



N° d'ordre:

UNIVERSITE DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIORAT

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Par

Mme: CHAMI Sabah

SUJET

**Etude Théorique des Propriétés Electroniques,
Structurales et Elastiques
des Semi-Conducteurs et leurs Super-réseaux**

Soutenu publiquement le23.....06.....2009..... devant le jury composé de:

Maireche abdelmadjid

M.C., Université de M'sila

Président

Lamari Saadi

Prof., Université de Sétif

Rapporteur

Charifi Zoulikha

M.C., Université de M'sila

Co-rapporteur

Maaouche Djamel

M.C., Université de Sétif

Examineur

Baaziz Hakim

M.C., Université de M'sila

Examineur

Latteli H'mida

M.C., Université de M'sila

Examineur

Promotion : 2005/2006

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents

A mon époux :Azouz

A mon fils :Rayane

A mes frères et mes sœurs

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin

Remerciements

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

Je tiens en premier à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers Dr. S. Lamari Professeur à l'université de Sétif d'avoir proposé, dirigé et suivi ce travail.

Je remercie également Mme. Z. Baaziz Charifi Maître de conférences à l'université de M'sila, mon co-promoteur, pour l'aide qu'elle m'a apportée.

Comme, j'exprime aussi ma gratitude à Mr .Maireche Abdelmadjid Maître de conférences à l'université de M'sila pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Mes vifs remerciements vont également à Dr.Latteli H'mida Maître de conférences à l'université de M'sila, Dr. Maouche Djamel Maître de conférences à l'université de Setif, et Dr. Baaziz Hakim Maître de conférences à l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime en outre toute ma gratitude à mon époux pour son soutien et son encouragement.

Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, particulièrement un grand merci à : Anissa, pour son aide et ses idées pertinentes, Abderrachid Bakhti pour son soutien et ses encouragements, ainsi que Brahim et Fatima.

Mes remerciements à mes collègues et amis : B.Nora, Z.Faress, K.Othman, B.Saadi pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Sommaire

<i>Liste des figures</i> -----	i
<i>Liste des tableaux</i> -----	ii
<i>Introduction générale</i> -----	iii

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de densité

I-1.L'équation de Schrödinger d'un cristal-----	4
I-2.L'approximation de Born-Oppenheimer-----	5
I-3. L'approximation de Hartree-Fock-----	6
I-4.La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) - -----	8
I-5. Théorie de la fonctionnelle de densité de Hohenberg-Kohn-Sham-----	8
I-6. Solution de l'équation de Kohn-Sham-----	9
I-7.Les différents types de fonctionnelles d'échange- corrélation-----	13
I-7.1.L'approximation de la densité locale (LDA) -----	13
I-7.2.L'introduction de Spin (LSDA) -----	15
I-7.3. L'approximation des gradients généralisés (GGA) -----	16

Chapitre II

Méthodes de calcul de la structure électronique

II-1.Introduction-----	17
II-2.La méthode du pseudopotentiel-----	17
II-2.1.Le formalisme mathématique-----	18
II-2.2.Calcul des éléments de matrice du pseudopotentiel-----	19
II-2.3.Quelques modèles de pseudopotentiels-----	22
II-2.3.1 Le modèle local-----	22
II-2.3.2 Le modèle non local-----	23
III-2.4. Pseudopotentiels ab initio-----	23
III-2.4.1. Pseudopotentiels à norme conservé -----	23
III-2.4.2. Pseudopotentiels ultra doux (USPP)-----	24
II-3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	25
II-3.1. La méthode APW-----	26
II-3.2 La méthode FP-LAPW-----	28
II-3.3. Effet de l'énergie de linéarisation-----	30
II-4.Amélioration de la méthode FP-LAPW-----	31
II-4.1. La méthode LAPW+LO-----	31
II-4.2. La méthode APW+lo-----	32

Chapitre III

Etude ab initio des semiconducteurs massifs III-V GaAs, AlAs, et II-VI ZnTe, ZnSe

III.1. Les Semiconducteurs GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe-----	34
III.2. Détails de calcul -----	
III.3. Les Propriétés Structurales -----	36
III.4. Les Propriétés Electroniques -----	44
III.4.1. Structure des bandes d'énergie-----	44
III.4.2. La densité d'états (DOS) -----	50
III.5. Les Propriétés Elastiques -----	59

Chapitre IV

Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des super-réseaux (GaAs)₁/(AlAs)₁ et (ZnTe)₁/(ZnSe)₁

IV.1 Introduction -----	68
IV.2 Les propriétés structurales et électroniques des super-réseaux (GaAs) ₁ /(AlAs) ₁ et (ZnTe) ₁ /(ZnSe) ₁ par la méthode FP-LAPW-----	69
IV.2.1. Détails de Calcul -----	70
IV.2.2. Les Propriétés Structurales -----	70
IV.2.3. Les propriétés électroniques-----	74
IV.2.3.1. Structure des bandes d'énergie-----	74
IV.2.3. 2. Densité d'états (DOS) -----	78
-	
IV.3. Les propriétés structurales et élastiques des semi-conducteurs GaAs, AlAs ZnTe et ZnSe et leurs super-réseaux par la méthode du pseudopotentiel -----	81
IV.3.1. Détail de calcul-----	81
IV.3.2. Les propriétés structurales-----	82
IV.3.3. Les propriétés élastiques-----	87
Conclusion générale -----	93

Références

Sommaire

<i>Liste des figures</i> -----	i
<i>Liste des tableaux</i> -----	ii
<i>Introduction générale</i> -----	iii

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de densité

I-1.L'équation de Schrödinger d'un cristal-----	4
I-2.L'approximation de Born-Oppenheimer-----	5
I-3. L'approximation de Hartree-Fock-----	6
I-4.La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) - -----	8
I-5. Théorie la fonctionnelle de densité de Hohenberg-Kohn-Sham-----	8
I-6. Solution de léquation de Kohn-Sham-----	9
I-7.Les différents types de fonctionnelles d'échange- corrélation-----	13
I-7.1.L'pproximation de la densité locale (LDA) -----	13
I-7.2.L'introduction de Spin (LSDA) -----	15
I-7.3. L'approximation des gradients généralisées (GGA) -----	16

Chapitre II

Méthodes de calcul de la structure électronique

II-1.Introduction-----	17
II-2.La méthode du pseudopotentiel-----	17
II-2.1.Le formalisme mathématique-----	18
II-2.2.Calcul des éléments de matrice du pseudopotentiel-----	19
II-2.3.Quelques modèles de pseudopotentiels-----	22
II-2.3.1 Le modèle local-----	22
II-2.3.2 Le modèle non local-----	23
II-2.4. Pseudopotentiels ab initio-----	23
III-2.4.1. Pseudopotentiels à norme conservé -----	23
III-2.4.2. Pseudopotentiels ultra doux (USPP)-----	24
II-3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	25
II-3.1. La méthode APW-----	26
II-3.2 La méthode FP-LAPW-----	28
II-3.3. Effet de l'énergie de linéarisation-----	30

II-4. Amélioration de la méthode FP-LAPW-----	31
II-4.1. La méthode LAPW+LO-----	31
II-4.2. La méthode APW+lo-----	32

Chapitre III

Etude ab initio des semiconducteurs massifs III-V GaAs, AlAs, et II-VI ZnTe, ZnSe

III.1. Les Semiconducteurs GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe-----	34
III.2. Détails de calcul -----	
III.3. Les Propriétés Structurales -----	36
III.4. Les Propriétés Electroniques -----	44
III.4.1.Structure des bandes d'énergie-----	44
III.4.2. La densité d'états (DOS) -----	50
III.5. Les Propriétés Elastiques -----	59

Chapitre IV

Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des super-reseaux (GaAs)₁/(AlAs)₁ et (ZnTe)₁/(ZnSe)₁

IV.1 Introduction -----	68
IV.2 Les propriétés structurales et électroniques des super-réseaux (GaAs) ₁ /(AlAs) ₁ et (ZnTe) ₁ /(ZnSe) ₁ par la méthode FP-LAPW-----	69
IV.2.1. Détails de Calcul -----	70
IV.2.2. Les Propriétés Structurales -----	70
IV.2.3. Les propriétés électroniques-----	74
IV.2.3.1. Structure des bandes d'énergie-----	74
IV.2.3. 2. Densité d'états (Dos) -----	78
IV.3. Les propriétés structurales et élastiques des semi-conducteurs GaAs, AlAs ZnTe et ZnSe et leurs super-réseaux par la méthode du pseudopotentiel -----	81
IV.3.1. Détail de calcul-----	81
IV.3.2. Les propriétés structurales-----	82
IV.3.3. Les propriétés élastiques-----	87
<i>Conclusion générale</i> -----	93

Références

Introduction Générale

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteurs qui sont rappelés le à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance [1].

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salubre aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées. Dans les milieux des matériaux semi-conducteurs on parle ainsi des IV-IV, III-V, etc.. pour désigner des semi-conducteurs binaires faisant intervenir des éléments de la table périodique de la colonne IV pour le premier cas ou les colonnes III et V dans le second. La formation de solutions solides de ces mêmes matériaux donne encore selon le besoin d'autres matériaux avec de nouvelles propriétés [2].

Comparés au silicium qui est le semi-conducteur de choix de l'électronique du fait de son abondance et la très grande maîtrise de sa technologie, les II-VI et III-V présentent des avantages avérés dans des domaines tels que l'optoélectronique et l'électronique à composants rapides où les porteurs de charges doivent être très mobiles.

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V et II-VI est encore davantage renforcé par la possibilité de réaliser des couches minces par croissance épitaxiale sur un substrat. Dans ce domaine la formation inévitable mais souhaitée d'une interface conduit à des propriétés nouvelles, par exemple la formation d'un gaz d'électrons

bidimensionnel. La maîtrise des techniques de croissance épitaxiale a également permis la réalisation de couches très minces successives de compositions alternées donnant ainsi naissance aux puits quantiques dans le cas le plus simple et aux super-réseaux pour des configurations plus complexes.

Dans ce travail nous avons choisi comme champ d'étude quelques matériaux III-V et II-VI ainsi que leurs super-réseaux à période très courte.

Les semi-conducteurs III-V tels que GaAs, AlAs, AlSb sont de type zinc blende. Cette structure apparentée à celle du diamant (Si, Ge, etc...), est constituée de deux sous-réseaux cubique à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre le long de la direction [111] d'un quart de diagonale. Chaque sous-réseau étant occupé par les éléments d'un groupe donné soit III ou V. Dans la structure zinc blende un atome de type donné est entouré de quatre atomes de l'autre type et forme avec ceux-ci des liaisons covalentes partiellement ioniques [3].

Les composants modernes de l'électronique font intervenir la croissance de plusieurs matériaux ensembles selon des schémas et combinaisons plus en plus ou moins complexes selon le but à atteindre.

Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière. Parmi ces méthodes citons les deux méthodes que nous avons utilisées à savoir la méthode du pseudopotentiel et celle dite des ondes planes augmentées ou FP-LAPW toutes les deux basées sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentées respectivement dans les codes de calculs ab initio CASTEP et WIEN2k qui nous ont permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques qu'élastiques de nos systèmes.

Le présent mémoire est organisé comme suit: Dans le premier chapitre nous présentons la DFT, les équations de Kohn-Sham et montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA. Le chapitre II est un compte rendu

sommaire de quelques méthodes standards de calcul de structures électronique. Un accent particulier est mis sur les méthodes du pseudo-potentiel et celle dite FP-LAPW. Le troisième chapitre contient nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés électroniques, structurales et élastiques des semi-conducteurs binaires dans leurs états massifs, leurs interprétations, et leurs comparaisons avec les résultats expérimentaux trouvés. Les grandeurs calculées sont les suivantes : paramètre de maille, énergie totale, structure électronique et constantes élastiques. Enfin le chapitre IV contient nos calculs ab initio de la structure électronique et des propriétés élastiques de super-réseaux à période courte.

Finalemment, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de densité

I-1-L'équation de Schrödinger d'un cristal (1926) :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction : Les électrons qui sont des particules légères et les noyaux qui sont beaucoup plus lourds. Désignons les positions des électrons par $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ et par $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots$ celles des noyaux.

L'état stationnaire des particules est ainsi décrit par l'équation de Schrödinger :

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

Où H est l'opérateur hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction propre et E l'énergie - propre du système.

L'hamiltonien H est donné par:

$$H = T_e + T_z + U_{ee} + U_{zz} + U_{ez} \quad (\text{I-2})$$

où

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i -\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2\right) \quad (\text{I-3})$$

$$T_z = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha -\left(\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2\right) \quad (\text{I-4})$$

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I-5})$$

$$U_{zz} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (\text{I-6})$$

$$U_{ez} = \sum_{i, \alpha} U_{i\alpha} = -\sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{I-7})$$

e : La charge de l'électron

m : la masse de l'électron

M : la masse du noyau

\mathbf{r} : définit la position de l'électron

\mathbf{R} : définit la position du noyau

Z_α et Z_β : les nombres atomiques des noyaux α, β

Dans les équations ci-dessus $T_e, T_z, U_{ee}, U_{zz}, U_{ez}$ sont respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'interaction coulombienne répulsive électron-électron, l'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau et l'interaction coulombienne attractive noyau-électron.

I-2-L'approximation de Born-Oppenheimer :

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. Cette approximation est dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [4]. Elle conduit à une fonction d'onde électronique qui ne dépend des coordonnées des noyaux que paramétriquement.

Nous pouvons donc définir un nouvel hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{ez} \quad (\text{I-8})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha^0|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I-9})$$

Où \mathbf{R}_α^0 décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

L'équation (I.9) obtenue décrit un problème à N corps dont la résolution ne peut être qu'approximative.

Une approche qui a eu du succès a été la réduction de (I.9) à un problème à un seul corps, comme la montre l'approximation de Hartree-Fock [5,6] décrite ci-dessous.

I-3-L'approximation de Hartree-Fock:

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [5] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I-10})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{I-11})$$

où

$$U_i(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} \quad (\text{I-12})$$

est l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux α et

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{I-13})$$

est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(\rho_1, \rho_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(\rho_i) \quad (\text{I-14})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{I-15})$$

avec

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I-16})$$

Le système d'équation (I-16) se résout de manière auto-cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette théorie néglige les effets d'échange-corrélation.

En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi_e(\rho_1, \rho_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\rho_1) \Psi_1(\rho_2) \dots \\ \Psi_2(\rho_1) \Psi_2(\rho_2) \dots \\ \dots \end{vmatrix} \quad (\text{I-17})$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer [7].

I-4-La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\mathbf{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3n$ de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964[10] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I-5-Théorie de la fonctionnelle de densité de Hohenberg-Kohn-Sham :

La DFT s'appuie sur les deux théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn [10]. Le premier stipule que l'énergie E de l'état fondamental d'un système électronique en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho] \quad (\text{I-18}).$$

Dans l'éq. (I.18), $F[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, elle est inconnue explicitement mais reste universelle dans le sens où elle ne dépend pas du système. Le deuxième théorème quant à lui s'énonce comme suit :

Pour un potentiel externe et un nombre d'électrons donnés, l'énergie totale du système est minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Pour appliquer cette théorie Kohn et Sham écrivent alors $F[\rho]$ sous la forme [11] :

$$F[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I-19})$$

Dans Eq. (I-19), le premier terme décrit la répulsion coulombienne entre les électrons, le second est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction $T_0[\rho]$, quant au terme restant, $E_{xc}[\rho]$, c'est l'énergie d'échange-corrélation.

Le potentiel d'échange-corrélation est défini par [11] :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I-20})$$

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron – électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que $E_{xc}[\rho]$ n'est connu qu'approximativement [12].

I-6-Solution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équations de la forme suivante [12]:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right] \Phi_m = \epsilon_m \Phi_m \quad (\text{I-21})$$

\hat{H}_{KS}

\hat{H}_{KS} ci-haut étant l'hamiltonien de Kohn-Sham.

Les différentes méthodes ab initio de calcul de la structure électronique sont fondées sur la DFT et peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\Phi_m(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^P C_p^m \Phi_p^b(\mathbf{r}) \quad (\text{I-22})$$

où $\Phi_p^b(\mathbf{r})$ sont les fonctions formant la base et les C_p^m les coefficients du développement.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m .

Ayant choisi une base et, une valeur finie de P, l'équation (I-21) se transforme sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots \\ \langle \Phi_i^b | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \Phi_i^b | \Phi_j^b \rangle \\ \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dots \\ C_1^m \\ \dots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I-23})$$

Dans laquelle apparaissent les éléments de matrice de l'Hamiltonien H mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement S , c'est à dire. :

$$(H_{ij} - \epsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{I-24})$$

où :

$$H_{ij} = \langle \Phi_i^b | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle \quad (\text{I-25})$$

et

$$S_{ij} = \langle \Phi_i^b | \Phi_j^b \rangle \quad (\text{I-26})$$

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible.

La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (1). On commence d'abord par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} , construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (\text{I-27})$$

Lorsque les éléments de la matrice H et de recouvrement S sont calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation du système suivant:

$$(H - \varepsilon_m S)C_p^m = 0 \quad (\text{I-28})$$

Ensuite, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée comme suit :

$$\rho_{out}(\mathbf{r}) = \sum_{occ} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-29})$$

Cette dernière étape termine le premier cycle et un procédé d'accélération de la convergence est utilisé pour construire une nouvelle densité en mélangeant cette densité de sortie ρ_{out} et la densité d'entrée de ce cycle ρ_{in} . En notant par i l'index de l'itération et par α un paramètre de mixage, en termes mathématiques ceci se traduit par :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I-30})$$

La nouvelle densité d'entrée ainsi créée, ρ_{in}^{i+1} , est alors introduite dans un cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à la convergence, déterminée par un critère fixé au préalable (la différence entre ρ_{in} et ρ_{out} par exemple). La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le

critère de convergence ($\rho_{out} - \rho_{in}$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

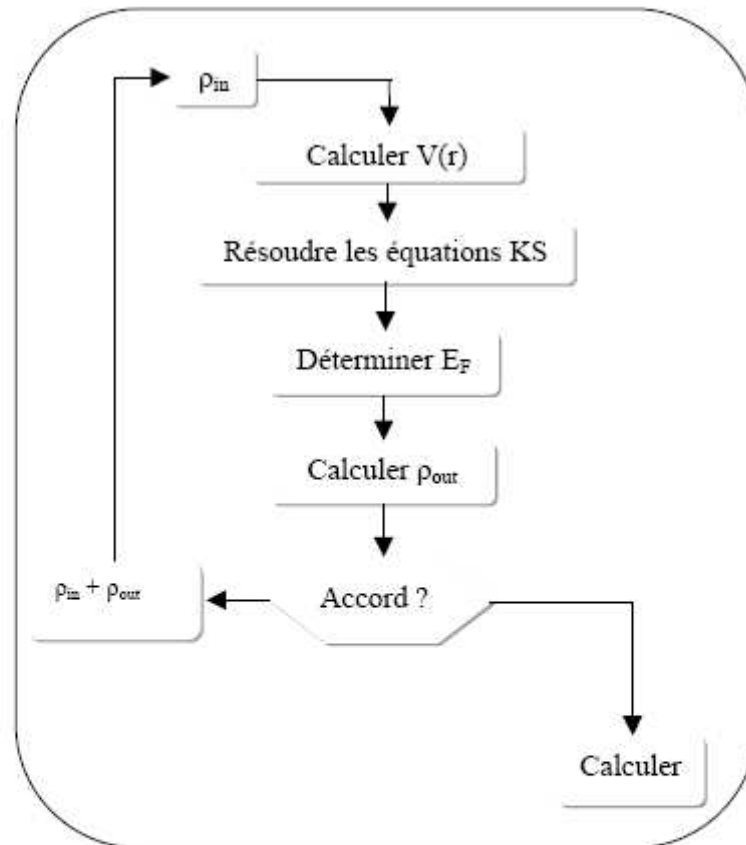


Fig. (1) : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [13].

I-7-Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées dans la littérature [14], parmi lesquelles on cite les suivantes :

I-7-1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit [11] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (1.31)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (Eq.1.20) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (1.32)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (1.33)$$

La fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

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

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [15]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (1.35)$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [16]. Il existe aujourd'hui dans la littérature différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$, dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [17].

En utilisant la LDA (Eq.1.31) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\varepsilon_{xc}(\rho) \rho(r) dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [18,21], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [22].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [23] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{I-36})$$

avec le potentiel local V_{xc}

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{I-37})$$

Dans l'équation (1-37), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [24]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = 2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{I-38})$$

laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (1.37)

I-7-2. Introduction du spin (LSDA)

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ϵ_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [25,26]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \epsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I-39})$$

où $\epsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

I-7-3. La méthode des gradients généralisés (GGA)

L'approximation des gradients [27,28] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathcal{F} qu'à travers la densité $\rho(\mathcal{F})$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(\mathcal{F})$ que son gradient $\nabla\rho(\mathcal{F})$. Ainsi on écrit

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\mathcal{F} \rho(\mathcal{F}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathcal{F}), \nabla\rho(\mathcal{F})) \quad (\text{I-40})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [29,30]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [31].

Chapitre II

Méthode de calcul de la structure électronique

II-1-Introduction :

Pour comprendre les différentes propriétés des solides, il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans ces derniers, et ceci est en lien direct avec les méthodes de calcul qu'on classe en trois groupes : *Les méthodes empiriques, semi-empiriques* et enfin celles dites *ab-initio*. Dans ce qui suit nous passons en revue certaines de ces méthodes et discutons leurs avantages et inconvénients.

II-2- La méthode du pseudopotentiel :

La méthode des pseudopotentiels est une extension de la méthode *OPW* introduite par *Herring* [32,33] 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 [34] et communément appelé pseudopotentiel.

On sépare donc les électrons de l'atome en électrons de coeur et en électrons de valence. Ces derniers occupent les couches les plus externes intervenant dans les liaisons chimiques. Les électrons du coeur 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 coeur, 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-2-1 Le formalisme mathématique

D'après les Réfs. [32,33], la fonction d'onde Ψ est donnée par la somme d'ondes planes Φ_k^v et d'états atomiques occupés du cœur Φ_k^c

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (\text{II-1})$$

La fonction Ψ_k devant être orthogonale aux états du cœur Φ_k^c on a donc [32,33] :

$$\langle \Phi_k^c | \Psi_k \rangle = 0 \quad (\text{II-2})$$

d'où

$$\Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (\text{II-3})$$

La fonction Ψ_k vérifie l'équation de schroedinger :

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (\text{II-4})$$

et le remplacement de l'expression (II-3) dans (II-4), donne:

$$H\Phi_k^v - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (\text{II-5})$$

mais puisque

$$H\Phi_k^c = E_k^c \Phi_k^c \quad (\text{II-6})$$

Donc :

$$H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \left[\Phi_k^v + \sum_c - \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \right]$$

$$H\Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (\text{II-7})$$

Avec :

$$V_R \Phi_k^v = \sum (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (\text{II-8})$$

L'écriture condensée de l'équation (II-7) donne:

$$(H + V_R) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (\text{II-9})$$

Où

$$\left[p^2 / 2m + V_c + V_R \right] \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (\text{II-10})$$

V_c est un potentiel négatif attractif du cœur et V_R est un potentiel positif répulsif. La somme $V_p = V_c + V_R$ donne le pseudopotentiel dont l'intensité est généralement faible.

Notons que dans l'équation (II-10) Φ_k^v est la pseudo fonction d'onde, cependant, la valeur de l'énergie $E_k = E(k)$ correspond à la vraie énergie propre de Ψ_k .

II-2-2. Calcul des éléments de matrice du pseudopotentiel :

Le pseudopotentiel V_p est en général un opérateur non local et il n'est introduit dans les calculs que par l'intermédiaire de ses éléments de matrice. Donc pour le connaître, il est nécessaire d'avoir l'ensemble de ses éléments de matrice calculés sur une base complète de fonctions. La base complète de fonctions qui est le plus souvent utilisée est celle formée par l'ensemble complet des ondes planes :

$$|k^\mu\rangle = (1/\sqrt{\Omega}) \exp(ik^\mu r) \quad (\text{II-11})$$

où le vecteur d'onde k^μ est un vecteur quelconque de l'espace réciproque, qui ne doit pas être restreint à la seule première zone de Brillouin si l'on veut que la base soit complète. Dans cette base, l'élément de matrice V_p entre deux ondes planes de vecteurs d'onde respectifs k^μ et $k^\mu + q^\mu$ sera noté $\langle k^\mu + q^\mu | V_p | k^\mu \rangle$.

