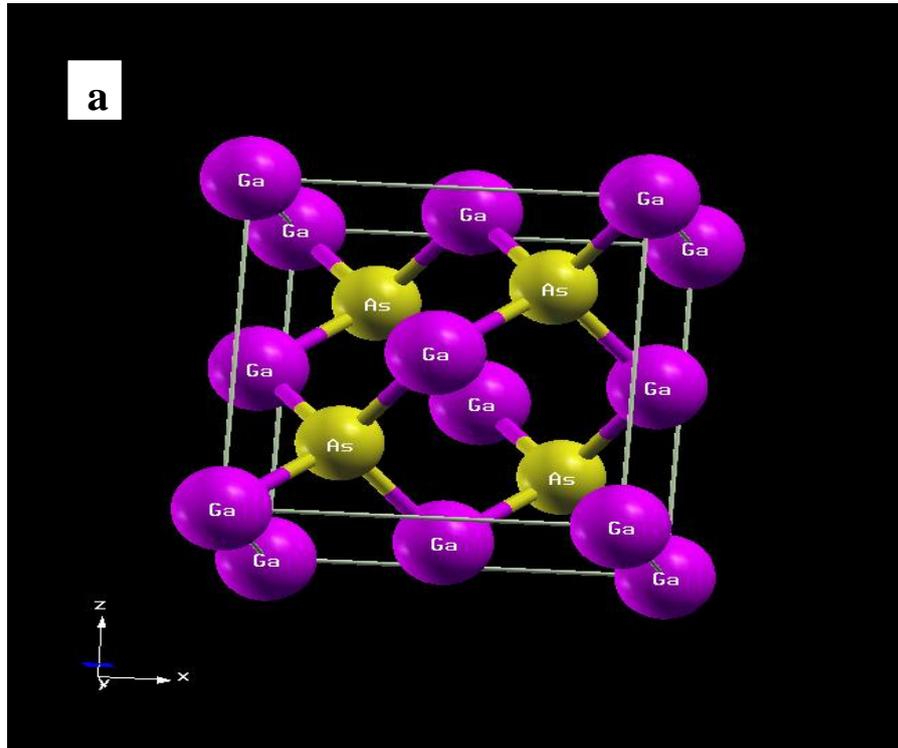
Nous avons calculé les propriétés structurales et élastiques des semi-conducteurs GaAs In en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, avec un *cut-off* $l_{max} = 10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à $k_{max} = 8/R_{MT}$ où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin. Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de $10^{-4} Ry$. Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille [10x10x10] avec 56 points spéciaux, correspondant à 1000 points dans la zone de Brillouin. Nous avons utilisé des sphères muffin-tin différentes suivant les éléments du composé étudié. Les rayons muffin-tin R_{MT} des éléments constitutifs des matériaux étudiés sont reportés dans le tableau IV-1 L'énergie de coupure, qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence, est choisie égale à $-6 Ry$. Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

Matériau	GaAs	InP
R_{MT} (a.u)	Ga :2.24 As:2.24	In: 2.5 P: 1.94

Tableau IV-1 : Rayons muffin-tin R_{MT} des éléments constitutifs de GaAs InP

IV.1.1 Calcul des propriétés structurales

Structure cristallographie des compés: GaAs et Inp, se cristallisent dans phase stable zinc bend N°216 F-43m figure 1-a, b



Figures IV-1-a et b Représente les structures de GaAs et InP zinc blend, positions atomiques Ga et In en $(0,0,0)$, As et P en $(1/4,1/4,1/4)$

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction volume. Le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée sont déterminés après ajustement de l'énergie totale $E(V)$ obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan [1] :

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

où E_0 , V_0 , B_0 et B_0' sont les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compression et de la dérivée du module de compression par rapport à la pression, respectivement.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$:

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B_0' P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B_0'}} \quad (\text{IV-2})$$

Le module de compression B est déterminé par la courbure de la courbe $E(V)$:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-3})$$

La dérivée, par rapport à la pression, du module de compression, B' , est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B_0'(B_0' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (\text{IV-4}).$$

IV.1-2 Calcul des propriétés élastiques

Les matériaux possèdent trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour le calcul des constantes élastiques C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{IV-5})$$

où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{IV-6})$$

où $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et V est le volume de la maille unité.

