

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° :...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: SEGHIRI Salah Eddine

Intitulé

**Investigation théorique des propriétés fondamentales
des composés semi-conducteurs binaires par la
méthode FP-LAPW**

Soutenu le 26 /06 /2018

devant le jury composé de:

F.MEZRAG	Université de M'sila	Présidente
N. BOUARISSA	Université de M'sila	Rapporteur
S.SAIB	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur Professeur Nadir Bouarissa pour m'avoir constamment guidé tout le long de mon projet et pour les précieux conseils qu'elle m'a donné, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.

Je tiens à remercier, le président de jury, Professeur Saib Salima et l'examineur, Dr Mezrag Fadila, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je ne pourrais jamais oublier le soutien moral, l'aide et l'encouragement de mon amie Ghebouli Med Amine et DIFFALLAG Abderrazak en un mot, merci pour leur amitié précieuse.

Enfin, je destine mes derniers remerciements à ma famille.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers Parents

*A mes chers Sœurs: Soumiai, Mounira A
mes Frères : Mohamed, Mourad, Salem, Faride et
Azouze*

A toute ma famille et à mes amis

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près
pour réaliser ce travail*

salah

Tables des matières

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Tables des matières.....	III
Introduction général	1

Chapitre I : généralité sur les semi-conducteurs

I-1) Introduction	3
I-2) Définition d'un matériau semi-conducteur.....	3
I-3) Notion des bandes d'énergie.....	3
I-4) Les propriétés électroniques de semi-conducteurs.....	4
I-4-1) Bande interdite (gap énergétique)	4
I-4-2) gap direct et le gap indirect.....	5
I-4-3) La notion d'électrons - trous dans les semi-conducteurs	6
I-5) Les types de semi-conducteurs	7
I-5-1) Semi-conducteur intrinsèque	7
I-5-2) Les Semi-conducteurs extrinsèques.....	7
I-5-2-1) Semi-conducteur extrinsèque de type N.....	7
I-5-2-2) Semi-conducteur extrinsèque de type p.....	7
I-6) Les propriétés structural des semi-conducteurs	8
I-6-1) Structure Zinc Blende.....	8
I-6-2) La constante de maille	8

I-7) les Propriétés optiques.....	9
I-7-2 L'indice de réfraction.....	10
I-7-3) La constante diélectrique.....	11
I-7-4) La relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique	11
I-8) La notion des semi-conducteurs binaires	12
I-9) L'impact technologique des semi-conducteurs.....	13
I-9-1) Les applications en électronique.....	13
I-9-2) Les applications optoélectroniques.....	14
I-9-3) Diode électroluminescence (LED)	14
I-9-4) La diode laser	14
I-9-5) Conclusion.....	16
II-10) Références bibliographiques chapitre I.....	17

**Chapitre II : Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des
semi-conducteurs**

II-1) Introduction.....	18
II-2) Equation de Schrödinger	18
II-2-1) Approximation de Born-Oppenheimer	19
II-2-2) Approximation de Hartree	20
II-2-3) Approximation de Hartree-Fock.....	20
II-3) Théorie de la fonctionnelle de la densité	21
II-3-1) Théorèmes de Hohenberg-Kohan	21
II-3-2) Les équation de Kohn et Sham	22
II-3- 3) L'approximation de la densité locale(LDA)	23
II-3-4) Approximation du gradient généralisé (GGA)	24

II-3-5) La résolution des équations de Kohn et Sham	24
II-4) La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	26
II-4-1) Principe de la méthode FP-LAPW.....	28
II.4.2) Le code de calcul Wien2k.....	29
II-5) Conclusion.....	31
II-6) Références bibliographiques chapitre II.....	32

Chapitre III Résultats et discussions

III-1) Introduction.....	33
III-2) Etude par WIEN2K les composés ZnS ,ZnSe , InP ,GaSb.....	33
III-3) Propriétés structurales des composés ZnS , ZnSe, InP et GaSb.....	34
III-4) Propriétés électroniques de composés ZnS, ZnSe, InP, GaSb.....	44
III-4-1) Structure de bandes.....	44
III-4-2) Le gap antisymétrique.....	50
III-5) Densité d'états DOS.....	50
III-6) Les propriété optique	55
III-6-1) L'indice de réfraction des composés binaires.....	55
III-6-2) La constante diélectrique optique	56
III-7) Conclusion.....	57
III-6) Référence bibliographique de chapitre III.....	58
Conclusion générale.....	60

Listes des figures et Listes des tableaux

Résumé

Introduction général

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quelle que soit le domaine d'applications considérés (micro-électronique, énergie, matériaux...). Un état de la matière correspond à un certain degré de cohérence de celle-ci (densité, structure cristalline). Les trois états les plus classiques de la matière sont : l'état gazeux, l'état liquide, l'état solide. La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc. [1]. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides.

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Les semi-conducteurs III-V, II-VI et leurs alliages correspondants, occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique. Le domaine de l'optoélectronique a connu un essor considérable grâce à l'utilisation des matériaux semi-conducteurs III-V et II-VI (GaAs, InP, ZnS, ZnSe, ... et leurs alliages associés) à gap direct [2].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory, DFT) est une théorie qui discute premièrement les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particule en interaction et un système de particule indépendantes amène à faire

l'approximation « orbitale », qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonction spin-orbitales mono-électronique.

Le manuscrite est organisé comme suit: le premier chapitre présente une étude bibliographique générale et une description des matériaux semi-conducteurs binaires III-V et II-VI dans leur aspect fondamental à savoir la structure du réseau cristallin, la structure de bande électronique, les propriétés optique et leur impacte technologique.

Le second chapitre décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie DFT ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé (GGA), l'approximation de la densité locale (LDA), et le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Le troisième chapitre est consacré au calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques et la densité d'état des structures binaires de nos composés GaSb, InP, ZnSe, et ZnS. On se basons sur les méthodes « ab-initio » des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) employées dans le cadre de la théorie de la DFT, ou nos résultats seront interprétés et comparés à celle des mesures expérimentales et d'autres calculs théoriques.

Chapitre I : Les propriétés fondamentales des semi-conducteurs

I-1) Introduction:

Les dernières années ont connu la plus forte croissance industrielle de la [1] technologie des semi-conducteurs, et elles sont toujours un outil essentiel pour le développement des économies modernes et cela, grâce à leur propriétés physiques curieuses qui sont connus depuis longtemps.

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne IV du tableau périodique, tels que Si et Ge aux composés de plusieurs colonnes ainsi que les alliages binaires, ternaires et quaternaires.

Ces matériaux ont un champ d'application très élargi, ils sont actuellement utilisés dans plusieurs composants électroniques très importants. Pour connaître l'importance de ces matériaux, nous allons rappeler quelques notions fondamentales sur la physique des semi-conducteurs.

I-2) Définition d'un matériau semi-conducteur:

Un semi-conducteur est un matériau de faible résistivité et de structure cristalline [1] qui est dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celle des isolants et des conducteurs, cette conductivité varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défaut de réseau). [2]

I-3) Notion des bandes d'énergie:

Un atome d'un élément donné présente donc des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Il en est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permise. Les bandes d'énergie permise sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permise. [3]

A des températures très basses ($T=0\text{ K}^0$), les bandes de faible énergie sont complètement occupées, ce sont des bandes dites de valence, par contre les bandes de haute énergie sont vides elles sont appelées bandes de conduction. [4]

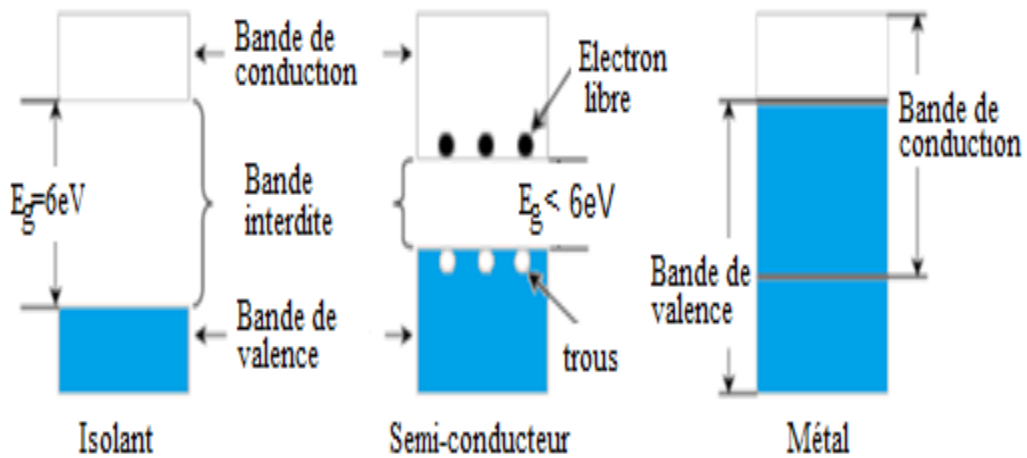
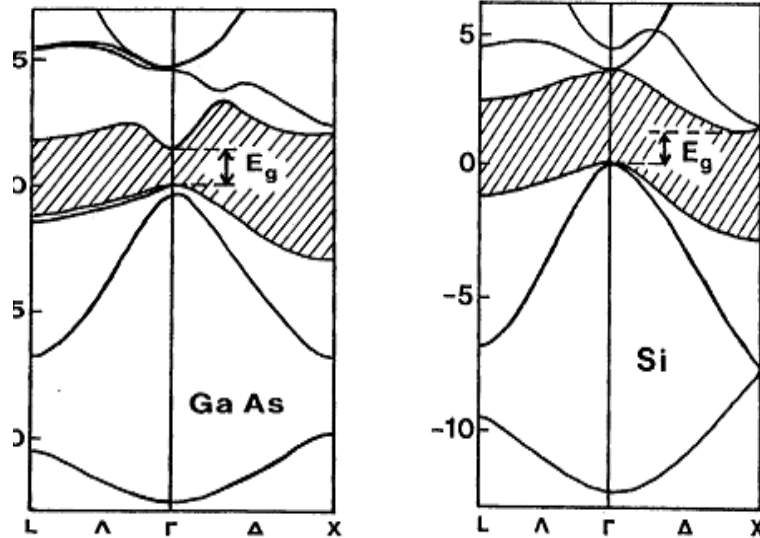


Fig I -1) Diagramme des bandes énergétiques des semi-conducteurs.

I-4) Les propriétés électroniques de semi-conducteurs

I-4-1) Bande interdite (gap énergétique) :

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [4]. Dans les isolants, cette valeur de bande interdite est si grande que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction, alors que pour les semi-conducteurs cette bande est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur. Par contre dans les métaux, on rencontre un chevauchement des bandes, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide. [5]



a) - gap direct

b) - gap indirect

Fig I-3) Gaps direct et indirect des semi-conducteurs (GaAs, Si) [4]

I-4-2) La notion d'électrons - trous dans les semi-conducteurs :

Les porteurs libres intrinsèques dans un semi-conducteur sont double, soit des électrons (charge négative) soit des trous (charge positive) dont le nombre (n_i) et p_i est fonction de la température.

La neutralité du matériau fait que n_i doit être égal à p_i comme le représente la figure ci-dessous. [7]

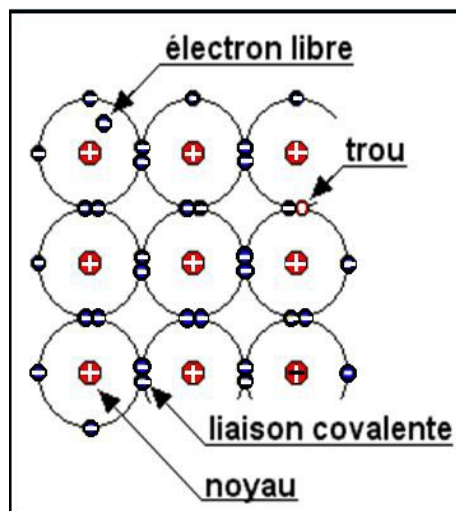


Fig I-4) La dualité de la conductivité électrique dans les semi-conducteurs.

Ce nombre de porteurs est très faible comparé au nombre d'atomes par cristal, d'où la conductivité est considérée comme faible. Le fait d'augmenter soit le nombre d'électrons soit le nombre des trous modifie énormément les propriétés électriques des semi-conducteurs. [7]

I-5) Les types de semi-conducteurs :

Il existe deux types semi-conducteurs, l'un pur dite intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

I-5-1) Semi-conducteur intrinsèque:

Ce sont des semi-conducteurs purs, dépourvus de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs, les électrons de la bande de conduction ne peuvent provenir que des niveaux de la bande de valence autre fois occupés, laissant des trous, le nombre d'électrons de la bande de conduction est donc égal au nombre de trous dans la bande de valence. [8]

I-5-2) Les Semi-conducteurs extrinsèques :

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, conférant des propriétés adaptées à l'utilisation de ce matériau. L'introduction de ces dopants perturbe les bandes interdites, selon le type de dopage, on distingue deux types de semi-conducteurs. [9]

I-5-2-1) Semi-conducteur extrinsèque de type N

Les dopants de type N sont également comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec les matériaux intrinsèques dans lequel ils ont été placés. Dans les matériaux de type N les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires. [10]

I-5-2-2) Semi-conducteur extrinsèque de type p

On peut dire qu'un semi-conducteur est de type P lorsque la concentration de trous est largement supérieure à la concentration en électrons.