Par définition on a

$$V_p = V_c + \sum_c (E_k - E_c) |\Phi_k^c\rangle \langle \Phi_k^c|$$

Et donc

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V_p | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V_c | \mathbf{k} \rangle + \sum_c (E_k - E_c) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Phi_k^c \rangle \langle \Phi_k^c | \mathbf{k} \rangle \quad (\text{II-12})$$

Le potentiel d'origine V_c donné par $V_c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ est local et ses éléments de matrice $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V_c | \mathbf{k} \rangle$ ne dépendent en fait pas de \mathbf{k} , mais seulement de \mathbf{q} soit :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V_c | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int V_c(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_0} \frac{1}{N_m} \sum_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}) \int V_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R})) d^3\mathbf{r} = \tilde{S}_q V_q \end{aligned} \quad (\text{II-13})$$

Où nous avons introduit le facteur de forme de chacun des potentiels atomiques

$$V_q = \frac{1}{\Omega_0} \int V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-14})$$

Ainsi que le facteur de structure du système formé par l'ensemble des ions dans la configuration quelconque où chacun de ces derniers occupe une position \mathbf{R} qui ne coïncide pas nécessairement avec un site périodique $\mathbf{R}(0)$ du réseau de Bravais du cristal. Ce facteur de structure ne doit pas être confondu avec le facteur de structure S_q du motif cristallin.

$$\tilde{S}_q = \frac{1}{N_m} \sum_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}) \quad (\text{II. 15})$$

Dans le cas particulier où les ions occupent les sites $\mathbf{R}(0)$ du réseau de Bravais, alors

$$\tilde{S} = \tilde{S}_q^{(0)} = \begin{cases} 0 & \text{Si } q \notin \text{au réseau réciproque} \\ 1 & \text{Si } q \in \text{au réseau réciproque} \end{cases} \quad (\text{II-16})$$

Par ailleurs on a :

$$\langle \Phi_k^c | k^p \rangle = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \int_{\Omega} \Phi_k^{c*}(\mathcal{F} - \mathcal{R}) \exp(ik^p \mathcal{F}) d^3 \mathcal{F} \quad (\text{II-17})$$

$$= \frac{1}{\Omega^{1/2}} \exp(ik^p \mathcal{F}) \int_{\Omega} \Phi_k^{c*}(\mathcal{F} - \mathcal{R}) \exp ik^p (\mathcal{F} - \mathcal{R}) d^3 \mathcal{F}$$

$$\langle k^p + q^p | \Phi_k^c \rangle = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \exp -i(k^p + q^p) \mathcal{R} \int_{\Omega} \Phi_k^c(\mathcal{F} - \mathcal{R}) \exp -i(k^p + q^p)(\mathcal{F} - \mathcal{R}) d^3 \mathcal{F} \quad (\text{II-18})$$

$$\langle k^p + q^p | \Phi_k^c \rangle \langle \Phi_k^c | k^\mu \rangle = 1/N_m \exp(-iq^p \mathcal{R}) f_{n,k}^* f_{n,k+q^p} \quad (\text{II-19})$$

Où on a posé

$$f_{n,k} = \frac{1}{\Omega_0^{1/2}} \int_{\Omega} \Phi_k^c(\mathcal{F}) \exp(-ik^p \mathcal{F}) d^3 \mathcal{F} \quad (\text{II-20})$$

L'élément de matrice $\langle k^p + q^p | V_p | k^\mu \rangle$ est donc égal au produit du facteur de structure \tilde{S}_q par l'expression:

$$\tilde{W}_q(k^\mu) = V_q + \sum_c (E_k - E_k^c) f_k^* f_{q+k} \quad (\text{II-21})$$

Appelée *facteur de forme du pseudo potentiel*, soit donc

$$\langle k^p + q^p | V_p | k^\mu \rangle = \tilde{S}_q \left\{ V_p + \sum_c ((E_k - E_k^c)) f_k^* f_{k+q} \right\} \quad (\text{II-22})$$

$$\langle k^p + q^p | V_p | k^\mu \rangle = \tilde{S}_q \tilde{W}_q(k^\mu) \quad (\text{II-22})$$

Et les difficultés rencontrées lors du calcul du pseudopotentiel sont celles contenues dans le calcul de son facteur de forme \tilde{W}_q .

Le fait que $\langle k^p + q^p | V_p | k^\mu \rangle$ dépend en général aussi bien du vecteur k^μ que de q^μ provient du fait qu'il, n'a pas une expression locale $V_p(\mathcal{F})$. Notons cependant, que cette dépendance de k^μ disparaît si l'on se contente d'un modèle

phénoménologique local $V_p(\mathbf{r})$ pour V_p . Lorsque le pseudopotentiel exact V_p est remplacé par une forme approchée locale $V_p(\mathbf{r})$, la transformée de Fourier de celle-ci est égale au produit $V_q = \tilde{S}_q \tilde{W}_q$.

$$V_p(\mathbf{r}) = \tilde{W}(\mathbf{r}) * \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{W}(\mathbf{r} - \mathbf{K}) \quad (\text{II-23})$$

Où $\tilde{W}(\mathbf{r})$ est définie comme la transformée de Fourier réciproque du facteur de forme \tilde{W}_q . La relation (II .23) montre que la forme approchée local $V_p(\mathbf{r})$ d' un pseudopotentiel peut toujours être considérée comme une somme de pseudo-potentiels atomique $\tilde{W}(\mathbf{r} - \mathbf{K})$ centrés sur les différents sites atomiques \mathbf{K} [35].

II-2-3. Quelques modèles de pseudopotentiels

II-2-3.1- Le modèle local :

Le modèle le plus simple est un potentiel local dépendant de la variable r , et plusieurs formes de ce type existent.

Dans le premier modèle le potentiel est coulombien à grandes distances et tend vers un potentiel constant dans la région du cœur. Mathématiquement on l'exprime ainsi :

$$V(r) = \begin{cases} -Ze/r & r > r_c \\ Ze/r_c & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

Où

Z : est le nombre d'électrons de valence.

r_c : le rayon du cœur atomique.

Une autre forme de potentiel similaire et beaucoup utilisée est celle dite du cœur vide proposée par Ashcroft [36], le potentiel dans ce cas a la forme :

$$V(r) = \begin{cases} -Ze/r & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II. 25})$$

Heine et Abarenkov ont introduit plus de flexibilité par l'ajout d'un potentiel A considéré comme constant dans la région du cœur [37]. Dans ce cas la forme du potentiel devient:

$$V(r) = \begin{cases} -Ze/r & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-26})$$

II-2-3.2. Le modèle non local :

Dans ce cas, on tient compte de la région du cœur et le pseudopotentiel est essentiellement non local, dépendant aussi bien de r que de l'énergie E . La correction due à la non localité apportée aux potentiels locaux précédents est donnée par [38]:

$$V_{NL}(r, E) = \sum_I A_I(E) f_I(r) P_I \quad (\text{II-27})$$

Où

$A_I(E)$ est une fonction dépendant de l'énergie des états du cœur.

P_I est le projecteur sur la $I^{\text{ème}}$ composante des moments angulaires.

Et $f_I(r)$ est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur, elle peut prendre plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carrée de Heine-Abarenkov, ou d'Ascroft.

II-2-4. Pseudopotentiels *ab initio*

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudopotentiels *ab initio*. Notre traitement suivra essentiellement celui des Réfs. [39, 40].

Il existe deux types fondamentaux de pseudopotentiels *ab initio*, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir [39] :

- les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman *et al.* [41]
- les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [42].

II-2-4-1 Pseudopotentiels à norme conservée

Ces pseudopotentiels conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon de coupure r_c choisi auparavant. Ces fonctions appelées pseudofonctions propres, doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes de valences au-delà de r_c . Cependant elles sont moins oscillatoires que les vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs K^p très inférieurs à celui requis dans le traitement des vraies fonctions d'onde. Le potentiel du cœur ionique est dit dur tandis que le pseudopotentiel est plus *doux* et de préférence *transférable*. Le terme *doux* signifie que le développement des pseudofonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la *transférabilité* est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propres atomiques d'autres configurations de manière précise par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée.

Si le pseudopotentiel est tel que la charge intégrée dans la région du cœur ionique correspondant à celle de la pseudofonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c , le potentiel est dit à norme conservée [41]. Notons que pour $r < r_c$, les pseudofonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit:

$$\int_0^{r_c} \phi^{PS*}(\vec{r}) \phi^{PS}(\vec{r}) r^2 dr = \int_0^{r_c} \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) r^2 dr \quad (\text{II-28})$$

Dans cette équation, les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomiques de référence, et cela entraîne une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée sont variables en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudopotentiels est dit « semi-local » car un $V^{PS}(\vec{r})$ différent est généré pour chaque valeur de l .

II-2-4-2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)

L'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition car ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important [43], [44] ; il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme.

En 1990, Vanderbilt [42] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

II-3-La méthode des ondes planes augmentées linéarisée ou FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée diffère de celle du pseudopotentiel précédemment décrite, elle est assez générale et bien adaptée à de nombreux problèmes. Cette partie est consacrée à la description sommaire de cette méthode, notre exposé suivra les développements des Réfs. [12, 13].

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [45,46], reprise ensuite par Andersen [47], elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW.

Dans cette dernière le potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-29})$$

Ceci est à l'origine du nom de la méthode.

La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux [2]. Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons.

La méthode APW étant le 'parent direct' de la FP-LAPW, nous jugeons nécessaire et naturel de bien comprendre en quoi elle consiste.

II-3.1. La méthode APW :

En 1937, Slater [45] a développé la méthode APW en remarquant qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « *Muffin-Tin* » (MT), ces dernières c.à.d le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R.

En outre, dans l'espace entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. De ce qui précède, les fonctions d'onde des électrons dans le cristal sont alors 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 (2)).

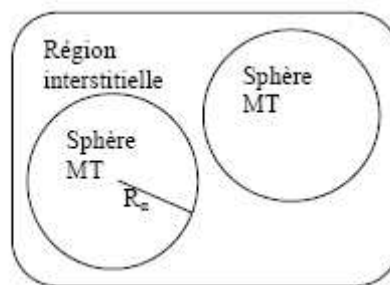


Fig. (2) : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [12] .

La fonction d'onde $\Phi(r)$ est alors de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-30})$$

Ci-haut R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la maille élémentaire tandis que C_G et A_{lm} sont 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 laquelle en unité Rydberg s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-31})$$

$V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel atomique dans la sphère et E_l est un paramètre. Les fonctions radiales définies par (II-31) sont orthogonales à tout état propre du cœur.

Le problème de cette méthode réside dans l'expression (II-30), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère. Donc, il est essentiel d'imposer cette contrainte dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} en fonction de C_G à travers le développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Le coefficient de chaque composante (lm) étant donné par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-32})$$

L'origine est prise au centre de la sphère. Les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_l , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW.

Parmi les problèmes qu'on rencontre dans la méthode APW on cite:

-Le manque de liberté variationnelle dû à la fixation de E_l qui conduit à ce que les énergies dans les différentes bandes d'énergie pour un point k donné ne

peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Il est alors nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

-Dans l'équation (II-32) la relation du coefficient A_{lm} , $U_l(R_\alpha)$ apparaît dans le dénominateur, et il peut arriver que pour des valeurs du paramètre d'énergie E_l , $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients divergent. Ceci entraînera des difficultés numériques, c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [48] et par Anderson [47].

En 1975, Anderson a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues pour une énergie E_l donnée. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure de bandes, flexible et précise. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW.

II-3.2. La méthode FP-LAPW:

Dans la méthode FP-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 $\mathcal{U}_l^{\&}(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode APW (II.31) mais avec un E_l fixe. La fonction $\mathcal{U}_l^{\&}$, en unités Rydberg, satisfait l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\mathcal{U}_l^{\&}(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.33})$$

La combinaison des fonctions radiales U_l et $\mathcal{U}_l^{\&}$ assure la continuité avec les ondes planes de la région interstitielle à la surface de la sphère MT.

Les fonctions d'onde ainsi augmentées sont alors utilisées comme fonctions de base de la méthode FP-LAPW, ainsi nous avons :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} Y_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs, en effet si E_l diffère un peu de l'énergie propre de bande E , la combinaison linéaire de l'éq. (II.34) reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs prises toute seules.

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) Y_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.35})$$

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

Dans cette méthode les calculs perdent un peu en précision par rapport à la méthode APW dont les fonctions d'onde sont plus correctes. La méthode FP-LAPW entraîne une erreur d'ordre $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'onde et une autre sur les énergies de bandes d'ordre $(E - E_l)^4$. Malgré ces inconvénients mineurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base permettant, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large.

Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques, dont chacune correspond à une énergie E_l et où la solution sera obtenue séparément [49].

En résumant quelque avantage de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

-Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation tandis que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

-Le problème d'asymptote dans la méthode APW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.

-La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à celle de la méthode APW à l'intérieur de la sphère. Ceci provient du fait que les fonctions de base de la FP-LAPWs possèdent plus de liberté variationnelle que celles de la méthode APWs où le paramètre E_l est fixe au lieu d'être variationnel.

- Lors du passage de la méthode LAPW à la APW, l'erreur introduite est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ pour les fonctions d'ondes et $(E - E_l)^4$ pour les énergies de bandes.

II-3.3. Effet de l'énergie de linéarisation

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. [2]

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\mathcal{U}_l^{\&}(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dépend du choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes

[47]. Cependant si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème est résolu.

II-3.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [47] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales $4f$ [50, 51], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [52, 53, 54]. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-cœur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Dans ce cas on contourne la difficulté en utilisant la méthode LAPW+LO de Singh [52] mieux adaptée au traitement du problème.

II-3.4.1. La méthode LAPW+LO :

Dans la linéarisation de l'équation séculaire un problème se pose : Pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal donné peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valences de faible énergie (i.e. états de semi cœur). On peut citer à titre d'exemple les états p du fer [11]: Une issue est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœurs et ceci en construisant une base qui inclue les états $4p$ parmi les états de valence. Cependant, dans ce cas il y aura une portion de la charge totale en dehors de la sphère MT, car les états $3p$ sont d'énergies trop élevées. On rencontre ceci lorsque les distances le long des liaisons sont trop faibles et ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT. Ceci se produit, en particulier lorsque le composé est sous pression ou est le siège de vibrations du réseau.

Si on prend 3p et 4p comme états de valence, la base sera moins flexible pour traiter une telle situation. Cette difficulté apparaît nettement dans le calcul de gradients de champs électriques au niveau des positions du cuivre dans les supraconducteurs, par exemple le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [55]. Pour surmonter cet inconvénient de la méthode LAPW, on utilise deux fenêtres d'énergie et on résout séparément les équations séculaires résultantes. Cependant, cette méthode souffre du risque que les fonctions propres correspondant aux deux fenêtres ne soient pas orthogonales.

Une autre méthode, appelée LAPW+LO [52], utilise une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées (LO) :

$$\Phi_{LO}^{lm}(r) = \begin{cases} 0 & r \notin S \\ (A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \mathcal{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l})) Y_m^l(r) & r \in S \end{cases}$$

(II-36)

Avec ce choix on peut traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m [13]

II-3.4.2. La méthode APW+lo :

Le problème handicapant de la méthode APW est la dépendance de sa base vis-à-vis de l'énergie. Dans la méthode LAPW+LO cette dépendance est éliminée, mais le prix à payer est une augmentation importante de la base utilisée, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

Sjösted, Nordstrom et Singh [56], ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en introduisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette nouvelle méthode est appelée APW+lo et correspond à une base indépendante de l'énergie à la manière de la méthode LAPW+LO, mais cependant ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en

considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base APW+lo est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(1) Des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l^α :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

(2) Des orbitales locales :

$$\Phi_{lo}^{lm}(r) = \begin{cases} 0 & r \notin S \\ (A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} U_l^{\&}(r, E_{1,l})) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-38})$$

Les orbitales locales ne sont plus notée (LO) comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO ,mais (lo) pour les distinguer. Les orbitales locales (lo) sont relativement similaires aux orbitales (LO) mais elles s'écartent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales (lo) sont nulles sur la sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales (lo) sont toutes les deux continues à la limite de la sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un. [13].

Chapitre III

Etude ab initio des semiconducteurs massifs III-V GaAs, AlAs, et II-VI ZnTe, ZnSe

III.1. Les Semiconducteurs GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe

Dans ce chapitre nous allons utiliser deux méthodes de calculs ab initio pour explorer les propriétés de ces semiconducteurs. La disponibilité de données expérimentales pour ces derniers permettant alors de juger de la précision de calcul de ces deux méthodes à savoir la FP-LAPW et le pseudo-potential ab initio.

III.1.1- Détails de calcul :

Les composés GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe cristallisent dans la structure zinc-blende [57] qui est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale le long de la direction [111], et dans le cas du ZnS, l'un de ces deux réseaux contient les atomes de Zinc (Zn) tandis que l'autre contient les atomes de Soufre (S).

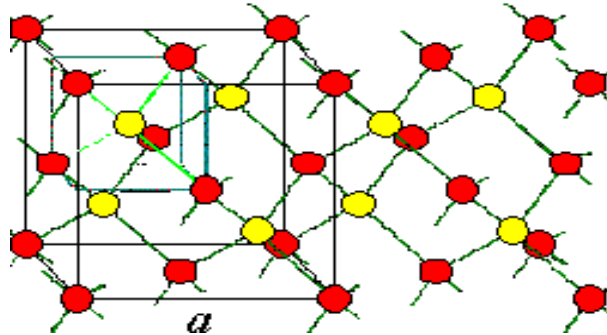


Figure (3) : la structure cristalline de zinc-blende [3]

Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes occupant les positions suivantes : $(0\ 0\ 0)$; $(0\ 1/2\ 1/2)$; $(1/2\ 0\ 1/2)$; $(1/2\ 1/2\ 0)$; $(1/4\ 1/4\ 1/4)$; $(1/4\ 3/4\ 3/4)$; $(3/4\ 1/4\ 3/4)$; $(3/4\ 3/4\ 1/4)$, l'unité de longueur étant le paramètre de maille a .

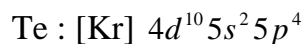
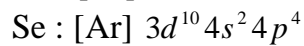
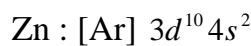
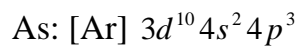
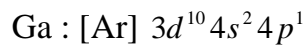
Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio WIEN2K [58]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [59,60].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les deux approximations usuelles, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrisée par Perdew et Wang [61], et l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [62].

Suivant la méthode LAPW, les fonctions d'ondes, les densités électroniques, et les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomiques avec un moment angulaire $l_{\max} = 10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles.

Dans nos calculs, nous avons utilisé un rayon R_m égale à 2 u.a pour l'Aluminium, 2.2 u.a pour l'Arsenic, le Gallium, le Selenium et le Zinc et enfin 2.4 u.a pour le Tellurium.

La configuration électronique de ces éléments est comme suit [57]:



Nous avons pris le paramètre $R_m K_{\max}$ qui contrôle la taille des bases égal à 10, R_m est ici le plus petit rayon des sphères muffin-tin auxquelles nous avons fait allusion ci-haut et K_{\max} est la valeur maximum du vecteur d'onde dans le développement en ondes planes.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin à été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [63,64]. Notons que dans ce cadre nous avons utilisé 47 points spéciaux.

III.1.2-Les Propriétés Structurales :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA).

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [65] donnée par :

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

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module de compression B est déterminé par :

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

Dans les figures 4-7 ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les binaires GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe dans leurs structures zinc-blende.

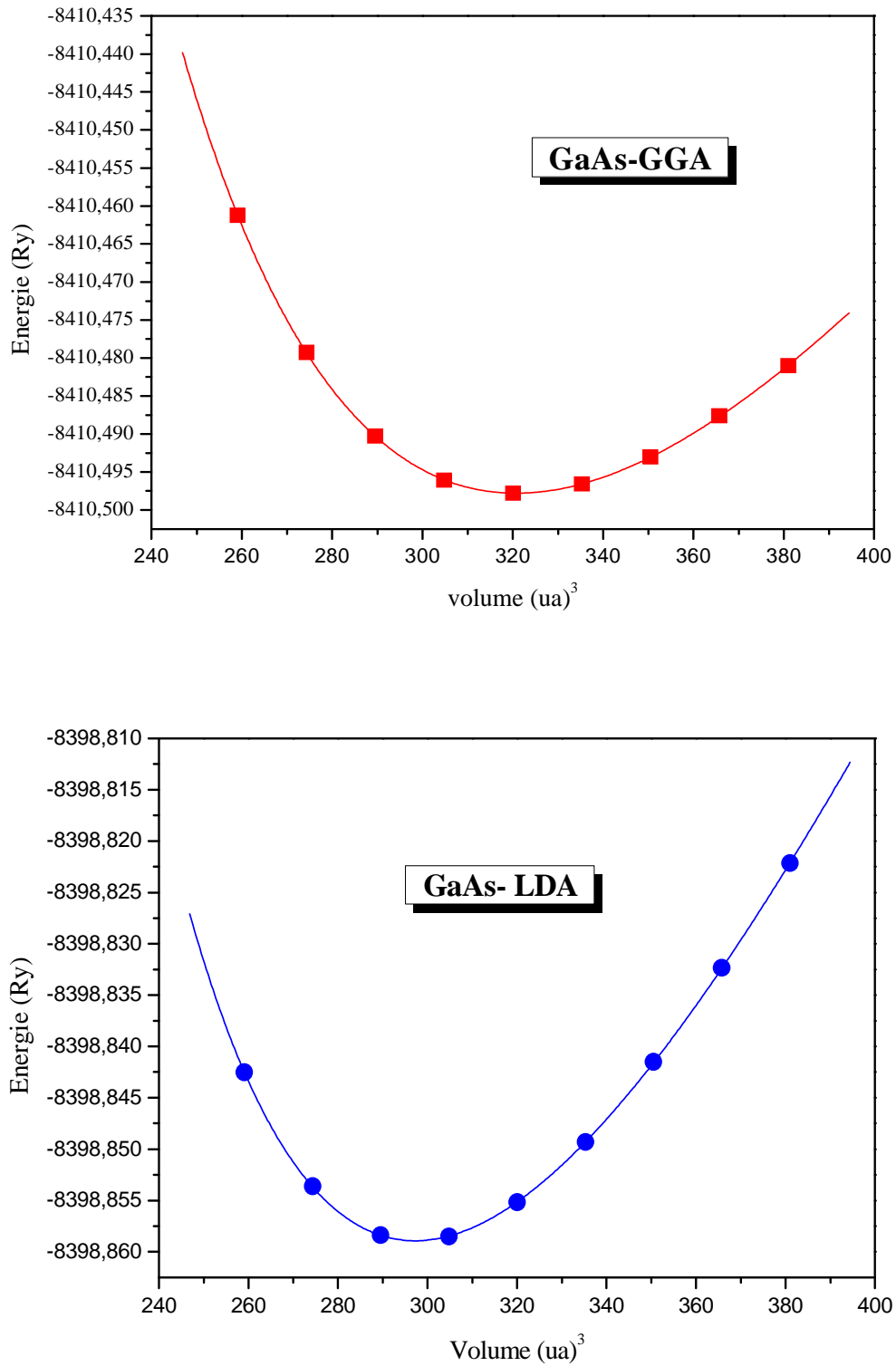


Fig. (4). La variation de l'énergie totale en fonction du volume du binaire GaAs dans les deux approximations : GGA et LDA.