Pour la constante élastique C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta / 2 & 0 \\ \delta / 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{IV-7})$$

La forme diagonalisée de ce tenseur est donnée par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta / 2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta / 2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{IV-8})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{IV-9})$$

Pour un cristal isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} comme suit :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{IV-10})$$

En combinant les équations (IV-6) et (IV-10), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} . La troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (IV-9).

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance car elle renseigne sur la possibilité de formation de microfissures ou de défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux s'écrit :

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} \quad (\text{IV-11}).$$

Pour un matériau ayant une parfaite isotropie élastique, $A = 1$. L'écart - positif ou négatif - de la valeur de A par rapport à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique du matériau considéré.

IV.2 Résultats et discussion

Avant d'examiner nos résultats, nous rappellerons que la GGA a tendance à surestimer le(s) paramètre(s) de réseau et à sous-estimer le module de compression alors que la LDA a tendance à sous-estimer le(s) paramètre(s) de réseau et à surestimer le module de compression.

La figure IV-2 représente les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour la binaire GaAs. Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale. Dans le tableau IV-2, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre (a), du module de compression (B_0), de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (B_0'), des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et du facteur d'anisotropie élastique (A) de GaAs. Nous avons également reporté dans le tableau IV-2 des résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature [2].