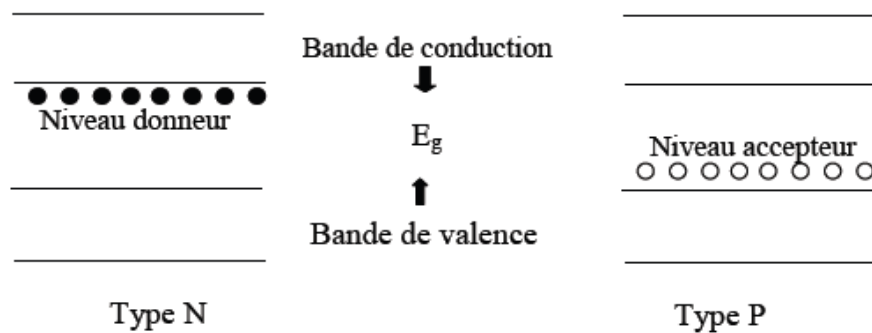


Fig I-5) La structure de bandes des semi-conducteurs type N et P

I-6) Les propriétés structural des semi-conducteurs :

De point de vu cristallographique, les semi-conducteurs sont connus sous plusieurs structures cristallines :

I-6-1) Structure Zinc Blende :

La structure (ZnS) est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S en structure diamant de tel sort que chaque atome possède quatre atomes espèce comme plus proche voisins, elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre selon la diagonale d'un cube, la figure(I-6) présente la structure cubique du zinc Blende. [11]

$$\text{Zn} : (0, 0, 0) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) ; \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) ; \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{S} : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) ; \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) ; \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) ; \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

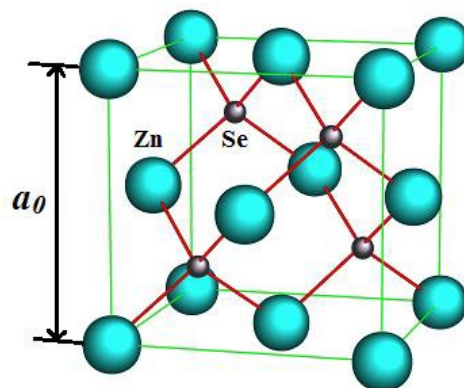


Fig I-6) Structure zinc blende

I-6-2) La constante de maille

Par définition le constante de maille étant la distance séparant deux mailles consécutives, noté (a), la connaissance de ce paramètre permet de calculer la densité des atomes est donc également la densité électrique.

Les tableaux suivants présentent la structure cristalline et la constante de maille des semi-conducteurs des groupes II-VI et III-V :

Tableau I-1 Le paramètre de maille et la structure cristalline des semi-conducteurs II-VI. [12]

Le composant	Structure	a (Å)
ZnS	Zb	5,41
ZnSe	Zb	5,6686
CdTe	Zb	6,4816
CdSe	Zb	6,5
HgTe	Zb	6,461

Tableau I-2 Le paramètre de maille et la structure cristalline des semi-conducteurs III-V.

Le composant	Structure	a (Å)
AlAs	Zb	5,66
GaAs	Zb	5,653
GaSb	Zb	6,478
InP	Zb	3,615
InSb	Zb	6,478

I-7) Les propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques d'un matériau recouvrent principalement son indice de réfraction et son coefficient d'absorption. [2]

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction avec conservation de l'énergie et de vecteur d'onde. Les transitions optique directes entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. Les transitions optiques dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite directe (gap direct) entre la bande de valence et la

bande de conduction apparaissent verticales. Tandis que, dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, ces transitions optiques ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire. Dans la figure (I-7) apparaissent les deux types de transition directe et indirecte. [13]

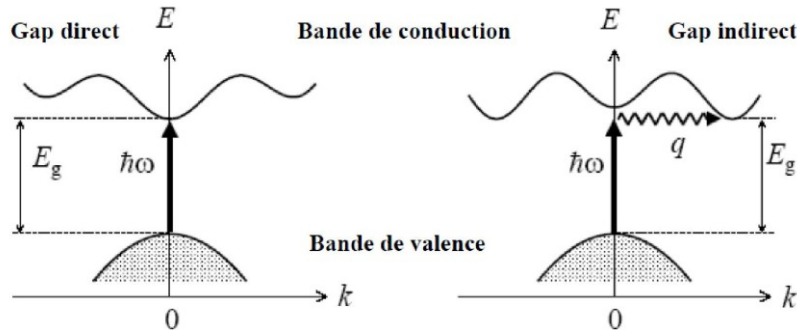


Fig I-7) Les transitions optiques directe et indirecte. [6]

I-7-1) L'indice de réfraction

L'indice de réfraction n est une constante physique susceptible de caractériser au même titre que sa densité ou sa point de fusion ou d'ébullition. C'est l'une des notions importantes de l'optique. Cette grandeur caractérise la modification de la propagation des ondes lumineuse par leur interaction avec le milieu matériel dans lequel elles se propagent. Cet indice de réfraction (noté n) est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans le matériau, on peut exprimer l'indice de réfraction sous une forme complexe comme suit :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I-1})$$

$n(\omega)$: Etant l'indice de réfraction réel.

$ik(\omega)$: Est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction. [14]

Le tableau I-3, présente les indices de réfraction de quelques matériaux semi-conducteurs :

Tableau I-3 : L'indice de réfraction de quelques semi-conducteurs à 300k. [14]

Matériau	N
GaP	2,92
InP	3,1
GaAs	3,3
InAs	3,5
InSb	3,95

I-7-2) La constante diélectrique:

La constante diélectrique appelée aussi permittivité électrique, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle a des conséquences importantes sur les propriétés physiques de solide. La permittivité électrique notée :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (\text{I-2})$$

avec ε_r permittivité électrique relative et ε_0 permittivité électrique du vide. Le constant diélectrique intervient dans de nombreux domaines, notamment, dans l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques, en particulier en optique, dans la détermination de l'indice de réfraction, réflexion et l'absorption de la lumière.

Autrement dit, les excitations propres d'un matériau sont décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon = (\omega, \vec{k})$, cette fonction dépend essentiellement de la fréquence et du vecteur d'onde \vec{k} . Pour les petites valeurs de \vec{k} [15] cette fonction sera seulement fonction de la fréquence, on parlera ainsi de la constante statique qui correspond à l'équilibre thermodynamique et la constante diélectrique $\varepsilon(\infty)$ correspondant à sa limite pour les hautes fréquences ; appelée aussi constante diélectrique haute fréquence, elle peut être exprimé sous la forme complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + \varepsilon''(\omega) \quad (\text{I-3})$$

La partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ traduit l'absorption du matériau, tandis que la partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ liée à la polarisation du milieu.

I-7-3) La relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique :

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (\text{I-4})$$

La partie réelle de $N(\omega)$ correspond à l'indice normal du cristal dans une région de transparence, tandis que, la partie imaginaire $ik(\omega)$ correspond à une absorption optique de cristal (k est appelé le coefficient d'absorption ou coefficient d'extinction)

La constante diélectrique sera déduite de la relation (I-3) et finalement on l'obtient sous sa forme complexe [12] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I-5})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{I-6})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{I-7})$$

Si en simplifiant par $k=0$ on trouve que :

$$n = \sqrt{\varepsilon_1} \quad (\text{I-8})$$

On peut dire que n et k sont reliés par des relations de dispersion, la connaissance de l'une dans tout le domaine des fréquences permet la détermination de l'autre.

I-8) La notion des semi-conducteurs binaires

Les semi-conducteurs binaires sont formés de deux atomes ils ont pour électrons de valence un nombre de huit électrons. Ces composés binaires sont constitués de deux éléments inorganiques distincts et représentent une famille de matériaux très étendue. Ils peuvent être constitués de deux éléments de la même colonne IV (SiC et SiGe), d'éléments des colonnes III et V, (notés composés III-V tels que (GaAs, GaN, GaP) ou d'éléments des colonnes II et VI (composés II-VI, tels que (CaS, CaSe et SrS) ou encore des composés de type IV-VI comme (PbS et PbSe) et I-VII comme (CuCl). La liste complète des semi-conducteurs II-VI et III-V et IV-IV peut être obtenu à partir de l'extrait du tableau de Mendeleïev suivant :

Tableau I-4: Morceaux choisis du tableau périodique. [10]

	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Ti ⁸	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵

<div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 20px; margin: 0 auto;"></div> <p>Semi-conducteur IV-IV</p>
<div style="border: 1px solid black; width: 200px; height: 40px; margin: 0 auto;"></div> <p>Semi-conducteur III-V</p>
<div style="border: 1px solid black; width: 300px; height: 60px; margin: 0 auto;"></div> <p>Semi-conducteur II-VI</p>

Les atomes du groupe III-V ne possèdent que 3 électrons de valence sur leurs dernières orbitales *s* et *p* contre 5 sur les orbitales *s* et *p*. La liaison III-V résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, pour les atomes II-VI une partie ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'élément VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [12]. La liaison II-VI est donc ion-covalente au contraire de la IV-IV (Si, Ge) qui, elle, est purement covalente.

I-9) L'impact technologique des semi-conducteurs :

L'avènement de l'ère du semi-conducteur a révolutionné le développement technologique, Ces matériaux sont utilisés dans un large éventail d'appareillages. Le rythme vertigineux des percées technologiques survenues dans le domaine des semi-conducteurs a donné lieu à des systèmes électroniques de plus en plus complexes. [16] Comprendre les concepts de base des semi-conducteurs et leur comportement microscopique et primordial pour l'utiliser à l'échelle macroscopique afin de donner naissance à des dispositifs électroniques avec des performances compétitives. Selon la propriété utilisée, on va exposer quelques dispositifs déjà conçus.

I-9-1) Les applications en électronique :

Utiliser la propriété majeure des semi-conducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, Switch, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance [10].

I-9-2) Les applications optoélectroniques :

Les matériaux semi-conducteurs interviennent dans la construction de détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée, la figure ci-dessous montre les trois phénomènes ainsi que leurs domaines d'applications. [17]

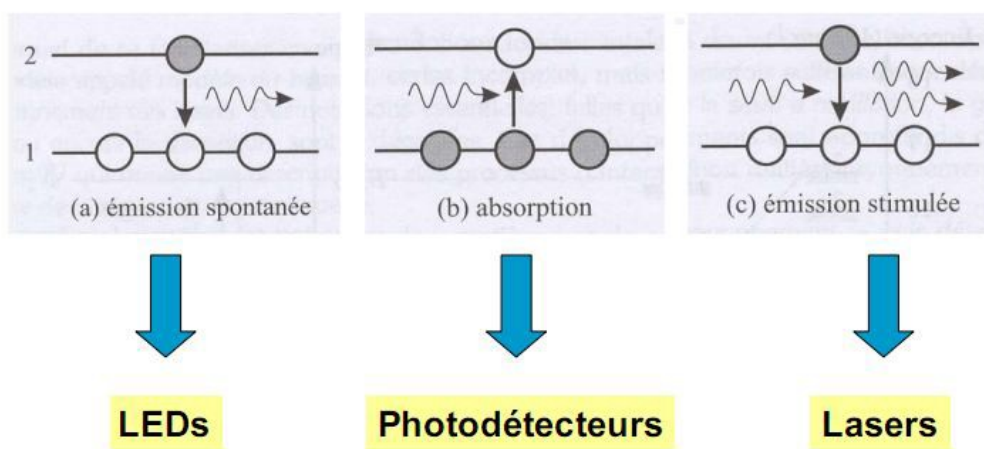


Fig I-8) Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications. [17]

Dans ces applications, on exploite la réaction des semi-conducteurs à une excitation lumineuse. Les électrons du matériau sont mis en jeu soit par perte soit par gain de photon. Dans ce cas là, on peut citer plusieurs dispositifs selon le phénomène utilisé dans le matériau.

I-9-3) Diode électroluminescence (LED) :

La diode électroluminescence, généralement connue sous le nom de LED, est une jonction de semi-conducteur p-n. Les différents matériaux servants de base à la fabrication de ces diodes lumineuses sont choisis en fonction de la couleur de la lumière à produire, L'avancement significatif était rendu sur les matériaux à gap direct pour une électroluminescence efficace. [15]

L'origine de l'émission de lumière dans la LED est la recombinaison spontanée des paires électrons/trous

I-9-4) La diode laser:

Les diodes LASER (amplification optique par l'émission stimulée du rayonnement) sont basées sur le phénomène de l'émission stimulée, qui a été postulée par Einstein dans les années 1910. La lumière laser est intense et cohérente. Elles sont constituées d'une jonction PN réalisée sur un substrat de GaAs avec des composés ternaires et quaternaires de Ga, As, In, P et Al dont la composition permet de choisir la longueur d'onde [12].

Le tableau I-5 suivant représente les différents composés de la diode laser avec des exemples de structure et longueur d'onde.

Le Tableau I-5 : Les différents composés de la diode laser avec des exemples de structure et longueur d'onde ;

Composé	Exemples
GaAs	<p>InGaAsP/GaAs (808nm)[16] - InGaAs/AlGaAs/GaAs (800-1000nm)[17] -InGaAsN/GaAs (1.5 μm)[18]</p>
InP	<p>Lasers à InGaAsP/InP (1550nm)[19] Lasers à InGaAsP/InP (1300– 1600nm) -InAs/InP (1.55 μm)[20]</p>
InAs	<p>InAs/InGaAs[21](1.3-μm)</p>

I-9-5) Conclusion

Dans ce chapitre ont été passé en revue les propriétés des semi-conducteurs, particulièrement les semi-conducteurs binaires, ainsi que les notions de base auxquelles fait appel ce travail. Nous avons également présenté les différentes propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux objet de cette étude.

Référence bibliographié chapitre I

- [1] S. Bouras, Thèse de doctorat, Univ Farhat Abbas Sétif(2015)
- [2] F. Mazrag, Thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider Biskra(2012)
- [3] S. Ouendadgi, Thèse de doctorat, Univ Badji Mokhtar- Annaba (2010)
- [4] H. Mathieux, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», 4 Ed. Dunod, Paris, (1998).
- [5] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université (1998).
- [6] L. Nordheim, Ann. Phys. (Leipzig) 9 (1931) 607.
- [7] W. Kara Mohamed, Thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider Biskra(2012)
- [8] N. Bouarissa, H. Aourag, Mater. Sci. Eng. B 34 (1995) 58.
- [9] A. Bechiri, N. Bouarissa, Superlattices Microstruct. 39 (2006) 478.
- [10] MEMOIRE DE MASTER , Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des Semi-conducteurs Binaires CaX (X=S, Se, Te)
- [11] N. Bourassa, H. Aourag, Infrared Physics & Technology 36 (1995) 973.
- [12] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI semi-conductors. Department of Electronic Engineering. Gumma University , Japon , (2005).
- [13] H. ZAARI , Thés de doctorat, Univ Mohamed V Ribat.
- [14] P. Kiréev , «La Physique des semi-conducteurs », Ed. Dound Université (2001).
- [15] S.M. SZE.KWOK KNG. Physic of semiconductor divide. edition 2. Weley
- [16] H. Mathieu, " Physique des Semi-conducteurs et des Composants Electroniques ", 4Ed , Masson , 1998.
- [17] Romain Maciejko , " Optoélectronique », école Polytechnique de Montréal, 2002.