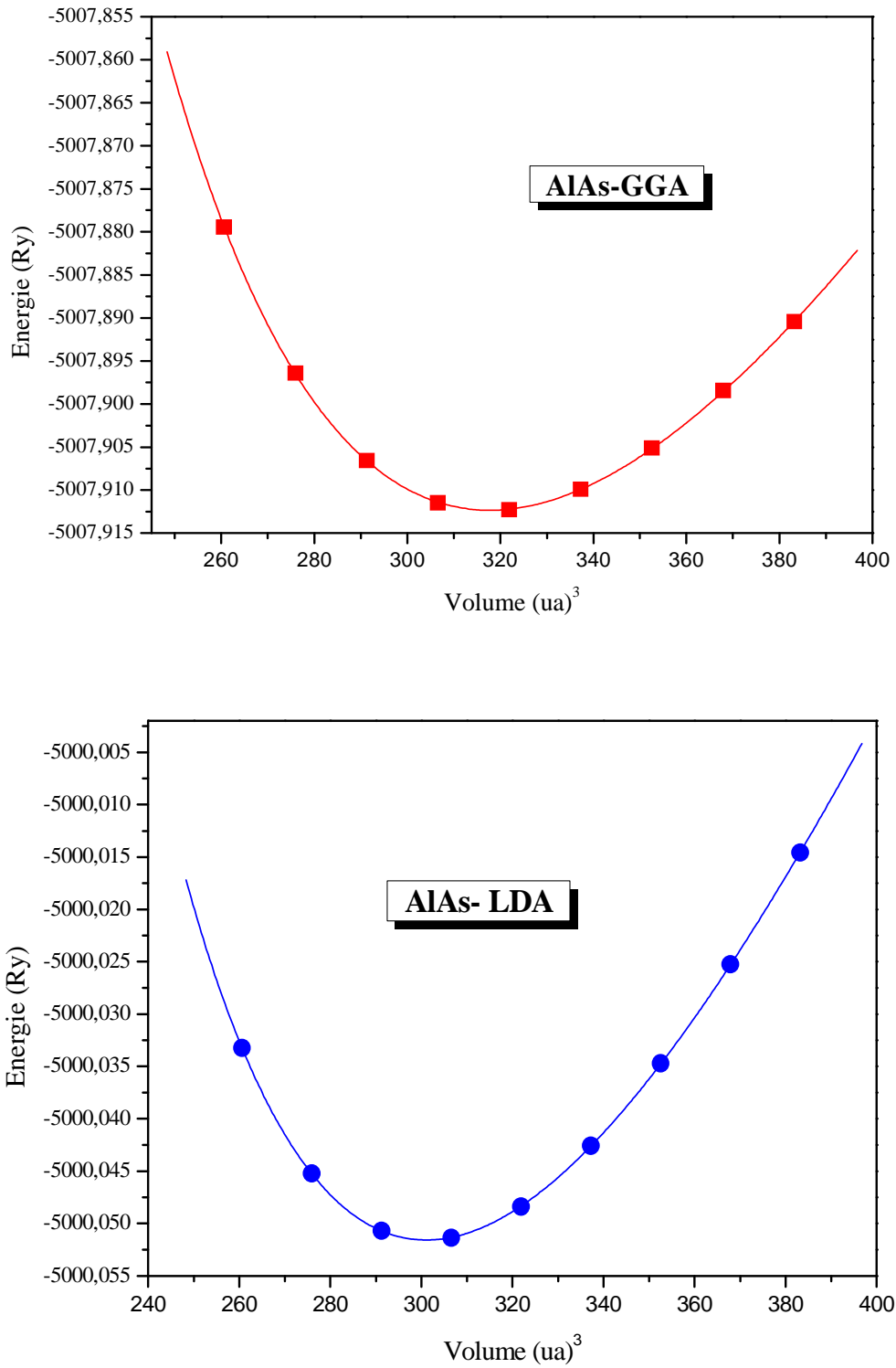


Fig. (5) La variation de l'énergie totale en fonction du volume du binaire AlAs dans les deux approximations : GGA et LDA.

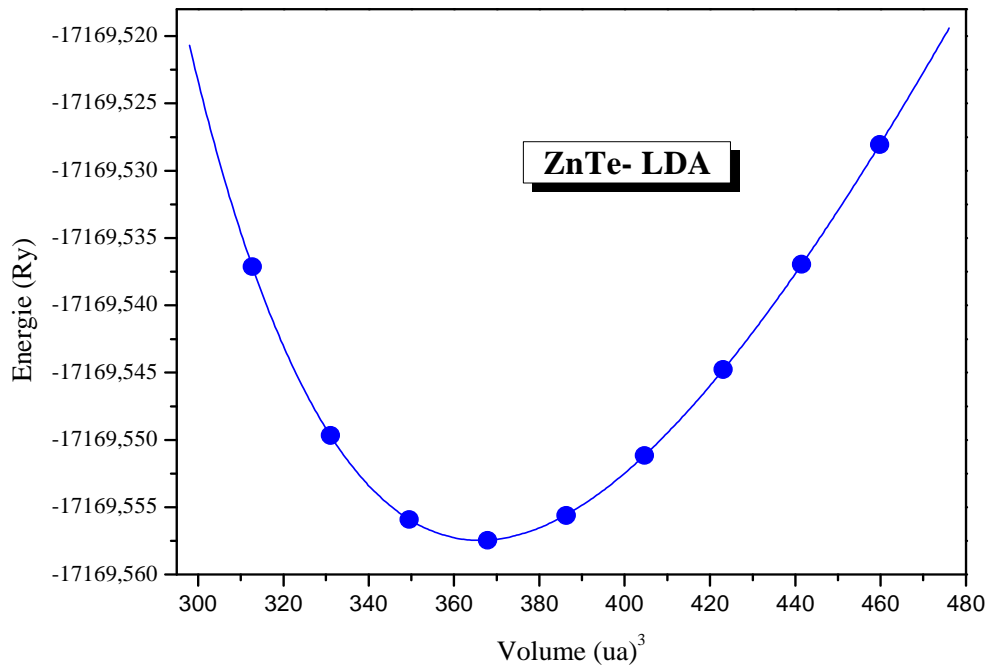
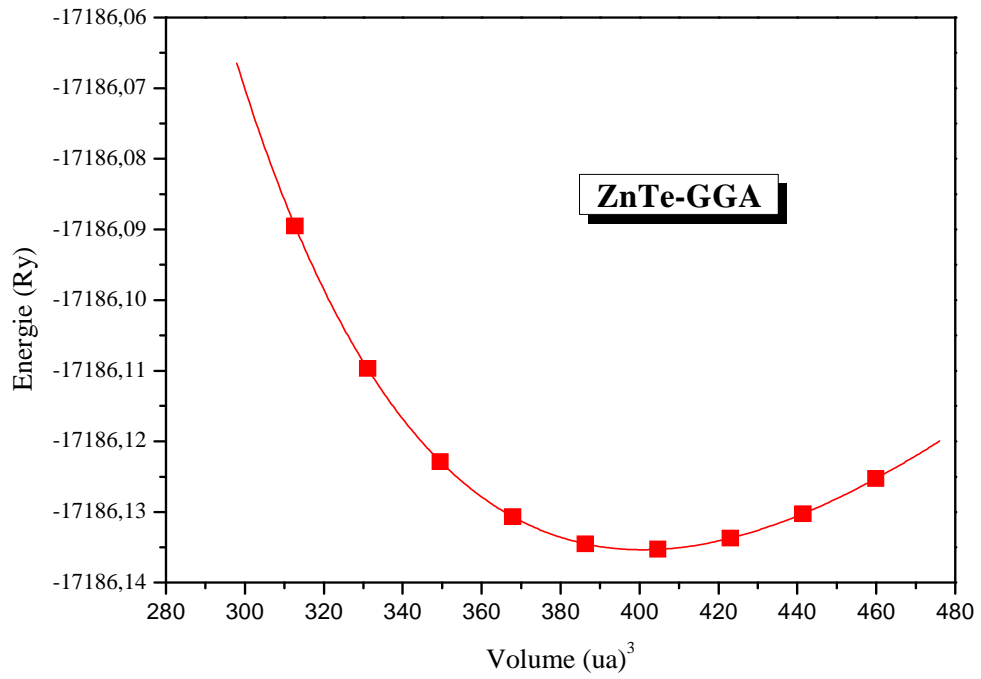


Fig. (6) La variation de l'énergie totale en fonction du volume du binaire ZnTe dans les deux approximations : GGA et LDA.

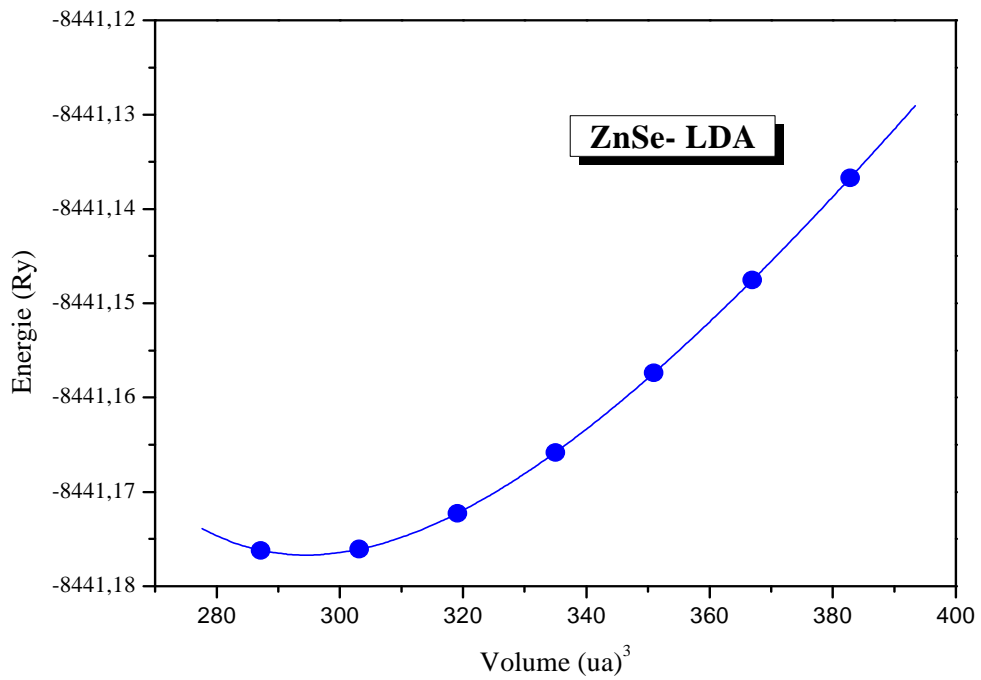
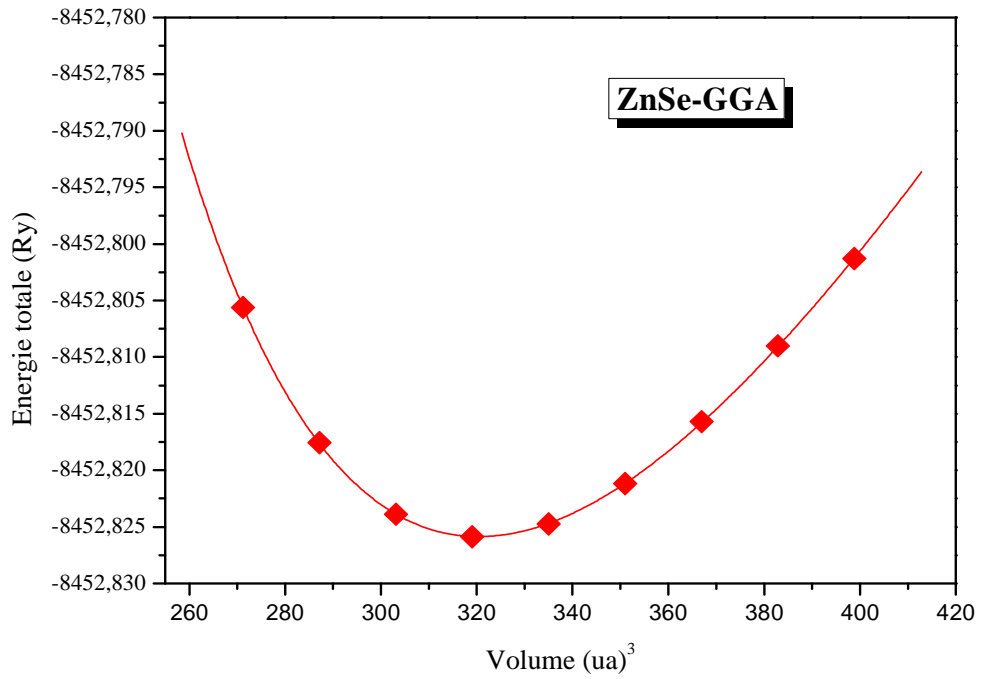


Fig. (7) La variation de l'énergie totale en fonction du volume du binaire ZnSe dans les deux approximations : GGA et LDA.

Dans le tableau (2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compression et l'énergie totale minimale calculées de façon ab initio en utilisant la LDA, et la GGA. Nous avons aussi inclus dans la table les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison. Nous remarquons, que les paramètres du réseau à équilibre obtenus par LDA pour les quatre binaires sont légèrement sous estimés par rapport aux données expérimentales, tandis qu'il sont légèrement surestimés lorsque la GGA est utilisée.

L'erreur relative dans les quatre cas, lorsqu'on utilise la GGA est cependant comprise dans l'intervalle 1,31%-1,89% alors que pour la LDA elle est comprise entre 0,33% et 1,29%, comme le montre le tableau suivant :

Tableau (1) : L'erreur relative de paramètre du réseau

	GaAs	AlAs	ZnSe	ZnTe
$\frac{\Delta a}{a} \Big _{GGA}$	1,89%	1,31%	1,65%	1,74%
$\frac{\Delta a}{a} \Big _{LDA}$	0,33%	-0,41%	-1,22%	-1,29%

Pour les calculs du module de compression, nous remarquons que les résultats obtenus par LDA pour GaAs et AlAs sont en accord par rapport aux données expérimentales, tandis qu'ils sont sous-estimés lorsqu'on utilise la GGA.

On note également que le module de compression calculé pour ZnSe et ZnTe en utilisant la LDA est surestimé par rapports aux données expérimentales et que l'utilisation de la GGA sous-estime ce même paramètre.

Tableau (2) :

Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compression B_0 (GPa), sa dérivée B'_0 , et l'énergie totale minimale E_{\min} (Ry).

	Nos Résultats		Théorie	Expérience
	LDA	GGA	T=0° K	T=300° K
GaAs				
a_0	5,6062	5,7502	5,64309	5,65325 [66]
B_0	73,76	59,72		74,8 [67]
B'_0	5,1072	4,6045		-
E_{\min}	-8398,8589	-8410,4978		-
AlAs				
a_0	5,63	5,7276	5,65326	5,6605 [66]
B_0	74,88	65,71		77[56] [67]
B'_0	4,663	4,267		-
E_{\min}	-5000,0516	-5007,912		-
ZnSe				
a_0	5,5854	5,7479	5,6547	5,668[60] [68]
B_0	74,5723	56,48		64,7 [61] [69]
B'_0	5,489	4,82		-
E_{\min}	-8441,1766	-8452,8258		-
ZnTe				
a_0	6,009	6,1935	6,0878	6,103[60] [68]
B_0	55,40	43,33		50,5 [62] [70]
B'_0	4,989	4,436		-
E_{\min}	-17169,5574	-17186,1354		-

Les résultats expérimentaux du Tableau (2) étant obtenus à une température de 300°K il est nécessaire de prévoir ce que serait le paramètre de maille à 0°K, la température pour laquelle nos calculs ab initio sont applicables. Pour cela, nous ferons une estimation en procédant par extrapolation en utilisant les coefficients de dilatation linéaire expérimentaux de ces matériaux donnés ci-dessous [71].

Tableau (3) : Les coefficients de dilatation linéaire thermique expérimentaux des quatre matériaux.

	GaAs	AlAs	ZnSe	ZnTe
$\alpha_{th} (10^{-6} K^{-1})$	6,03	4,28	7,8	8,33

Le paramètre de maille a_0 est donné par

$$a_0 = \frac{a}{1 + \alpha_{th} \Delta T}$$

Où

a_0 : est le paramètre de maille à T=0Kelvin

a : est le paramètre de maille à T=300Kelvin

α_{th} : est le coefficient de dilatation linéaire thermique.

Pour la température considérée, le changement relatif de a avec T ne dépasse guère 0.27% ce qui est en faveur de nos résultats.

III.1.3-Les Propriétés Electroniques :

III.1.3.1. Structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semiconducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

Nos résultats obtenus dans l'approximation *LDA*, et *GGA* dans la structure zinc-blende pour GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe sont illustrées dans les figures **8-11**. On remarque une certaine ressemblance entre ces structures de bandes bien que quantitativement elles sont différentes.

Pour GaAs, ZnSe et ZnTe, nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point \mathbf{k} , précisément au point Γ de la première zone de Brillouin, donc GaAs, ZnSe et ZnTe sont tous des semiconducteurs à gaps directs, contrairement à AlAs qui est un semiconducteur à gap indirect ce qui est il faut le noter conforme à l'expérience[72], et d'après nos calculs aussi avec un minimum de la bande de conduction au point X [73].

Nous pouvons aussi dire que pour les différentes figures **8-11**, les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés.

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont données dans le Tableau (4). Notons en passant que ces valeurs sont sous-estimées par

rapport à celles trouvées expérimentalement. Ceci ne doit pas être une surprise, la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous estimation est d'ailleurs connue dans la littérature et est connue sous le nom de « Problème du gap ». Elle a été adressée correctement par Sham, Schluter, et Godby [74,75]

Notons aussi qu'il est bien connu que la GGA, généralement sous estime le gap énergétique [76, 77].

Pour les binaires ZnTe et ZnSe nos résultats obtenus à l'aide de la GGA sont en accords avec les résultats obtenus dans la **Réf.** [78].

Tableau (4) : Gaps énergétiques en eV de GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe.

E_g (eV)				
	LDA	GGA	Exp.	
			T=4K	T=300K
GaAs	0,4692	0,137	1,52 [72]	1,42 [72]
AlAs	1,323	1,501	2,24 [72]	2,16 [72]
ZnSe	1,202	1,110 1.11 [78]	2,82 [72]	2,67 [72]
ZnTe	1,23	1,030 1.02 [78]	2,39 [72]	2,26 [72]

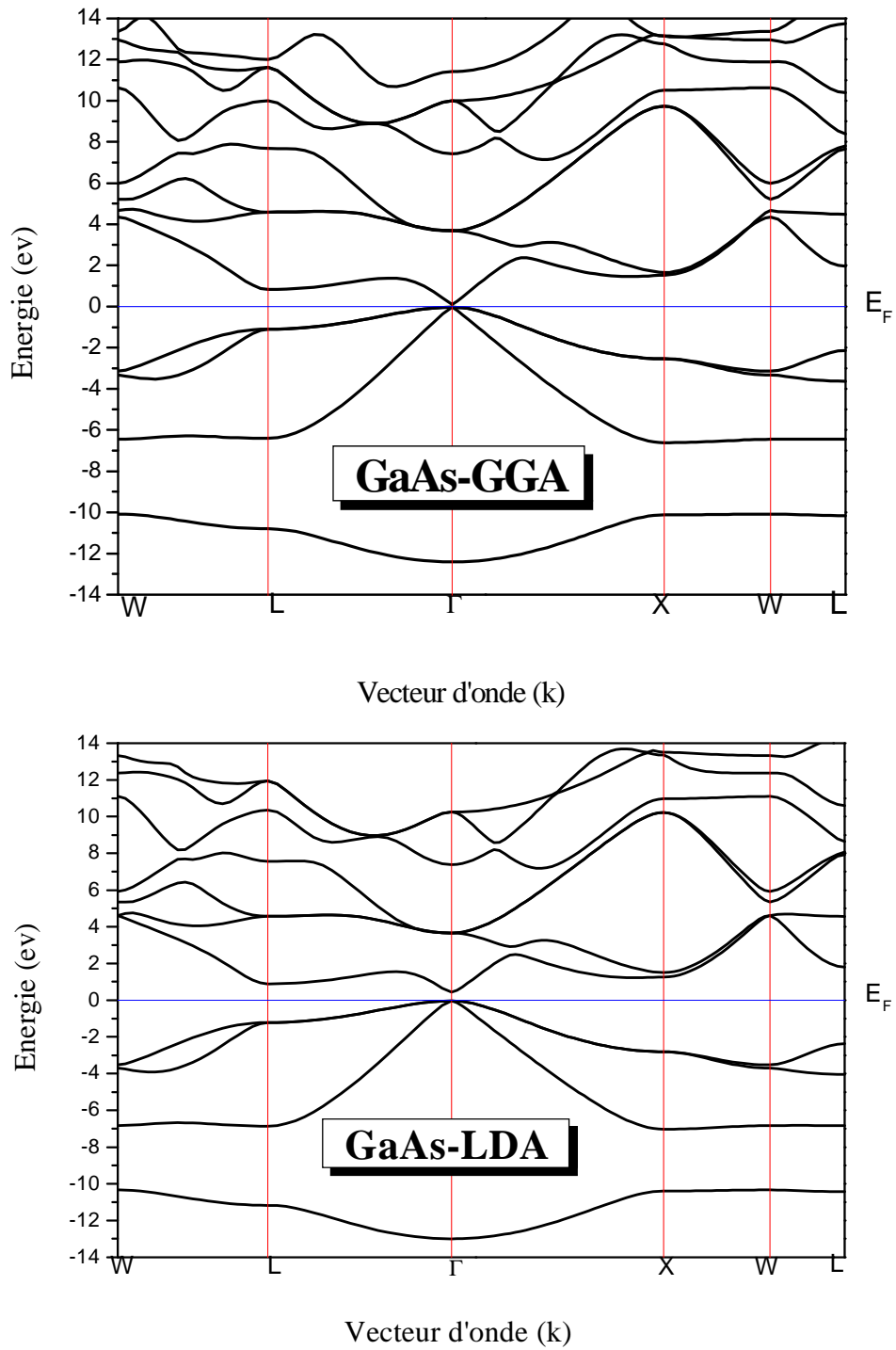


Fig. (8) Structure de bandes de GaAs, obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

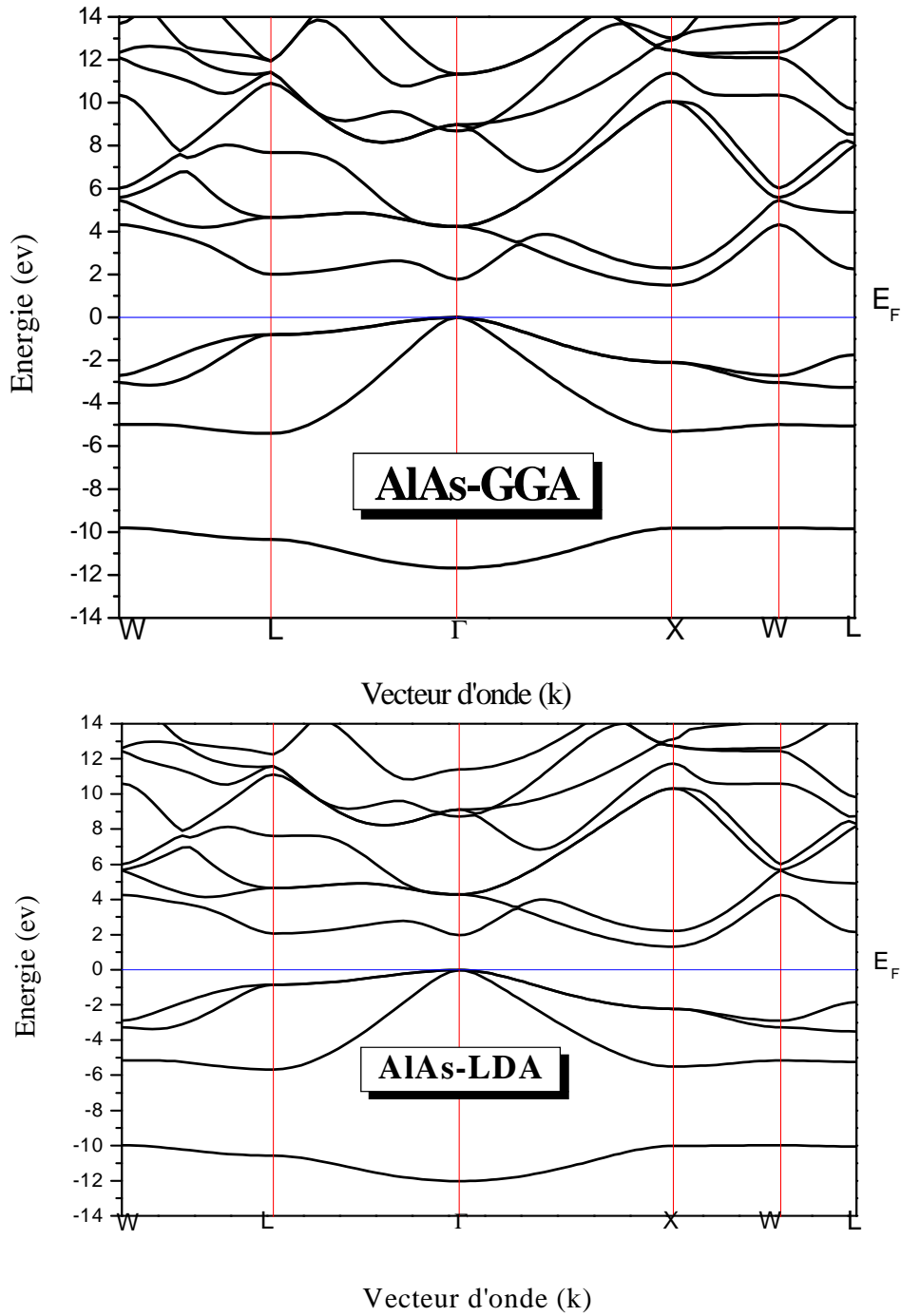


Fig. (9) Structure de bandes de AlAs, obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