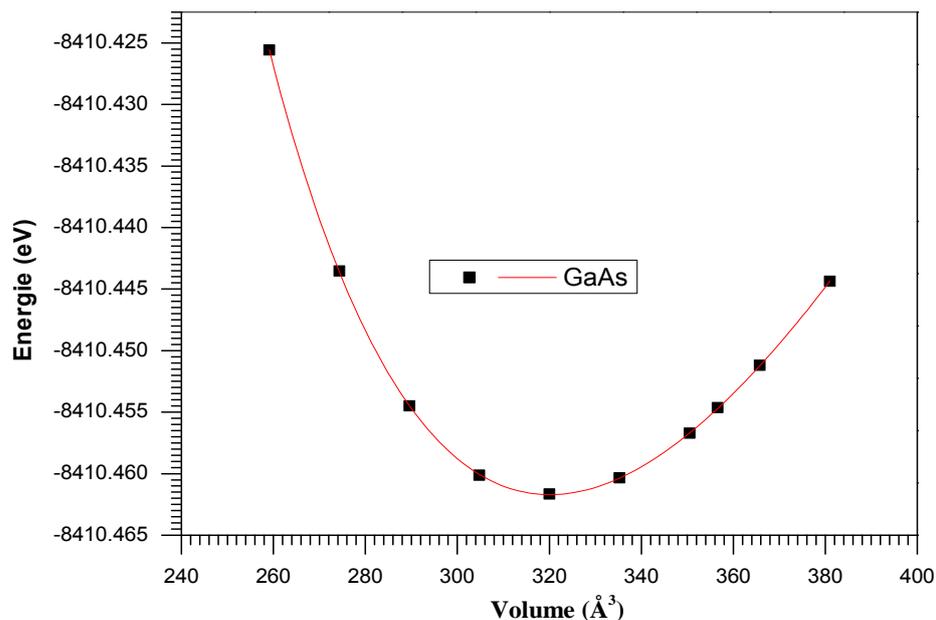


Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé binaire GaAs

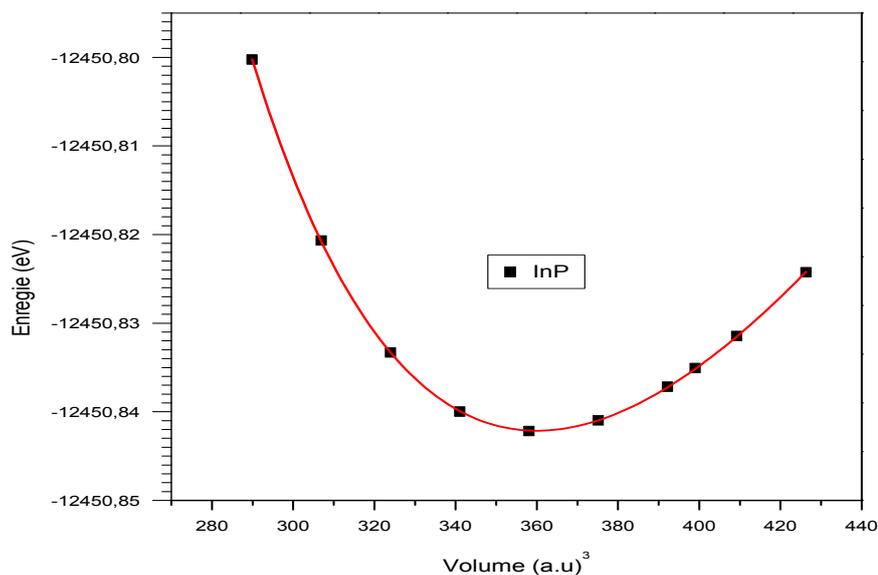


Figure IV-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé binaire InP

Notre valeur calculée de la constante du réseau de GaAs est égale à 5.75 Å (cf. tab. IV-2). Elle est en excellent accord avec la valeur expérimentale 5.65 obtenue par [3] et avec les calculs GGA 5.76Å [2].

GaAs	Nos résultats GGA	Autres résultats théoriques	Résultats expérimentaux
a (Å)	5.75	5.76 [2]	5.65 [3]
B_0 (GPa)	61.24	60.90 [2]	75.5 [3]
B_0'	4.09	4.00 [6]	/
C_{11} (GPa)	101.281	115.2 [5]	118.80 [4]
C_{12} (GPa)	55.83	57.40 [5]	53.80 [4]
C_{44} (GPa)	49.74	61.6 [5]	59.40 [4]
A	1.53	1.57	1.46

Tableau IV-2 : Propriétés structurales et élastiques de la binaire GaAs. a : constante du réseau ; B_0 : module de compression ; B_0' : dérivée par rapport à la pression du module de compression ; C_{11} , C_{12} et C_{44} : constantes d'élasticité ; A : facteur d'anisotropie élastique.

InP	Nos résultats GGA	Autres résultats théoriques	Résultats expérimentaux
a (Å)	5.96	5.85 [7]	5.87 [8]
B_0 (GPa)	59.65	71.27 [7]	67.0 [9]
B_0'	4.81	4.43 [10]	/
C_{11} (GPa)	99.40	101.60 [7]	101.10 [9]
C_{12} (GPa)	57.03	57.60 [7]	56.10 [9]
C_{44} (GPa)	71.17	75.30 [7]	45.60 [9]
A	2.01	2.05	1.46

Tableau IV-3 : Propriétés structurales et élastiques de la binaire InP. a : constante du réseau ; B_0 : module de compression ; B_0' : dérivée par rapport à la pression du module de compression ; C_{11} , C_{12} et C_{44} : constantes d'élasticité ; A : facteur d'anisotropie élastique.

Nos valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de GaAs et InP sont égales à GPa respectivement (cf. tab. IV-2). nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux des constantes élastiques de GaAs et InP

la courbe de variation de l'énergie totale. Dans les tableaux IV-2 et IV-3, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre (a), du module de compression (B_0), de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (B_0'), des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et du facteur d'anisotropie élastique (A) de GaAs et InP. Nous avons également reporté dans IV-2 et IV-3 des résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature .

IV.3 Propriétés électroniques

IV.3-1 Introduction

La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques des semi conducteurs GaAs et InP. Une des informations importantes fournie par la structure de bandes est la largeur de la bande interdite (gap), valeur de l'énergie séparant le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Bien que nos calculs du gap soient effectués à $T = 0$, on peut les comparer avec les résultats de l'expérience car, pour les semi conducteurs GaAs et InP, le gap varie très faiblement avec la température. le gap varie selon la relation : $E_g(T) = E_g(0) - 5.7 \times 10^{-4} \times T$, E_g et T étant exprimés en eV et en K respectivement [12].

IV.3-2 Méthode et paramètres de calcul

Nous avons calculé la structure de bandes, pour les binaire des semi-conducteurs GaAs et InP, suivant différentes directions de haute symétrie en utilisant une grille [14x14x14] avec 120 points spéciaux, correspondant à 3000 points k dans la première zone de Brillouin. Les rayons muffin-tin R_{MT} choisis sont ceux donnés dans le tableau IV-1. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). La GGA est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment en ce qui concerne les propriétés électroniques. Toutefois, sa sous-estimation de la largeur du gap reste importante [13], de 30 à 50% généralement. Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu [13] qui n'affecte pas la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques. Elle est due au fait que le potentiel d'échange et de corrélation.