Chapitre II : Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des semi-conducteurs

II-1) Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes des électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. On peut interpréter la structures de bande par la résolution de l'équation de Schrödinger [1], les résolutions des équations générales sont impossibles, mais on peut toujours adopter des modèles simplifiés pour pouvoir obtenir des solutions Approchées.

II) Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires, les ions et les électrons le problème théorique fondamental de la physique des solides est de découvrir les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour des noyaux lourds [2].

L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de **Schrödinger**[3] :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II} - 1)$$

Dans le cas stationnaire l'équation de **Schrödinger** est indépendant du temps :

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (\text{II} - 2)$$

ou E : est l'énergie du système et ψ est la fonction d'onde, et H est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} + T_n + T_e \quad (\text{II} - 3)$$

L'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (\text{II} - 4)$$

L'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (\text{II} - 5)$$

L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons :

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II} - 6)$$

L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II} - 7)$$

L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux :

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II} - 8)$$

L'Hamiltonien de ce système s'écrit sous la forme :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II} - 9)$$

Où les indices i, j se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux, et Z représente la charge nucléaire

L'équation de Schrödinger contient 3 (Z + 1) N variable pour une molécule d'atomes, nous trouvons dans 1cm³ des cristaux 10²² atomes, et ainsi l'équation de Schrödinger est une solution impossible seulement par un certain nombre d'approximations.

II-2-1) Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est dite aussi l'approximation adiabatique[4], dans laquelle on prend en considération la grande différence de mass entre le noyau et l'électron, ce lui la est rapide par rapport au noyau, pour cela on peut considérer le noyau comme fixe ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique ($T_n = 0$) et le potentiel devient constant ($v_{nn} = \text{cte}$). [5]

L'Hamiltonien de ce système s'écrit sous la forme :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II} - 10)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II} - 11)$$

Malgré que l'Hamiltonien devient plus simple, la résolution reste toujours difficile et elle nécessite d'autres approximation.

II-2-2) Approximation de Hartree

En 1928, le scientifique anglais Hartree a développé le premier modèle quantitatif pour décrire l'atome multi-électron [6] sur un modèle électronique indépendant, c'est-à-dire que chaque électron se déplace seul dans le champ moyen généré par les noyaux et autres électrons

$$H = \sum_i H_i \tag{II - 12}$$

La fonction d'onde totale de la phrase est écrite en fonction des fonctions d'état de tous les électrons de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \tag{II - 13}$$

L'énergie totale de la phrase en tant que groupe d'énergie est écrite pour chaque cas électronique :

$$E = \sum E_i \tag{II - 14}$$

Et à partir de cette équation, l'équation de Schrödinger devenir :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \tag{II - 15}$$

L'énergie potentielle de l'électron dans le domaine du noyau k s'écrit :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \tag{II - 16}$$

La latence effective de Horthy :

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{II - 17}$$

II-2-3) Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock a trouvé que la fonction d'onde de Hartree ne respectait pas le principe d'exclusion de Pauli [7] Fock a développé le modèle de Hartree en introduisant le principe de spin du système d'électrons [8] de sorte que N! La probabilité de placer N électrons sur N positions $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$.

Lorsque la fonction des déterminants de forme d'onde de Slater [9] a été remplacée par la suivante :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II} - 18)$$

avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ C'est le coefficient d'orthogonalité

La détermination de la latence à l'intérieur du cristal est l'une des difficultés rencontrées dans le calcul de la structure des anneaux de puissance et trouve donc une méthode moderne, à savoir la théorie de (DFT).

II-3) Théorie de la fonctionnelle de la densité :

L'équation de Schrödinger traité précédemment est écrite en fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions.

Pour résoudre ce problème en passe de la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohan. [10]

II-3-1) Théorèmes de Hohenberg-Kohan

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent et démontrés par Hohenberg et Kohn [11]. Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho] \quad (\text{II-19})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la fonctionnelle de la densité (DFT). [12]

Le deuxième principe variationnel de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum, selon les variations de $\rho(r)$, quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-20})$$

Ou ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II-21})$$

Avec V_{ext} par définition le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la

fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II-22})$$

En 1965 Kohn et Sham utilisent les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental pour un potentiel donné. [12]

II-3-2) Les équation de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham considèrent un système fictif de N électrons indépendants dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par N orbital des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système formé d'électrons en interaction. L'équation de **Schrödinger** est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham qui est en fait une équation de **Schrödinger** avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. [13]

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

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r) * \Psi_i(r) \quad (\text{II-23})$$

Ce couplage est inclus dans la solution d'une manière itérative. Pour l'explication d'orbitales en terme de base de fonctions d'onde, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois le choix est fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité. [14]

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

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \Phi_i(r) = \xi_i \Phi_i(r) \quad (\text{II-24})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-25})$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-26})$$

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

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{et} \quad V_H = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

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

$$E(\rho) = \sum \varepsilon_i - \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho) - \int V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-27})$$

II-3-3) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation [15]. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est décrite comme :

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

où la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité $\rho(\mathbf{r})$ d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{II-29})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac [16]:

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (\text{II-30})$$

où $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3}$: est le rayon de Wigner-Seitz (rayon de sphère qui contient un électron).

II.3.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la (LDA) reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette, raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, *generalized Gradient Approximations*), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II} - 31)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. [17]

Le **GGA** donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique, car la GGA surcorrige par fois la LDA. [18]

II.3.5. Approximation mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha notée mBJ est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calcul les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA. [17]

$$V_{x,c}^{mBJ}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{n} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_0}}$$

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \text{ la densité électronique.}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 \text{ la densité d'énergie cinétique}$$

II-3-5) La résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessitent, comme premier pas, le choix d'une base pour les fonctions d'onde que prendre comme une combinaison linéaire des orbitales de Kohn-Sham qui s'écrivent sous la forme :

$$\Psi_i(k, r) = \sum_j C_{i,j} \Phi_i(k, r) \quad (\text{II-32})$$

Ou les fonctions $\Phi_i(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{i,j}$ sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{\min} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II-33})$$

Ou H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-34})$$

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-35})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α est un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [19]

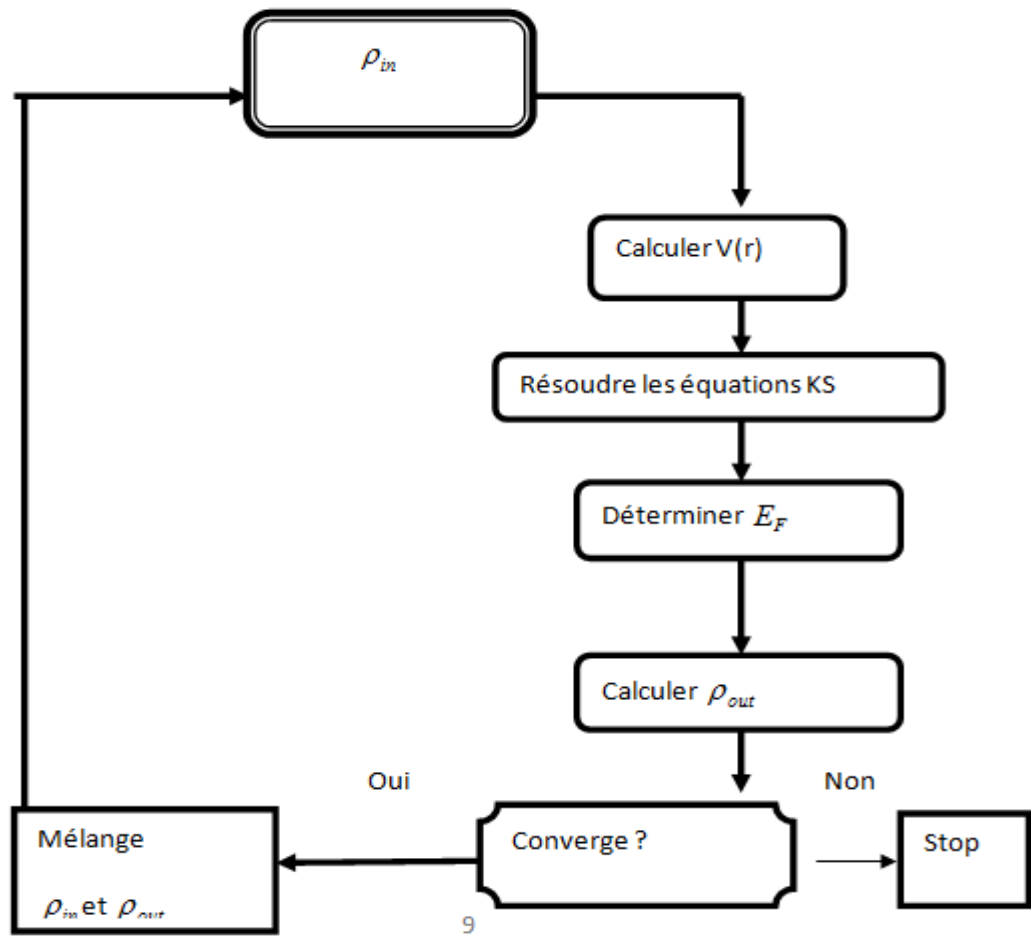


Fig-II-1: Organigramme de cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité

II-4) La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

Pour la résolution des équations de la DFT, il existe plusieurs méthodes de calculs de structures de bande électroniques. Ces méthodes de calculs diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. De plus, la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes plans augmentées (APW) élaborée par Slater [20].

En effet, pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT, [21] proposent comme base la méthode des ondes planes augmentées (APW), cette dernière est basée sur l'approximation Muffin-Tin pour décrire le potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel Muffin-Tin en montrant que les ondes planes sont les solutions

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

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 35)$$

Où R_α est le rayon de la sphère (MT)

Ω : Volume de la cellule.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

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

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-5})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.37})$$

J_l : La fonction de Bessel et C_G sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie

E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.37). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère (MT), entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [22] et par Andersen [23]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-4-1) Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), développée par l'équipe de Schwartz [22] est basé sur la résolution auto-cohérent des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{MT} (MT=Muffin-Tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de régions sont schématisés sur la figure II-2.

Les types de région sont décrits par différents types de bases :

- Région I : dans la sphère atomique MT, de rayon R_{MT} on utilise une série de combinaison linéaire de fonctions radiales et angulaires.
- Région II : elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de (cut-off) c'est-à-dire $R_{MT}K_{MT}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de Muffin-Tin (R_{MT}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

De plus, cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP=Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul.

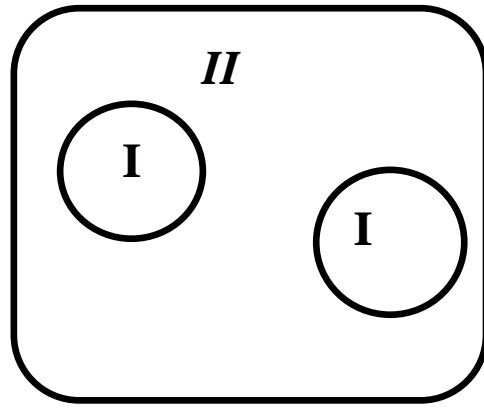


Fig .II.2 : Partition de la maille unitaire en sphère atomique (I) et région interstitielle (II)

II-4-2) Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants figure. II.3, qui sont liés par C. Shell Script :

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

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

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

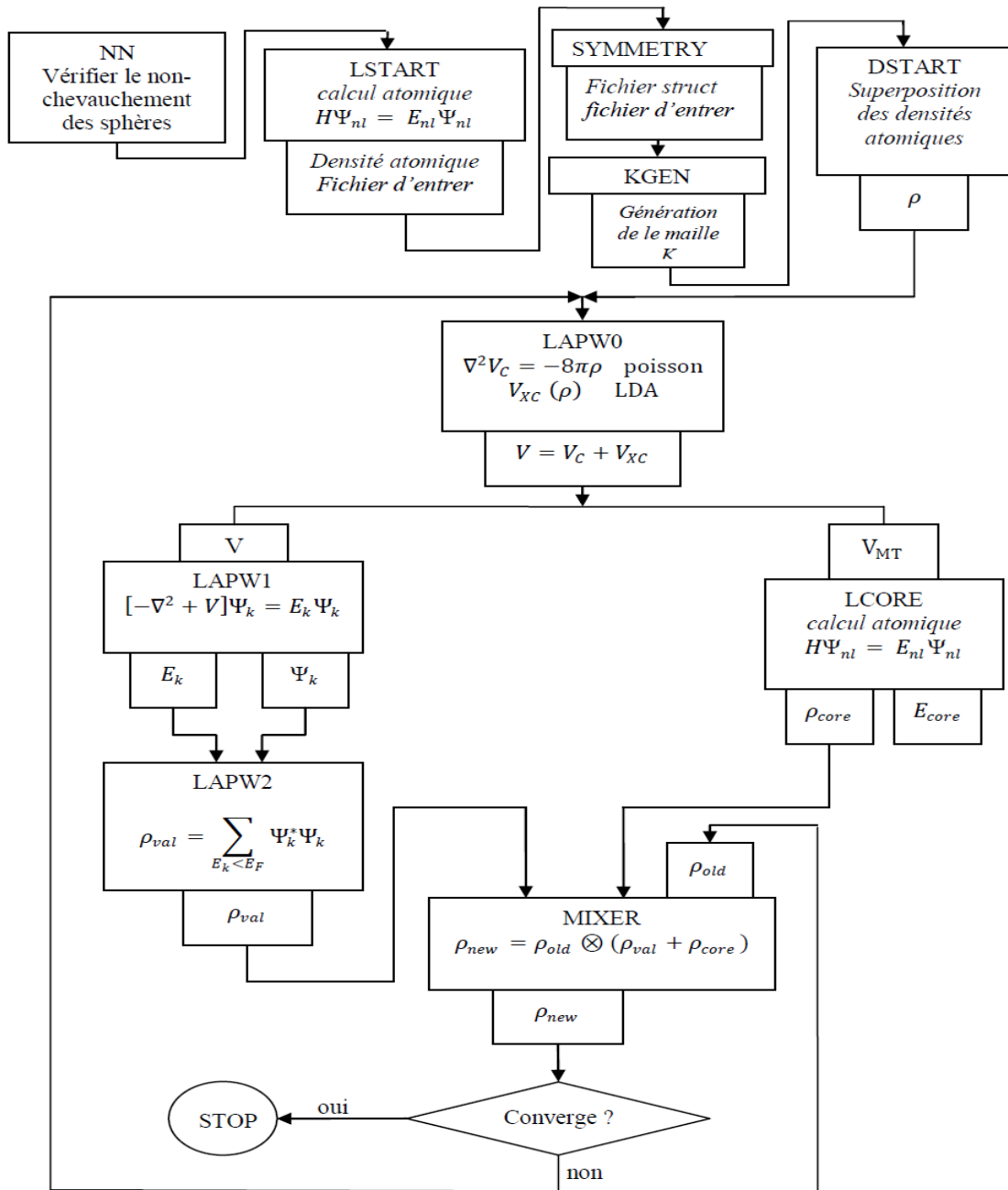


Figure. II.3: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

II-5) Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie nécessaire pour l'étude théorique d'un système solide périodique à N corps. Cette présentation a été entamée par l'équation de Schrödinger et s'est terminée par le code WIEN2K. pour calculer la structure de bande électronique des matériaux dans le but d'étudier les propriétés physiques des matériaux.