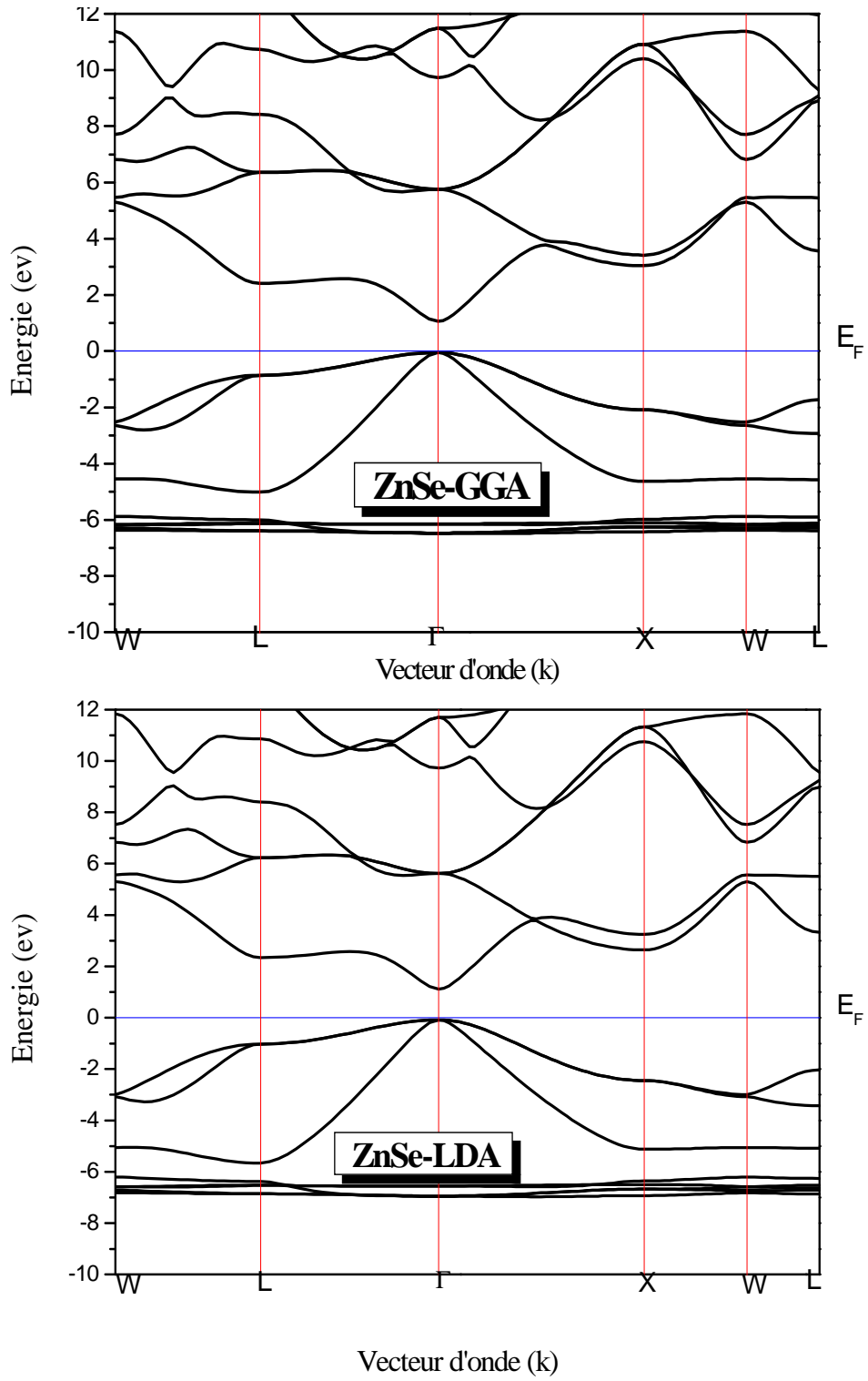


Fig. (10) Structure de bandes de ZnSe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

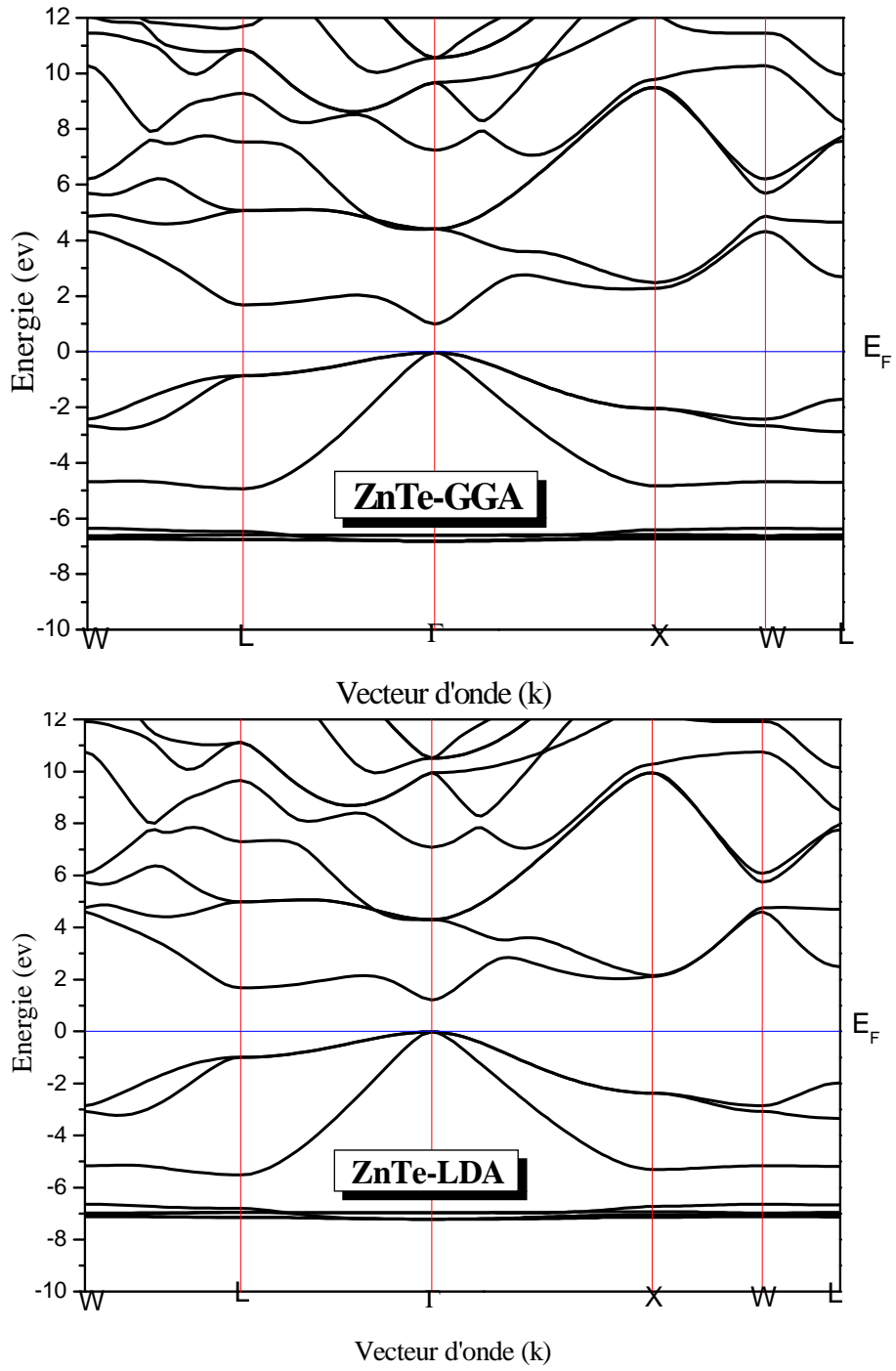


Fig. (11) Structure de bandes de ZnTe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

III.3.2. La densité d'états (DOS)

Les densités d'états totale (DOS) et partielle de GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe obtenues par la méthode FP-LAPW sont représentées dans les Figures 12-19.

On remarque que les courbes pour les composés GaAs et AlAs se ressemblent avec une légère différence, de même pour ZnSe et ZnTe. De plus on remarque que l'utilisation de la LDA ou de la GGA n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des densités d'états.

Pour la série de composés GaAs et AlAs, nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : VB1, et VB2. Dans la première région VB1 on distingue deux participations : la première est de l'orbitale p de (As) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (Ga, Al). Pour la deuxième région VB2 (la bande la plus basse), provient avec une forte participation de l'orbitale s de (As).

La bande de conduction CB1 est formée principalement des orbitales s de (Ga, Al) et p de (As).

Les densités d'états des composés : ZnSe et ZnTe à base de (Zn) ont été calculées aux valeurs des constants du réseau d'équilibre.

Nous pouvons distinguer aussi à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : VB1 et VB2. La densité d'états de ces matériaux montre que la contribution de l'orbitale p de (Te, Se) est dominante proche du maximum de la bande de valence avec une très faible contribution des deux orbitales s et p de (Zn). La région VB2 provient de deux participations, la première région, la plus importante, est de l'orbitale d du (Zn) et la deuxième est celle de l'orbitale p de (Te, Se). Pour la bande de conduction CB1 est formée principalement de l'orbitale p de (Se, Te).

Pour les binaires GaAs et AlAs, nos résultats obtenus pour les densités d'états totale (DOS) et partielle sont en accords avec les résultats obtenus dans les Réfs. [73] et [79].

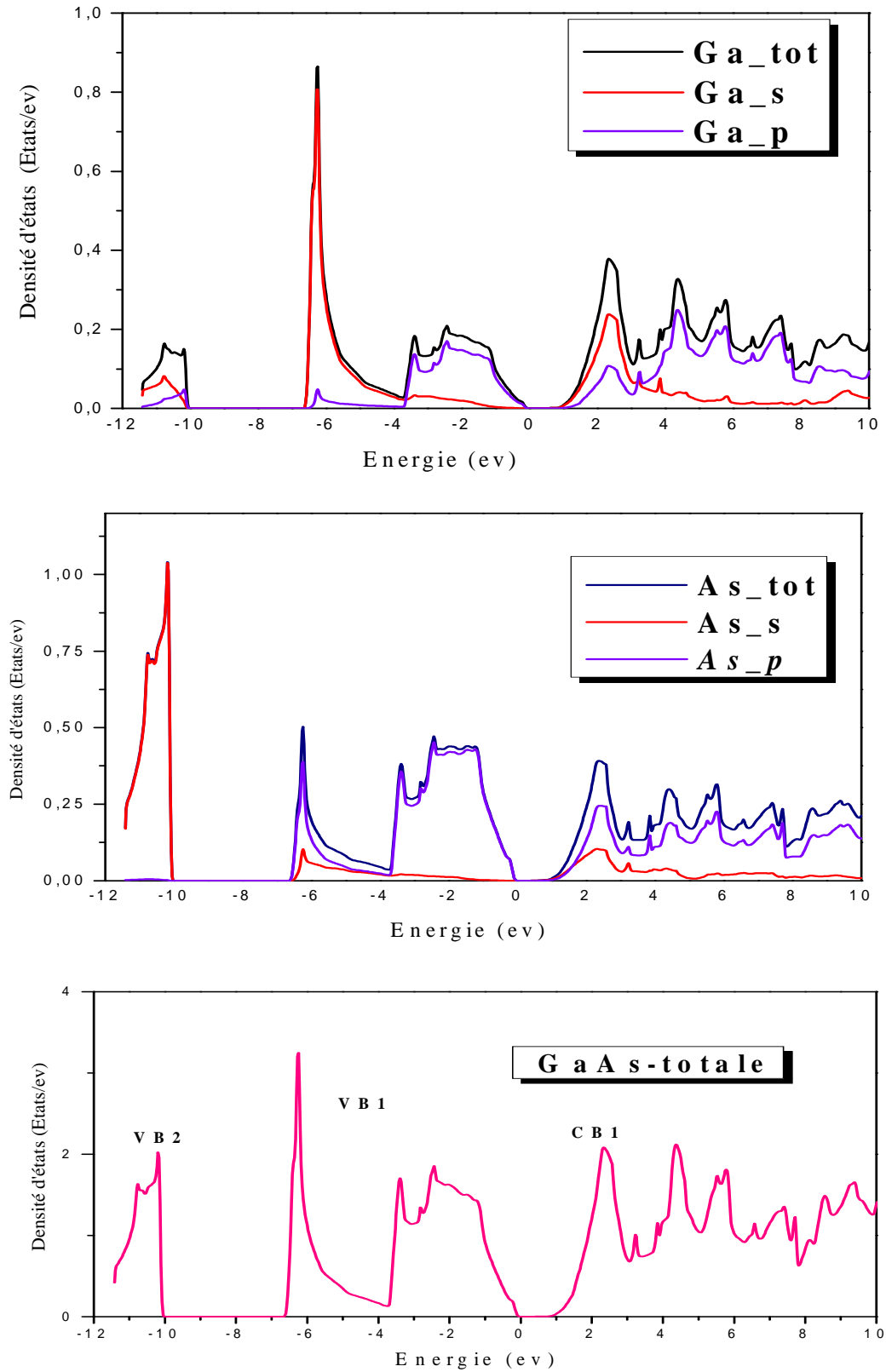


Fig. (12) Densité d'états (DOS) totale et partielle de GaAs (Zinc blende), obtenue par la GGA.

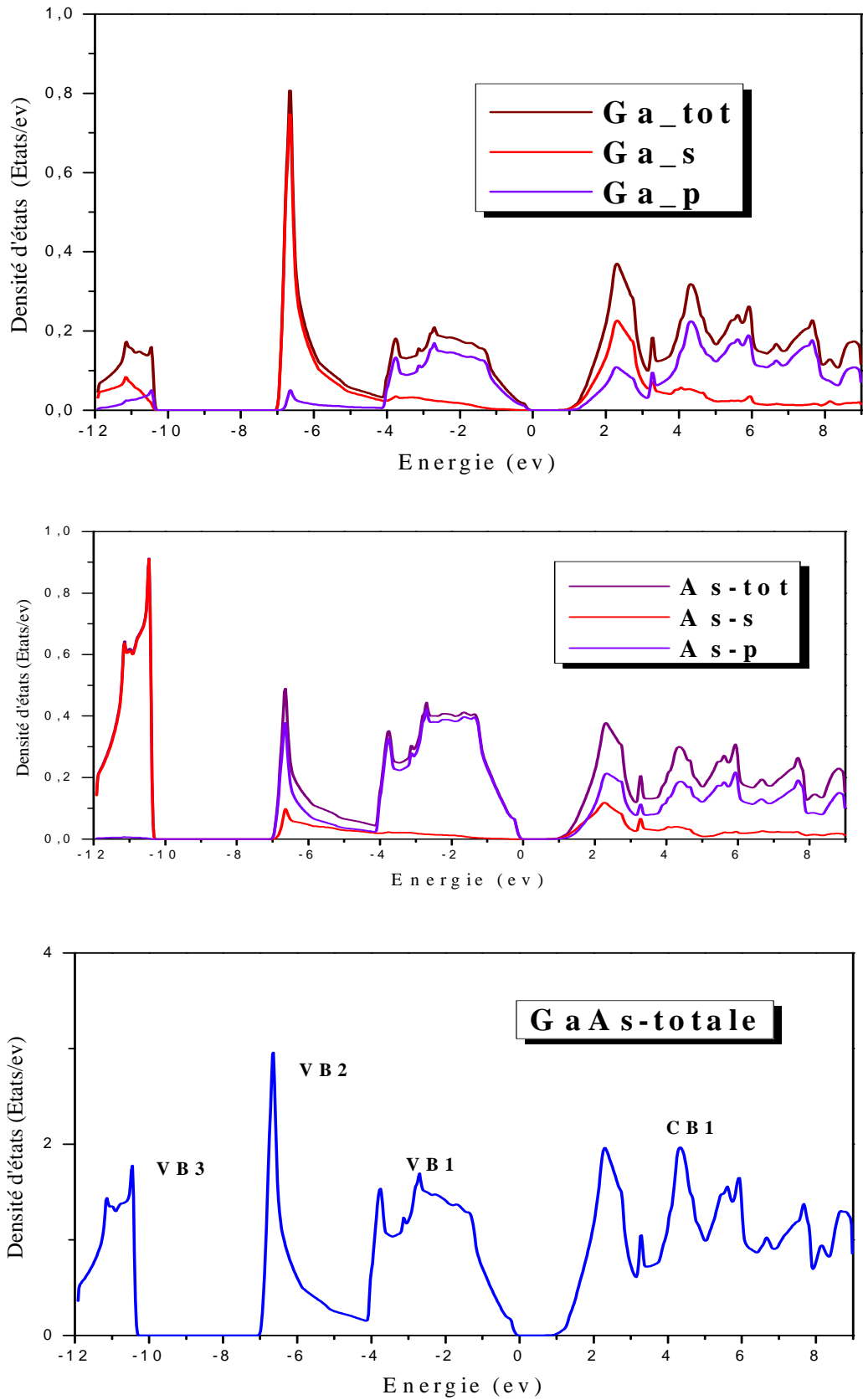


Fig. (13) Densité d'états (DOS) totale et partielle de GaAs (Zinc blende), obtenue par la LDA.

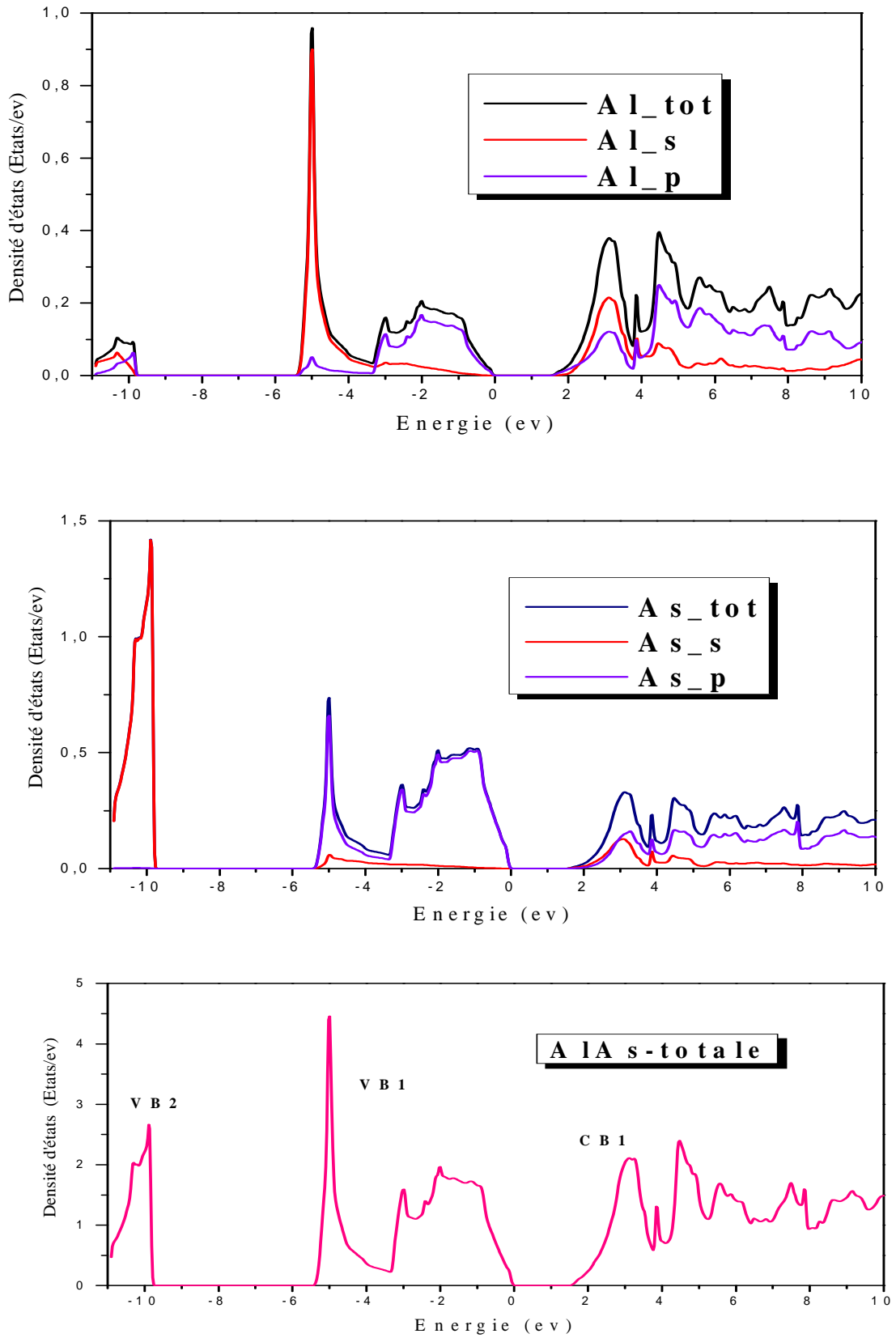


Fig. (14) Densité d'états (DOS) totale et partielle de AlAs (Zinc blende), obtenue par la GGA.

