

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présenté par : BOUCHAREF MOHAMED

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

Option : Physique des Matériaux

Intitulé

**Etude des propriétés structurales et électroniques des
hétérostructures semi-conductrices**

Devant le jury composé de :

Président	M ^r . ABIDRI Boualem	Pr.	Université de Sidi Bel Abbès
Directeur de thèse	M ^r . BENALIA Salah Eddine	MCA.	C. Universitaire de Tissemsilt
Co-directeur de thèse	M ^r . RACHED Djamel	Pr.	Université de Sidi Bel Abbès
Examineur	M ^r . BENKHETTOU Nour Eddine	P ^r .	Université de Sidi Bel Abbès
	M ^r . DJOUDI lakhdar	MCA.	C. Universitaire de Tissemsilt
	M ^r . MERABET Mostefa	MCA.	C. Universitaire de Tissemsilt

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présenté par : BOUCHAREF MOHAMED

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

Option : Physique des Matériaux

Intitulé

**Etude des propriétés structurales et électroniques des
hétérostructures semi-conductrices**

Thèse Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président	M ^r . ABIDRI Boualem	Pr.	Université de Sidi Bel Abbés
Directeur de thèse	M ^r . BENALIA Salah Eddine	MCA.	C. Universitaire de Tissemsilt
Co-directeur de thèse	M ^r . RACHED Djamel	Pr.	Université de Sidi Bel Abbés
Examineur	M ^r . BENKHETTOU Nour Eddine	P ^r .	Université de Sidi Bel Abbés
	M ^r . DJOUDI lakhdar	MCA.	C. Universitaire de Tissemsilt
	M ^r . MERABET Mostefa	MCA.	C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2015/2016

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 Monsieur **BENALIA Salah Eddine** Maitre de conférences au centre Universitaire de Tissemsilt, qui a dirigé ce travail. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.*

*Monsieur **RACHED Djamel**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbés, a accepté de co-diriger cette thèse. Bien que nos échanges aient été plus épisodiques, ils ont à chaque fois été efficaces.*

*J'adresse un vif remerciement à Monsieur **ABIDRI Boualem** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbés, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de président du jury.*

*Monsieur **BENKHETTOU Nour Eddine**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbés, qu'il me soit permis de le remercier profondément pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **DJOUDI Lakhdar** Maitre de conférences au centre Universitaire de Tissemsilt a bien voulu fournir un effort très appréciable en acceptant d'examiner ce travail et d'en être membre de jury. Qu'il trouve ici les expressions les plus significatives de ma profonde reconnaissance.*

*Monsieur **MERABET Mostefa** Maitre de conférences au centre Universitaire de Tissemsilt, Qu'il trouve ici mes meilleurs respects d'avoir accepté de faire partie du Jury.*

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

BOUHAREF MOHAMED

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon père.

Ma très chère mère.

A Mes frères : Mustapha, Moussa, Fahia, Daoud.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

A tous ceux que j'aime.

ملخص

في هذا العمل، وبالاعتماد على الطرق التقريبية المعتمدة على المبدأ الأول، عرضنا نتائج دراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية للمركبات الثنائية $CdTe$ و $ZnTe$ و شبكتها الممتازة $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ للتكوينات الخمسة ($n = 1$ إلى 5) في مرحلة (zinc-blende).

وتستند طريقة الحساب المعتمدة في هذا العمل على أساس (FP-LMTO). طاقة التحويل و الترابط معروضة بتقريب (LDA) و هناك تقريب آخر مستعمل هو تقريب (GGA)،

الخواص البنيوية للمركبات الثنائية $CdTe$ و $ZnTe$ موافقة للمعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة.

و قد قمنا أيضا بحساب بنية طاقوية (structure de bande) للثنائيات $CdTe$ و $ZnTe$ وشبكتها الممتازة $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$.

و وفقا لنتائج الخواص الإلكترونية نجد أن المركبات $CdTe$ و $ZnTe$ وشبكتها الممتازة، لهم عصابة طاقوية مائعة مباشرة (gap direct).

قيمة العصابة طاقوية المائعة المباشرة (gap direct) تتناقص بزيادة قيمة الطبقة (n).

الكلمات المفتاحية:

إلكترونيك، بنيوي، FP-LMTO، الشبكة الممتازة، $CdTe$ ، $ZnTe$.

Résumé

Dans ce travail, nous présentons les résultats d'une étude de premier principe des propriétés structurales et électroniques pour les composés binaire **CdTe** et **ZnTe** et leur super-réseaux **(CdTe)*n*/(ZnTe)*n*** pour les cinq configurations ($n = 1$ à 5) dans la phase zinc-blende.

La méthode de calcul est basée sur la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale (LDA) en utilisant le paramétrage Perdew-Wang y compris une approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales calculées de composés **CdTe** et de **ZnTe** sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

Nous avons également effectué des calculs de structure de bande pour les composés binaire **CdTe** et **ZnTe** et de leur super-réseaux (SR) **(CdTe)*n*/(ZnTe)*n***.

D'après les résultats des propriétés électroniques, nous constatons que les matériaux **CdTe** et **ZnTe** et leurs super-réseaux ont la valeur du gap direct.

La valeur du gap direct diminue avec l'augmentation du nombre de monocouche n .

Mots clefs:

Electronic, structure, FP-LMTO Superréseaux, **ZnTe**, **CdTe**.

Abstract

In this work, We present the results of a first-principles study of the structural and electronic properties of binary *CdTe* and *ZnTe* compounds and their $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ superlattices (SLs) for the five configurations ($n = 1$ to 5) in zinc-blende phase.

The computational method is based on the full-potential linear muffin tin orbitals method (FP-LMTO). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) using the Perdew–Wang parameterization including a generalized gradient approximation (GGA).

The calculated structural properties of *CdTe* and *ZnTe* compounds are in good agreement with available experimental and theoretical data.

We have also carried out band-structure calculations for the binary *CdTe* and *ZnTe* compounds and their $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ superlattices (SLs).

From the results of the electronic properties, we find that the parent material *CdTe* and *ZnTe* and their superlattices have a direct band gaps.

The fundamental band gap decreases with increasing the number of monolayer n .

Keywords:

Electronic, structure, FP-LMTO, Superlattices, *ZnTe*, *CdTe* .

Table des matières

Introduction Générale	01
 Chapitre I	 Généralités sur les hétérostructures
I.1 Introduction.....	07
I.2. Hétérostructures à confinement quantique.....	07
I.2.1 Les paramètres de maille	08
I.2.2 Les énergies des bandes interdites	09
I.3. Différents types des hétérostructures	10
I.3.1. Hétérostructure de type <i>I</i>	10
I.3.2. Hétérostructure de type <i>II</i>	11
I.4. Hétérostructures Simples puits, Doubles puits, Multi-puits	12
I.4.1. Hétérostructures à Simples Puits quantique	12
I.4.2. Hétérostructures à Doubles Puits quantiques	13
I.4.3. Hétérostructures à Multi-Puits quantiques	14
I.4.3.1. Multi-Puits quantiques symétrique	14
I.4.3.1.1. Multi-Puits quantiques non couplés (ou indépendants)	14
I.4.3.1.2. Multi-Puits quantiques couplés (ou dépendants)	15
I.4.3.2. Multi puits quantiques antisymétriques (asymétriques).....	16
I.5. Super-réseaux	16
I.5.1. Historique des super-réseaux	16
I.5.2 Définition	16
I.5.3. Condition de réalisation des super-réseaux à multi-puits quantiques	17
I.5.4 Les défauts dans les super-réseaux	18
I.6. Les applications des hétérostructures (super-réseau)	19
I.6.1. La jonction p-n polarisée en direct (la diode)	19
I.6.2. Structure MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) à effet tunnel et électroluminescence	19
I.6.3. Laser à cascade quantique.....	19
I.7. L'effet stark	20
I.8. Généralités sur les semi-conducteurs <i>II-VI</i>	21
I.8.1. Propriétés structurales des semiconducteurs <i>II-VI</i>	22
I.8.1.1. Structure zinc blende.....	22
I.8.1.2. Structure wurtzite.....	23
I.8.2 Structure de bande d'énergie.....	23
I.8.2.1. Gap direct et gap indirect.....	24
Références	25

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1 Introduction	28
II.2 L'équation de Schrödinger	28
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	30
II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	31
II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	33
II.5.1 Introduction.	33
II.5.2 Les débuts de la DFT	33
II.5.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	34
II.5.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	34
II.6 Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation.....	35
II.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)	35
II.6.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)	36
II.6.3 Approximation de Ceperly et Alder	36
II.6.4 Approximation de Hedin et Lunqvist.....	37
II.7 Equations de Kohn et Sham.....	38
II.8 Le théorème de khon et hohneberg.....	39
II.9 La self consistance dans les calculs de la DFT	40
II.10 La méthode utilisée "Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital" FP-LMTO	41
II.10.1 L'approximation Muffin-Tin (MT)	42
II.10.2 Instruction de base	43
II.10.3 Fonction de base	44
II.10.3.1 Sphères Muffin-tin	45
II.10.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	46
II.11. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions».....	48
II.11.1. Propriétés de base	49
II.11.2. Formalismes des fonctions de Hankel lissées	50
II.11.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel	51
II.12. Augmentation dans la méthode	53
II.13. Matrices du chevauchement et Hamiltonien pour la partie non muffin-tin (-MT)	53
II.14. La contribution d'échange et de corrélation	54
II.15. Les fonctions d'ondes	55
II.16. Calcul de la densité de charge	55
II.17. Harmoniques sphériques	56
II.18. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	57
Références	59