Références bibliographiques chapitre II:

- [1] A.Bechiri ,Thèse de doctorat, Univ de Mentouri-Constantine (2006)
- [2]P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [3] C .D Anderson , science 76 (1932) ,238
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 87 ,457 (1927)
- [5] P.Hohenberg .W. Kohen , phys , Rev, 136 , (1964) B864 .
- [6] R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 89.
- [7] W. Pauli Jr., *Z. Physik*, 1925, 31, 765
- [8] V. Fock , *Z. phys* . 61 , 126 (1930) ;62,795 (1930)
- [9] J.C. Sater, *Phys. Rev.*81,385 (1951)
- [10] D.S.SHOLL, J .A.STECKEL, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, Wiley (2009).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (1985), (Plenum, NewYork)
- [12] J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 34, 5992 (1986).
- [13] W .Kohn and L .J. *Phys .Rev .* A1133(1965)
- [14] d.j. singh, *plane waves, pseudo-potentials, and lapw method*, Kluwer academic publisher, boston ,1994
- [15]J.P. Perdew, W. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Chem. Phys. Lett.* (1990) 399
- [16] P.A.M. *Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930). *Proc Dirac.*
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8800.
- [18] W. Zhong, Y.S. Li and D. Tomanek, *Phys.Rev.* **B 44**, 13053 (1991).
- [19] K. Hacini,thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar ,Annaba (2012).
- [20] F.EL Hajhassan,thèse de Doctorat Université Metz (2000).
- [21] V. Heine and M. J. G. Lee. *Phys. Rev. Lett* 27, (1970) 811.
- [22] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, (1975) 2041.
- [23] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.

Chapitre III: Résultats et discussions

III-1) Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) inclus dans le code WIEN2K basé sur la LDA, GGA et associées à la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin d'explorer les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité des composés semi-conducteurs : GaSb, InP, ZnS et ZnSe dans la phase zinc blende, et les propriétés électroniques telle que les structures de bande, densité d'états totales et partielles et les valeurs de la bande interdite d'énergie (gaps). Les résultats obtenues concernant les propriétés électroniques nous a permis de calculer les propriétés optique telle que l'indice de réfraction et la fonction diélectrique à haute fréquence.

III.2) Etude par WIEN2K des composés InP, GaSb, ZnS et ZnSe

III.2.1) Détail de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par une récente approximation de la densité locale LDA paramétrées par Perdew et Wang [3] et l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrées par Perdew et al. [4] pour prédire les propriétés structurales et les propriétés électroniques. Une nouvelle approximation notée mBJ (modified Becke-Johnson), développée par Tran et Blaha [5], a été utilisée afin d'améliorer les valeurs de la bande interdite ce qui permet de calculer les propriétés optiques avec une bonne précision.

Il semble important de noter que le fonctionnel mBJ est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisés associées aux LDA et GGA dans la méthode FP-LAPW.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{\max} = 10$, et en série de Fourier dans la

région interstitielle avec un paramètre de coupure $R_{MT}K_{\max} = 7$. Le paramètre $R_{MT}K_{\max}$ détermine la taille de la basse dans la région interstitielle ou R_{MT} est le plus petit rayon Muffin-Tin et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $G_{MAX} = (14Ry d)^{\frac{1}{2}}$.

Notons que le paramètre $R_{MT}K_{\max}$ et le nombre de point spéciaux ont été variés pour la convergence de l'énergie totale. Les valeurs de R_{MT} pour ZnS, ZnSe, InP et GaSb ont été choisies à 2.44, 2.16, 2.5, 2.12 (a.u) respectivement. L'intégration de K dans la zone de Brillouin est effectuée en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [6] conduisant à 47 k-points spéciaux pour les composés binaires. Le tableau III-1 présente les configurations utilisées.

Tableau (III.1) : les configurations utilisées dans le calcul pour la structure zinc Blende

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Zn	30	[Ar] .3 $d^{10} 4 S^2$
Se	34	[Ar].3 $d^{10} 4 S^2 4 P^4$
S	16	[Ne] 3 $S^2 3 P^4$
In	49	5 $S^2 5 P^1$
P	15	3 $S^2 3 P^3$
Ga	31	4 $S^2 4 P^1$
Sb	51	4s ² 4P ⁶ 4d ¹⁰

III.3) Propriétés structurales des composés ZnS, ZnSe, InP et GaSb

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé, elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée première B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par :

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

OU E_0, V_0, B et B' sont respectivement l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le modules de compressibilité est donné par :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés ZnSe, ZnS, InP et GaSb dans la structure (zinc- blende) obtenus par la LDA et GGA sont représentées sur les figures III-1 au III-4 :

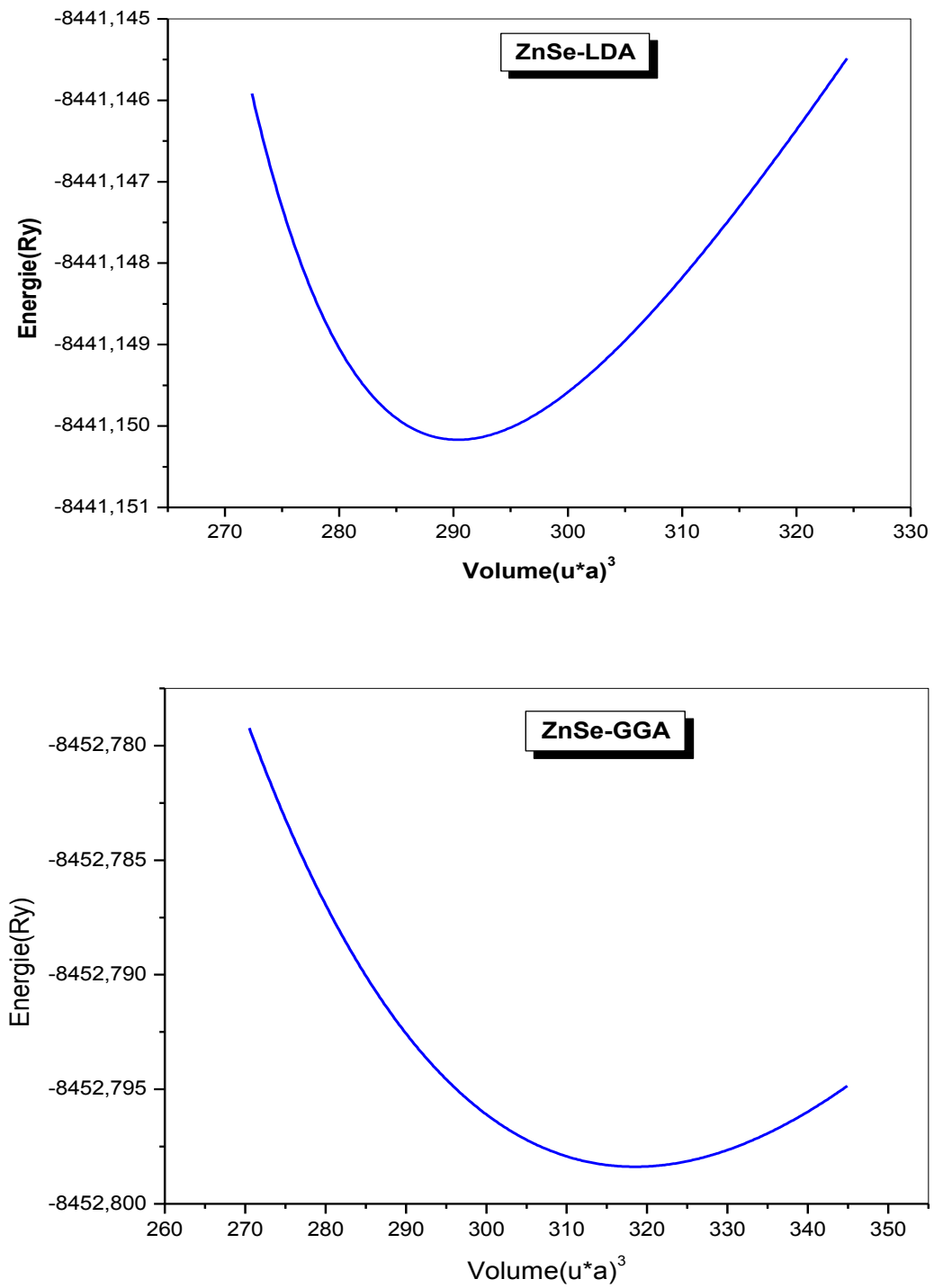


Figure.III.1 La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **ZnSe** dans les approximations LDA et GGA.

Tableau (III.2) : Le paramètre du réseau a (A°), le module de compressibilité et leur dérivée comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le composé **ZnSe**.

Phase zinc blende		Nos calculs GGA	Nos calculs LDA	Autres calculs	Expérience
ZnSe	Paramètre de Réseau a (A°)	5.736	5.565	5.751 [8]	5.6692 [11]
	Module de Compressibilité B(GPa)	55.405	71.485	66.7 [8] 65.1 [9] 61.2 [10]	62.4 [7]
	La dérivée du Module de Compressibilité B'	5.261	5.822	4.55 [8] 5.27 [11]	5.0 [8]

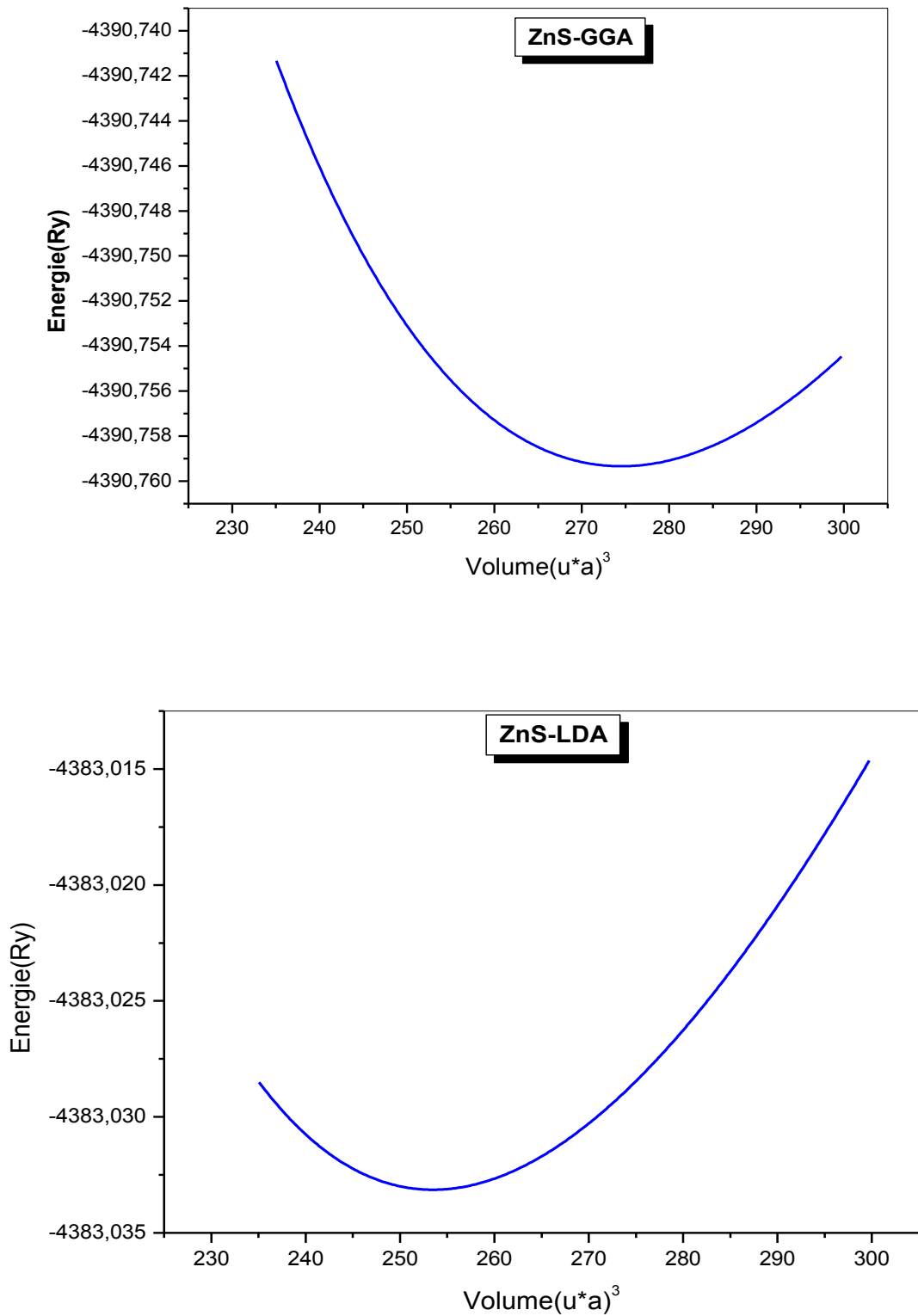


Fig.III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **ZnS** dans les approximations LDA et GGA.

Tableau (III.3) : Le paramètre du réseau $a(A^{\circ})$, le module de compressibilité et leur dérivée comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le composé **ZnS**.