GaAs et InP appartiennent au groupe spatial $N^\circ 216 F-43m$. Certains atomes (atomes lourds) ayant une charge électronique importante, nous avons effectué nos calculs dans le cadre de l'approximation scalaire relativiste. Le couplage spin-orbite affectant fort peu les résultats obtenus, nous ne l'avons pas inclus dans nos calculs.

IV.3-3 Résultats et discussion

Les structures de bandes des semi-conducteurs GaAs et InP sont présentées, de -15 et $+10$ eV, le long des directions de haute symétrie, dans les figures V-1-a à V-1-b. Le haut de la bande de valence est choisi comme origine de l'échelle des énergies.

Nous avons reporté dans le tableau V-1 nos valeurs de la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs GaAs et InP et nous les comparons aux résultats théoriques [12] et expérimentaux [13] obtenus par d'autres auteurs. Les largeurs des gaps directs, suivant les points de haute symétrie, sont reportées dans le tableau V-2 et sont comparées aux valeurs théoriques [12] et expérimentales [13] disponibles dans la littérature.

Nous présentons dans les figures V-2-a à V-2-d, de -25 et $+10$ eV, les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) semi-conducteurs s GaAs et InP. Nous présentons dans la figure V-3 les densités d'états totales des deux composés. Le haut de la bande de valence est choisi comme origine de l'échelle des énergies dans les figures V-2 et V-3. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale dudit matériau.