Chapitre III Résultats et Discussions

III.1 Introduction	62
III.2 Les détails de calcul	63
Partie I Les matériaux binaires	65
III.3 Propriétés des matériaux massifs	66
III.3.1 Propriétés structurales du <i>ZnTe</i> et <i>CdTe</i>	66
III.3.1.1 Introduction	66
III.3.1.2 Recherche de la stabilité structurale des matériaux <i>ZnTe</i> , <i>CdTe</i>	67
III.3.2 Propriétés électroniques du <i>ZnTe</i> et <i>CdTe</i>	69
III.3.2.1 Bandes d'énergie	69
III.3.2.2. Structure de bandes d'énergie	70
III.3.2.3 Les densités d'états (DOS).....	73
Partie II les Super-réseaux	77
III.4. Propriétés des Super-réseaux	78
III.4.1. Les propriétés structurales.....	78
III.4.2. Les Propriétés électroniques.....	82
III.4.2.1 Les Structure des bandes d'énergie	82
III.4.2.2. Densité d'états	86
Références	93
Conclusion générale	94

Liste des figures

Figure I.1 : Diagramme d'énergie de la bande interdite, en fonction du paramètre de maille, pour différents semiconducteurs <i>II-VI</i> , <i>III-V</i>	08
Figure I.2 : Diagramme des structures des bandes interdites	09
Figure I.3 : puits quantique de type <i>I</i>	10
Figure I.4 : puits quantique de type <i>II</i>	11
Figure I.5 : Hétérostructures à Double Puits Quantiques de type <i>I</i>	13
Figure I.6 : Hétérostructure à Multi-Puits Quantiques avec trois puits et quatre barrières ..	14
Figure I.7 : Hétérostructure à Multi-Puits Quantiques non couplés de type <i>I</i>	15
Figure I.8 : Hétérostructure à Multi Puits Quantiques couplés de type <i>I</i>	15
Figure I.9 : Super-réseau à multi puits quantiques	17
Figure I-10 : les différents types des hétérostructures :(a) accord de maille, (b) $a_A < a_B$ et (c) $a_A > a_B$	18
Figure I.11 : Décalage de Starck	20
Figure I.12 : Les semiconducteurs <i>II-VI</i> dans le tableau périodique	21
Figure I.13 : Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs <i>II-VI</i> : Zinc blende	22
Figure I.14 Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs <i>II-VI</i> : wurtzite ..	23
Figure II.1: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	41
Figure II.2 : (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion. (b) le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur.	42
Figure II.3 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l = 2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$	50
Figure III.1 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	64
Figure III.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de <i>ZnTe</i> en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA	67

Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $CdTe$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.	67
Figure III.4 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée (cfc). Les points de haute symétrie sont indiqués.	70
Figure III.5: Structure de bandes de $CdTe$, en phase Zinc-Blind obtenue par les approximations LDA et GGA	71
Figure III.6 : Structure de bandes de $ZnTe$ en phase Zinc-Blind obtenue par les approximations LDA et GGA	71
Figure III.7 : Densités d'état total et partielle du $CdTe$ dans la phase Zinc-Blind obtenues par GGA.	74
Figure III.8 : Densités d'état total et partiel du $ZnTe$ dans la phase Zinc-Blind obtenues par GGA.....	75
Figure III.9: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(ZnTe)_1-(CdTe)_1$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.	79
Figure III.10: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(ZnTe)_2-(CdTe)_2$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA	79
Figure III.11: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(ZnTe)_3-(CdTe)_3$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.	80
Figure III.12: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(ZnTe)_4-(CdTe)_4$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.	80
Figure III.13: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(ZnTe)_5-(CdTe)_5$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.	81
Figure III.14: Structure de bande de super-réseau $(CdTe)_1-(ZnTe)_1$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA	83
Figure III.15: Structure de bande de super-réseau $(CdTe)_2-(ZnTe)_2$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA.	84
Figure III.16: Structure de bandes de super-réseau $(CdTe)_3-(ZnTe)_3$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA.	84
Figure III.17: Structure de bande de super-réseau $(CdTe)_4-(ZnTe)_4$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA	85
Figure III.18: Structure de bande de super-réseau $(CdTe)_5-(ZnTe)_5$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA	85
Figure III.19 : Densités d'état total et partiel du $(ZnTe)_1-(CdTe)_1$ obtenues par GGA	87
Figure III.20 : Densités d'état total et partiel du $(ZnTe)_2-(CdTe)_2$ obtenues par GGA	88

Figure III.21 : Densités d'état total et partiel du $(ZnTe)_3-(CdTe)_3$ obtenues par GGA	89
Figure III.22 : Densités d'état total et partiel du $(ZnTe)_4-(CdTe)_4$ obtenues par GGA	90
Figure III.23 : Densités d'état total et partiel du $(ZnTe)_5-(CdTe)_5$ obtenues par GGA	91

Liste des tableaux

Tableau III. 1 : Les paramètres utilisés dans les calculs: nombre d'onde plane (NPLW), l'énergie de coupure (en Rydbergs) et le rayon muffin-tin (RMT) en unités atomiques.....	64
Tableau III.2: Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' pour les deux composés $ZnTe$ et $CdTe$	68
Tableau III.3: Les Valeurs des importants gaps (en eV) obtenues par les approximations LDA et GGA	72
Tableau III. 4: Les paramètres des réseaux a_0 , les modules des compressibilités B_0 , et son dérivée B' pour les super réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$, (n=1 à 5).....	81
Tableau III.5: Les Valeurs des importants gaps (en eV) obtenue par les approximations LDA et GGA.....	86

Introduction

Générale

Au cours des trois dernières décennies, des progrès spectaculaires dans les techniques de croissance épitaxiales de film ont conduit à la fabrication des structures de semiconducteurs (SC) en couches. Ces structures, appelées hétérostructures ont reçu beaucoup d'attention en raison de possibles applications dans des dispositifs électroniques et optiques [1].

Un super-réseau est une hétérostructure périodique qui avait des couches jusqu'à des dimensions atomiques [2] les deux types des couche semiconducteurs, l'une agit comme un puits quantique et l'autre agissant comme une barrière quantique. Les structures sont cultivées par une alternance de puits et de barrières de sorte que les couches de matériau (les puits) sont toutes de largeur L_w et les couches de barrières sont toutes de largeur L_b . Le super-réseau est donc une structure périodique de période $d = L_w + L_b$. La périodicité artificielle créée en super-réseaux peut conduire à l'adaptation de certaines propriétés des matériaux pour des applications dans des domaines tels que l'optoélectronique [3, 4]. La présence de ces couches ultraminces conduit à l'effet de taille quantique lorsque les dimensions physiques des couches sont comparables à la longueur d'onde de de Broglie des porteurs de charges [5]. Cet effet nouveau est d'un grand intérêt à la fois fondamentale.

Historiquement, l'effet quantique fut étudié de façon théorique en 1955 pour les films métalliques [6] et en 1962 pour les semiconducteurs et semi-métaux [7]. Mais la première confirmation expérimentale du phénomène fut obtenue en 1966 par Ogini [8] et Lutsikij [9]. Ils observèrent les oscillations de la résistivité, de coefficient de Hall et de la magnétorésistance en fonction de l'épaisseur dans un film de bismuth. Pour les semiconducteurs, depuis les premiers travaux en 1970 d'Esaki et Tsu [10] sur les couches minces semiconductrices, grâce à l'évolution de la nanotechnologie, la recherche fondamentale et appliquée sur les hétérostructures semiconductrices a bien avancé. Parmi ces nouvelles structures, nous citons les super réseaux limités par des barrières de potentiel, les porteurs de charges sont confinés pour n'avoir que deux degrés de liberté. En particulier, les structures **II - VI** des semiconducteurs multicouches ont récemment attiré d'énormes intérêts comme étant appropriés pour divers dispositifs optoélectroniques. Ces matériaux sont caractérisés par la variété de largeurs de bande interdite directe couvrant la gamme du spectre visible [11]. (**CdTe – ZnTe**) sont parmi les structures de semiconducteurs **II - VI** à plusieurs couches, la largeur de bande interdite du système (**CdTe – ZnTe**) présente actuellement un grand intérêt en raison de ses applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques à courtes longueurs d'onde. Monfroy et al [12] ont rapporté la première croissance de haute qualité du super-réseau (**CdTe – ZnTe**) par la technique de MBE (Molecular Beam Epitaxy),

peut être localisée dans les différentes sous couches. Auparavant, les propriétés électroniques de super-réseaux (**CdTe** – **ZnTe**) ont été calculées par diverses méthodes, y compris Kronig-Penney [13] .