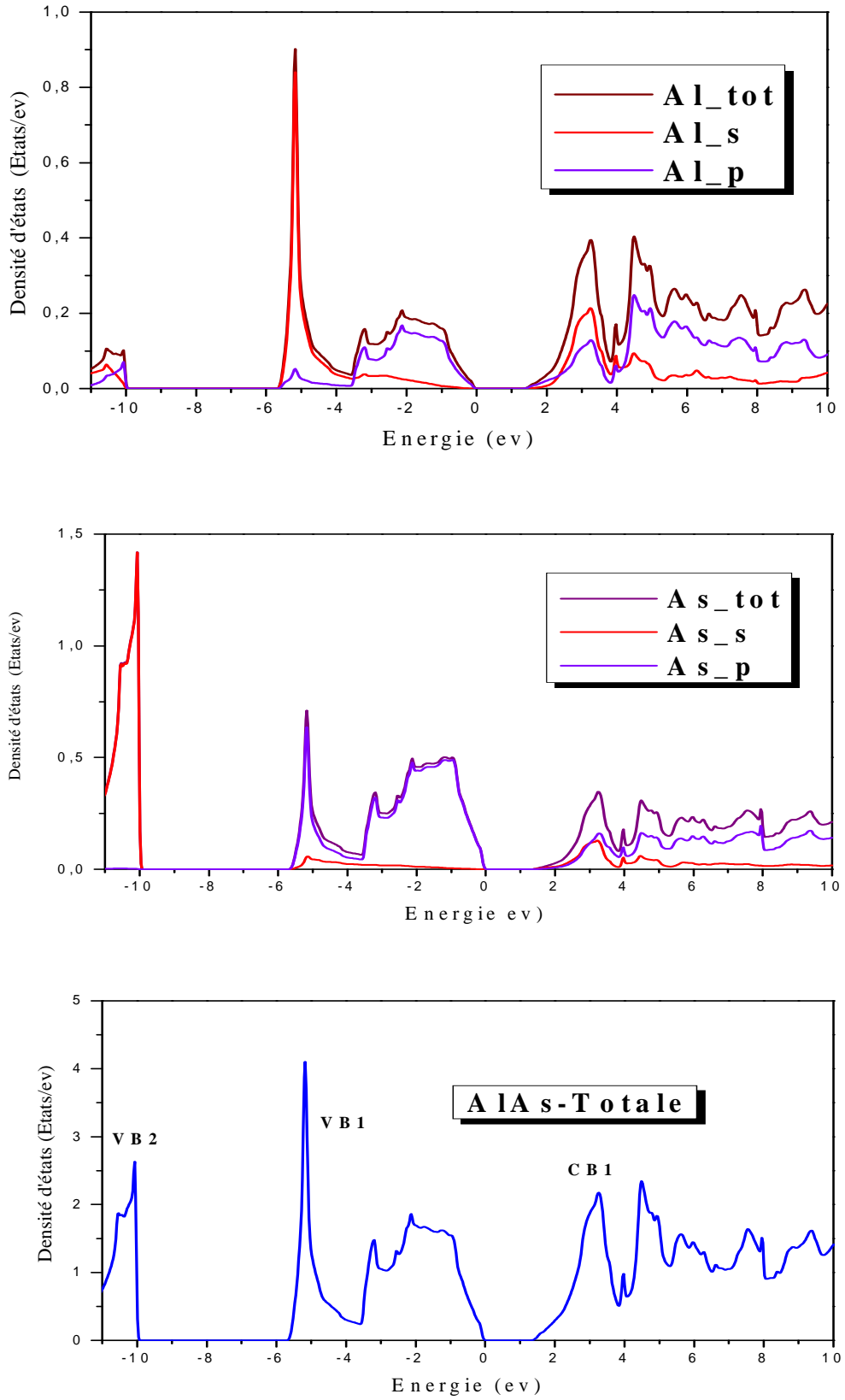


Fig. (15) Densité d'états (DOS) totale et partielle de AlAs (Zinc blende), obtenue par la LDA.

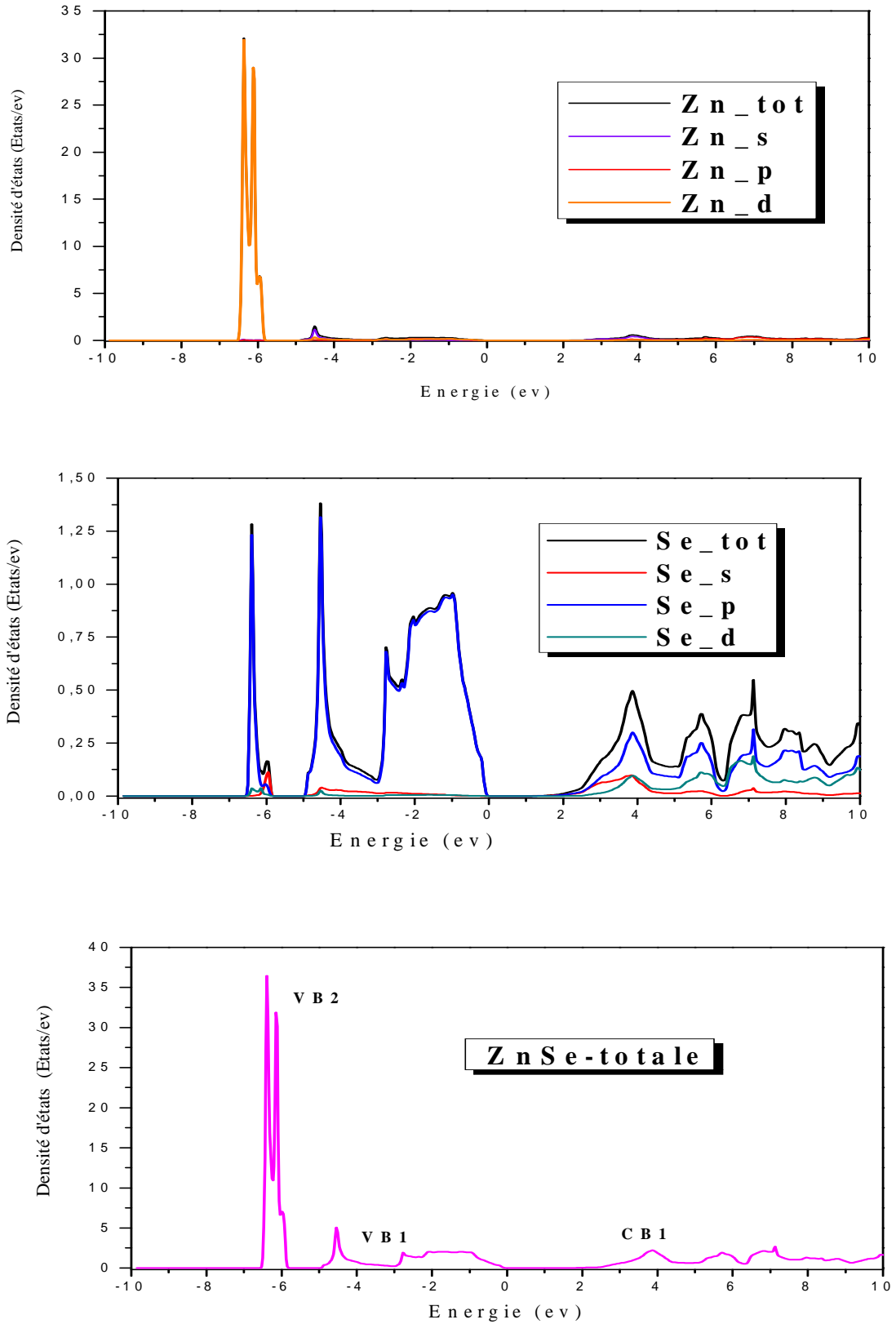


Fig. (16) Densité d'états (DOS) totale et partielle de ZnSe (Zinc blende), obtenue par la GGA.

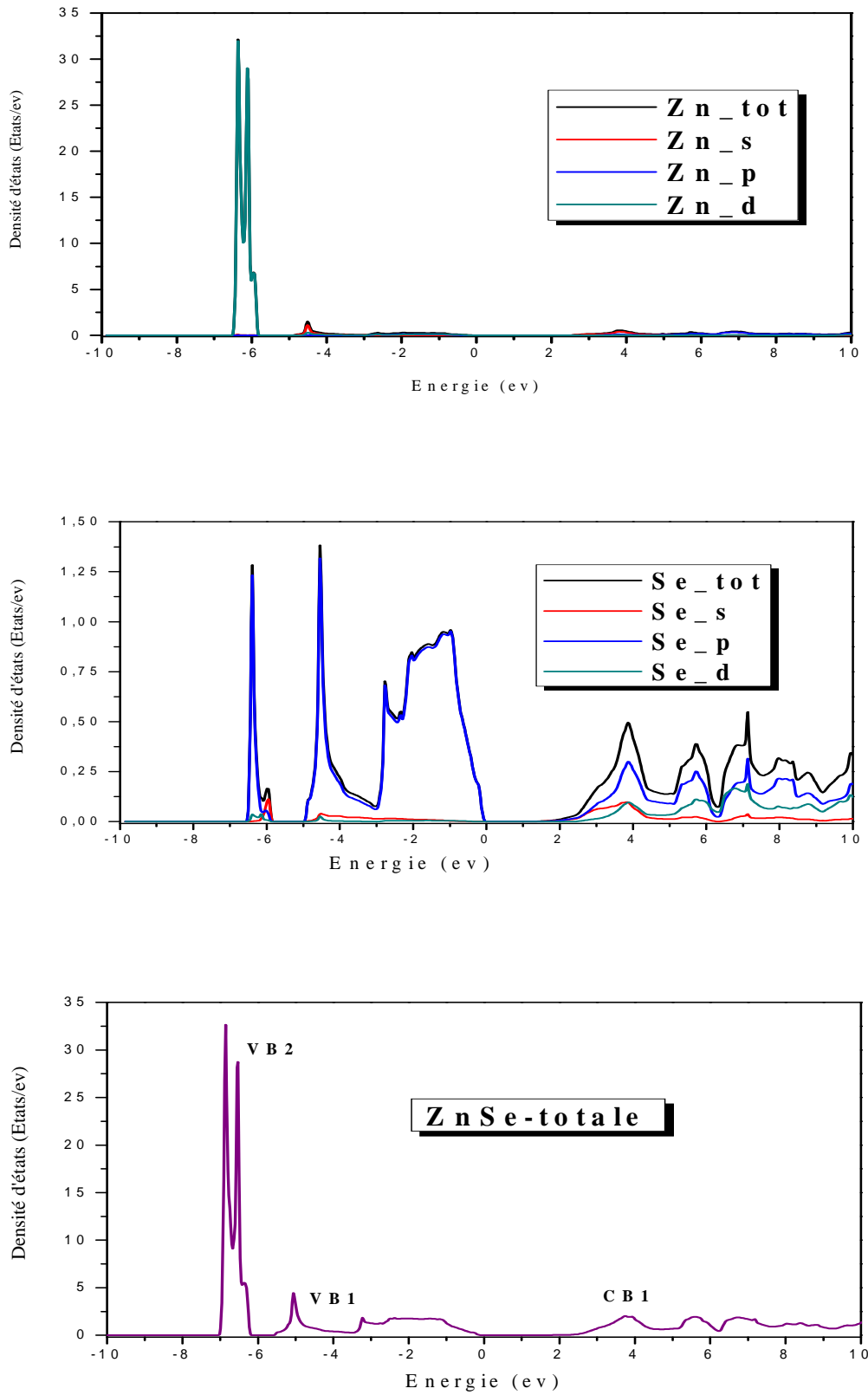


Fig. (17) Densité d'états (DOS) totale et partielle de ZnSe (Zincblende), obtenue par la LDA.

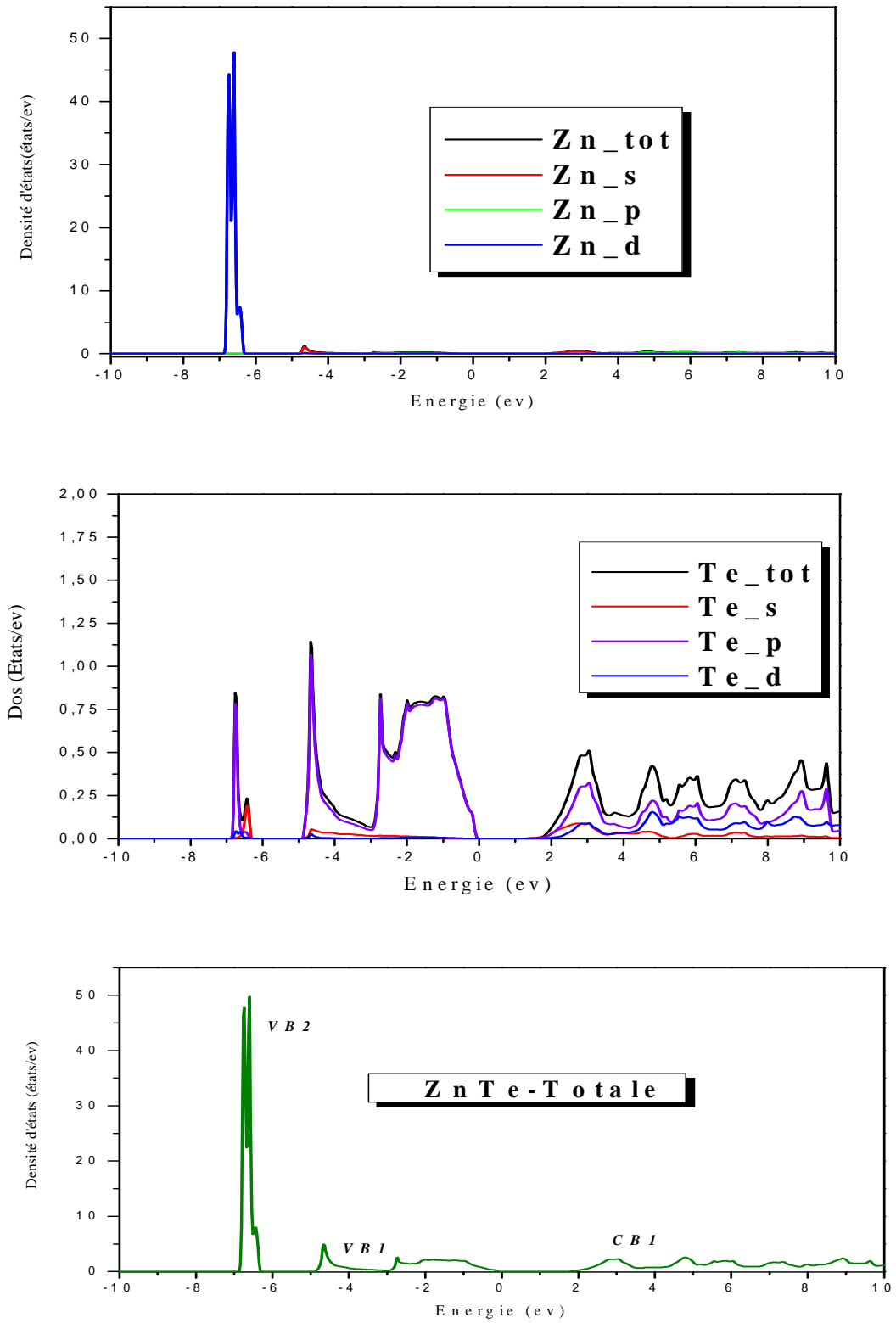


Fig. (18) Densité d'états (DOS) totale et partielle de ZnTe (Zinc blende), obtenue par la GGA.

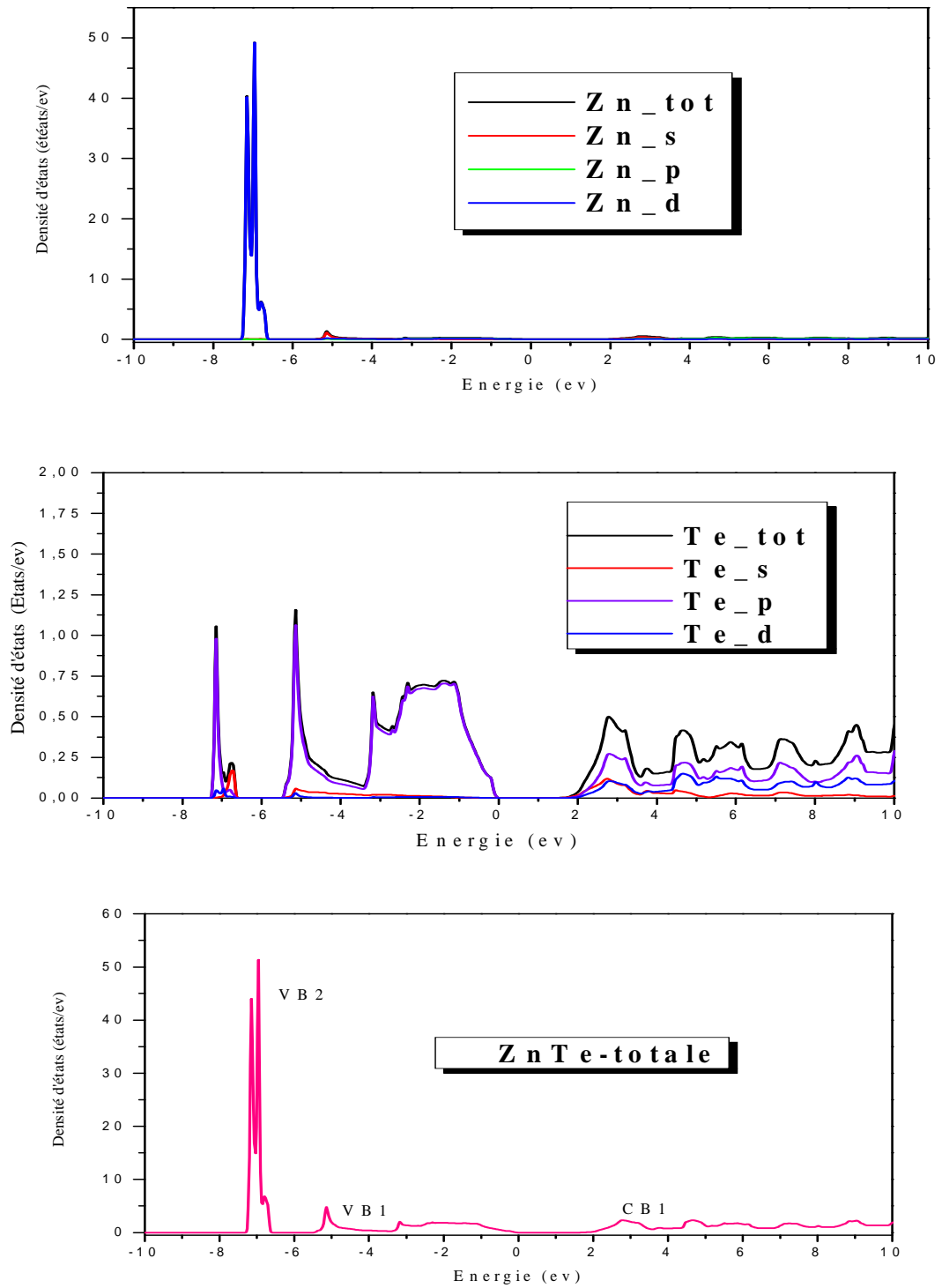


Fig. (19) Densité d'états (DOS) totale et partielle de ZnTe (Zinc blende), obtenue par la LDA.

III.1.4- Les Propriétés Élastiques :

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique. Due à leur grande symétrie, les matériaux à symétrie cubique possèdent seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Nous avons évalué ces modules par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé, ce dernier repose sur la méthode détaillée dans les références [80,81]. Il est possible de choisir la déformation pour que le volume reste constant et l'énergie soit donnée en fonction de cette déformation.

Pour calculer les coefficients C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de déformation orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon} \equiv \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-4})$$

où δ est la composante e_{11} du tenseur de déformation.

Dans cette déformation, l'énergie totale comprenant également celle due à la déformation élastique est donnée par

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III-5})$$

Avec $E(0)$ l'énergie du cristal sans contraintes et V le volume de la maille élémentaire non déformée.

Par ailleurs, le module de compression pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} [57] comme suit

$$B_0 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-6})$$

Pour le calcul du module d'élasticité C_{44} , on utilise un tenseur de déformation monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

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

L'énergie totale est alors exprimée en fonction de la déformation par l'équation :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III-8})$$

Les deux tenseurs (III-4) et (III-7) peuvent être utilisés pour tout réseau cubique.

Le calcul des modules d'élasticité C_{ij} commence par le choix d'un ensemble de N valeurs δ_i , $\{i=1,2,\dots,N\}$. Dans notre travail nous avons choisi $N=6$ avec des valeurs de δ_i comme suit $\delta_1=0.01, \dots, \delta_6=0.06$. Il faut noter que la différence $\Delta E_i = E(\delta_{i+1}) - E(\delta_i)$ est de l'ordre de quelques mRy.

Le Tableau (5) montre les modules d'élasticité calculées pour GaAs et AlAs par la méthode de Mehl [80,81] comparée avec les données expérimentales.

Dans le cas de GaAs les résultats calculés avec la LDA sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Par contre la GGA sous-estime les constantes C_{11} et C_{12} , et donne une constante C_{44} qui est en accord avec l'expérience.

Pour AlAs nos résultats calculés par la LDA sont en très bon accord avec ceux trouvés expérimentalement. La GGA quant à elle sous-estime C_{11} et C_{12}

alors que la constante C_{44} en très bon accord avec les résultats de la référence [84] qui utilise la méthode ab initio du pseudopotentiel à norme-conservée.

Le Tableau (6) illustre aussi les modules d'élasticité calculés pour ZnSe et ZnTe par la méthode de Mehl citée ci-haut. Les données expérimentales sont aussi données pour faciliter la comparaison.

Les résultats calculés avec la LDA sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Par contre la GGA sous-estime toujours les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Tableau (5) : C_{11} , C_{12} et C_{44} en GPa pour GaAs et AlAs comparées avec les résultats expérimentaux.

	Nos Résultats		EXP.
	FP-LAPW		
	LDA	GGA	
GaAs			
C_{11}	115,36	97,72	122[82] 119[83]
C_{12}	52,96	40,75	56,6[82] 53,4[83]
C_{44}	63,084	56,92	60[82] 59,6[83]
AlAs			
C_{11}	111,1183	101,86	116[84]
C_{12}	56,7683	47,638	55[84]
C_{44}	54,8224	56,19	57[84]

Tableau (6) :

C_{11} , C_{12} et C_{44} pour ZnSe et ZnTe (en GPa) comparées avec les résultats expérimentaux.

	Nos Résultats		EXP.
	FP-LAPW		
	LDA	GGA	
ZnSe			
C_{11}	99,845	79,337	88,8 [69,84]
C_{12}	61,93	45,05	52 [69,84]
C_{44}	42,035	33,3607	41,4 [69,84]
ZnTe			
C_{11}	77,146	62,667	73,7 [69,84]
C_{12}	44,526	33,66	42,3 [69,84]
C_{44}	35,054	29,36	32,1 [69,84]

Les figures **20-23** représentent la variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 pour GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe. Application au calcul de (C_{11} – C_{12}) et C_{44} en utilisant les deux approximations la GGA et la LDA.

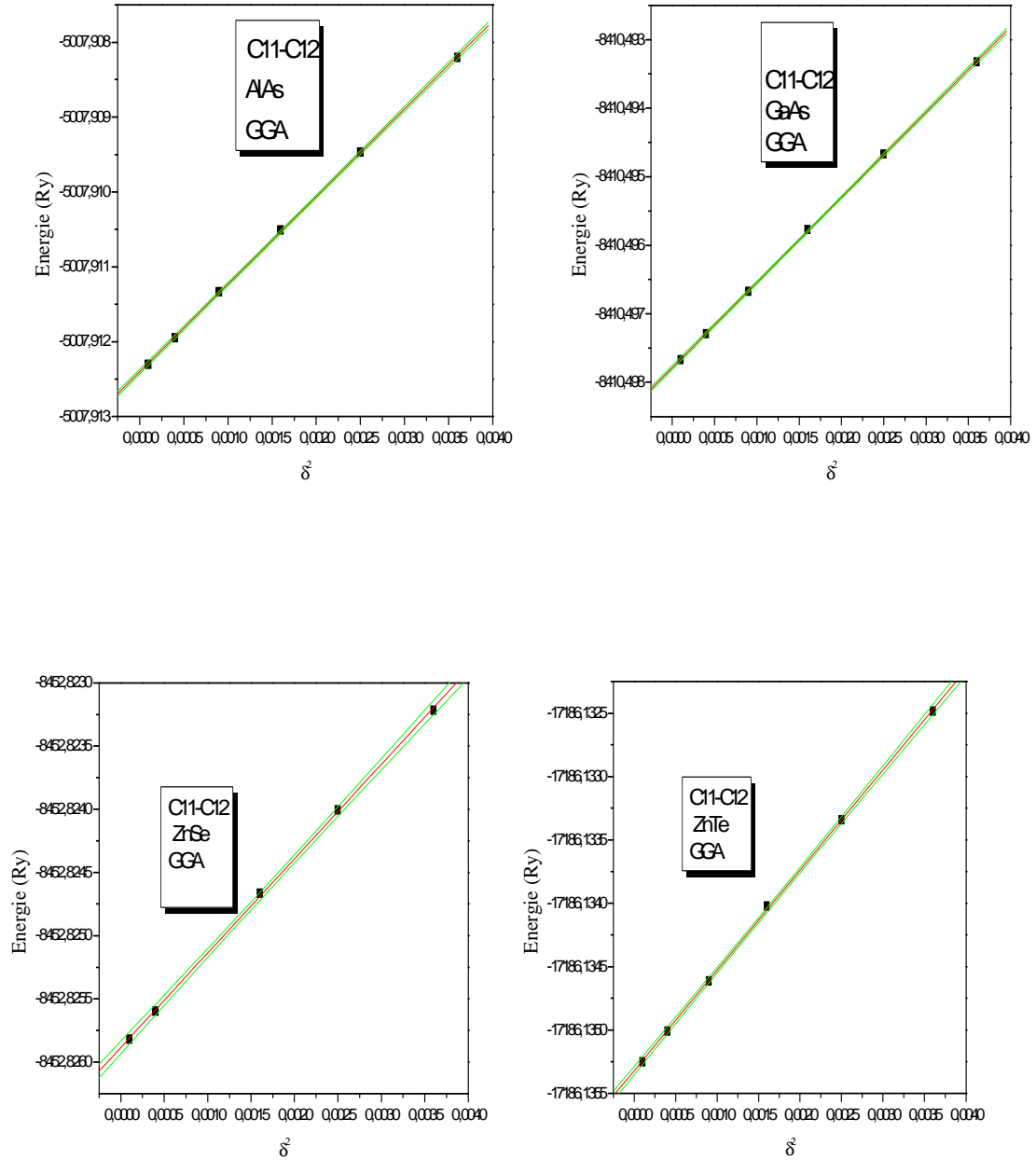


Fig. (20) La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe. Application au calcul de $(C_{11} - C_{12})$ en utilisant la GGA.