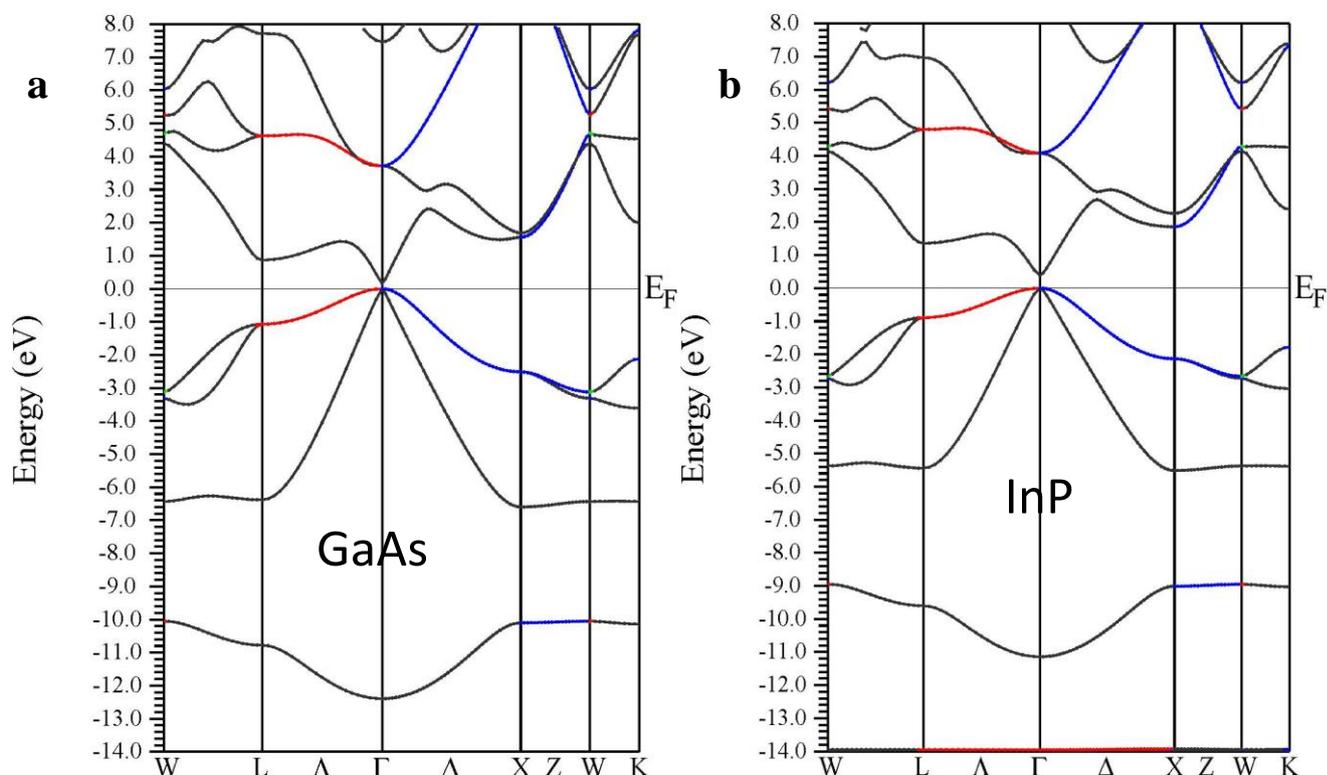
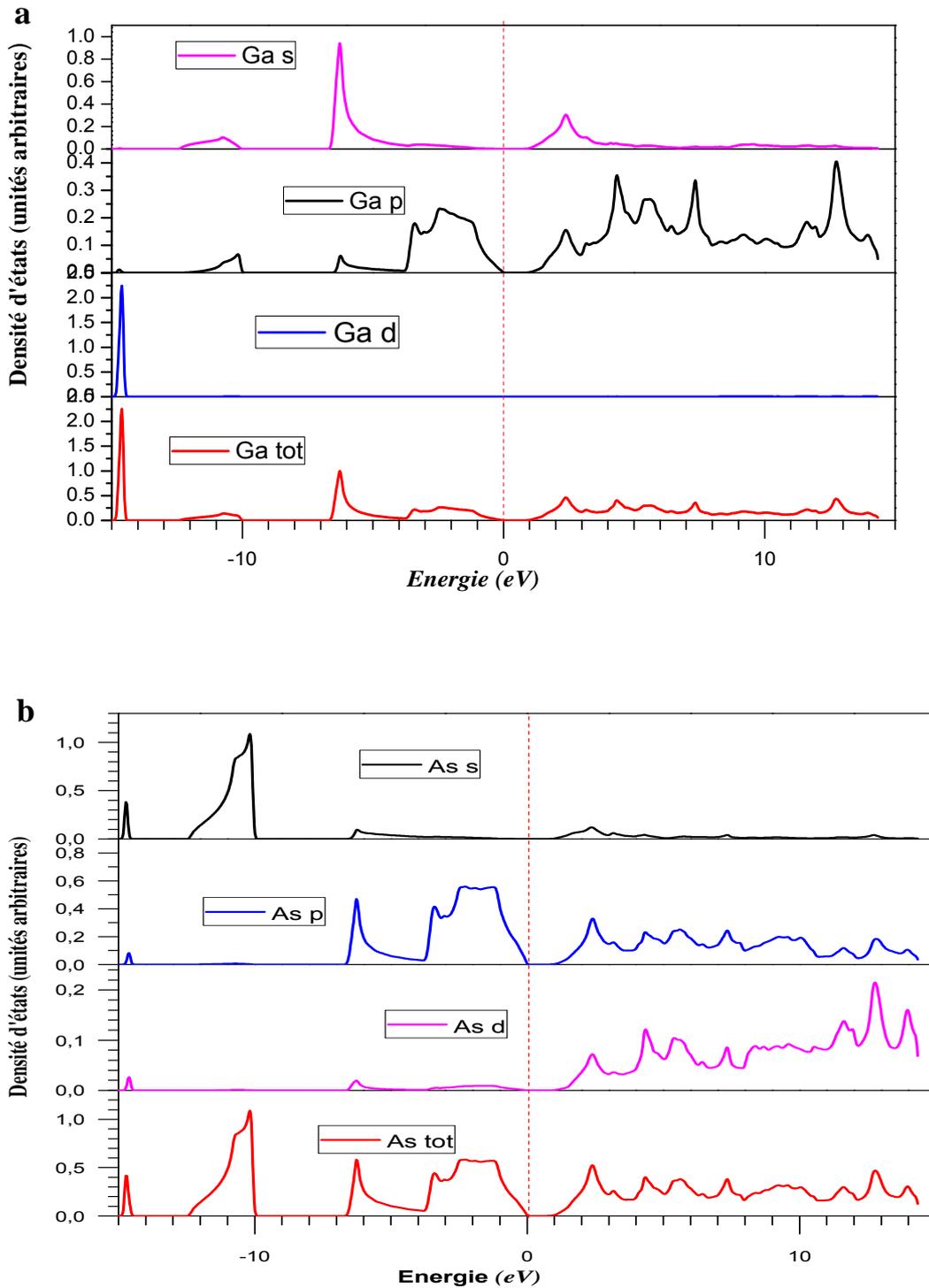