La prédiction des propriétés électroniques et optiques de ces nouveaux matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Dans ce cadre, plusieurs méthodes de calcul ont été développées et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) est l'une des plus utilisées actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs massif **ZnTe** et **CdTe** et de leur super-réseaux $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ (n nombre de monocouches; $n = 1-5$), en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail que nous présentons est organisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré aux notions fondamentales sur les hétérostructures ainsi que les structures à puits quantiques et les super réseaux.
- ❖ Le deuxième chapitre traite d'une manière plus ou moins détaillée les techniques de calcul de la structure électronique et en particulier la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est l'une des méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.
- ❖ Dans le troisième chapitre, seront fournis les résultats obtenus suite aux calculs réalisés par la méthode (FP-LMTO) et seront mises en relief, les propriétés structurales ainsi que les propriétés électroniques des binaires **ZnTe** et **CdTe** et leurs super-réseaux $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ (n nombre de couches de 1 à 5).
- ❖ Finalement, ce travail est achevé par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Références :

- [01] L. Esaki, IEEE J. Quantum Electron. **22** (1986) 1611.
- [02] G. Bauer, F. Kuchar, H. Heinrich, Two dimensional systems, heterostructures and superlattices, in: Proceedings of the International Winter School Mauterndorf, Austria, Springer Serie in Solide State Sciences, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. **53** (1984).
- [03] M. Merabet, S. Benalia, D. Rached, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Ali H. Reshak, M. Rabah, Superlattices Microstruct. **49** (2011) 132.
- [04] M. Merabet, D. Rached, R. Khenata, S. Benalia, B. Abidri, N. Bettahar, S. Bin Omrane, Physica B **406** (2011) 2347.
- [05] R. Dingle, Fest körper probleme XV **21** (1975).
- [06] I.M.Lifshits and A.M.Kosevitch Dokl. Akad.Nauk SSSR, **91**(1955) 795.
- [07] I.M.Lifshits and M.I.Koganov Uspekhi Fiz.Nauk, **78** (1962) 411.
- [08] Yu.F.Ogrin, V.N.Lutskij and M.I.Elinson Zh.Exp.Teor.Fiz.Pizma, **4** (1966) 567.
- [09] V.N.Lutskij, D.N.Korneev and M.I.Elinson Zh.Exp.Teor.Fiz.Pizma, **4** (1966) 567.
- [10] L. Esaki et R. Tsu, IBM J. Res. Dev. **14** (1970) 61.
- [11] G. Bauer, H. Krenn, Contemp. Phys. **32** (1991) 383.
- [12] G. Monfroy, S. Sivananthan, X. Chu, J.P. Fake, R.D. Knox, J.L. Staudenmann, Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 152.
- [13] H. Mathieu, J. Allege, A. Chatt, P. Lefebvre, J.P. Faurie, Phys. Rev. B **38** (1988) 7740.

Chapitre I

Généralités sur les

hétérostructures

Chapitre I**Généralités sur les hétérostructures**

I.1 Introduction.....	07
I.2. Hétérostructures à confinement quantique.....	07
I.2.1 Les paramètres de maille	08
I.2.2 Les énergies des bandes interdites	09
I.3. Différents types des hétérostructures	10
I.3.1. Hétérostructure de type I	10
I.3.2. Hétérostructure de type II	11
I.4. Hétérostructures Simples puits, Doubles puits, Multi-puits	12
I.4.1. Hétérostructures à Simples Puits quantique	12
I.4.2. Hétérostructures à Doubles Puits quantiques	13
I.4.3. Hétérostructures à Multi-Puits quantiques	14
I.4.3.1. Multi-Puits quantiques symétrique	14
I.4.3.1.1. Multi-Puits quantiques non couplés (ou indépendants)	14
I.4.3.1.2. Multi-Puits quantiques couplés (ou dépendants)	15
I.4.3.2. Multi puits quantiques antisymétriques (asymétriques).....	16
I.5. Super-réseaux	16
I.5.1. Historique des super-réseaux	16
I.5.2 Définition	16
I.5.3. Condition de réalisation des super-réseaux à multi-puits quantiques	17
I.5.4 Les défauts dans les super-réseaux	18
I.6. Les applications des hétérostructures (super-réseau)	19
I.6.1. La jonction p-n polarisée en direct (la diode)	19
I.6.2. Structure MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) à effet tunnel et électroluminescence	19
I.6.3. Laser à cascade quantique.....	19
I.7. L'effet stark	20
I.8. Généralités sur les semi-conducteurs <i>II-VI</i>	21
I.8.1. Propriétés structurales des semiconducteurs <i>II-VI</i>	22
I.8.1.1. Structure zinc blende.....	22
I.8.1.2. Structure wurtzite.....	23
I.8.2 Structure de bande d'énergie.....	23
I.8.2.1. Gap direct et gap indirect.....	24
Références	25

I.1. Introduction :

La superposition des différents semiconducteurs grâce aux différentes techniques de croissance donnent lieu à des cristaux artificiels dont la maille possède, généralement, un grand nombre d'atomes. Ces cristaux possèdent le nom d'hétérostructure à semiconducteurs.

Les puits quantiques furent les premières structures à être réalisées à partir d'hétérostructures à semiconducteurs [1], ces derniers possèdent des propriétés différentes de celles du semiconducteur 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.

Au début des années 70, Léo Esaki et Raphaël Tsu [2, 3] ont proposé une modification du système multi puits quantiques dans lesquels les couches sont développées de façon suffisamment minces et possèdent le nom d'un super-réseau. L'idée initiale derrière cette proposition était l'obtention de la vitesse différentielle négative des porteurs de charge soumis à un champ électrique dans la direction de croissance et ceci peut résulter de la modification radicale de la structure de bande liée au changement de périodicité.

Actuellement, ces hétérostructures (super-réseaux), dont la périodicité est contrôlée artificiellement au cours de l'épitaxie, constituent les modules de plusieurs dispositifs optoélectroniques les plus avancées comme les cellules solaires [4] et les diodes lasers [5], outre leur utilité, de plus en plus croissante, dans les unités numériques et logiques à grande vitesse et de haute fréquence [6].

I.2. Hétérostructures à confinement quantique :

L'inclusion d'un matériau de petite bande interdite dans un matériau de large bande interdite introduit un confinement des porteurs. Le confinement peut être soit bidimensionnel, on parle alors d'un puits quantique, soit tridimensionnel, c'est le cas des boîtes quantiques. Pour réaliser ces dispositifs, il faut bien adapter le choix des matériaux répondant aux besoins. Les principaux paramètres pilotant ce choix sont :

I.2.1. Les paramètres de maille :

Pour l'élaboration des puits quantiques, on cherche à accorder les paramètres de maille des couches successives, afin de limiter les contraintes qui introduisent les défauts. Par contre, l'élaboration des boîtes quantiques nécessite des couples de binaires fortement désaccordés en maille où on compte sur la brusque relaxation des contraintes pour provoquer spontanément, la transition d'une couche plane en des îlots auto-assemblés de taille nanométriques.

La figure (I.1) reporte les énergies de bandes interdites en fonction du paramètre de maille pour quelques systèmes cubiques de deux grandes familles de semiconducteurs : *II-VI* et *III-V*. Cette figure permet de voir toutes les combinaisons possibles ainsi que leur efficacité du point de vue des énergies pour les études optiques.