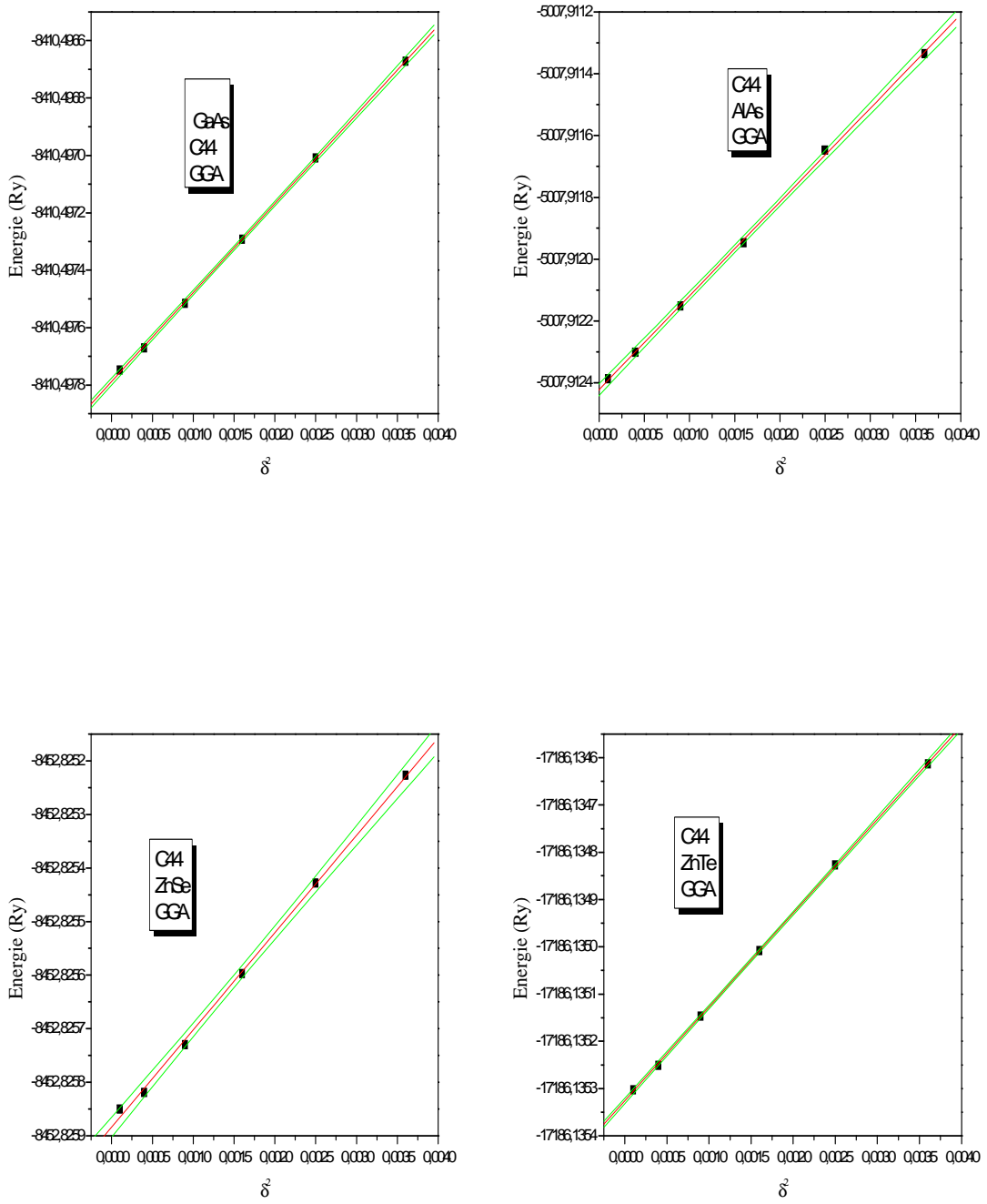


Fig. (21) La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 pour GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe. Application au calcul de C_{44} en utilisant la GGA.

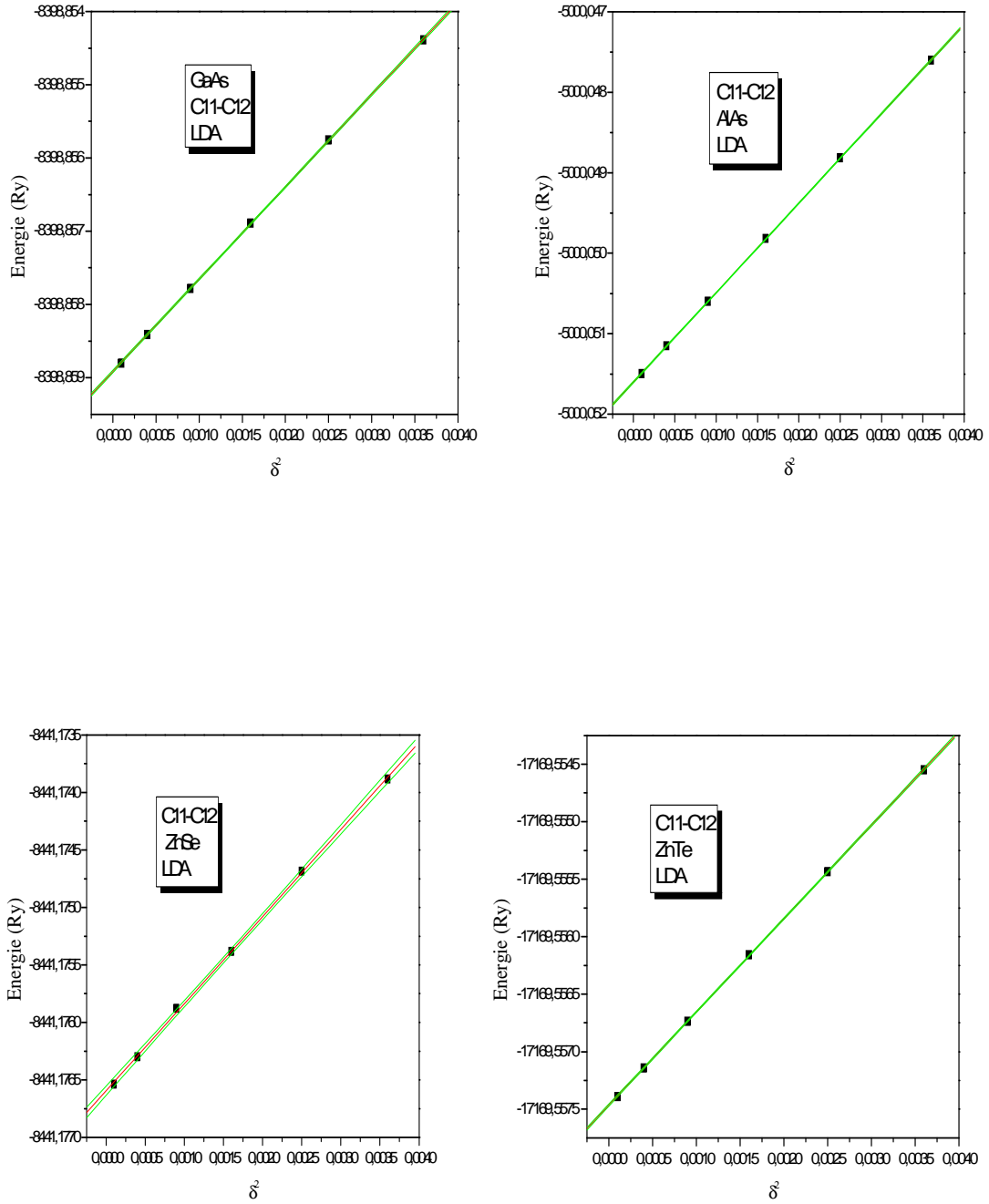


Fig. (22) La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 pour GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe. Application au calcul de $(C_{11} - C_{12})$ en utilisant la LDA.

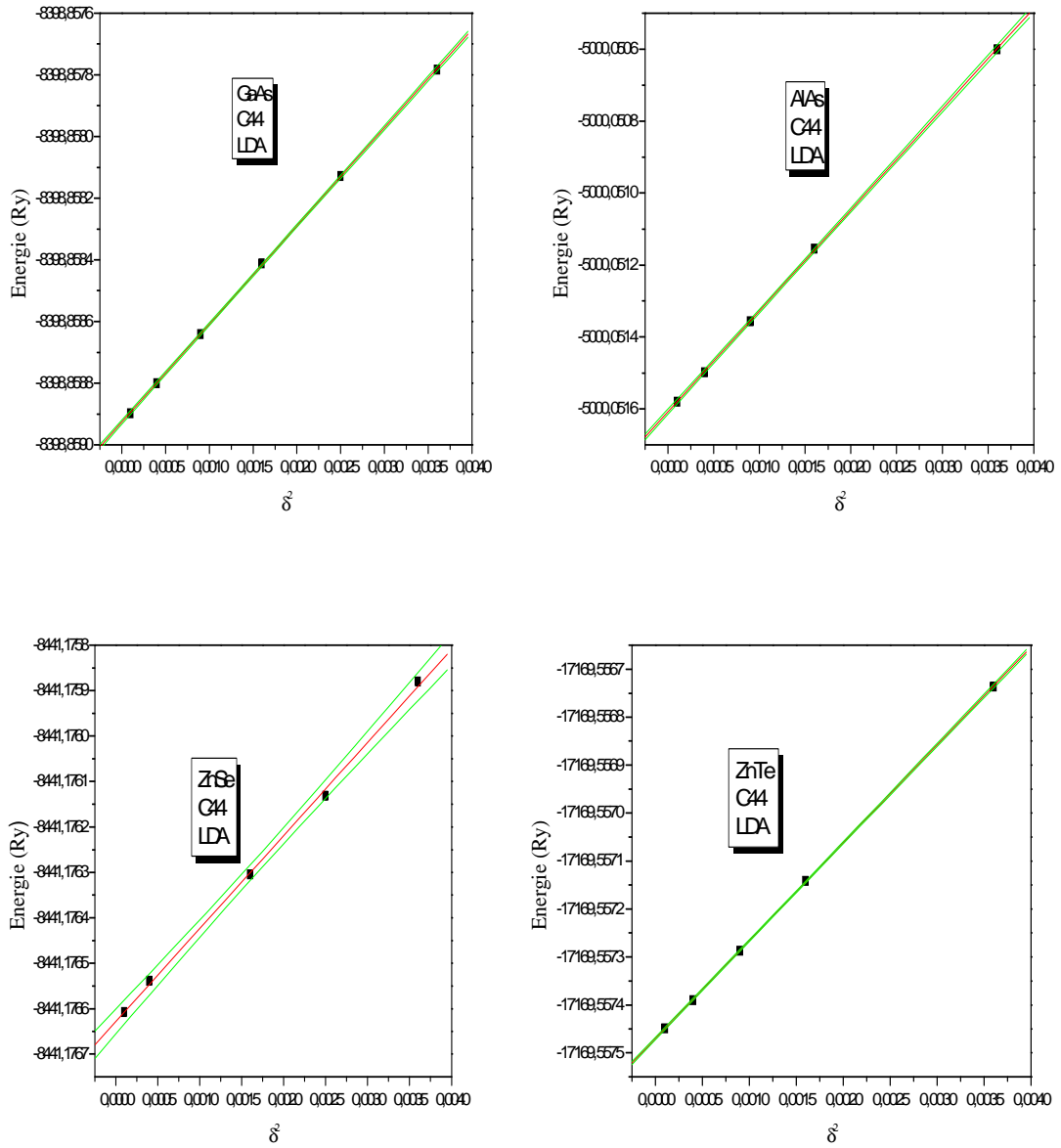


Fig. (23) La variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 pour GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe.
Application au calcul de C_{44} en utilisant la LDA.

Chapitre IV

Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des super-réseaux $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$

IV.1 Introduction :

Au début des années soixante dix du XX siècle, la réalisation des premières couches minces semi-conductrices [85], fut le point de départ d'un nouveau champ de recherches sur les hétéro-structures à semi-conducteurs aussi bien vaste que riche en nouveaux phénomènes physiques.

Parmi les premières structures à être réalisées étaient les puits quantiques [85]. Ces derniers possèdent des propriétés différentes de celles du semi-conducteur massif parent. A titre d'illustration, les porteurs de charge aussi bien électron que trou possèdent un caractère bidimensionnel suite à la quantification du spectre induite par le confinement.

La superposition périodique de semi-conducteurs différents SC_1 et SC_2 grâce aux différentes techniques de croissance de pointe telles que l'épitaxie par jets moléculaires ou en phase liquide [85] donnent lieu a un cristal artificiel dont la maille généralement possède un grand nombre d'atomes. Ces nouveaux cristaux synthétiques portent le nom de super-réseaux.

Parmi les conditions nécessaires à la réalisation d'une hétéro-épitaxie de bonne qualité d'un semi-conducteur SC_1 sur un autre SC_2 il faut accentuer en particulier la similarité des structures cristallines des semi-conducteurs massifs ainsi que des paramètres de mailles proches en valeur [72]. Si les structures cristallines sont trop différentes, la structure est généralement amorphe ou dans le meilleur des cas polycristallin [72]. En outre si la croissance se fait avec des semi-conducteurs ayant des paramètres de maille massifs trop différents alors le matériau constituant la couche de plus grande épaisseur impose son paramètre de maille à l'autre, du moins au voisinage

de l'interface [72]. Dans ce dernier cas, le matériau de plus faible épaisseur subit une contrainte biaxiale dans le plan de la couche par rapport à son état massif [72].

Notons que l'élaboration d'une hétérostructure donnée est accompagnée inévitablement par la formation d'interfaces qui modifient considérablement les propriétés physiques du nouveau matériau ainsi formé. A ce titre, une classification des différentes interfaces a été établie [85]. Prenons pour illustrer le cas de InAs/Alsb où l'accord de maille est présent et la croissance se fait sans contraindre les deux semi-conducteurs parents. Lors de la croissance on peut alors avoir plusieurs possibilités et différents types d'interfaces apparaissent. Par exemple on peut avoir des interfaces Anion 1 –Cation 2 ou bien Cation 1-Anion 2. Grâce à ces différentes combinaisons la structure microscopique des interfaces peut à elle seule rendre les puits asymétriques avec modification de certaines propriétés physiques mesurables liés à la symétrie. Pour plus de détails concernant ces aspects voir les travaux d' Ivchemko [86], ainsi que ceux de Krebs [87] et Cortez [88].

IV.2 Les propriétés structurales et électroniques des super-réseaux $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ par la méthode FP-LAPW :

Les super-réseaux à courte période où le nombre de couches déposées est faible sont particulièrement intéressants à étudier. D'une part, physiquement l'écart entre leurs propriétés et celles de leurs parents devrait être grand, d'autre part le nombre réduit des atomes contenus dans leurs mailles permet leur étude ab initio avec des moyens de calcul assez modestes.

Dans ce chapitre notre étude ab initio sera complètement consacrée au super-réseaux mono-couches $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$.

IV.2.1. Détails de Calcul :

Les super-réseaux $(GaAs)_m/(AlAs)_n$ et $(ZnTe)_m/(ZnSe)_n$ où m et n sont des nombres entiers représentant le nombre de monocouches déposées lors de la croissance sont des matériaux avec des qualités optoélectroniques prouvées [71]. L'étude de leurs propriétés élastiques par des méthodes ab initio est aussi bien intéressante qu'utile aussi bien du point de vue pratique que fondamental.

Dans cette partie de notre présent travail le code Wien2k [58] est utilisé pour explorer les propriétés électroniques, structurales et élastiques de ces structures et ce dans le cadre de deux approximations connues pour l'échange-corrélation à savoir la LDA [61] et la GGA [62].

Dans nos calculs, le développement en harmoniques sphériques au sein des sphères atomiques utilisé dans la FP-LPAW, nous avons pris $l_{\max} = 10$. De plus les rayons muffin tin ont été choisis comme suit : 2.2 u.a pour Ga , As , Zn , et Se , 2.0 u.a pour Al , et enfin 2.3 u.a pour Te . De plus nous avons pris le paramètre $R_{mt} K_{\max}$ qui contrôle la taille des bases comme étant égal à 10.

Du fait que numériquement la convergence de l'énergie totale dépend du nombre de points K nous avons utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [63,64] avec 75 points spéciaux dans la structure tétragonale.

Les résultats de nos calculs sont exposés ci-dessous.

IV.2.2. Les Propriétés Structurales :

Dans les figures (24, 25), nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les super-réseaux $(GaAs)_1/(AlAs)_1$ et $(ZnTe)_1/(ZnSe)_1$ dans la structure tétragonale.

Les super-réseaux $(GaAs)_1/(AlAs)_1$, et $(ZnTe)_1/(ZnSe)_1$ possèdent une structure tétragonale, avec le groupe de symétrie $P\bar{4}m2$ (115 dans les tables internationales) et leurs mailles élémentaires contiennent 4 atomes, les paramètres de maille pour cette structure utilisés sont : $a = a_{\oplus}/\sqrt{2}$ et $c = a_{\oplus}$ ou a_{\oplus} la valeur moyenne des deux

paramètres de réseau (théoriques) de (GaAs et AlAs) et la même chose pour (ZnTe et ZnSe), dans notre travail nous suivrant la référence[89].

Les valeurs des constantes de réseau à l'équilibre a_0 et c_0 du $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ sont exposés dans le tableau (7) ci-dessous.

Tableau (7). Les propriétés structurales du $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ avec leurs paramètres du réseau d'équilibre a_0 et c_0 en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' , et l'énergie minimum E_{\min} en (Ry) .

	Nos Résultats	
	LDA	GGA
$(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$		
a_0	5,0123	5,1172
c_0	7,0947	7,2752
B	75,1511	63,8245
B'	4,9631	4,95
E_{\min}	-13398,906329	-13418,4085
$(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$		
a_0	5,18308	5,3378
c_0	7,322787	7,54999
B	62,1292	49,4011
B'	4,8873	4,3708
E_{\min}	-25610,7227	-25638,9522

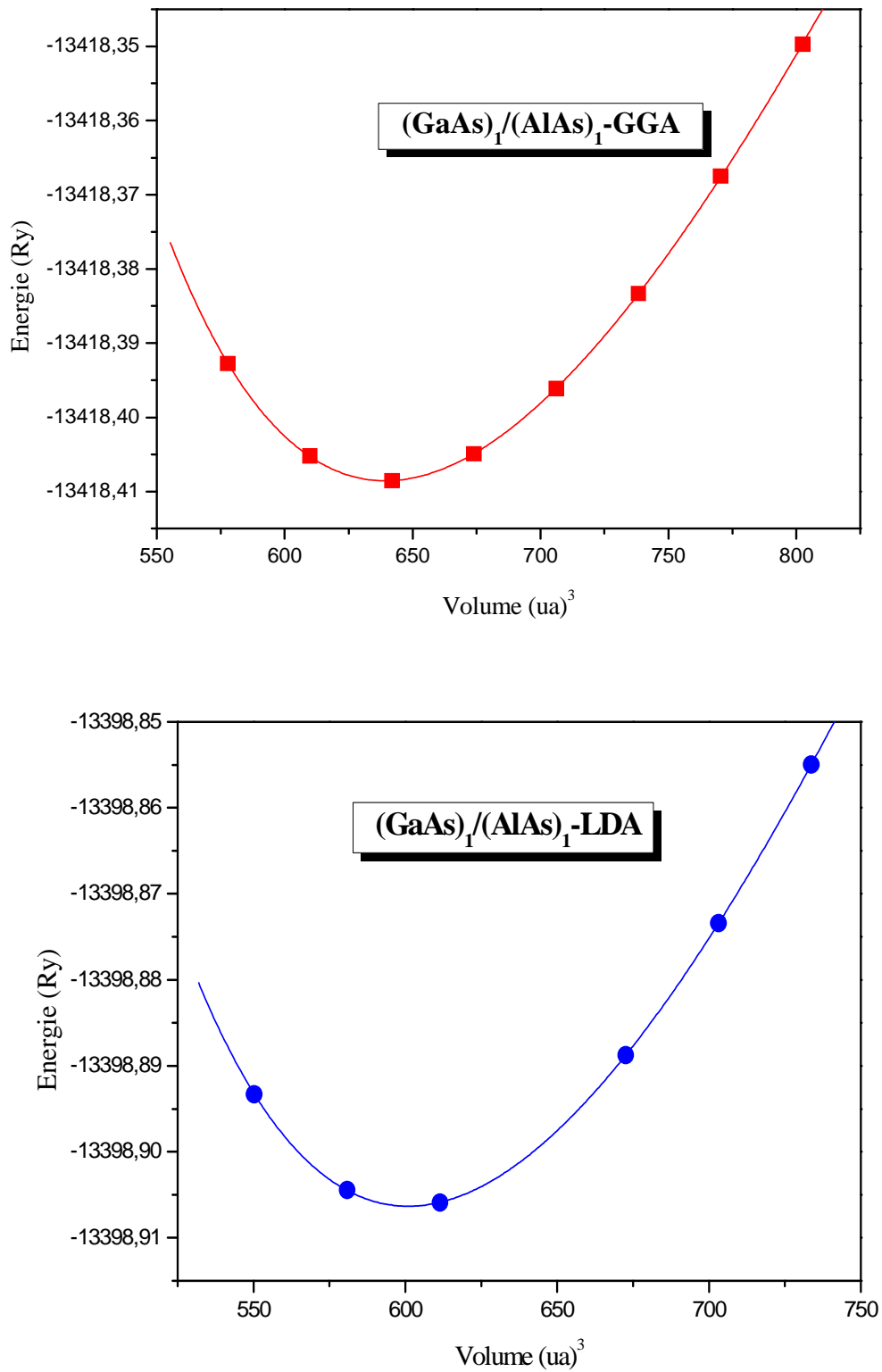


Fig. (24) La variation de l'énergie totale du $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ obtenue dans les deux approximations GGA et LDA.