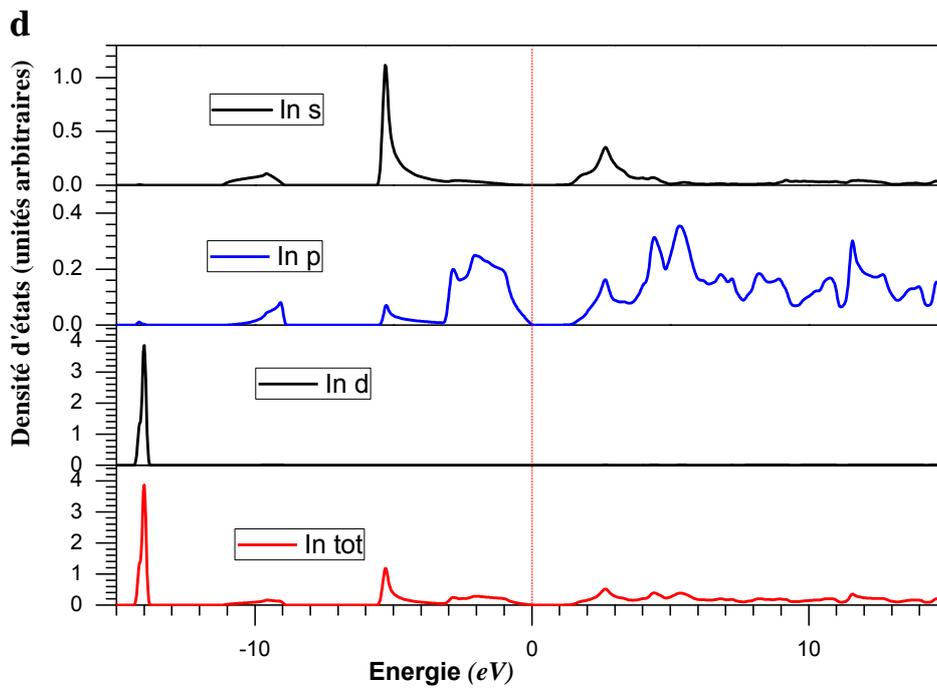
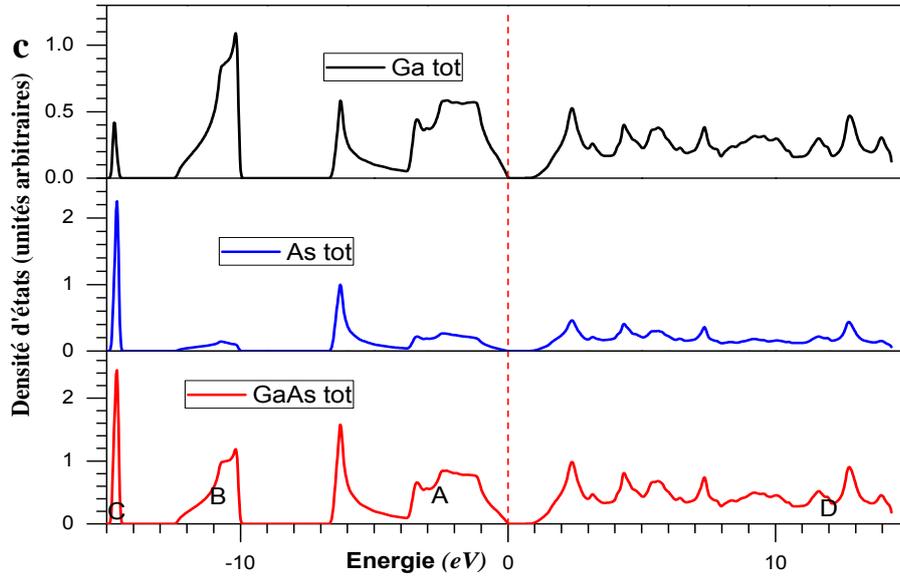