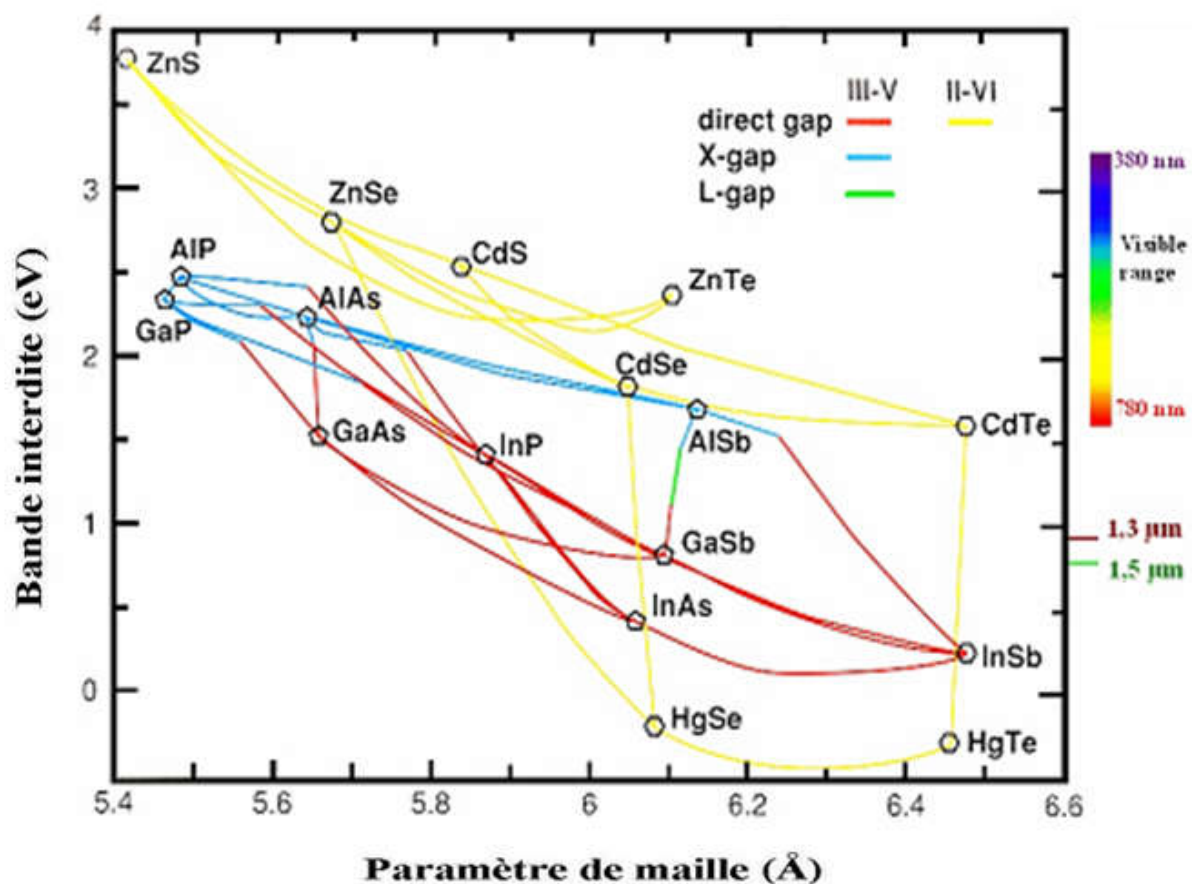


Figure I.1 : Diagramme d'énergie de la bande interdite, en fonction du paramètre de maille, pour différents semiconducteurs *II-VI*, *III-V*.

I.2.2. Les énergies des bandes interdites :

Une caractéristique importante à noter, est la répartition de la bande interdite dans une hétérostructure. En fait, les positions relatives des bas de bandes de conduction et des hauts de bande de valence sont d'une importance capitale pour les propriétés optiques et optoélectroniques. Le choix des matériaux d'un dispositif prend énormément en compte la nature de l'alignement de bande d'énergie de ces constituants. Van Del Wall et Al [07] présente une étude concernant l'alignement relatif de bande interdite d'une large famille des matériaux présentée sur la figure (I.2).

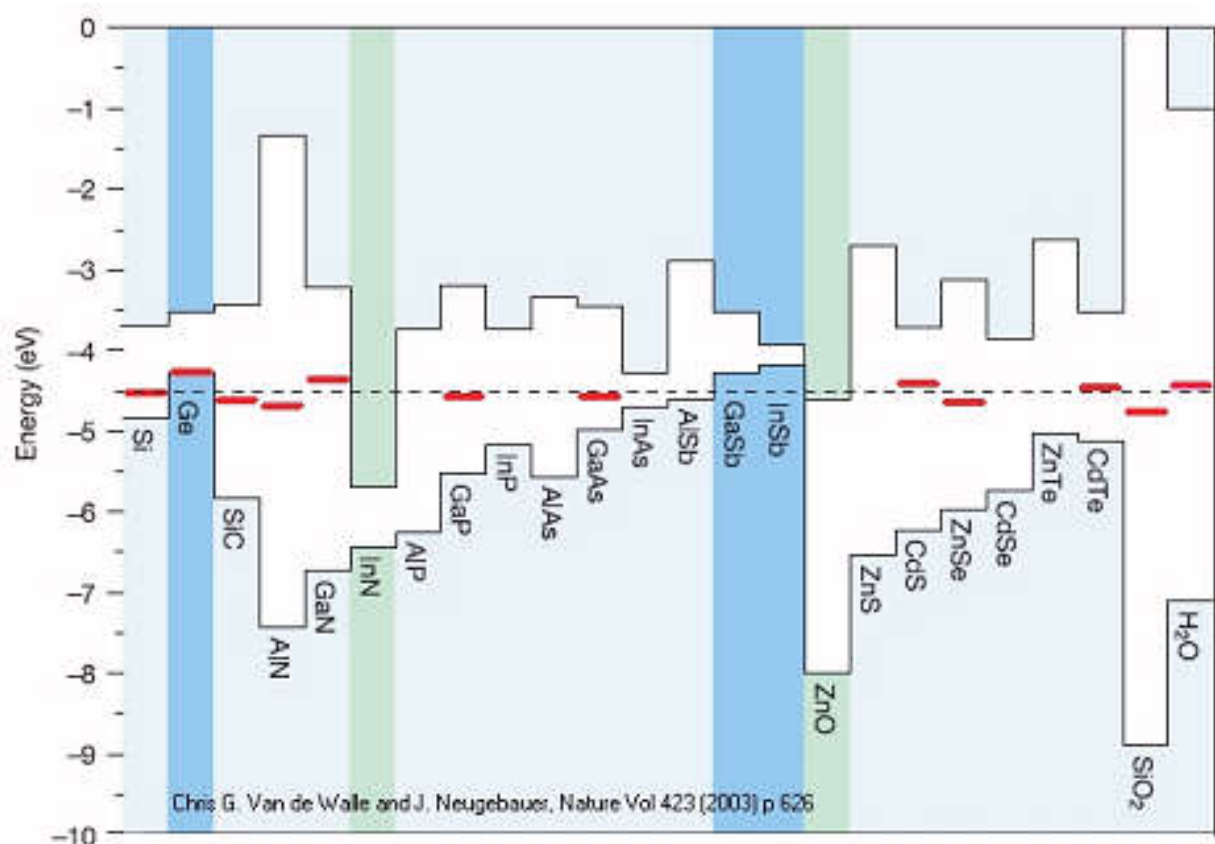


Figure I.2 : Diagramme des structures des bandes interdites

I.3. Différents types des hétérostructures :

D'après le diagramme précédent de la figure (I.2) on constate la présence de deux principaux cas de figure : alignement bien connu sous le nom de type *I* et un autre type d'accordement de bande interdite connu sous le nom de type *II*.

I.3.1. Hétérostructure de type *I* :

Dans une structure de type *I* : les électrons et les trous se trouvent confinés dans la même couche (matériau), les électrons et les trous sont piégés dans le même semiconducteur, leurs recombinaisons seront importantes. Le rendement optique est considérable d'où un gain important. La recombinaison directe est en générale une recombinaison radiative, c'est-à-dire, avec émission des photons, cette dernière propriété est très importante pour les diodes émettrices de Lumière (LED) et Lasers, ces transitions optiques directes ont à leur tour des conséquences très importantes sur les propriétés optoélectroniques dans les récepteurs (photo-détecteurs) et surtout dans les émetteurs de lumière (LED et les Diodes Lasers) où elles permettent de minimiser la densité de courant de seuil d'émission et de maximiser le rendement et le gain optiques. C'est pour ces raisons, que les hétérostructures de type *I* sont très demandés pour fabriquer des diodes émetteurs de lumière LED et surtout Lasers. La figure (I.3) montre le diagramme énergétique de ce type de puits.

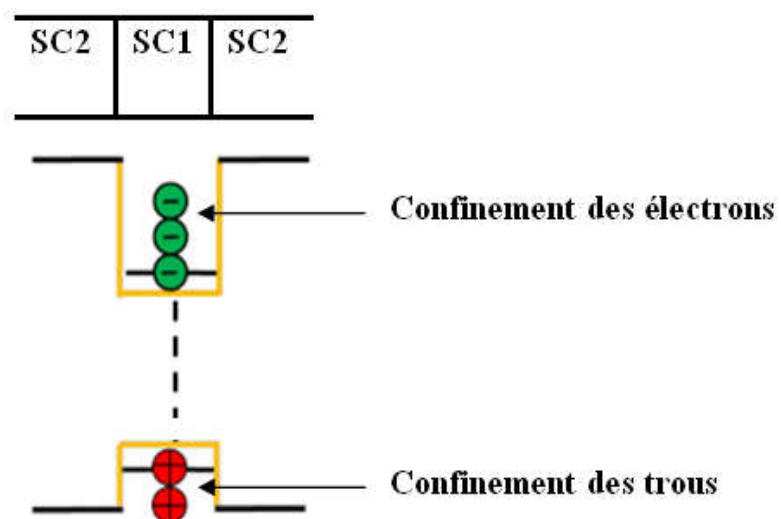


Figure I.3 : puits quantique de type *I*

I.3.2. Hétérostructure de type II :

Contrairement au cas précédent, les puits quantiques de type *II*, comme représentés dans la figure (I.4), les extrêmes des bandes de conduction et de valence sont spatialement séparés, les électrons et les trous sont piégés séparément. Le rendement ainsi que le gain optique sont plus faibles, La recombinaison indirecte est, en général, une recombinaison non-radiative, c-à-d., avec émission de phonons et non pas de photons, cette propriété est néfaste pour les émetteurs de lumière (LED) et Lasers. Pour ces raisons, les hétérostructures de type *II* sont écartés dans la fabrication des émetteurs de Lumière LED. Cependant, les hétérostructures de type *II* sont utilisées pour fabriquer des structures Laser particulières basées sur des transitions intra-bandes tel les Lasers à Cascade Quantique (QCL : Quantum Cascade Laser).