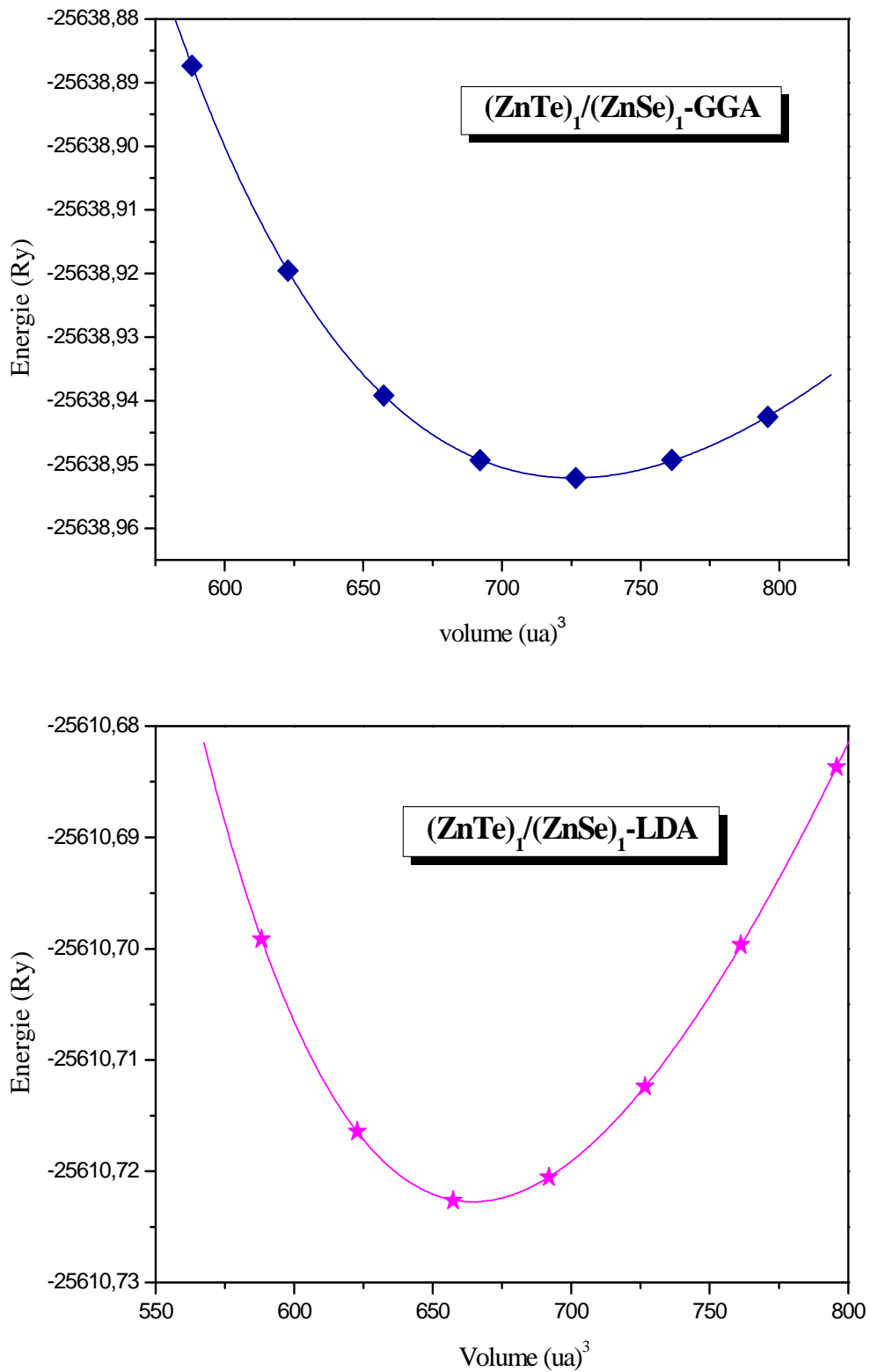


Fig. (25) La variation de l'énergie totale du $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ obtenue dans les deux approximations GGA et LDA.

IV.2.3. Les Propriétés Electroniques :

IV.2.3.1. Structure de bandes d'énergie :

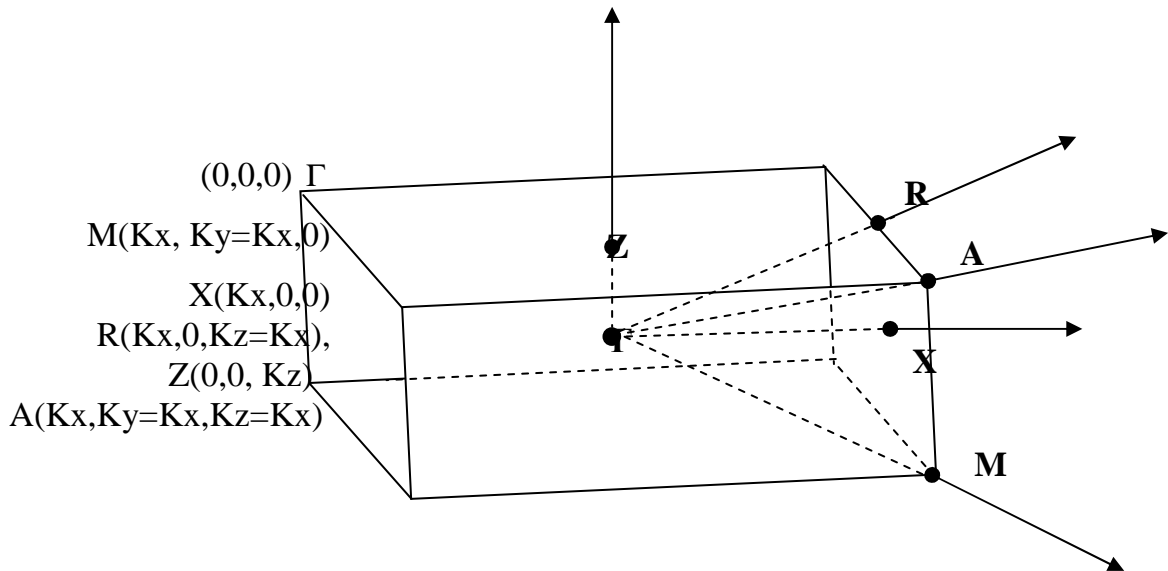


Fig. (26) La zone de Brillouin pour le superréseau $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$

Nos résultats obtenus par la *LDA*, et *GGA* de la structure de bandes pour le système tétragonale de $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ sont illustrés dans les figures 27 et 28 où on remarque une ressemblance des structures obtenues par *LDA* d'une part et *GGA* d'autre part.

Tableau (8) : Les gaps énergétiques en (eV) de $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$

Super-réseaux	Les gaps énergétiques (eV)		
	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$	$E_g^{\Gamma-X}$	$E_g^{\Gamma-R}$
$(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$			
GGA	0,000	0,855	-0,169
LDA	0,000	0,932	-0,227
$(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$			
GGA	0,000	1,426	0,872
LDA	0,000	1,627	0,921

Nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent alignés dans « l'espace des k » au centre de la zone de Brillouin. L'existence d'un minimum local au point R au dessous du niveau de fermi permet de dire d'après nos calculs que $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ serait un métal. Ceci contraste avec ce qui précède où on a trouvé pour les matériaux parents que le semi-conducteur GaAs a un gap direct au point Γ , tandis que AlAs a un gap indirect suivant (Γ -X).

Et pour le super-réseau $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ le gap énergétique est nulle suivant Γ ce qui nous permet de dire -selon nos calculs- que ce dernier serait également semi-métallique.

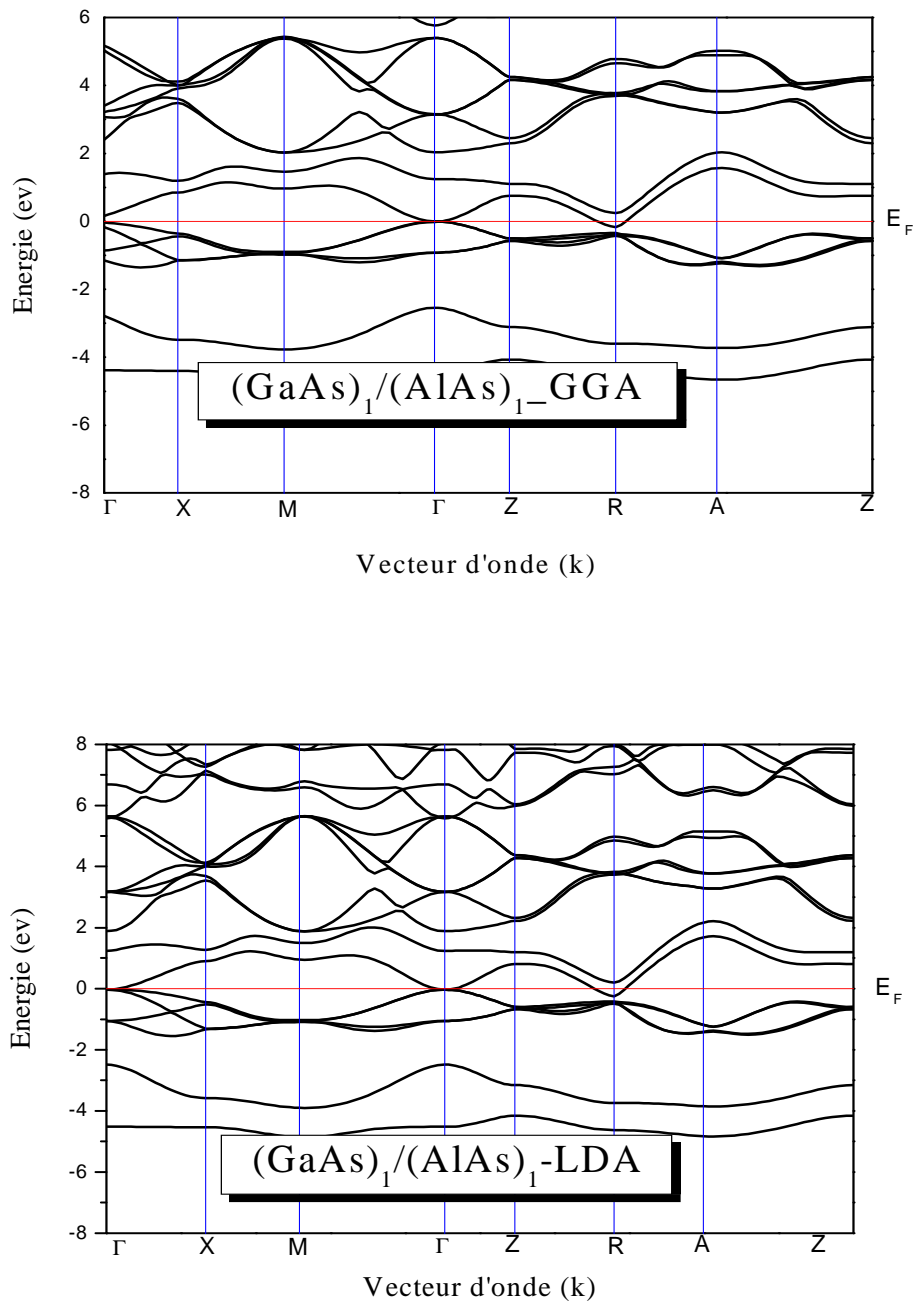


Fig. (27) : La structure de bandes du super-réseau $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$, obtenue par la GGA (LDA).

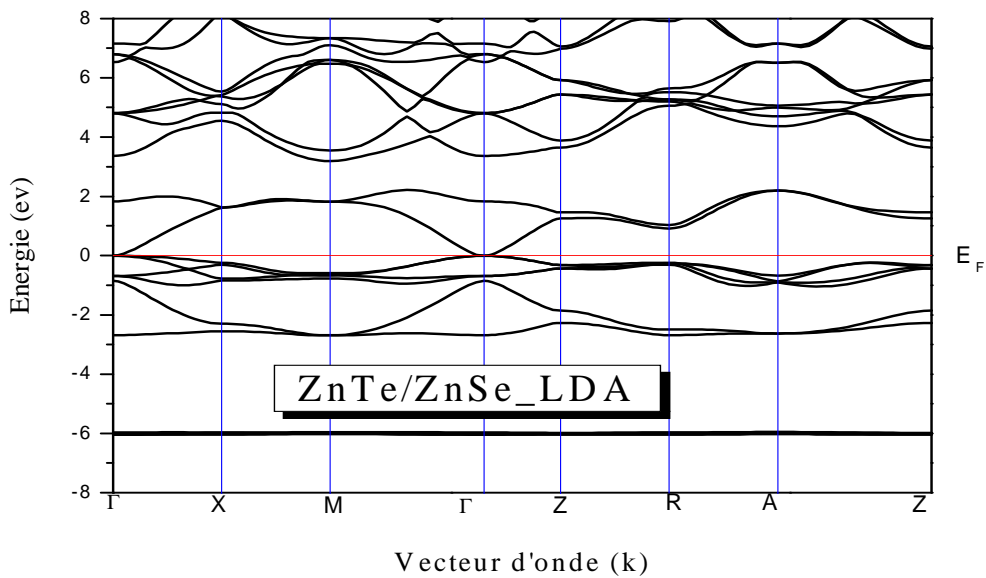
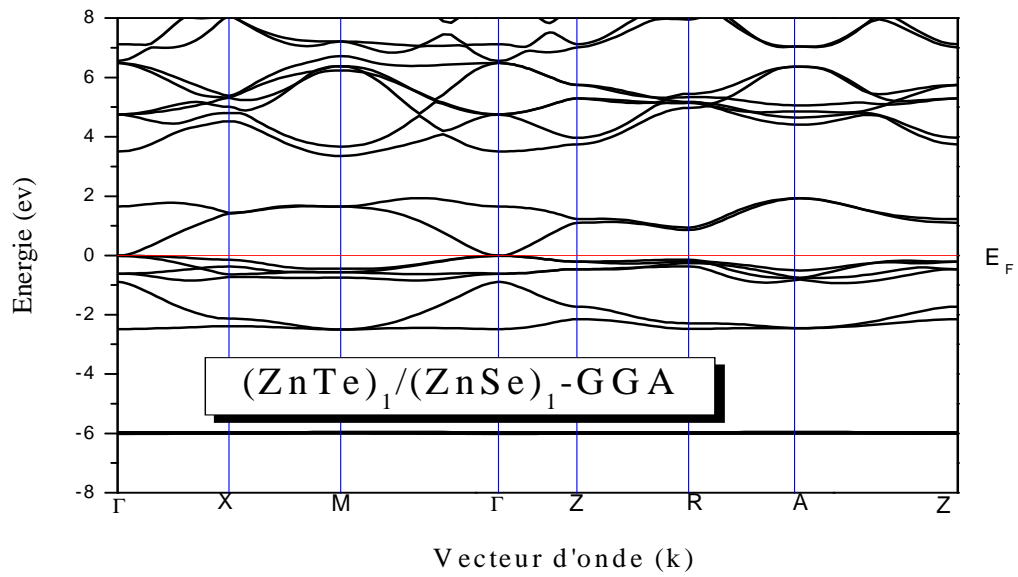


Fig. (28) : La structure de bandes du super-réseau $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$, obtenue par la GGA (LDA).

IV.2.3. 2. Densité d'états (DOS) :

Les densités d'états totale (Dos) obtenues par la méthode FP-LAPW des super-réseaux $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ dans la structure tétragonale, et ceux des binaires GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe (cubique) à l'équilibre sont exposées dans les figures 29-34.

On remarque que les densité d'états obtenues par LDA et GGA sont très similaires. On peut tirer aussi que dans l'intervalle où GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe ont des gaps énergétiques, il y a une apparition d'états électroniques pour les deux super-réseaux $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$.

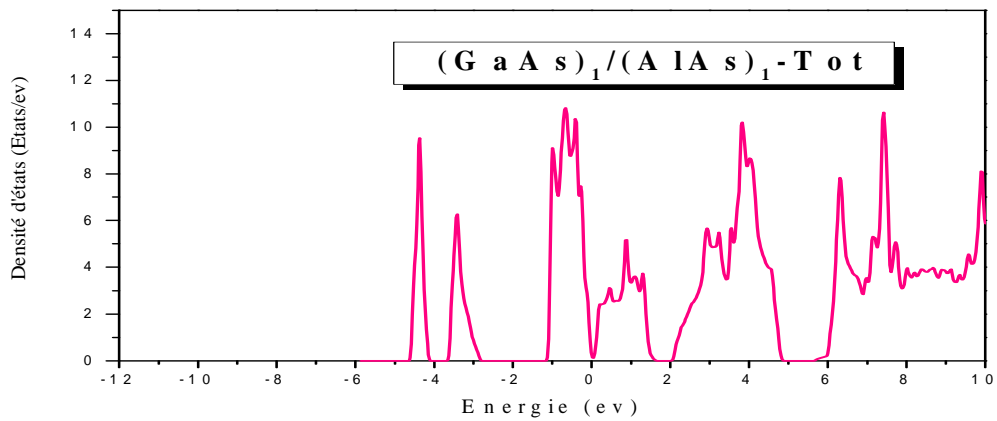


Fig. (29) Densité d'états (DOS) totale de $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ obtenue par la GGA.

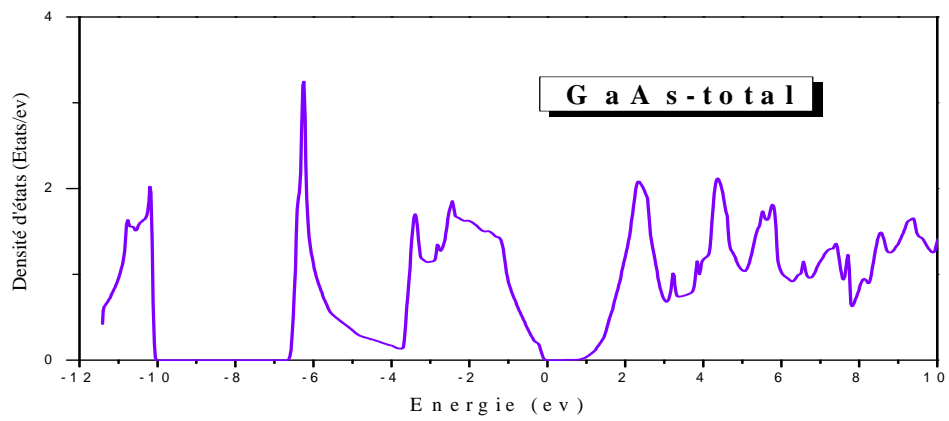


Fig. (30) Densité d'états (DOS) totale et de GaAs obtenue par la GGA.

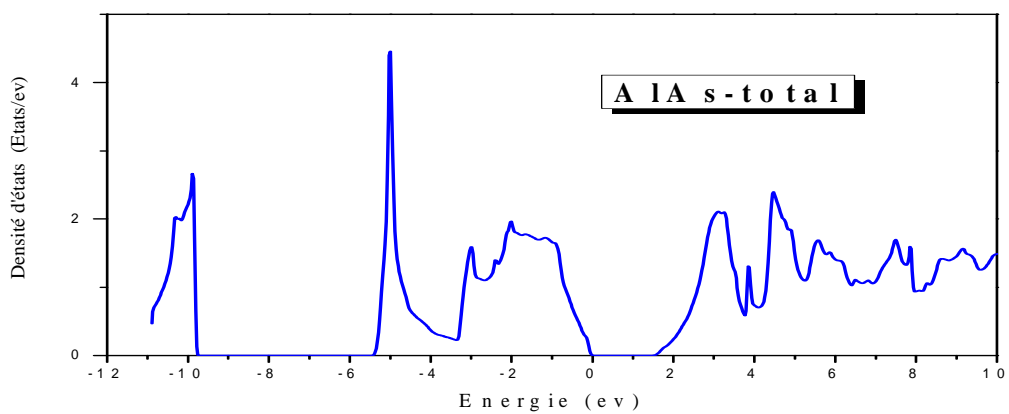


Fig. (31) Densité d'états (DOS) totale de AlAs obtenue par la GGA.

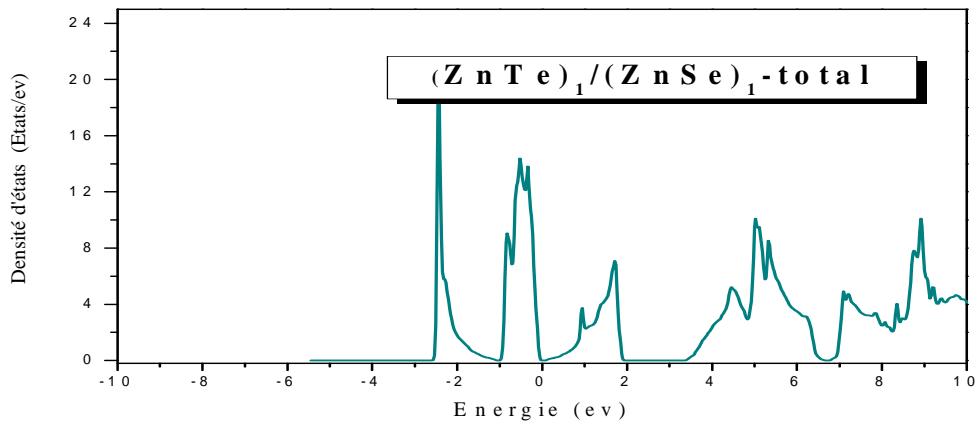


Fig. (32) Densité d'états (DOS) totale de $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ obtenue par la GGA

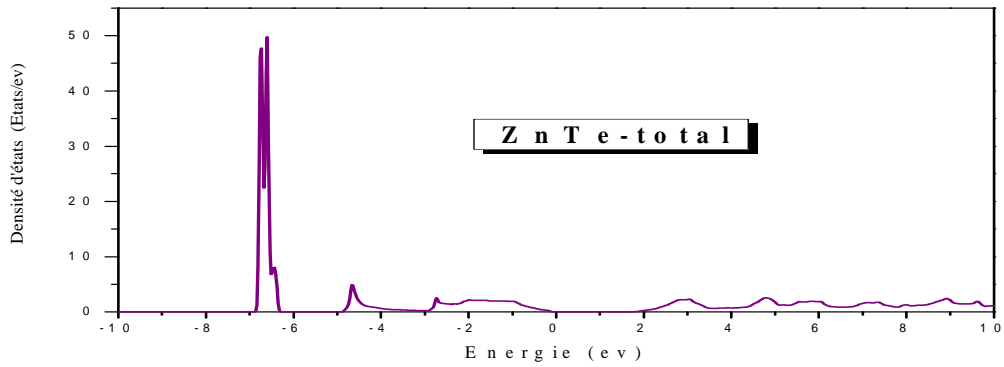


Fig. (33) Densité d'états (DOS) totale de ZnTe obtenue par la GGA.

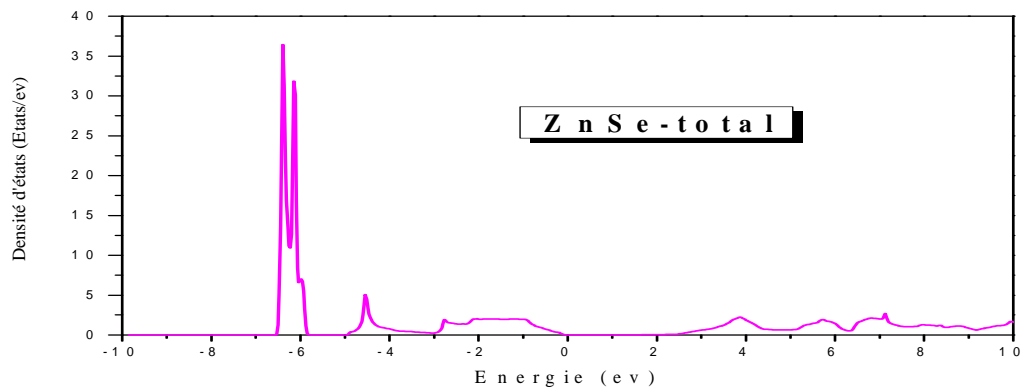


Fig. (34) Densité d'états (DOS) totale de ZnSe obtenue par la GGA.

IV.3 -Les propriétés structurales et élastiques des semi-conducteurs GaAs, AlAs ZnTe et ZnSe et leurs super-réseaux par la méthode du pseudo-potentiel :

IV.3-1. Détail de calcul :

Nos calculs de premier principe sont exécutés à l'aide de la méthode du pseudo-potentiel où une base d'ondes planes est choisie. Cette approche (PP-PW) est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [10] et est implémentée dans le code de calcul CASTEP (Cambridge Serial Total Energie Package) [90].

Comme d'habitude, le potentiel d'échange-corrélation est calculé par l'utilisation des deux approximations précédentes : La GGA [60], et LDA [10] dans sa version optimisée par Perdew et Zunger [91].

Deux paramètres affectent la précision des calculs à savoir:

- 1) L'énergie cinétique de coupure, qui détermine le nombre d'ondes planes dans le développement.
- 2) Le nombre de points k spéciaux utilisés pour l'intégration dans la première zone de Brillouin.

Dans nos calculs, un ensemble de bases d'ondes planes a été employé avec des coupures de 330 eV, 320 eV, 350 eV et 350 eV respectivement pour les binaires : GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe. Par contre, pour leurs super- réseaux nous avons utilisé 330 eV pour $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et $(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$, 320eV pour $(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$ et 350 eV pour $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$, $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnTe})_1$ et $(\text{ZnSe})_1/(\text{ZnSe})_1$.