Phase zinc blende		Nos calculs GGA	Nos calculs LDA	Autres calculs	Expérience
ZnS	Paramètre de Réseau $a(A^{\circ})$	5.459	5.316	5.42 [11]	5.4102 [7]
	Module de Compressibilité B(GPa)	71.51	87.83	73.3 [9] 80.7 [8] 72 [11]	86 [7]
	La dérivée du Module de Compressibilité B'	4.031	4.52	4.54 [8] 5.15 [11]	4 [7]

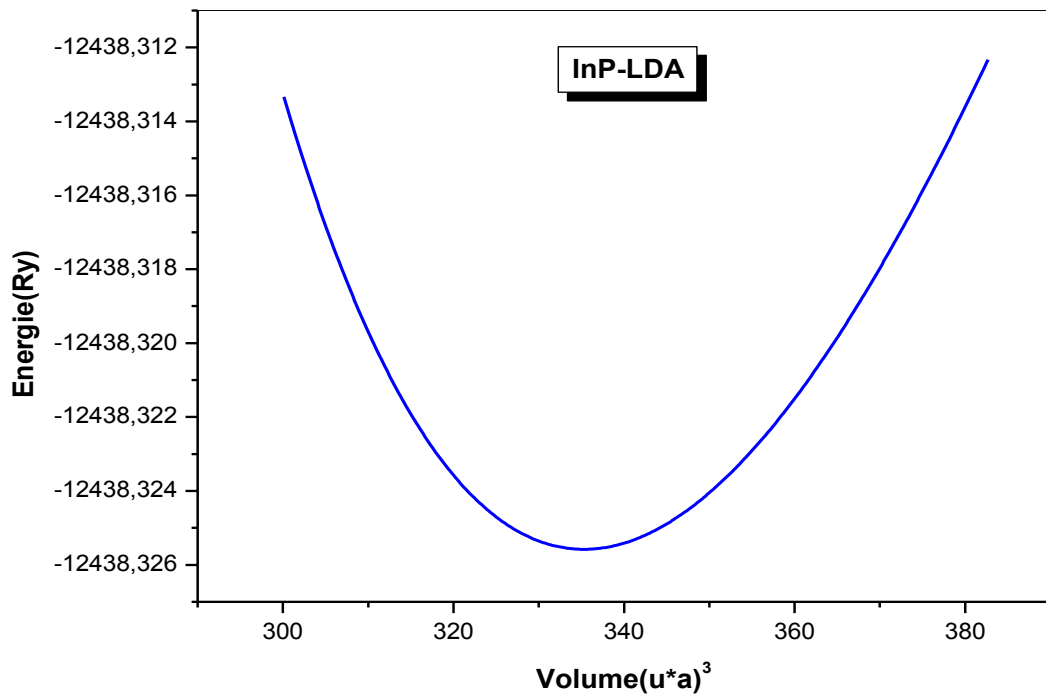
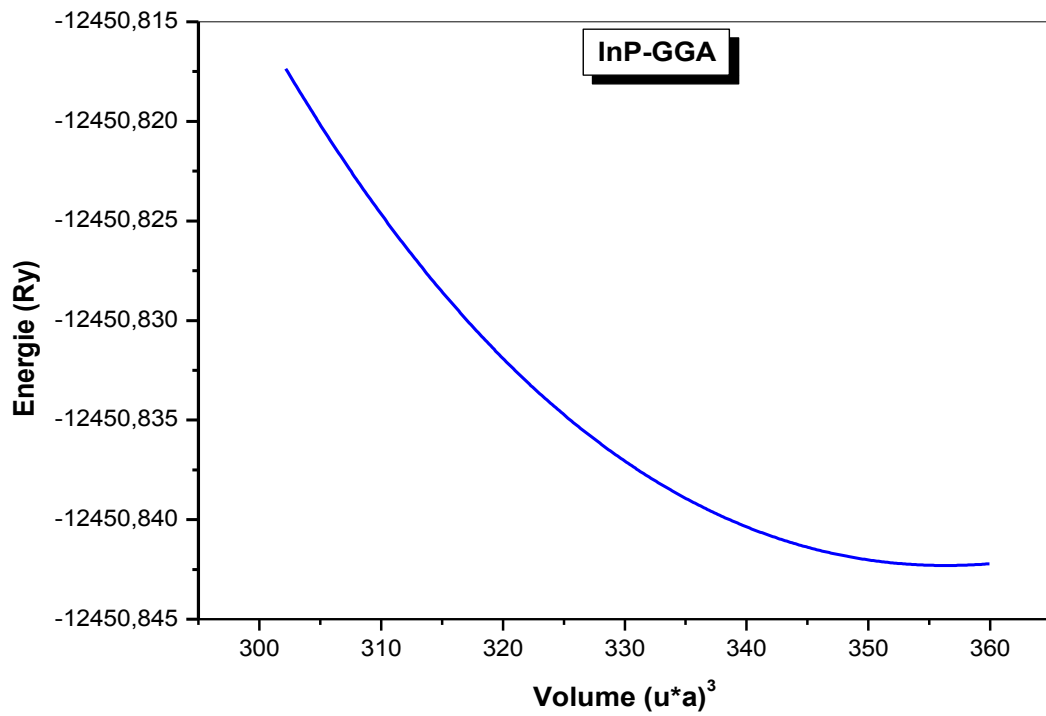


Fig.III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **InP** dans les approximations LDA et GGA.

Tableau (III.4) : Le paramètre du réseau $a(A^0)$, le module de compressibilité et leur dérivée comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le composé **InP**.

Phase zinc blende		Nos calculs GGA	Nos calculs LDA	Autres calculs	Expérience
InP	Paramètre de Réseau $a(A^0)$	5.955	5.316	5.964 [12]	5.869 [12]
	Module de Compressibilité B(GPa)	70.9	77.14	71 [12] 68.7 [11] 60.8 [11]	76 [7]
	La dérivée du Module de Compressibilité B'	3.213	5.57	4.43 [8] 5.18 [12]	4 [7]

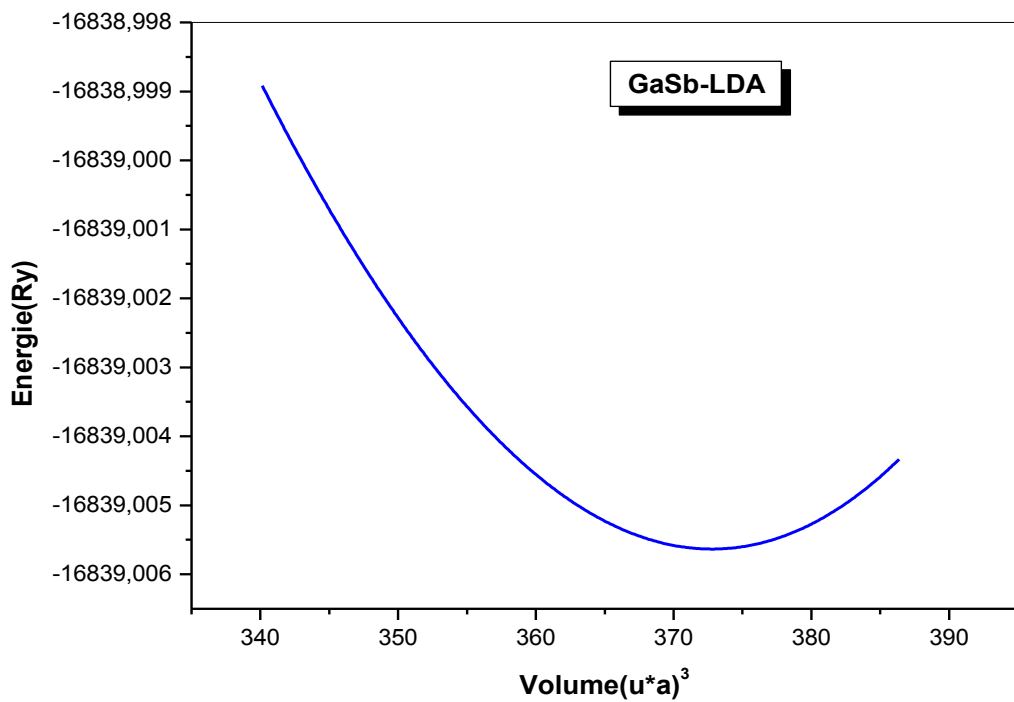
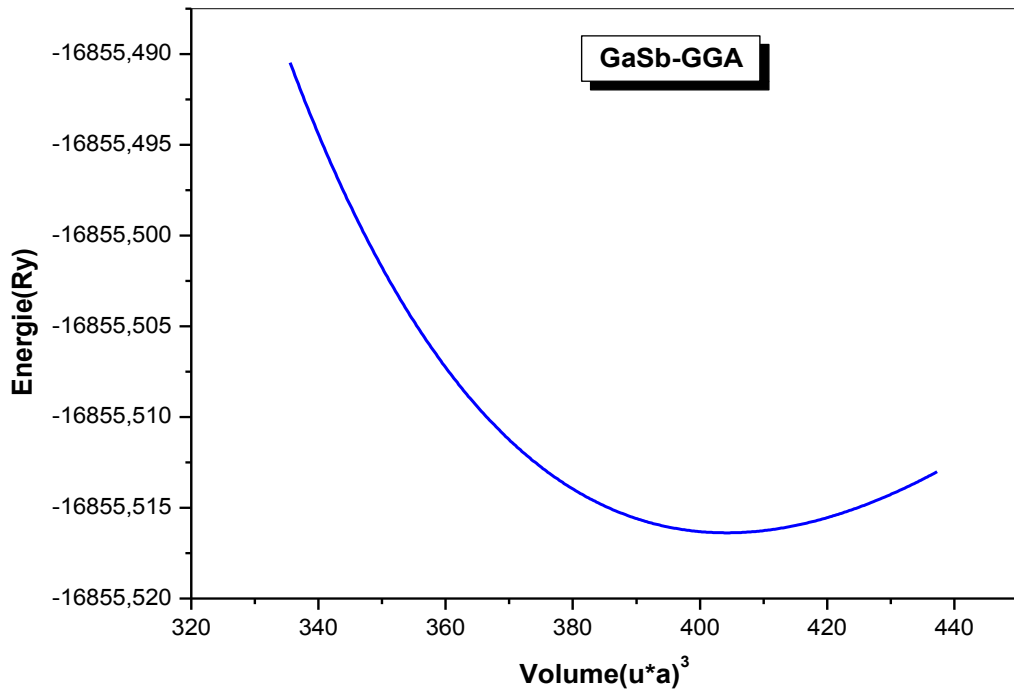


Figure.III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **GaSb** dans les approximations LDA et GGA.

Tableau (III.5) : Le paramètre du réseau $a(A^{\circ})$, le module de compressibilité et leur dérivées comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le composé GaSb .

Phase zinc blende		Nos calculs GGA	Nos calculs LDA	Autres calculs	Expérience
GaSb	Paramètre de Réseau $a(A^{\circ})$	6.211	6.046	6.101 [10]	6.0959 [8]
	Module de Compressibilité B(GPa)	44.26	57.68	65.7 [8] 55.4 [9] 54.9 [10]	55.7 [13]
	La dérivée du Module de Compressibilité B'	4.98	5.06	5.18 [8] 4.45 [11]	6 [7]

Les paramètres du réseau optimaux, les modules de compressibilité et leur dérivées sont données dans les **tableaux (III.2), (III. 3), (III .4), (III .5)**. Dans ces mêmes tableaux une comparaison est faite avec les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles dans la littérature. Ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes sont reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

D'après les résultats obtenus, on constate une sous (sur) estimation des paramètres de maille calculés par l'approximation LDA (GGA) par rapport à l'expérience, En effet, ces sous (sur) estimations sont de l'ordre (1.8%-1.2%), (1.7 %-0.9 %) et (0.94 %-1.4 %) et (0.80 %-1.8 %) pour les composés ZnSe, ZnS, InP et GaSb

respectivement. L'erreur relative dans les trois cas, lorsqu'on utilise la LDA est comprise dans l'intervalle 1.70 %-1.74 %, alors que pour la GGA elle est comprise entre 1.25 % et 0.79%, comme le montre le tableau (III.6) suivant :

Tableau (III.6): L'erreur relative de paramètre du réseau

$\Delta a/a$ LDA	1.8%	1.7%	0.94%	0.8%
$\Delta a/a$ GGA	1.2%	0.9%	1.4%	1.8%

Maintenant, nous allons juste comparer nos résultats entre les deux approximations LDA et GGA. On remarque que les valeurs obtenues par l'approximation LDA sont inférieures à ceux trouvés par la GGA. Pour le module de compressibilité, les valeurs obtenues sont sur-estimées par l'approximation LDA et sous-estimées par l'approximation GGA.

III.4) Propriétés électroniques des composés ZnS, ZnSe, InP et GaSb

III.4.1) Structure de bandes

Dans cette section, nous allons aborder l'étude des structures de bandes relatives à nos composés binaires. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, dont la description de la structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k c'est-à-dire $E = E(k)$ [2]. Les calculs des structures de bandes pour nos composés, ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap.

Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations LDA, GGA et mBJ. Les courbes de structures de bandes obtenues sont illustrées sur les figures III.5 –III.8. Les profils des courbes sont similaires pour les deux approximations. A travers ces courbes nous pouvons remarquer que les composés ZnS, ZnSe, GaSb et InP possèdent un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même point Γ . Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le Tableau (III.7) et sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement. Les valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation LDA et GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience. Notons que le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste

en la sous-estimation du gap, c'est du au fait que cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation.

De plus, la valeur du gap calculée en utilisant l'approximation LDA est plus proche de valeurs de gap énergétique calculées par l'approximation GGA, Nos résultats obtenus en utilisant LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs. Cependant, une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé la forme modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (mBJ). Ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec La GGA et LDA. Cette approximation (mBJ) proposée par *Tran et Blaha* [27] a montré des résultats concordant avec d'autres calculs. Cette approche a conduit à des bons résultats pour les propriétés qui dépendent de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation.

Tableau(III.7): Gaps énergétiques en eV de ZnSe, ZnS, GaSb et InP en utilisant GGA, LDA et mBJ.