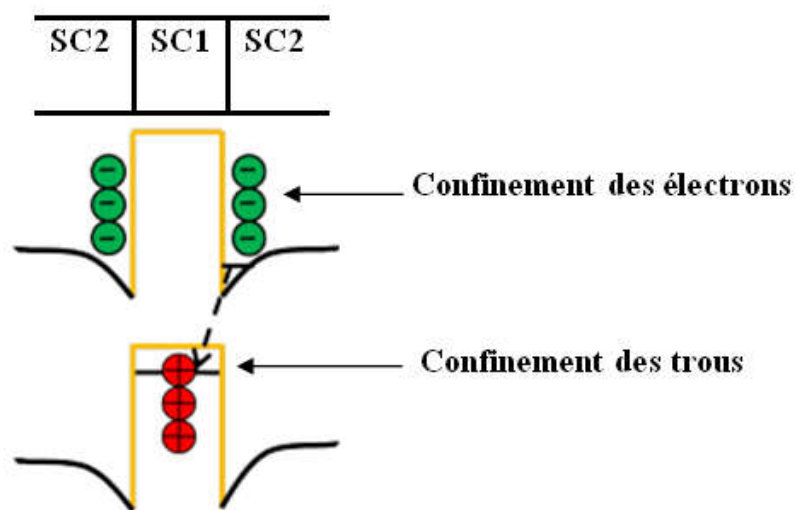


Figure I.4 : puits quantique de type *II*

Les deux types des structures présentent bien évidemment des propriétés différentes, telles que les recombinaisons qui sont très importantes dans le type *I* (transition directe) à la différence du type *II* ou elles sont moins probables (transition indirecte).

I.4. Hétérostructures Simples puits, Doubles puits, Multi-puits :

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les hétérostructures sont de deux types différents en ce qui concerne les couches de confinement des électrons et des trous. Les hétérostructures peuvent être également différentes par le nombre de puits et de barrières mise en jeu.

- On distingue les hétérostructures les plus simples qui ne font intervenir qu'un seul puits quantique et donc deux barrières de potentiel. On les appelle hétérostructures à Simple Puits Quantique (SQW : Single Quantum Well).

On cite également les hétérostructures qui font intervenir plusieurs puits dont la plus simple est:

- Les hétérostructures à double puits quantiques (DQW : Double Quantum Well).
- Les hétérostructures qui font intervenir trois puits quantiques et plus sont classifiées dans le terme générique: hétérostructures à multi-puits quantiques (MQW : Multiple Quantum Well).

Enfin, les hétérostructures à multi-puits quantiques qui deviennent des hétérostructures à Super-réseaux lorsqu'elles vérifient les conditions supplémentaires suivantes :

- 1) les barrières doivent être suffisamment fines pour permettre un fort couplage entre les différents puits et un élargissement des niveaux confinés en bandes d'énergie,
- 2) Les largeurs de barrières et de puits sont telles qu'elles vérifient des conditions de périodicité parfaite.

I.4.1. Hétérostructures à Simples Puits Quantique :

Nous avons introduit auparavant, les hétérostructures à simple puits quantiques. Ces hétérostructures sont formées par un matériau qui joue le rôle du puits quantique et un autre matériau qui joue le rôle de barrière.

En principe, une hétérostructure à simple puits quantique est plutôt de type *I* ; les électrons et les trous sont confinés dans le même matériau .

Cependant, par abus de langage, même les hétérostructures de type *II* continuent à être appelées hétérostructures à simple puits quantiques, alors que les électrons et les trous ne sont pas confinés dans le même matériau. On peut le voir sur les Figures précédentes pour les hétérostructures à Simple Puits Quantique de type *I* (Figure I.3) et pour les hétérostructures à Simple Puits Quantique de type *II* (Figure I.4).

I.4.2. Hétérostructures à Doubles Puits Quantiques :

Les hétérostructures à double puits quantiques sont formées par deux puits et trois barrières, comme illustré sur la Figure (I.5)

L'intérêt de ce type d'hétérostructure réside d'abord dans la largeur de la barrière centrale L_B insérée entre les deux puits quantiques :

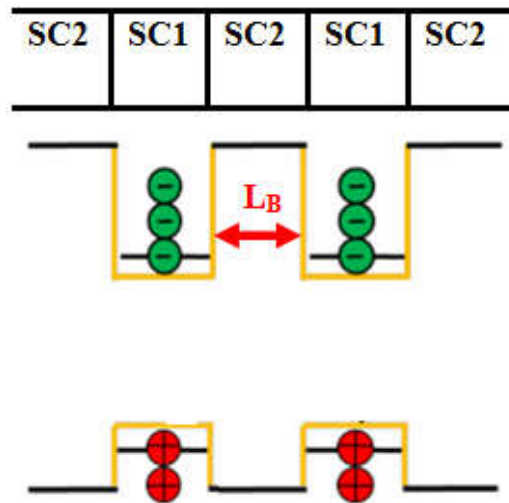


Figure I.5 : Hétérostructures à Double Puits Quantiques de type *I*

Si L_B est inférieure à la longueur d'onde de De Broglie (barrière sous forme de couches minces, voir la figure I.5), les deux puits quantiques sont couplés et donc dépendants l'un de l'autre. Les porteurs ne sont pas complètement confinés dans les puits, car ils ont une probabilité non nulle de traverser la barrière. Il peut en résulter un effet tunnel résonant.

I.4.3. Hétérostructures à Multi-Puits Quantiques :

Les hétérostructures à Multi-Puits Quantiques sont constituées d'une succession alternée des couches de deux semiconducteurs et formées par n puits quantiques séparés par $(n + 1)$ barrières. Le cas le plus simple d'une telle hétérostructure est représenté sur la figure (I.6) avec trois puits et quatre barrières.

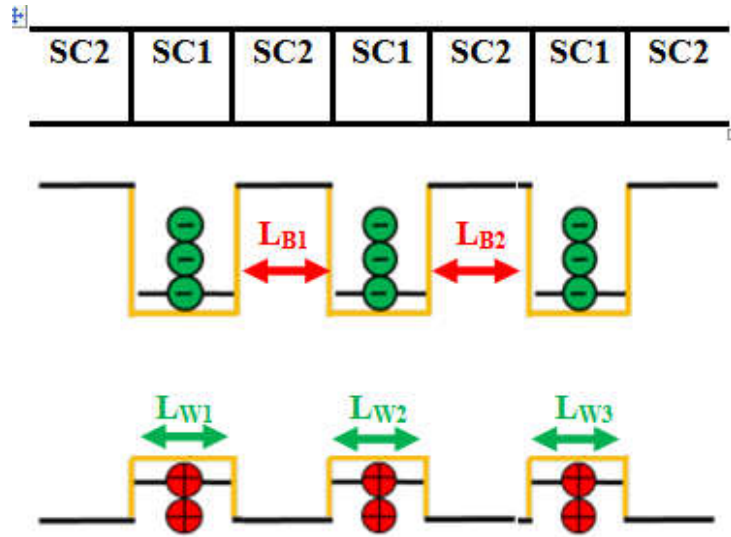


Figure I.6 : Hétérostructure à Multi-Puits Quantiques avec trois puits et quatre barrières.

Là aussi le comportement physique de ce type d'hétérostructure dépend des largeurs des barrières L_{B_1} et L_{B_2} insérées entre les différents puits quantiques et des largeurs de ces mêmes puits L_{W_1} , L_{W_2} et L_{W_3} :

I.4.3.1.1. Multi-Puits quantiques symétrique :

Si $L_{B_1} = L_{B_2}$ et $L_{W_1} = L_{W_2} = L_{W_3}$, on est devant une hétérostructure symétrique. Deux cas intéressants peuvent apparaître :

I.4.3.1.1. Multi-Puits quantiques non couplés (ou indépendants) :

Si en plus, les largeurs de barrière vérifient les conditions de quantification : L_{B_1} et L_{B_2} supérieures à la longueur d'onde de De Broglie (λ), alors les trois puits quantiques sont totalement découplés, en d'autres termes, ils sont indépendants l'un de l'autre.

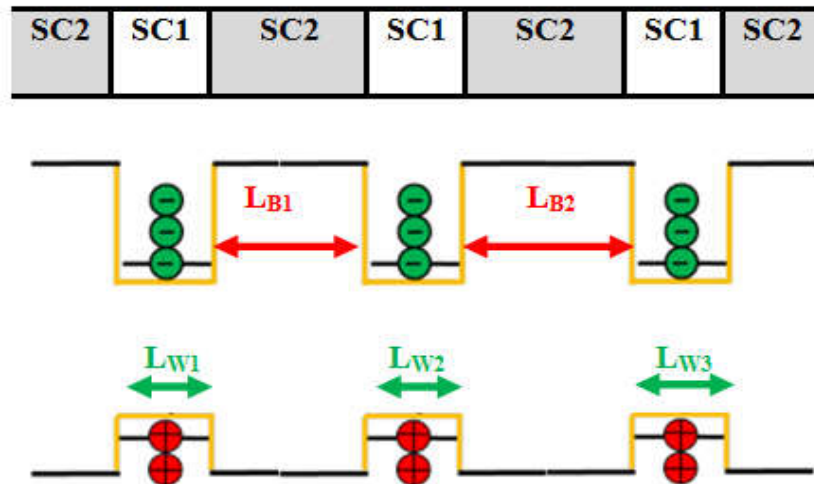


Figure I.7 : Hétérostructure à Multi-Puits Quantiques non couplés de type I.