Nous avons utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [63,64] avec 64 points spéciaux pour les semi-conducteurs et 144 pour leurs super-réseaux.

Dans nos calculs, notre critère de convergence du cycle autocohérent est que la variation de l'énergie par atome ne dépasse pas 10^{-6} eV.

IV.3.2. Les propriétés structurales :

La géométrie d'une structure peut être encore optimisée davantage par le code de calcul ab initio CASTEP et ce en modifiant légèrement les positions des atomes au sein de la maille et en déterminant la configuration avec le minimum d'énergie.

Pour calculer les paramètres du réseau, le module de compression B et sa dérivée B' par rapport à la pression, une équation d'état théorique est nécessaire. L'équation d'état la plus utilisée est celle de Birch-Murnaghan donnée ci-bas.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}$$

Dans cette équation, V_0 est le volume de la maille à l'équilibre tandis que V est le volume correspondant à une pression P. Notons qu'une étude comparative détaillée des diverses formes analytiques d'équations d'états a été réalisée par Cohen et ses collaborateurs [92].

Le code CASTEP nécessite l'introduction du groupe d'espace du matériau à simuler. Pour les binaires *GaAs*, *AlAs*, *ZnTe* et *ZnSe* dont la structure est cubique *Zinc Blende* le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ et son numéro dans les tables internationales est 216, leurs mailles élémentaires quant à elles contiennent deux atomes.

Les super-réseaux $(GaAs)_1/(AlAs)_1$, et $(ZnSe)_1/(ZnSe)_1$ possèdent une structure tétragonale, avec le groupe de symétrie $P\bar{4}m2$ (115 dans les tables internationales) et leurs mailles élémentaires contiennent quatre atomes.

La méthode employée pour optimiser la géométrie d'une structure nécessite le calcul de l'énergie totale ainsi que les forces de Hellman–Feynman après la solution des équations de Kohn–Sham.

Dans le processus d'optimisation, outre la minimisation d'énergie, nous avons imposé 0.03 eV \AA^{-1} comme force de Hellman –Feynman maximale et 0.05 GPa comme contrainte interne maximale.

Pour permettre une évaluation de notre approche pour les systèmes à symétrie tétragonale, nous avons aussi effectué des calculs sur les systèmes $(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$, $(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$, $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnTe})_1$, $(\text{ZnSe})_1/(\text{ZnSe})_1$ qui ne sont en fait respectivement que GaAs, AlAs, ZnTe, et ZnSe cubiques mais vus autrement, c'est-à-dire en choisissant délibérément une maille conventionnelle tétragonale et non cubique.

Dans les Tableaux **9-11** nous récapitulons les propriétés structurales calculées pour :AlAs, GaAs, ZnTe, ZnSe, $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$, $(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$, $(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$, $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$, $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnTe})_1$ et $(\text{ZnSe})_1/(\text{ZnSe})_1$ à une pression $P=0$. Une comparaison détaillée est faite avec les données expérimentales disponibles et les calculs précédents. Nous constatons un bon accord entre nos résultats et les données expérimentales disponibles.

Tableau (9) : Les propriétés structurales du GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe : Paramètres du réseau d'équilibre a_0 en (Å) le module de compressibilité B en (GPa) et l'énergie minimale E_{\min} en (eV).

	Nos Résultats		Exp.
	LDA	GGA	
GaAs			
a_0	5,5859	5,6531	5,65325 [65]
B	72,34943	63,1933	74,8 [66]
$E_{\min} (ev)$	-2230,149	-2235,72888	-
AlAs			
a_0	5,602735	5,5921	5,6605 [65]
B	74,65963	75,67428	77 [66]
$E_{\min} (ev)$	-2322,50592	-2332,3897	-
ZnSe			
a_0	5,56397	5,6609	5,668[59]
B	68,8543	66,524	64,7 [60]
$E_{\min} (ev)$	-1973,1330	-1978,3334	-
ZnTe			
a_0	5,998392	6,11289	6,103[59]
B	54,38782	42,22835	50,5 [60]
$E_{\min} (ev)$	-1938,49593	-1943,67625	-

Tableau (10): Les propriétés structurales du $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$, $(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$, $(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$; paramètres du réseau d'équilibre a_0 et c_0 en (Å), le module de compression B en (GPa) et l'énergie minimale E_{\min} en (eV) :

	Nos Résultats	
	LDA	GGA
$(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$		
a_0	5,9588	3,9885
c_0	5,6097	5,6635
B	73,3689	70,7087
$E_{\min} (ev)$	-2462,4218	-2469,0426
$(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$		
a_0	3,9521	4,0063
c_0	5,6058	5,6967
B	71,6574	66,949
$E_{\min} (ev)$	-4460,3393	-4471,5572
$(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$		
a_0	3,9640	3,9667
c_0	5,6176	5,6375
B	75,2613	73,8574
$E_{\min} (ev)$	-4645,4501	-4665,5295

Tableau (11) : Les propriétés structurales du $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$, $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnTe})_1$ et $(\text{ZnSe})_1/(\text{ZnSe})_1$: Paramètres du réseau d'équilibre a_0 et c_0 en (Å), le module de compression B en (GPa) et l'énergie minimale E_{\min} en (eV) :

	Nos Résultats	
	LDA	GGA
$(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$		
a_0	4,0891	4,1726
c_0	5,7788	5,8810
B	61,020	43,3118
$E_{\min} (ev)$	-3911,5471	-3921,9159
$(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnTe})_1$		
a_0	4,2388	4,3288
c_0	6,0059	6,1119
B	53,2243	46,0322
$E_{\min} (ev)$	-3877,0073	-3887,36904
$(\text{ZnSe})_1/(\text{ZnSe})_1$		
a_0	4,0212	4,0891
c_0	5,6349	5,7788
B	59,278	52,273
$E_{\min} (ev)$	-3946,2662	-3956,667

IV.3.3. Les propriétés élastiques :

Les constantes élastiques d'un matériau décrivent sa réponse à une contrainte mécanique appliquée ou, réciproquement, la contrainte exigée pour maintenir une déformation donnée.

L'utilisation des méthodes de premier principe basées sur la DFT dans l'étude des propriétés élastiques des composés inorganiques est maintenant bien établie [93,94]

Dans le cas des petites déformations, la loi de Hooke s'applique et elle s'énonce comme suit :

$$\sigma_{ij} = \sum_{l,m=1}^3 C_{ijlm} \varepsilon_{lm}$$

Dans cette formule, les paramètres ε_{lm} sont les composantes de la déformation, tandis que C_{ijlm} sont appelés les modules d'élasticité, σ_{ij} représentant quant à eux les composantes du tenseur des contraintes.

Le nombre des constantes C_{ijkl} est égal à 81, et l'ensemble de ces constantes forme également un tenseur. Il faut cependant noter que ces valeurs sont réduites de façon générale à 36 valeurs distinctes lorsque on utilise la notation $\sigma_i = \sum_{j=1}^3 C_{ij} \varepsilon_j$ et ces dernières se réduisent en plus à 21 si on exploite certaines propriétés générales de symétrie [95].

Un cristal cubique possède seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} , dont chacun représente trois constantes égales :

$(C_{11} = C_{22} = C_{33} ; C_{12} = C_{23} = C_{31} ; C_{44} = C_{55} = C_{66})$. Par contre dû à sa symétrie inférieure, un cristal tétragonale a six modules d'élasticité indépendants à savoir :

$$(C_{11} = C_{22}, C_{12}, C_{13} = C_{23}, C_{33}, C_{44} = C_{55} \text{ et } C_{66}).$$

Pour plus de détails, nous recommandons l'exposé complet sur les tenseurs de la contrainte et des constantes élastiques donné par Nye [96].

Dans les Tableaux **12-14**, nous récapitulons les propriétés élastiques calculées pour :AlAs, GaAs, ZnTe, ZnSe, $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$, $(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$, $(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$, $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnSe})_1$, $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnTe})_1$ et $(\text{ZnSe})_1/(\text{ZnSe})_1$. Nous constatons qu'il y a une bonne concordance entre nos résultats trouvés par la méthode du pseudo-potential et ceux calculés précédemment par la méthode FP-LAPW pour les binaires cités ci-haut.

La stabilité mécanique d'un système tétragonale implique [97]

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} > 0 & \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 & \quad C_{44} > 0, & \quad (*) \\ C_{66} > 0 & \quad (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0 \end{aligned}$$

D'après les tableaux **12** et **14**, nous pouvons voir que les superréseaux que nous avons étudié sont mécaniquement stables parce que leurs constantes élastiques satisfont l'équation (*).

Tableau (12) : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour GaAs, AlAs, ZnSe et ZnTe (les valeurs sont en GPa).

	Nos Résultats		EXP.
	CASTEP		
	LDA	GGA	
GaAs			
C_{11}	116,067	105,254	122[82]
C_{12}	50,49	42,163	56,6[82]
C_{44}	60,135	51,288	60[82]
AlAs			
C_{11}	113,357	115,0545	116[84]
C_{12}	56,8325	54,462	55[84]
C_{44}	52,9208	53,833	57[84]
ZnSe			
C_{11}	94,27	95,52	88,8 [69,84]
C_{12}	56,147	52,026	52,7 [69,84]
C_{44}	44,789	51,534	41,4 [69,84]
ZnTe			
C_{11}	77,046	62,6637	73,7 [69,84]
C_{12}	43,058	32,0106	42,3 [69,84]
C_{44}	36,77	34,3467	37,7 [69,84]

Tableau (13) : Les modules d'élasticité C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} pour $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$, $(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$, $(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$ (les valeurs sont en GPa).

	Nos Résultats	
	LDA	GGA
$(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$		
C_{11}	142,37250	148,26060
C_{33}	113,78690	107,32565
C_{44}	58,25952	63,43412
C_{66}	30,62331	33,84729
C_{12}	25,55475	21,50150
C_{13}	52,6755	47,92820
B	73,36891	70,70867
$(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$		
C_{11}	143,2009	143,8388
C_{33}	116,75735	115,308
C_{44}	62,31074	65,46126
C_{66}	32,17364	32,70899
C_{12}	21,56055	12,26835
C_{13}	49,65745	43,7756
B	71,65363	66,949
$(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$		
C_{11}	140,82935	151,0491
C_{33}	111,94215	113,98605
C_{44}	56,40371	63,23776
C_{66}	29,02716	32,28593
C_{12}	29,41075	23,1458
C_{13}	56,2448	50,8073
B	75,2613	73,85738

Tableau (14): Les modules d'élasticité C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} pour $(ZnTe)_1/(ZnSe)_1$, $(ZnTe)_1/(ZnTe)_1$ et $(ZnSe)_1/(ZnSe)_1$ (les valeurs sont en GPa).

	Nos Résultats	
	LDA	GGA
$(ZnTe)_1/(ZnSe)_1$		
C_{11}	105,52595	82,60180
C_{33}	86,20185	77,53785
C_{44}	38,59092	26,90803
C_{66}	18,46418	17,84080
C_{12}	27,69065	11,80080
C_{13}	49,15740	31,77410
B	61,02005	43,31186
$(ZnTe)_1/(ZnTe)_1$		
C_{11}	94,6954	80,47785
C_{33}	77,5716	60,65430
C_{44}	36,83786	38,64197
C_{66}	17,02091	18,04536
C_{12}	22,49130	27,24820
C_{13}	41,79085	35,33450
B	53,22426	46,03216
$(ZnSe)_1/(ZnSe)_1$		
C_{11}	128,4087	108,84105
C_{33}	96,8105	86,06065
C_{44}	45,42152	44,43508
C_{66}	20,15834	19,15064
C_{12}	30,97595	20,86840
C_{13}	56,43595	47,05670
B	71,19239	59,27799

On remarque que les modules de compression des “super-réseaux” : $(\text{GaAs})_1/(\text{GaAs})_1$, $(\text{AlAs})_1/(\text{AlAs})_1$, $(\text{ZnTe})_1/(\text{ZnTe})_1$ et $(\text{ZnSe})_1/(\text{ZnSe})_1$ sont comme il se doit presque égaux respectivement à ceux des semi-conducteurs GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe.

Notons également que numériquement les modules d'élasticité C_{11} , C_{12} , et C_{44} dans le système cubique sont respectivement égaux aux modules d'élasticité C_{33} , C_{13} et C_{44} dans le système tétragonale.

Nous ne disposons pas pour l'instant de données expérimentales sur les propriétés élastiques pour ces deux super-réseaux. Cependant, les résultats calculés ici pourraient un jour être confrontés à des mesures indirectes des C_{ij} telles que celles de la capacité calorifique. Notons cependant, que nos résultats peuvent être directement utilisés pour prévoir certaines grandeurs physiques importantes telles que la température de Debye ou le taux de diffusion par phonons acoustiques à basses températures.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les structures électroniques de deux semi-conducteurs du groupe II-VI et deux du groupe III-V dans la structure zinc-blende. Les super-réseaux monocouches (1/1) de ces mêmes semi-conducteurs ont aussi fait l'objet de nos investigations.

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant deux méthodes différentes à savoir la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (*FP-LAPW*) et celle des pseudo-potentiels ab initio. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des deux approximations largement utilisées : L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation généralisée du gradient (GGA).

Nos calculs montrent que le paramètre du réseau est sous-estimé par la (LDA) et sur-estimé par la (GGA). Un comportement inverse vis à vis de ces deux approximations est observé pour le module d'élasticité B.

Pour les semi-conducteurs massifs II-VI ZnSe et ZnTe et III-V GaAs et AlAs étudiés, la comparaison avec des résultats expérimentaux existants montre que nos calculs utilisant les approximations sus citées donnent des résultats très proches, ce qui encourage l'utilisation de ces mêmes méthodes pour d'autres systèmes en l'occurrence les super-réseaux.

Nos calculs de la structure électronique des binaires GaAs, ZnSe et ZnTe indiquent *correctement* la présence d'un gap direct au point Γ , tandis que pour AlAs nous avons trouvé un gap indirect suivant (Γ -X) ce qui est en accord avec l'expérience et les résultats de calculs ab initio d'autres auteurs.

Cependant, les gaps pour les matériaux étudiés sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est une limitation bien connue de la (DFT) qui n'est strictement parlant correcte que pour les propriétés de l'état fondamental, l'évaluation du gap quant à elle n'étant pas de ces dernières puisqu'elle fait intervenir les états excités de la bande de conduction.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales et partielles (DOS) des quatre binaires GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe, et nous avons pu remarquer que les courbes des densités d'états obtenues par (*LDA*) et (*GGA*) présentent le même aspect pour les composés GaAs et AlAs, avec des observations analogues pour ZnTe et ZnSe.

Pour les semi-conducteurs massifs GaAs, AlAs, ZnTe et ZnSe nous avons également calculé les constantes élastiques dont les valeurs trouvées sont très proches de celle de l'expérience ceci étant vrai pour les deux méthodes de calcul utilisées dans notre travail à savoir la (FP-LAPW) et la méthode des pseudo-potentiels *ab initio*.

Les super-réseaux étudiés dans notre travail sont $(\text{GaAs})_1 / (\text{AlAs})_1$ et $(\text{ZnTe})_1 / (\text{ZnSe})_1$. Nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent alignés dans « l'espace des k » au centre de la zone de Brillouin. L'existence d'un minimum local au point R au dessous du niveau de Fermi permet de dire d'après nos calculs que $(\text{GaAs})_1 / (\text{AlAs})_1$ serait un métal. Et pour le super-réseau $(\text{ZnTe})_1 / (\text{ZnSe})_1$ le gap énergétique est nulle suivant Γ ce qui nous permet de dire -selon nos calculs- que ce dernier serait également semi-métallique.

Nos calculs effectués en utilisant la méthode des pseudo-potentiels *ab initio* et celle des ondes planes augmentées linéarisé s'accordent bien entre elles.

Enfin, nous avons exploré théoriquement les structures électroniques et les propriétés élastiques de quatre semi-conducteurs massifs des groupes III-V et II-VI en utilisant deux méthodes de calculs différentes et par comparaison avec d'autres travaux surtout ceux de nature expérimentale nous avons montré comment on peut prédire de façon *ab initio* des propriétés physiques moins connues telles que celles des super-réseaux par exemple.

Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués.

Références

- [1] A. Zaoui. *Thèse de magister*. Univ Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).
- [2] Dj. Mesri. *Thèse de magister*, Université Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).
- [3] N.Q. Tuong, *Thèse de doctorat* de l'université Paris (2006).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457(1927).
- [5] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [6] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; *ibid* **62**, 795(1930).
- [7] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [8] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [9] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* **136**, 864 (1964).
- [11] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* **145**, 561 (1966).
- [12] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [13] F. Elhaj-Hassan, *Thèse de doctorat*, Université de Metz, (2000).
- [14] C. Frayret, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I, (2004).
- [15] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542(1927).
- [16] D. M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [17] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *J. Phys. C: Solid state Phys.* **4**, 2064 (1971).
- [18] A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* **16**, 2901 (1977).
- [19] A. Zunger and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B* **15**, 5049 (1977).
- [20] A. Zunger and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B* **16**, 906 (1977).
- [21] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **15**, 4716 (1977).
- [22] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [24] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **5**, 2466 (1972).
- [25] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1**, 567(1967).
- [26] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* **13**, 5362(1976).
- [27] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* **55**, 1665 (1985).

- [28] J. P. Perdew, *Physica B* **172**, 1 (1991).
- [29] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671(1992).
- [30] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48**, 4978(1993).
- [31] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* **40**,1997 (1989).
- [32] 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.
- [33] R. W. Shaw and W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **163**, 604(1967).
- [34] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **112**, 685 (1958).
- [35] Z.Charifi. *Thèse de magister*, Université Ferhat .Abbas de Sétif, (1997) *et références citées*.
- [36] N.Achcroft, *Phys. Lett.* **23**, 48 (1966).
- [37] I. Abarenkov, V. Heine , *Phil. Mag.* **12**, 529 (1965).
- [38] S. Laoui, *Thèse de magister*, Université Ferhat Abbas de Sétif (1996), *et références citées*.
- [39] Document d'aide en ligne de la Version 2.2 de Material's studio et références citées.
- [40] E.Betranhandy, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I, (2005).
- [41] Hamann,D.R.; Schuler,M., *Phys. Rev. Lett.* **43**,1494 (1979).
- [42] Venderbilt, D., *Phys. Rev. B* **41**, 7892-7895 (1990).
- [43] Bachelet, G.B.; Hamann,D.R.; Schuler,M., *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [44] Kerker,G.J., *Phys. C*, **13**, L189 (1980).
- [45] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [46] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [47] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [48] D.D.Koelling and J.Kubler,*Phys F5*, 2041(1975).
- [49] L.F.Matheiss and D.R.Hamann, *Phys.Rev.B* **33**, 823(1986).
- [50] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).

- [51] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [52] D.J. Singh Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [53] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- [54] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [55] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
- [56] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [57] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 7ed (1996, by Wiley and sons, Inc.)
- [58] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, "an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", edited by Karlheinz Schwarz (Tech. Universität Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [59] K. Schwarz and P. Blaha in *Lecture Notes in Chemistry* **67**, 139 (1996).
- [60] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **32**, 7792 (1985).
- [61] Perdew, J. P. and Wang Y., *Phys. Rev.*, **B45**, 13244 (1992).
- [62] J.P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [63] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
- [64] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [65] F. D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 5390 (1994).
- [66] Jasprit Singh, *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*, McGraw-Hill, New York (1993).
- [67] G. P. Srivastava and D. Weaire, "The theory of the cohesive energies of solids", *Advances in Physics*, **36**(4), 463-617 (1987)
- [68] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* **57**, 2257 (1998).
- [69] B. Lee, *J. Appl. Phys.* **44**, 2984 (1970).
- [70] L. Ley, A. Pollak, F. McFeely, S. Kowalczyk, and D. Shirley, *Phys. Rev. B* **9**, 600 (1974).

- [71] Sadao Adachi, properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors, John Willey and Sons, England, 2005.
- [72] Henry Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris (1998).
- [73] B. Amrani / Superlattices and Microstructures, B **40** (2006) 65–76
- [74] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2415, 1986
- [75] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. B*, **35**, 4170, 1987
- [76] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **50**, 7279 (1994).
- [77] F. EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S.J. Haschemifar, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 3329 (2004); F. EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S.J. Haschemifar, A. Mokhatari, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 1871 (2004).
- [78] F. EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S.J. Haschemifar, *Phys. Rev. B* **73**, 195202 (2006).
- [79] H. Arabi, A. Pourghazi, F. Ahmadian et Z. Nourbakhsh / *Physica B* **373** (2006) 16–22
- [80] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, 2493 (1993).
- [81] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos and B.M. Klein, *Phys. Rev. B* **41**, 10311 (1990); erratum *ibid.* **42**, 5362 (1991).
- [82] I. Vurgaftman, J.R. Meyer and L.R. Ram-Mohan, *Appl. Phys. Rev.* **89**, 581 (2001).
- [83] A. Dargys and J. Kundrotas, *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP*, Science and Encyclopedia Publishers, Vilnius, 1994.
- [84] N. Chetty, A. Muoz and Richard M. Martin, *Phys. Rev. B* **40**, 11934 (1989)
- [85] Q-T. Nguyen, Rapport de stage du DEA Physique des solides, *Ecole Polytechnique*, Palaiseau, (2003).
- [86] E.L. Ivchenko, A. Y. Kaminski, and U. Rössler, *Phys. Rev. B* **54**, 5852 (1996).
- [87] O. Krebs, *Thèse de doctorat*, Université Paris VII (1998).
- [88] S. Cortez, *Thèse de doctorat*, Université Paris VI (2001).
- [89] B. I. Min, S. Massidda, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **38**, (1988) 1970

- [90] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- [91] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B23**, 5048 (1981).
- [92] R. E. Cohen, O. Gulseren, R.J. Hemley, *American Mineralogist*, **85**, 338 (2000).
- [93] P.T. Jochym, K. Parliński, P. Krzywiec, *Comput. Mater. Sci.* 29, 414 (2004).
- [94] U.D. Wdowik, K. Parliński, A. Siegel, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1477 (2006).
- [95] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [96] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1957).
- [97] Wallace D C 1972 *Thermodynamics of Crystals* (New York: Wiley)chapter 1

ملخص

هذا العمل يتمثل في الدراسة النظرية للخصائص الالكترونية ، المر ونية والبنوية لبعض أنصاف النواقل V-III و VI-II بطرق ab initio . نعتد في حسابنا على طريقتين مختلفتين بالانحص طريقة FP-LAPW و الطريقة الأقل تكلفة و المسماة بالتقريب الشبه الكموني . في هذا العمل قمنا بحساب المقادير التالية: ثابت الشبكة، الطاقة الكلية، البنية الالكترونية و الثوابت المر ونية. ومن جهة أخرى نقوم بحساب نفس المقادير الفيزيائية عندما نغير الهندسة البنوية لتشكيل شبكات أعضية انطلاقا من نفس انصاف النواقل.

الكلمات المفتاحية: حساب ab initio ، انصاف النواقل، الشبكات الاعضية، المر ونية.

Résumé

Le présent travail concerne l'étude théorique par des méthodes ab initio des propriétés électroniques, élastiques et structurales de quelques semi-conducteurs III-V et II-VI .les calculs utilisent deux méthodes différentes, notamment la FP-LAPW et la méthode moins coûteuse du pseudo potentiel.

On calcule dans ce travail les grandeurs suivantes : paramètre de maille, énergie totale, structure électronique et constantes élastiques .En outre on calculera éventuellement les mêmes grandeurs physiques lorsqu'on change la géométrie en formant des super-réseaux à partir de ces mêmes semi-conducteurs.

Mots Clés : Calcul Ab initio, Semiconducteurs, Super-réseaux, Elasticité

Abstract

This work relates to the theoretical study with ab initio methods of the electronic, elastic and structural properties of some semiconductors III-V and II-VI. the calculations use two different methods, in particular the FP-LAPW and the less expensive method of the pseudopotential.

We calculate in this work: parameter of lattice, total energy, structure electronic and elastic constants. In addition to, one will calculate possibly same the physical sizes when one changes the geometry into forming superlattice starting from these same semiconductors.

Key words: Ab initio Calculation, Semiconductor, Superlattice, Elasticity