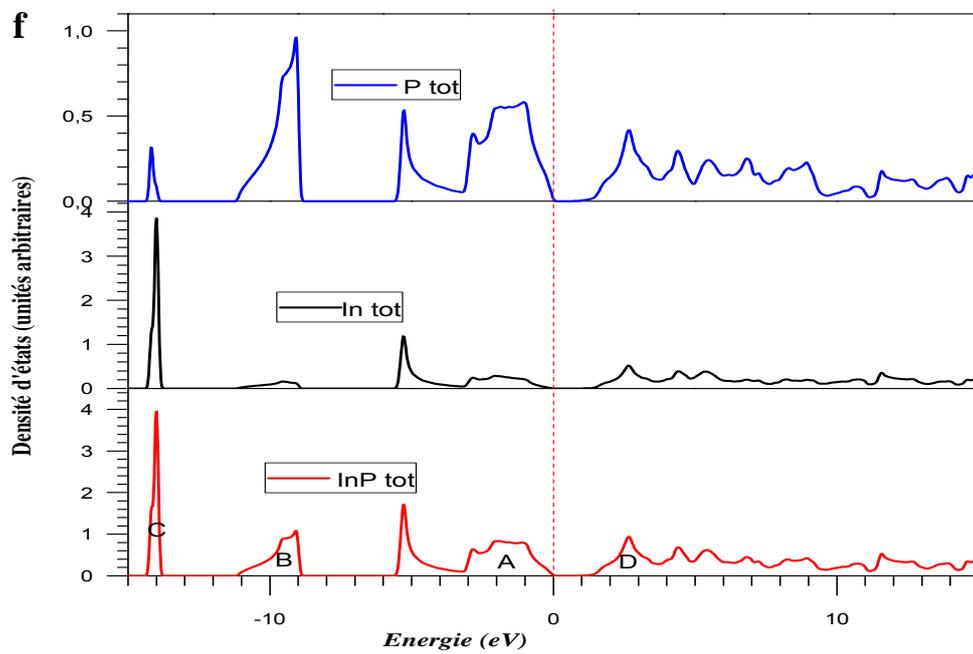
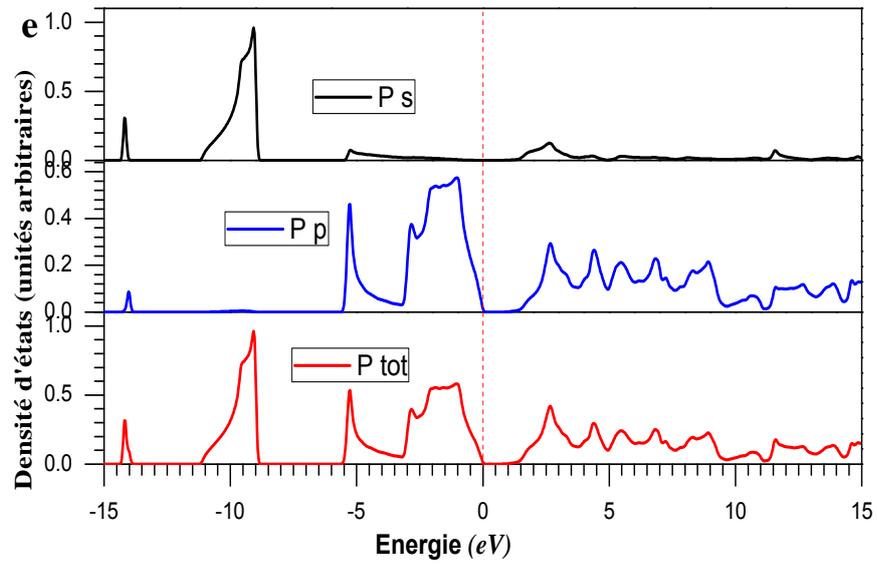
Figure IV-4 : Structure de bandes des semi-conducteurs (a) et (b),