I.4.3.1.2. Multi-Puits quantiques couplés (ou dépendants) :

Si par contre, L_{B1} et L_{B2} sont inférieures de la longueur d'onde de De Broglie (λ), alors les trois puits quantiques sont couplés, en d'autres termes ils sont dépendants l'un de l'autre. Il peut en résulter là aussi un effet tunnel résonant avec les mêmes implications que pour l'hétérostructure à double puits quantiques voir la figure (I.8).

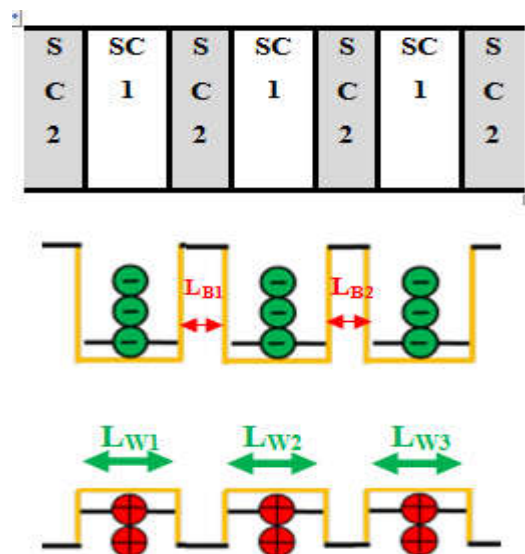


Figure I.8 : Hétérostructure à Multi Puits Quantiques couplés de type I.

I.4.3.2. Multi-Puits quantiques antisymétriques (asymétriques):

Si par contre, $L_{B_1} \neq L_{B_2}$ ou $L_{w_1} \neq L_{w_2} \neq L_{w_3}$, on a alors affaire à une hétérostructure asymétrique, sur lesquels on peut jouer pour modifier la symétrie et par conséquence modifier le confinement et le recouvrement des fonctions d'ondes.

I.5. Super-réseaux :

1.5.1. Historique des super-réseaux :

Les premiers travaux portant sur des couches empilées artificiellement furent produits par DuMond et Youtz (1940) sur les matériaux métalliques dans le but de produire des structures en couches pour réaliser des réseaux de diffraction des rayons X [08].

Dans le cadre du transport électronique, l'idée d'une structure à basse dimension a été initialement proposée par L. Esaki et al. en 1970 [03]. En juxtaposant deux matériaux semiconducteurs différents, les discontinuités aux bords des bandes ont permis l'apparition d'états quasi-liés de nature quantique, confinés à l'interface. L'exploitation de ces niveaux d'énergie a suscité un intérêt illimité dans la transmission électronique. Depuis l'apparition de la structure double barrière, les propriétés de transmission dans de tels dispositifs électroniques se sont retrouvées nettement améliorées.

Les avancées dans les techniques de dépôt ont ensuite permis le développement de matériaux artificiellement empilés présentant des propriétés physiques différentes des celles des matériaux homogènes de départ. Les premiers super-réseaux des semiconducteurs réalisés par Esaki et Tsu [03] consistaient en un empilement de couches ultrafines dont la période était inférieure au libre parcours moyen des électrons. Chang et Giessen [09] ont édité une synthèse des travaux réalisés sur les super-réseaux métalliques et semiconducteurs en 1985.

1.5.2. Définition :

Un super-réseau (SR) est un empilement de couches ultrafines (quelques dizaines d'Angstrom d'épaisseur) des semiconducteurs alternées périodiquement suivant l'axe de croissance figure (1.9).

L'idée d'une structure de basse dimension a été proposée pour la première fois en 1969 par Esaki et al. [10], son avantage est de présenter une discontinuité de bords de bandes de conduction et de valence à l'interface des deux semiconducteurs. Le matériau à faible gap joue

le rôle d'un puits de potentiel pour les électrons et l'autre à grand gap d'une barrière. Ainsi un profil de potentiel périodique résultant d'une succession de puits et de barrières est obtenu. La période d du potentiel permet de distinguer entre un puits quantique, qui présente des états isolés, et un super-réseau, où se forme une structure de mini bandes [11]. L'ordre de grandeur généralement admis est $200\text{\AA}$.

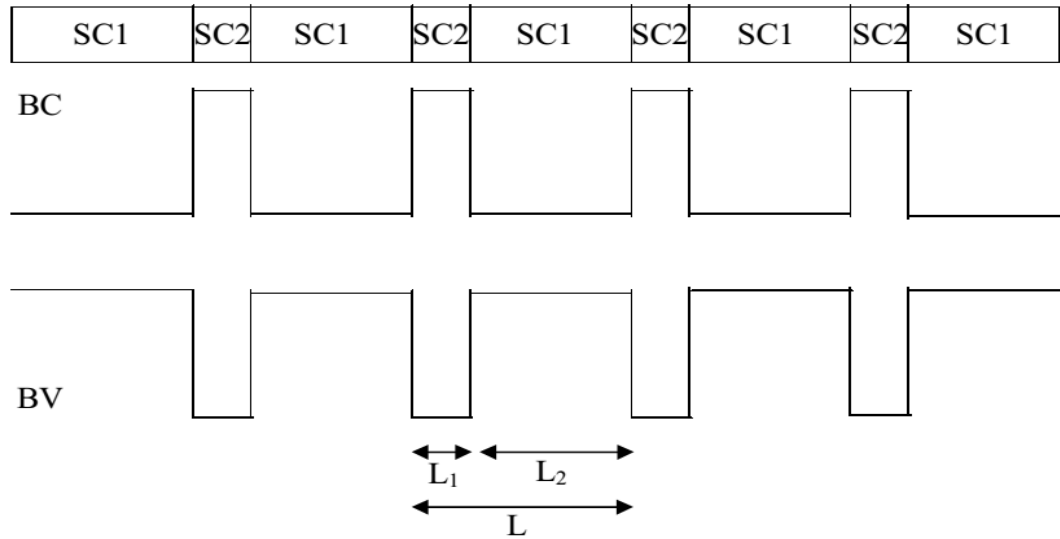


Figure 1.9 : Super-réseau à multi puits quantiques

Un super-réseau (Figure I.9) est une hétérostructure à Multi-Puits Quantique particulière, dans laquelle les largeurs de barrières et les largeurs de puits successifs vérifient un certain nombre de conditions :

I.5.3. Condition de réalisation des super-réseaux à multi-puits quantiques :

1. Les largeurs des barrières doivent être égales et de même pour les largeurs des puits et l'ensemble des deux largeurs doivent être inférieures à la longueur d'onde (λ) de De Broglie, ce qui résulte que tous les puits sont fortement couplés et quantifiés.
2. La condition de périodicité doit être respectée où la période égale la somme entre la largeur de la barrière et la largeur de puits comme figurait ci-dessus.
3. Le désaccord de maille ($a_{sc1}-a_{sc2}/a_{sc2}$) peut atteindre 7% c.-à-d. que les paramètres de mailles des semi-conducteurs massifs sont proches en valeur [12].
4. Les structures cristallines des semiconducteurs massifs doivent être similaires [12].

I.5.4. Les défauts dans les super-réseaux :

Si la croissance se fait avec des semi-conducteurs ayant des paramètres de maille massifs trop différents (c.-à-d. Le d'accord de maille ($a_{sc1}-a_{sc2}/a_{sc2}$) peut être très supérieur à 7%) (Figure I.10) 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 [12]. Dans ce dernier cas, le matériau de plus faible épaisseur subit une contrainte bi-axiale dans le plan de la couche par rapport à son état massif [12].