Composé	Eg (eV)						Expériene
	Nos calculs			Autres calculs			
	LDA	GGA	mBJ	LDA	GGA	mBJ	
ZnSe	1.272	1.903	2.6	0.95 [18]	1.7 [17]	2.74 [14]	2.721 [19]
ZnS	2.00	2.25	3.47	2.08 [14]	2.16 [10]	3.66 [15]	3.741 [19]
GaSb	0.055	0.125	0.77	0.09 [10]	0.07 [14]	0.9 [14]	0,72 [19]
InP	0.437	0.625	1.39	0.45 [14]	0.68 [16]	1.52 [14]	1,35 [19]

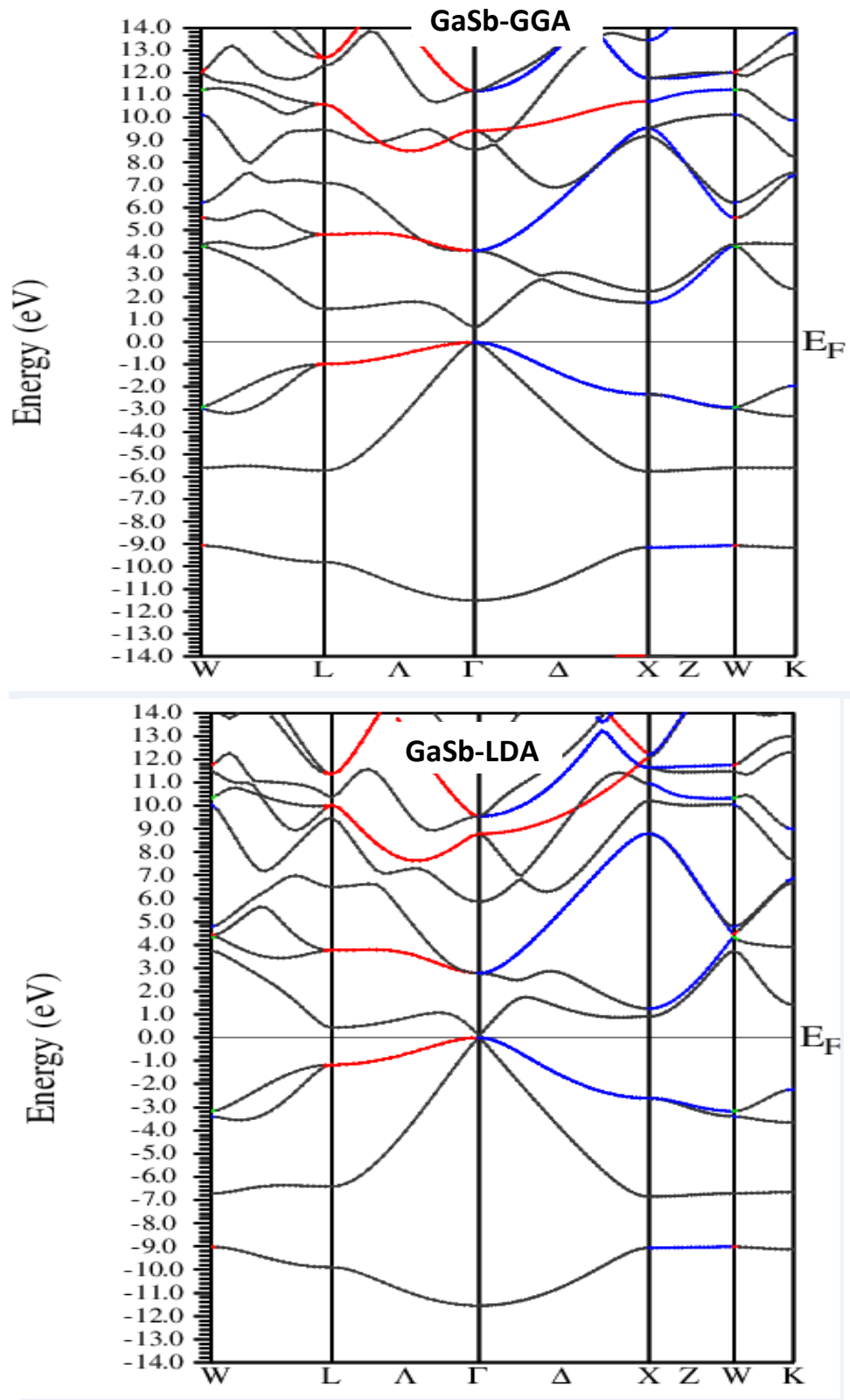


Fig.III.5 : La structure de bandes du GaSb par l'approximation GGA et LDA

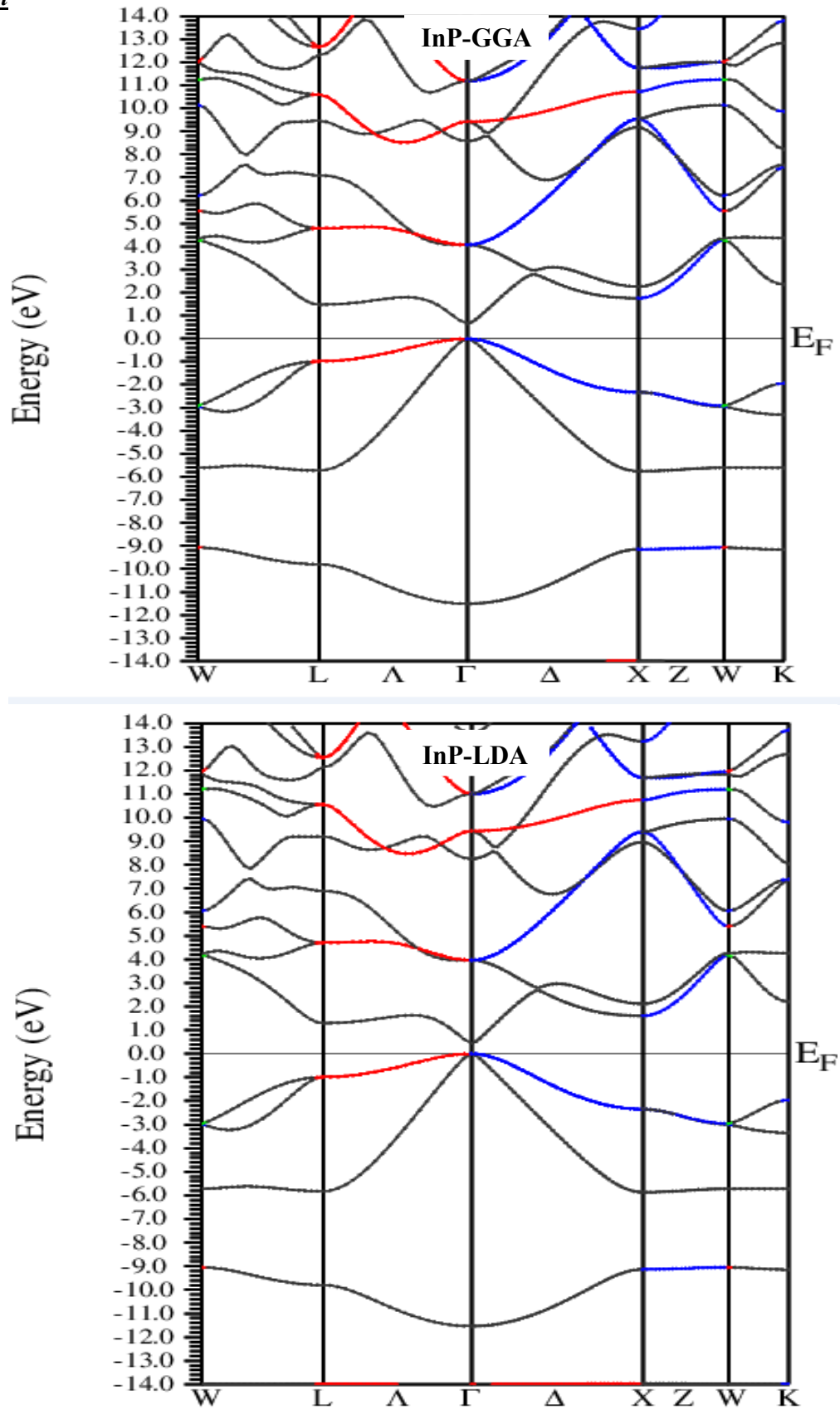


Fig. III.6: La structure de bandes du **InP** par l'approximation GGA et LDA

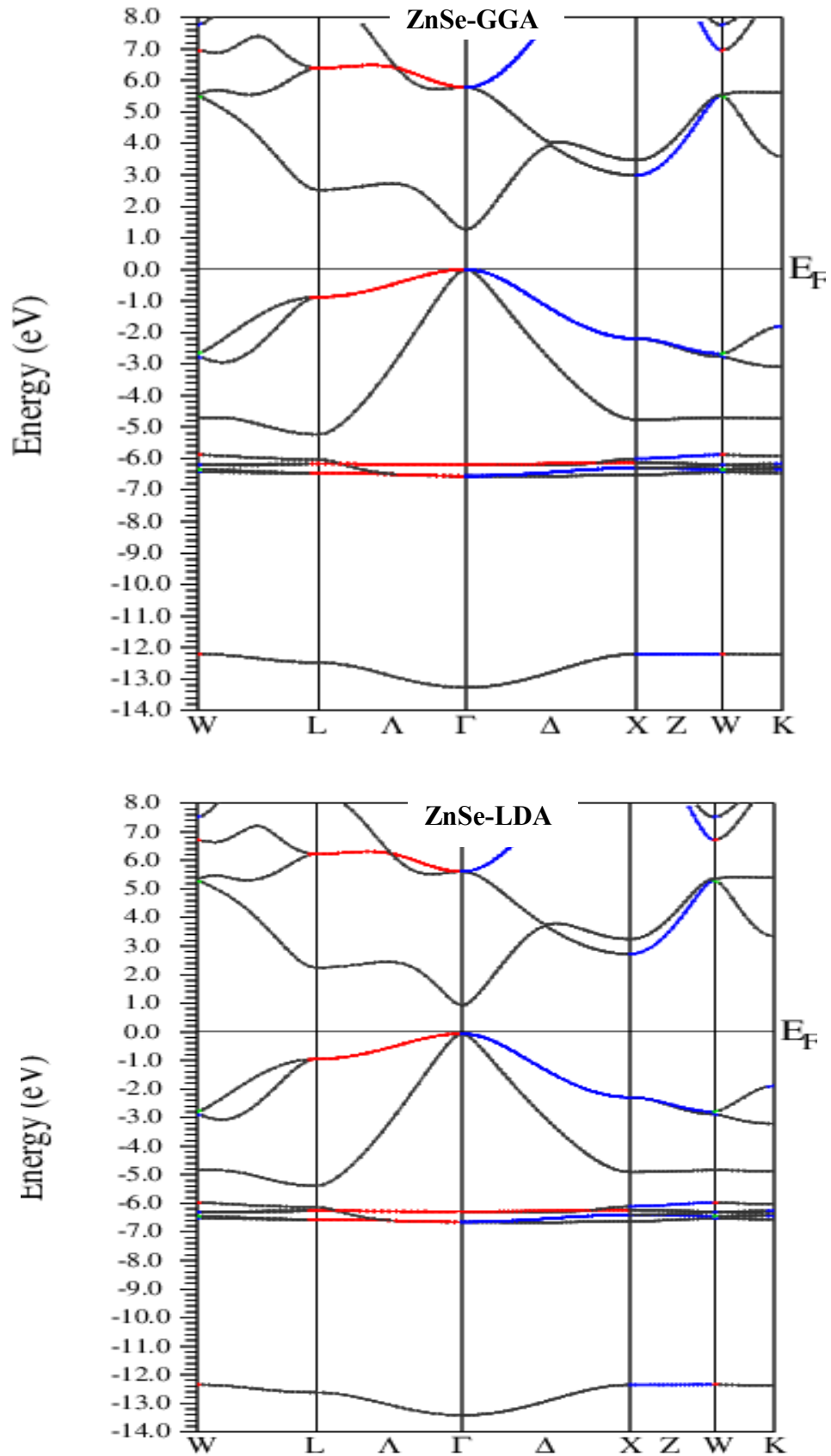


Fig. III.7: La structure de bandes du ZnSe par l'approximation GGA et LDA

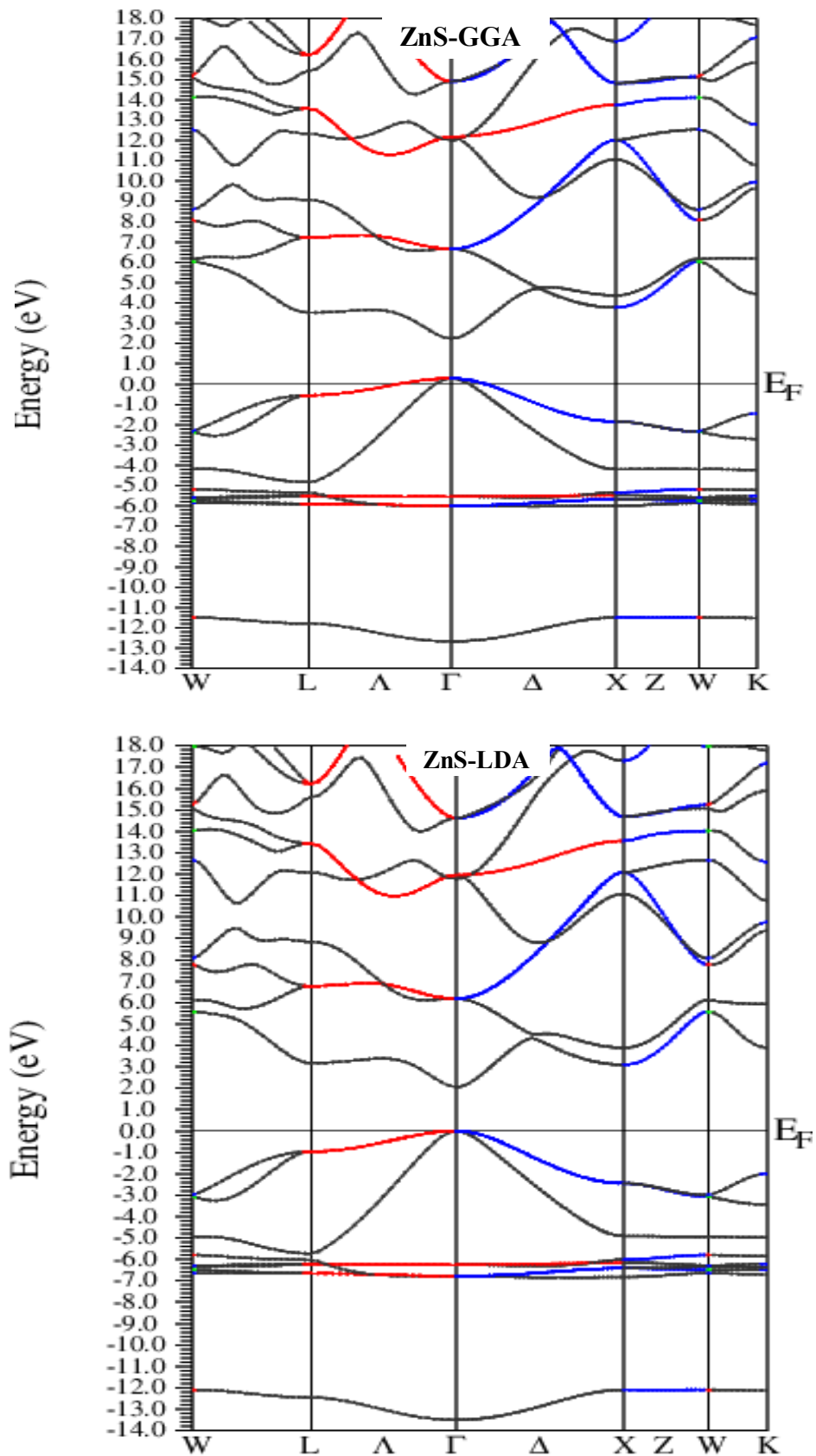


Fig. III.8: La structure de bandes du ZnS par l'approximation GGA et LDA

III-4-2) Le gap antisymétrique

Il est important de noter à partir des courbes de la structure de bande qu'il existe un gap entre la première et la deuxième bande de valence. Ce gap est appelé gap antisymétrique E_x [20].