	Nos calculs	Largeur de la bande interdite (eV)	Résultats expérimentaux
GaAs (eV)	1.14	0.96 [12]	1.43 [13]
InP (eV)	1.4	0.68 [14]	1.42 [15]

Tableau IV-4 : Largeur de la bande interdite des semi-conducteurs s GaAs et InP







Figures IV-5-a, b, c, d, e et f : Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des semi-conducteurs GaAs et InP

IV.4 Densité d'états

1- L'examen des courbes des densités d'états partielles et totale de GaAs (X) montre que la bande de valence de GaAs est constituée d'une seule bande Notée A large de 6.78 eV, la partie inférieure de la bande elle est due essentiellement aux états *Ga s* et *As p*, tandis que la partie supérieure située entre -3.8 et 0 eV est constituée *Ga p* et *As p*. La partie inférieure de la densité d'états c'est les états des semi-cœurs est constituée de deux sous bandes notées B et C.

La sous bande B située entre -12.7 et -9.88 eV est constituée essentiellement des états *As s* faiblement mélangés à des états *Ga p*, tandis que la partie C située entre -14.92 et -14.42 eV est due essentiellement des états *Ga d* mélangés faiblement avec les *As s*, *As p* et *As d*. la dernière sous bande notée D située entre 1.14 et 15 eV représente la bande de conduction est une hybridation de tous les états à l'exception des *Ga d*. Entre 0 et 1.14 eV c'est la bande interdite (*gap*)

2- L'examen des courbes des densités d'états partielles et totale de InP (X) montre que la bande de valence de E est constituée d'une seule bande Notée A, large de 5.70 eV, la partie inférieure de la densité totale est due essentiellement aux états *In s* et *P p*, tandis que la partie supérieure située entre -3.80 et 0 eV est constituée *In p* et *P p*. La partie inférieure de la densité c'est les états des semi-cœurs est constituée de deux sous bandes notées B et C.

La sous bande B située entre -11.31 et -8.78 eV est constituée essentiellement des états *As s* faiblement mélangés à des états *In p*, tandis que la partie C située entre -14.41 et -13.76 eV est due essentiellement des états *In d* mélangés faiblement avec les *P s*, *P p* et *P d*. la dernière sous bande notée D située entre 1.27 et 15 eV représente la bande de conduction est une hybridation de tous les états à l'exception des *In d*. Entre 0 et 1.48 eV c'est la bande interdite (*gap*) on déduit qu'il y'a une ressemblance entre les densités d'états des deux semi-conducteurs

Conclusion

Notre objectif dans ce travail est de calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques des composés GaAs et InP à l'état fondamental. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), c'est avéré efficace pour les calculs les propriétés structurales et électroniques

Dans notre étude des propriétés structurales et élastiques, nous avons calculé le paramètre de réseau a_0 , le module de compression à l'équilibre B_0 , la dérivée de celui-ci par rapport à la pression B' , les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} et le facteur d'anisotropie élastique A . A la vue des résultats obtenus, nous constatons que nos résultats sont bon accord avec les expérimentales disponibles dans la littérature. Nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriétés structurales et élastiques lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature comme c'est le cas pour B_0 , B' , C_{ij} , ν et A .

Nos valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} indiquent que la constante C_{11} est approximativement plus élevée que C_{44} , ou en observe que ces composés présentent une relativement plus faible résistance aux déformations de cisaillement. En outre, les valeurs calculer de C_{ij} nous permettent de conclure que nos anti-binaire étudiés sont stables et ils sont classifiés comme des matériaux ductiles. Les résultats obtenus du facteur d'anisotropie élastique indiquent que nos composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropie.

Conclusion Général

Conclusion Général

Conclusion

La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet et utilisant l'approximation du gradient généralisé (FP-LAPW-GGA) s'avère une méthode appropriée et performante pour l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques. Elle nous a permis notamment de vérifier l'efficacité des résultats obtenus avec les résultats expérimentaux.

Dans ce mémoire, notre but ce n'est pas de chercher de nouveaux résultats ou de les améliorer, mais d'apprendre l'initiation à la recherche scientifique. Notre objectif c'est de commencer avec initiation et de finir parmi les chercheurs.

Références bibliographiques

- 1-F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- 2-F. El Haj Hassan, A. Breidia, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Pagès Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 80–89
- 3-S. Adachi, J. Appl. Phys. 58 (1985) R1
- 4-W.A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman, New York, 1980
- 5- Nadir Bouarissa Materials Chemistry and Physics 100 (2006) 41–47
- 6-Jiajin Tan, Ying Li, Guangfu Ji Computational Materials Science 58 (2012) 243–247
- 7- A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, Computational Materials Science 45 (2009) 474–479
- 8 - I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- 9- M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32 (1985) 7988.
- 10- D.N. Nichols, D.S. Rimai, R.J. Sladek, Solid State Commun. 36 (1980) 667.
- 11- Jiajin Tan, Ying Li, Guangfu Ji Computational Materials Science 58 (2012) 243–247
- 12- F. El Haj Hassan, A. Breidia, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Pagès Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 80–89
- 13- S. Adachi, J. Appl. Phys. 58 (1985) R1
- 14- P. Rochon, E. Fortin, Phys. Rev. B 12 (1975) 5803
- 15- Zhenbao Feng, Haiquan Hu, Shouxin Cui, Wenjun Wang Physica B 404 (2009) 2103–2106