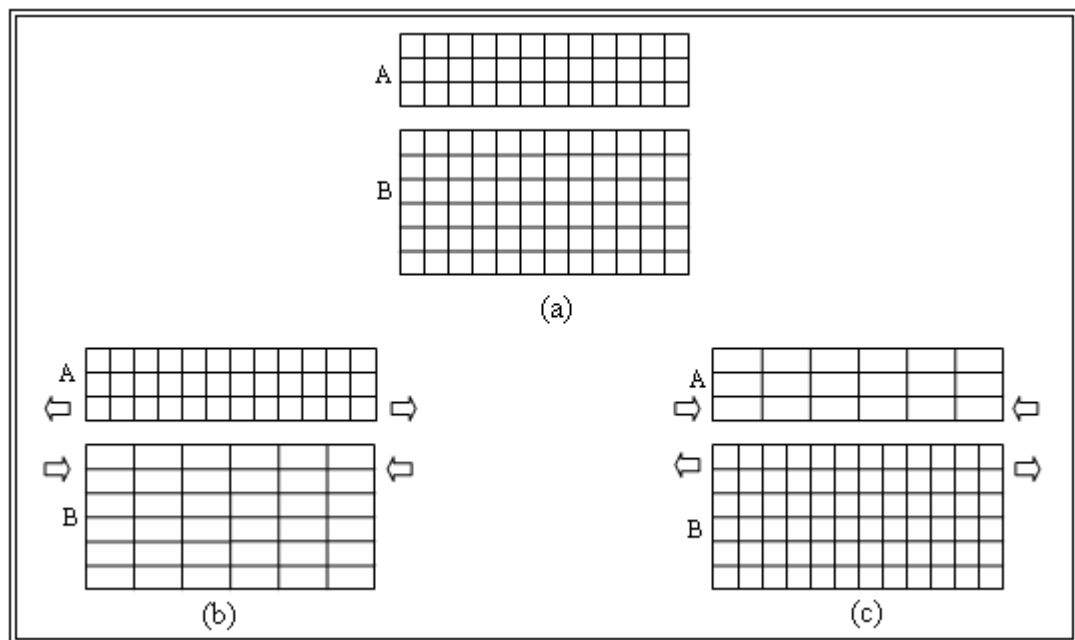


Figure I-10 : les différents types des hétérostructures : (a) accord de maille, (b) $a_A < a_B$ et

(c) $a_A > a_B$

Si les structures cristallines sont trop différentes, la structure est généralement amorphe ou dans le meilleur des cas poly-cristallin [12].

I.6. Les applications des hétérostructures (super-réseau) :

Les puits quantiques et les super-réseaux ont des nombreuses applications en électronique (diode tunnel résonnante...) et en optique (lasers, détection ou émission infrarouge...), les diodes laser que l'on utilise quotidiennement dans la lecture de disques laser (CD, CD-Rom ou DVD et des codes à barres). Étant donné qu'on peut ajuster presque « à la demande » les propriétés physiques de ces matériaux, nous allons citer brièvement quelques applications :

I.6.1. La jonction p-n polarisée en direct (la diode):

La diode électroluminescente, ou LED (Light Emitting Diode), est une jonction p - n polarisée en direct, est réalisée à partir de semiconducteurs dans lesquels les recombinaisons des porteurs excédentaires sont essentiellement radiatives. Plusieurs possibilités de recombinaison s'offrent aux trous et aux électrons qui traversent la zone de charge d'espace. Ainsi, la plupart des recombinaisons radiatives s'effectuent dans ces zones neutres n ou p . Elles dépendent de la densité des porteurs injectés dans ces zones et de leur longueur de diffusion. Les taux d'injections sont définis par γ_n et γ_p , respectivement pour les électrons et les trous [14].

I.6.2. Structure MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) à effet tunnel et électroluminescence :

Une structure MIS à effet tunnel est constituée d'une fine couche isolante, de quelques dizaines d'Å d'épaisseur, séparant le substrat semiconducteur d'une électrode métallique. Si le métal est porté à une tension positive suffisante des électrons de la bande de valence peuvent franchir par effet tunnel la barrière isolante, ce qui correspond à une injection de trous dans la bande de valence du semiconducteur. Ce trou peut se recombiner avec un électron de la bande de conduction [14].

I.6.3. Laser à cascade quantique :

Le laser à puits quantique est un laser semiconducteur utilisant un seul type de porteur, basé sur deux phénomènes fondamentaux de la mécanique quantique ; l'effet tunnel et le confinement quantique [15].

I.7. L'effet Stark :

L'effet Stark est incontournable dans la plupart des applications électriques car dans la plupart du temps, les échantillons étudiés ou utilisés dans les applications courantes sont soumis à des tensions électriques. Il est noté que le champ électrique (ou la tension électrique), brise la symétrie du super-réseau car elle introduit un potentiel variant linéairement. D'autre part, il a été démontré que l'effet Stark lève la dégénérescence des bandes énergétiques, spécialement celles des bandes de valences (dégénérescence de Kramers) [16].

Ces systèmes de basse dimensionnalité ont des nombreuses applications en optoélectronique, on peut ajuster l'énergie de la transition optique entre les états quantifiés de valence et de conduction par le choix de l'épaisseur du puits quantique. Par ailleurs il est ainsi possible de réaliser des lasers avec un meilleur rendement de conversion (énergie électrique / énergie lumineuse) que celui des lasers à semiconducteurs massifs. Les diodes laser des lecteurs de CD ou de code à barres contiennent des puits quantiques voir La figure (I.11).

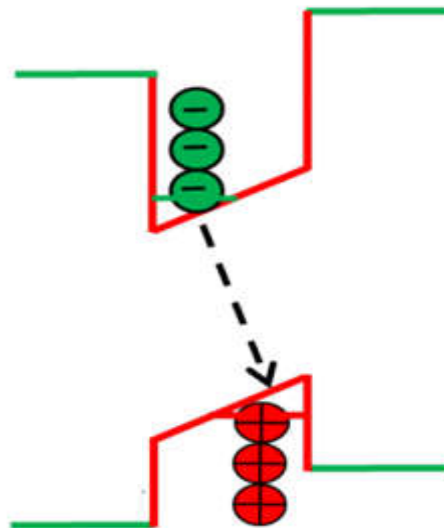


Figure I.11 : Décalage de Starck

I.8. Généralités sur les semi-conducteurs *II-VI* :

Durant ces dernières années, le développement des composés *III-V* et *II-VI* a été spectaculaire. En effet, ces composés présentent des performances bien supérieures à celles des semiconducteurs plus classiques. Ce sont des matériaux de choix pour toutes les applications microélectroniques et optoélectroniques [17].

L'objectif de la recherche proposée est d'analyser les performances des deux binaires à celle des semiconducteurs *II-VI* à gap direct à phase cubique zinc-blende et leur super réseau. La pertinence de cette recherche provient de la demande croissante des applications de hautes performances et hautes puissances. Ces composés ont reçu beaucoup d'attention dans plusieurs secteurs.

Les semi-conducteurs *II-VI* sont constitués par l'association d'un élément de la colonne *II* avec un élément de la colonne *VI* de la classification périodique de Mendeleïev (figure I.12). Le tellure de zinc (*ZnTe*) et le tellure de cadmium (*CdTe*) par exemple.

Le tableau périodique de Mendeleïev est présenté avec les colonnes II et VI soulignées en rouge. Les colonnes II et VI sont les colonnes 12 et 16 du tableau.

1 (Ia)	2 (IIa)											13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIa)	18 (VIIIA)
1 H	2 He											3 B	4 C	5 N	6 O	7 F	8 Ne
3 Li	4 Be											9 Al	10 Si	11 P	12 S	13 Cl	14 Ar
5 Na	6 Mg	7 Sc	8 Ti	9 V	10 Cr	11 Mn	12 Fe	13 Co	14 Ni	15 Cu	16 Zn	17 Ga	18 Ge	19 As	20 Se	21 Br	22 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf

Figure I.12 : Les semiconducteurs *II-VI* dans le tableau périodique

La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p . Un matériau $II-VI$ comportera donc des liaisons hybrides. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [18].

I.8.1. Propriétés structurales des semi-conducteurs $II-VI$:

Les semi-conducteurs $II-VI$ peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du Zinc Blende et la structure hexagonale du type wurtzite, qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [19]. Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [20].

I.8.1.1. Structure zinc blende :

A chaque nœud sont associés deux atomes $A(II)$ et $B(VI)$; les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube.

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé $II-VI$, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F-43m$ (n° 216).

Les atomes du type II sont situés en : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$. (Figure 1.13).

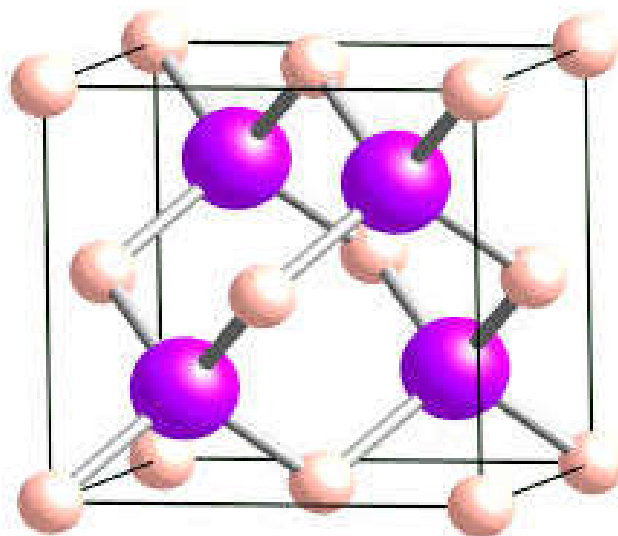


Figure I.13 : Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs $II-VI$: Zinc blende.

I.8.1.2. Structure wurtzite :

Dans ce cas les atomes *A* et *B* sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $(3/8)$ du paramètre *c*. De même que pour la structure cubique, un atome du type *II* est entouré de quatre atomes de type *IV* disposés au sommet d'un tétraèdre régulier (figure 1.14). La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé *II-VI*, réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal (n° 186). $P6_3mc$.