Il peut nous renseigner sur l'ionicté des semi-conducteurs sous investigations. Dans notre travail nous avons calculé ce gap pour les semi-conducteurs à savoir GaSb, InP, ZnS et ZnSe. Nos résultats sont présentés dans le tableau III-8 qui contient aussi les valeurs de l'ionicté selon l'échelle de Phillips.

Tableau III-8 les valeurs de gap antisymétrique de GaSb, InP, ZnS et ZnSe

composent	E_x	Fi
ZnSe	5.8	0.630 [21]
ZnS	5.53	0.623 [21]
InP	3.58	0.421 [21]
GaSb	2.2	0.261 [21]

On remarque que nos résultats respectent bien l'ordre des semi-conducteurs concernant l'ionicté comme a été rapporté par Phillips, ce qui confirme l'exactitude du gap antisymétrique dans la prédiction qualitatif de l'ionicté des semi-conducteurs

III-5) Densité d'états (DOS)

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (en anglais *Density of States*) ou DOS, quantifie le nombre des états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. Les densités d'états totales et partielles projetées calculées par mBJ pour GaSb, InP, ZnSe et ZnS sont respectivement illustrées sur les figures III.8-III.11, et les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 eV.

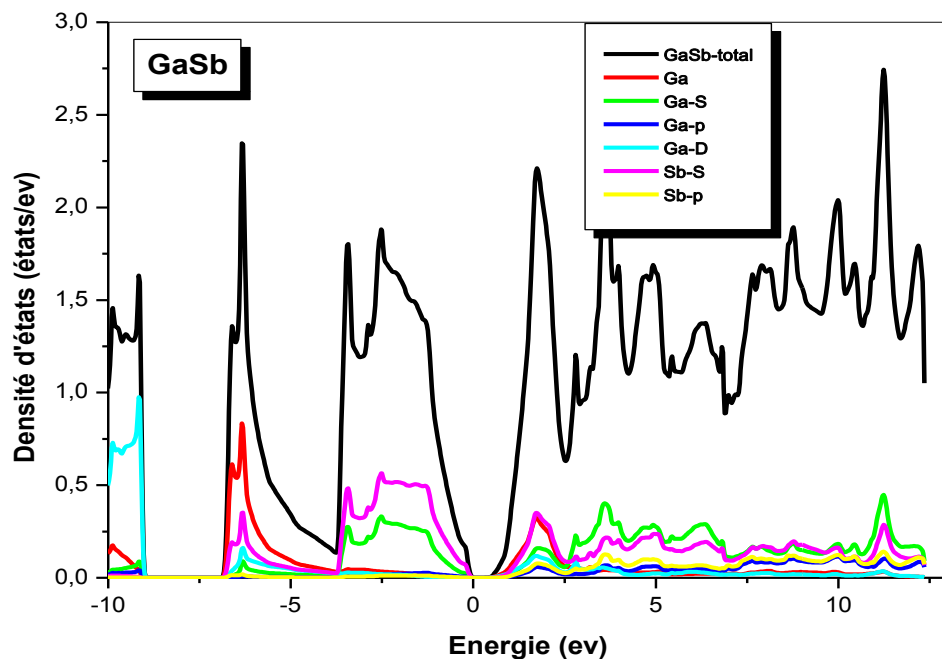


Fig. III.9: Densité d'état total de GaSb calculé par GGA

Dans la figure III-9 nous pouvons distinguer, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre -10 eV et -8,5 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale d de Ga est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de Ga.
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre -7 eV et 0 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de Sb est dominante. Elle

provient de deux participations : la première est de l'orbitale s de (Ga) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (Sb).

- La bande de conduction (Bc) est formée principalement des orbitaux s et p de Ga et Sb.

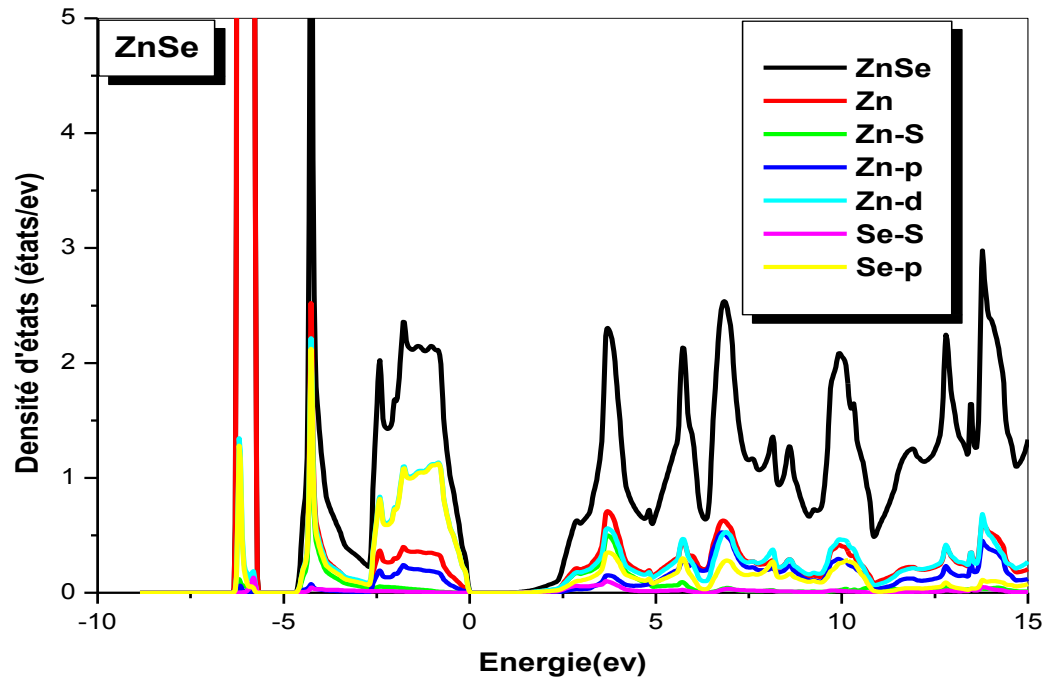


Fig. III.9: Densité d'état total de ZnSe

Dans la figure III-10 nous pouvons distinguer, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre -6 eV et -5.5 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale p de **Se** est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s de **Zn**.
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre -4.5 eV et 0 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale p de Se. Elle provient de deux participations : la première est des deux orbitales s et p de Zn et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (**Se**).
- La bande de conduction (Bc) est formée principalement des orbitales s et p et d de Zn et les deux orbitales s et p de Se.

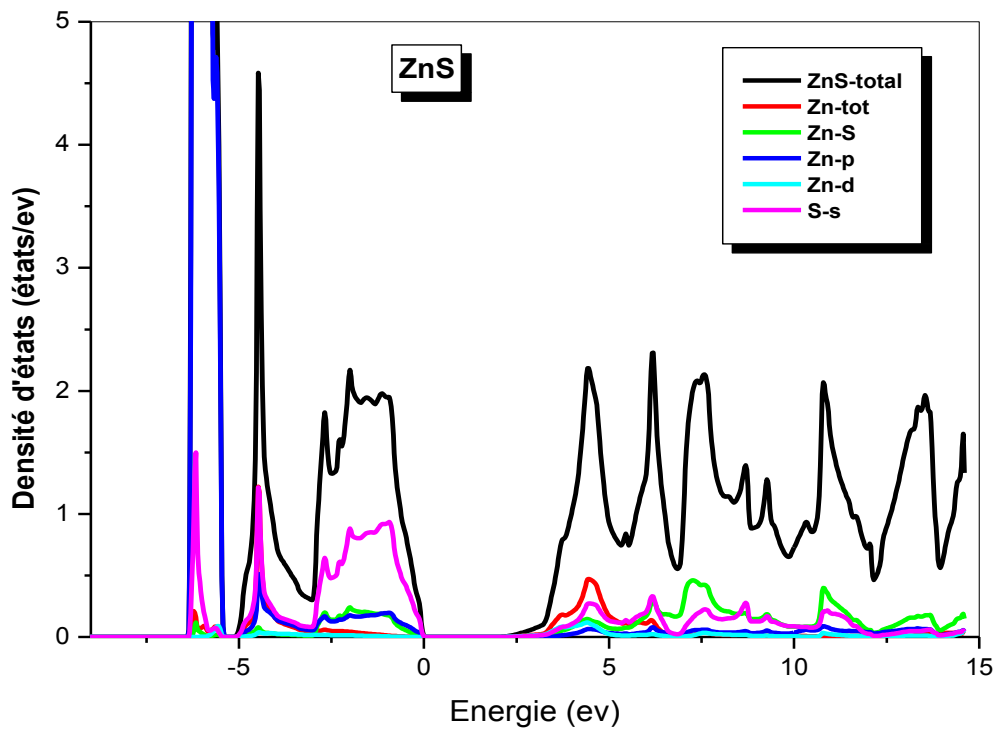


Fig. III.10: Densité d'état total de ZnS

Dans la figure III-11 nous pouvons distinguer, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre -6.5 eV et -5.3 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale p de **Zn** est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s de **S**
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre -5 eV et 0 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de **S**. Elle provient de deux participations : La première est des deux l'orbitales s et p de **Zn** et la deuxième est celle des deux orbitaux s de (**S**).
- La bande de conduction (Bc) est formée principalement des orbitaux s et p de **Zn** et l'orbital s de **S**.

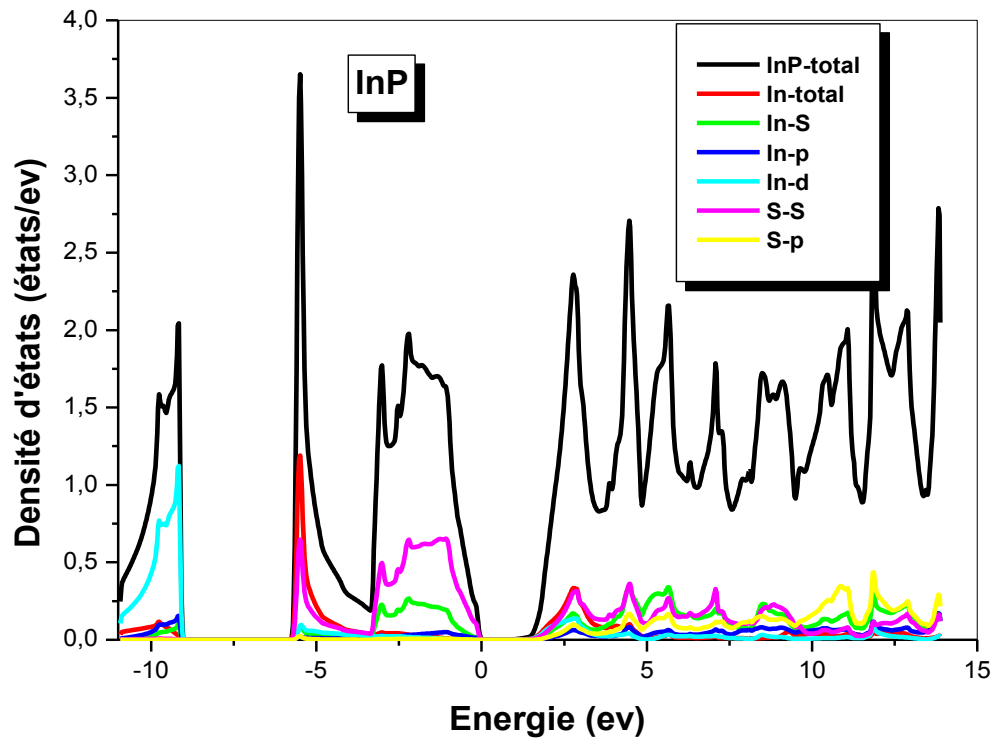


Fig. III.11: Densité d'état total de InP

Dans la figure III-11 nous pouvons distinguer, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre -11 eV et -9 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale d de In est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de In.
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre -5.5 eV et 0 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de S. Elle provient de deux participations : la première est des deux orbitales s de P et la deuxième est celle des deux orbitales s de (In).
- La bande de conduction (Bc) est formée principalement des orbitales s et p et d de In et les deux orbital s et p de P.

III.6) Les propriétés optiques

III.6.1) L'indice de réfraction des composés binaires

L'indice de réfraction n est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques, il est fortement lié à l'énergie du gap. Plusieurs approches sont envisagées pour corrélérer le gap énergétique des semi-conducteurs à leur l'indice de réfraction qui peut être calculé par différents modèles.

Moss était le premier à trouver une relation entre l'indice de réfraction et le gap énergétique E_g , sa formule est donnée comme suite [22] :

$$n^4 E_g = k \quad (\text{III-3})$$

Où la constante $k = 108 \text{ eV}$ est établie par Ravindra et Srivastava. [23]

La forme linéaire de Ravindra :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{III-4})$$

α et β sont des constantes avec $\alpha = 4,16 \text{ eV}$ et $\beta = -0,85 \text{ eV}^{-1}$

La forme linéaire de Gupta et Ravindra :

$$n = a + b E_g \quad (\text{III-5})$$

Où $a = 4.084$ et $b = -0.62 \text{ eV}^{-1}$

La relation de Reddy et Anjaneyulu [24] :

$$E_g e^n = 36,3 \quad (\text{III-6})$$

La relation empirique de Reddy et Ahmed [25]:

$$n^4 (E_g - 0,365) = 154 \quad (\text{III-7})$$

En utilisant ces modèles, nous avons calculé l'indice de Réfraction des semi-conducteurs binaire III-V et II-VI à partir des valeurs de leurs gaps d'énergie qui sont calculé à partir de l'approximation mBJ les valeurs sont représentées dans le Tableau (III.9).

Tableau(III.9): L'indice de Réfraction de ZnSe, ZnS, GaSb et InP.

n Composés	Ravindra	Reddy et Anjaneyulu	Gupta et Ravindra	n
ZnSe	2.53	2.57	2.472	2.5 [27]
ZnS	2.36	2.34	1.93	2.368 [27]
Inp	2.96	3.26	3.22	3.1 [26]
GaSb	3.41	3.85	3.6	3.8 [26]

D'après la comparaison entre les valeurs de l'indice de réfraction expérimentales et théoriques on peut dire que le modèle le plus proche pour **n** est le modèle de **Ravindra**.

III-6-2) La constante diélectrique optique

Suite aux valeurs de (n) que nous avons calculées par le modèle de **Ravindra**, nous avons utilisé la relation suivante pour calculer $\epsilon(\infty)$

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \quad (\text{III-8})$$

Nos résultats ont montrés que le modèle de **Ravindra** permet les meilleurs résultats par rapport à d'autres modèles. Ce la nous a permet de calculé la constant diélectrique a haute fréquence on se basant sur les indices de réfraction obtenu par le modèle de **Ravindra**.

Les valeurs de la constant diélectrique a haute fréquence est en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales comme nous présentons dans le tableau III-10

Tableau(III.10): La constante diélectrique de ZnSe, ZnS, GaSb et InP

Matériau	Constante diélectrique de haute fréquence	Constante diélectrique de haute fréquence théorique
ZnSe	6.4	-
ZnS	5.56	-
InP	8.76	9.6 [28]
GaSb	11.62	14.4 [28]

*

III-7) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposés les résultats théoriques basés sur la DFT en utilisant le code WIEN2K. Nous avons traités les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires, à savoir ZnSe, ZnS, InP et GaSb. Les résultats des paramètres du réseau calculés ont utilisés l'approximation LDA et GGA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les valeurs de gaps énergétiques sont sous-estimé par les approximations LDA et GGA. Nous avons remarqué que les valeurs des gaps calculés par mBJ sont en bon accord par rapport à ceux de l'expérience. Les densités d'état totales (DOS) et partielles ont été examiné a fin d'analyser les liaisons dans les matériaux d'intérêts. L'indice de réfraction a été calculé ont utilisés plusieurs modèles optiques. Nos résultats ont montrés que le modèle de **Ravindra** permet les meilleurs résultats par rapport à d'autres modèles. Ce la nous a permet de calculé la constante diélectrique a haute fréquence on se basant sur les indices de réfraction obtenu par le modèle de **Ravindra**

III-6) Référence bibliographique de chapitre III

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [2] D.M.Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1980).
- [4] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [5] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188(1976).
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [7] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (Eds.), Numerical data and functional relationships in science and technology, Landolt-Börnstein –Group III Condensed Matter.
- [8] J. Tan, Y. Li, G. Ji, Comput. Mater. Sci. 58 (2012) 243
- [9] S. Muramatsu, M. Kutamura, J. Appl. Phys. 73 (1993) 4270.
- [10] S.-G. Shen, J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 8733.
- [11] G. Missra, P. Tripathi, S.C. Goyal, Philos. Mag. Lett. 87 (2007) 393.
- [12] A. Bouheadou, R. Khenata, Kharoubi, T. Seddik, A.H. Reshak, Y. Al-Douri, Comput. Mater. Sci. 45 (2009) 474.
- [13] P. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [14] S. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, S. Labbidi, B. Bouhafs, Phys. Scr. 79 (2009) 045002
- [15] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [16] M. Yousaf, M.A. Saced, R. Ahmed, M.M. Alsardia, A.R.M. Isa, A. Shaari Commun. Theor. Phys. 58 (2012) 777.
- [17] N.A. Abdulkareem, B.H. Elias, IJSER 4 (2013) 1.
- [18] A. Boukortt, S. Berrah, R. Hayn, A. Zaoui, Physica B 405 (2010) 763.
- [19] H. Mathieux, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», 4 Ed. Dunod, Paris, (1998).
- [20] F. Mazrag, Mémoire de Magister, Univ Mohamed Bodiaf Msila(2003)
- [21] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI semi-conducteurs. Department of Electronic Engineering. Gumma University, Japon, (2005).
- [22] T.S. Moss, Proc. Phys. B 63 (1950) 167.
- [23] N. M. Ravindra, V. K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [24] V.P. Gupta, N. M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. (b) 100 (1980).

- [25] P. Hervé, LK.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [26] D. W. Palmer, WWW.Semiconductors.Co.UK, 2008.03.
- [27] Levinshtein M, Rumyantsev S, Shur M (eds) (1999) *Handbook series on semiconductor parameters*, vol 2. World Scientific, Singapore
- [28] C.Kittel, << *Physique de l'état solide* >>, Ed. DunodUniversité (1998).

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires: InP, GaSb, ZnSe et ZnS qui se cristallisent dans la structure zinc-blende (ZB), par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur l'étude des propriétés Structurales en déterminant le paramètre de maille et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement.

Dans un second temps, l'étude des propriétés électroniques a permis de suggérer la présence d'un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour les quatre composées. De plus, il faut noter que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par les deux approximations LDA et GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience, ceci s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tandis que l'utilisation de l'approximation mBJ a amélioré les valeurs de gaps énergétiques de façon considérable, dont ces derniers résultats concordent mieux avec l'expérience.

Nous avons étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) des notre composés et nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composés.

Nous avens également étudié les propriétés optiques ou nous avons calculé l'indice de réfraction et la constante diélectrique selon le modèle de Ravindra. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement.

En conclusion, ce travail ouvre de nombreuses perspectives en se qui concerne les méthodes de calculs. En prolongement de ce travail, des différentes méthodes peuvent être

envisagées ainsi que l'étude d'autres propriétés physiques tel que: propriétés magnétiques, thermodynamiques, mécaniques...etc.

Liste des figures

Fig I -1 Diagramme des bandes énergétiques des semi-conducteurs.....	4
Fig I-2 La structure de bande de GaSb.....	5
Fig I-3 Gaps direct et indirect des semi-conducteurs (GaAs, Si).....	6
Fig I-4 La dualité de la conductivité électrique dans les semi-conducteurs.....	6
Fig I-5 : la structure de bandes es semi-conducteurs type N et P.....	8
Fig I-6 : structure zinc blende.....	8
Fig I-7 Les transitions optiques directe et indirecte.....	10
Fig I-8 : Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications.....	14
Fig.II.1 :Organigramme de cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité	26
Fig.II.2 : Partition de la maille unitaire en sphère atomique (I) et région interstitielle (II).....	29
Fig. II.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.....	30
Fig.III.1 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnSe dans les approximations LDA, GGA.....	36
Fig.III.2 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnS dans les approximations LDA, GGA.....	38
Fig.III.3 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume de InP dans les approximations LDA, GGA.	40
Fig.III.4 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaSb dans les approximations LDA, GGA.....	42
Fig. III.5 : La structure de bandes du composé GaSb en utilisant l'approximation GGA et LDA.....	46
Fig. III.6 : La structure de bandes du composé InP en utilisant l'approximation GGA et LDA.....	47
Fig. III.7 : La structure de bandes du composé ZnSe en utilisant l'approximation GGA et LDA.....	48
Fig. III.8 : La structure de bandes du composé ZnS en utilisant l'approximation GGA et LDA.....	49
Fig. III.9 : Densité d'état total de GaSb calculé par GGA.....	51

Fig. III.9: Densité d'état total de ZnSe.....	51
Fig. III.10: Densité d'état total de ZnS.....	52
Fig. III.11: Densité d'état total de InP.....	53

Liste des tableaux

Tableau (I-1) Le paramètre de maille et la structure cristalline des semi-conducteur II-VI.....	9
Tableau (I-2) Le paramètre de maille et la structure cristalline des semi-conducteur III-V.....	9
Tableau(I-4): <i>L'indice de réfraction de quelques semi-conducteurs à 300k</i>	11
Tableau (I-1): Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments III, V, II et VI).....	12
Le Tableau (I-6) : Les différents composés de la diode laser avec des exemples de structure et longueur d'onde	15
Tableau (III.1) : les configurations utilisées dans le calcul pour la structure zinc Blende.....	34
Tableau (III.2) : Le paramètre du réseau $a(A^0)$, le module compressibilité et leur dérivée comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le composé ZnSe	37
Tableau (III.3) : Le paramètre du réseau $a(A^0)$, le module compressibilité et leur dérivée comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le composé ZnS	39
Tableau (III.4) : Le paramètre du réseau $a(A^0)$, le module compressibilité et leur dérivée comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le composé InP	41
Tableau (III.5) : Le paramètre du réseau $a(A^0)$, le module compressibilité et leur dérivée comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le composé GaSb	43
Tableau(III.6): L'erreur relative de paramètre du réseau.....	44

Tableau(III.7): Gaps énergétiques en eV de ZnSe, ZnS , GaSb et InP en utilisant GGA, LDAetmBJ.....45

Tableau (III-8) les valeurs de gap antisymétrique de GaSb, InP, ZnS et ZnSe50

Tableau(III.9): L'indice de Réfraction de ZnS, ZnSe, GaSb et InP.....56.

Tableau(III.8):La constante diélectrique de ZnS, ZnSe, InPetGaSb57

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires: InP, GaSb, ZnSe et ZnS qui se cristallisent dans la structure zinc-blende (ZB), par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur l'étude des propriétés Structurales en déterminant le paramètre de maille et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement.

Dans un second temps, l'étude des propriétés électroniques a permis de suggérer la présence d'un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour les quatre composées. De plus, il faut noter que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par les deux approximations LDA et GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience, ceci s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tandis que l'utilisation de l'approximation mBJ a amélioré les valeurs de gaps énergétiques de façon considérable, dont ces derniers résultats concordent mieux avec l'expérience.

Nous avons étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) des notre composés et nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composés.

Nous avens également étudié les propriétés optiques ou nous avons calculé l'indice de réfraction et la constante diélectrique selon le modèle de Ravindra. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement.

En conclusion, ce travail ouvre de nombreuses perspectives en se qui concerne les méthodes de calculs. En prolongement de ce travail, des différentes méthodes peuvent être

envisagées ainsi que l'étude d'autres propriétés physiques tel que: propriétés magnétiques, thermodynamiques, mécaniques...etc.

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant le potentiel complet linéarisé approche par ondes planes augmentées (FP-LAPW), basée sur la théorie de la densité fonctionnelle théorie (DFT) implémentée dans le logiciel WIEN2K, pour déterminer les propriétés électroniques de ZnS, ZnSe, InP et GaSb. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de densité locale (LDA), l'approximation généralisée (GGA) et l'approximation modifiée de Beck Jonhson (mBJ).

Les propriétés structurelles telles que la constante de réseau, le module d'élasticité et la pression Les dérivées du module sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Les résultats obtenus pour la structure de bande et la densité d'états (DOS) montrent que les composés ZnS, ZnSe, InP et GaSb ont un écart direct. De plus, l'utilisation des potentiels modifiés de Beck Jonhson (mBJ) comme correction des termes d'échange et de corrélation nous a permis d'avoir des écarts d'énergie en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ces résultats montrent une amélioration significative par rapport aux autres travaux théoriques.

Enfin, nous avons utilisé les valeurs des écarts d'énergie obtenus en utilisant la nouvelle approximation dans le calcul de l'indice de réfraction où nous avons observé une convergence de valeurs théoriques et expérimentales.

Mots clés : DFT, LDA, GGA, mBJ, FP-LAPW, WIEN2K

Abstract

In this work we have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW), based on the theory of density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K software, to determine the structural and electronic properties of ZnS, ZnSe, InP and GaSb. The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA), the generalized approximation (GGA) and the modified approximation of Beck Jonhson (mBJ).

The structural properties such as the lattice constant, bulk modulus and pressure derivative of the modulus are in good agreement with the theoretical and experiment results available. The obtained results for the band structure and the density of states (DOS) show that the compounds ZnS, ZnSe, InP and GaSb have an direct gap. In addition, the use of the modified Beck Jonhson (mBJ) potentials as a correction of the terms of exchange and correlation allowed us to have energy gaps in good agreement with the experimental results. This results show a significant improvement over other theoretical work.

Finally, we used the values of the energy gaps obtained using the new approximation in the calculation of the refractive index where we observed a convergence of theoretical and experimental values.

Key words: DFT, LDA, GGA, mBJ, FP-LAPW, WIEN2K.

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة الخصائص الإلكترونية والبنية والبنوية والضوئية للمركبات ZnS, ZnSe, InP و GaSb وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW) التي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT لأجل حساب كمون التبادل والارتباط ثم استعمال تقريب كثافة الموضع LDA و تقريب التدرج المعمم GGA بالإضافة إلى تقريب Beck Jonhson (mBJ).

إن الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة و معامل الانضغاطة ومشتقه متوافق مع النتائج التجريبية المتوفرة، أما بالنسبة للخصائص الإلكترونية فقد بينت النتائج المتحصل عليها للبنية الإلكترونية وكثافة الحالات للمركبات تتميز بفقوة طاوقية مباشرة بالإضافة إلى هذا فان استخدامنا للتقريب الجديد لحساب الفجوات الطاوقية اثبت أن النتائج المتحصل عليها جد ايجابية مقارنة مع نتائج تقريب كثافة الموضع و تقريب التدرج المعمم وفي الأخير قمنا باستعمال قيم الفجوات الطاوقية المتحصل عليها باستخدام التقريب الجديد في حساب معامل الانكسار حيث لاحظنا تقارب في القيم النظرية والتجريبية.

الكلمات المفتاحية: DFT, LDA, GGA, mBJ, FP-LAPW, WIEN2K.