Les atomes du type *II* occupent les positions cristallographiques : $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$, et les atomes du type *VI* occupent les positions $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, 1/2+u)$, avec $u = 3/8$.

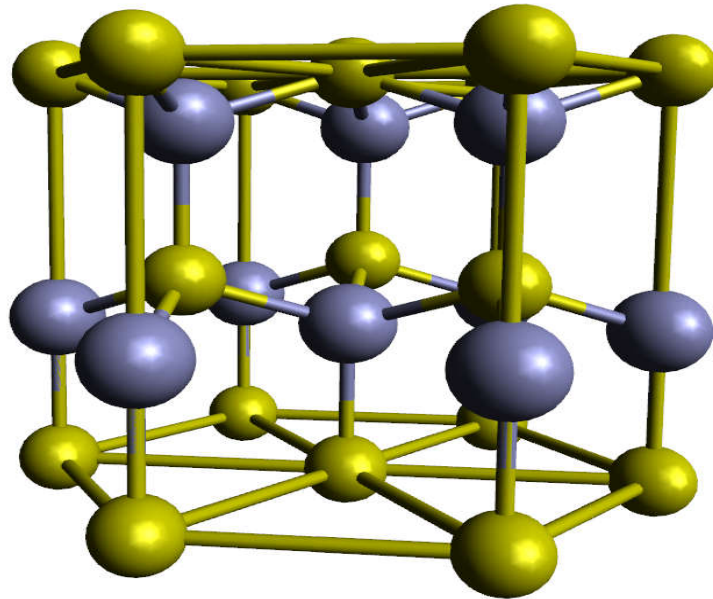


Figure I.14 Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs *II-VI*: wurtzite [21].

I.8.2. Structure de bande d'énergie :

Les extremums de la structure de bande des semiconducteurs *II-VI* sont situés au centre de la zone de Brillouin [22]. Les semiconducteurs *II-VI* ont une bande de conduction (*BC*) qui est due à l'orbitale *s* de l'atome de la colonne *II* et une bande de valence (*BV*) qui est due à l'orbitale *p* de l'atome de la colonne *VI*.

I.8.2.1. Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semiconducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E dite énergie du gap et un vecteur d'onde k . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de k : on dit que le semiconducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de k différentes : on dit que le semiconducteur est à gap indirect; Cette distinction entre matériaux semiconducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

Références

- [01] Q-T.Nguyen, Rapport de stage du DEA Physique des solides, Ecole Polytechnique, Palaiseau, (2003).
- [02] L. Esaki, R. Tsu. IBM Res. Note RC-2418 (1969).
- [03] L. Esaki, R. Tsu. IBM J. Res. Devel. **14**, (1970) 61.
- [04] R. Magri, A. Zunger IEEE Proc. Optoelectron **150** No 4, (2003) 410.
- [05] F. Lozes-Dupuy, S. Bonnefont et H. martinot J. Phys. III France **4** (1994) 2379-2389.
- [06] C. Dubon chevalher, F. Alexandre, E. caquot, M. Bon J. Phys. III France **1** (1991) 569.
- [07] Van De Wall C.G.Neugebauer J. Universal Alignment of Hydrogen levels in semiconductors, Insulators and solutions Nature **423** (2003) 626-628.
- [08] D. W. M. DuMond and J. P. Youtz. App. Phys. **11** (1940) 357.
- [09] L. L. Chang and B. C. Giessen, "Synthetic Modulated Structures" edited by I. Academic Press **2** (1985) 339.
- [10] R. Tsu and L. Esaki, App. Phys. Lett. **22** (1973) 562.
- [11] A. Chomatte, B. Devraud, P. Auvray, A. Regreny, J. App. Phys. **59** (1986) 3835-3840.
- [12] Henry Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris (1998).
- [13] H. Mathieu, Physique des Semiconducteur et des Composants Electroniques, Masson, Paris, **4** (1998) 546-547.
- [14] B. Mombelli, Processus optique dans les solides, MASSON, (1995) 62-65.
- [15] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, Quantum Cascade Laser, Science **264** (1994) 553.
- [16] G. Bastard, J. A. Brum, IEEE Quant Elect **22** (1986) 1625.
- [17] Dinesh Varshney, G. Joshi, N. Kaurav, R.K. Singh, J. Phys. Chem. Solids **70** (2008) 451.
- [18] A. Arnould, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [19] P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [20] O. Halimi, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [21] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat. Chem. And Phys **68** (2001) 22-30.
- [22] A.S. Povarenikh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).

Chapitre II

Méthodes de calcul

Chapitre II Méthodes de calcul

II.1 Introduction	28
II.2 L'équation de Schrödinger	28
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	30
II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock	31
II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	33
II.5.1 Introduction.	33
II.5.2 Les débuts de la DFT	33
II.5.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	34
II.5.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	34
II.6 Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation	35
II.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)	35
II.6.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)	36
II.6.3 Approximation de Ceperly et Alder	36
II.6.4 Approximation de Hedin et Lunqvist	37
II.7 Equations de Kohn et Sham	38
II.8 Le théorème de khon et hohneberg	39
II.9 La self consistance dans les calculs de la DFT	40
II.10 La méthode utilisée "Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital" FP-LMTO	41
II.10.1 L'approximation Muffin-Tin (MT)	42
II.10.2 Instruction de base	43
II.10.3 Fonction de base	44
II.10.3.1 Sphères Muffin-tin	45
II.10.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	46
II.11. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions»	48
II.11.1. Propriétés de base	49
II.11.2. Formalismes des fonctions de Hankel lissées	50
II.11.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel	51
II.12. Augmentation dans la méthode	53
II.13. Matrices du chevauchement et Hamiltonien pour la partie non muffin-tin (-MT)	53
II.14. La contribution d'échange et de corrélation	54
II.15. Les fonctions d'ondes	55
II.16. Calcul de la densité de charge	55
II.17. Harmoniques sphériques	56
II.18. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	57
Références	59

II.1 Introduction

La physique de la science des matériaux est concernée fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...) et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Cependant, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2 L'équation de Schrödinger

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par une équation fondamentale, de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H_{tot} \Psi = E \Psi \quad (II. 1)$$

Tel que :

E est l'énergie du système.

Ψ la fonction d'onde électrons/ions est écrite sous forme $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ Où $x = (\vec{r}, \sigma)$ désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons.

H_{tot} est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m_i} \quad (\text{Est l'énergie cinétique des électrons}) \quad (\text{II.3})$$

$$T_N = \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} \quad (\text{Est l'énergie cinétique des noyaux}) \quad (\text{II.4})$$

$$V_{e-e} = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction répulsive (électron-électron)}) \quad (\text{II.5})$$

$$V_{N-N} = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{Interaction répulsive (noyaux-noyaux)}) \quad (\text{II.6})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interaction attractive (noyaux-électron)}) \quad (\text{II.7})$$

$\vec{\nabla}$ le vecteur gradient dont les trois composantes sont: $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.

m la masse de l'électron.

M la masse de noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_I, R_J : définissent les positions des noyaux (I) et (J), respectivement.

Z_I, Z_J : sont les nombres atomiques des noyaux (I) et (J), respectivement.

Donc l'Hamiltonien (II.2) s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.8})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} - \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.9})$$

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre des particules, cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais aussi à une impossibilité de fait, car dans 1cm^3 d'un solide cristallin on trouve près de 5.10^{22} atomes, ce qui mène à un nombre

important de variables de l'ordre de 10^{24} . En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations par le recours à des approximations. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929, “tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation aussi précises que possible”.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [1] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quel que soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de $N_e + N_n$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. Nous pouvons donc définir un nouvel hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{II. 10})$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ peut alors s'écrire :

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \psi(\vec{x}, \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (\text{II. 11})$$

Où:

- $\psi(\vec{x}, \vec{R})$, est la fonction d'onde électronique.
- $\chi(\vec{R})$, est la fonction d'onde des ions.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet alors de réévaluer ce problème de mécanique quantique en considérant les noyaux des atomes fixes dont les positions déterminent la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ de l'état fondamental. Cela revient donc à calculer l'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger électronique:

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,I} v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \psi(\vec{x}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R}) \psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.12})$$

Les solutions de l'équation (II.12) représentent les énergies ε_n des états électroniques n . Ces dernières dépendent des positions $\vec{R}$ des ions (ici considérées comme des paramètres extérieurs) et, pour une configuration atomique donnée, les électrons sont censés se trouver dans leur état fondamental qui correspond à l'énergie ε_0 du système (approximation adiabatique).

Cette approximation permet de réduire le problème à $(N + n)$ corps à un problème à n électrons. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'il puisse être résolu.

Les approximations que nous allons maintenant présenter concernent la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock :

L'une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree[2] qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques, c.-à-d. chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$$H = \sum_i H_i = \sum \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}_i, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}_i) \right] \quad (\text{II.14})$$

Où : $T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants.

$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ est l'énergie potentielle associée à l'interaction coulombienne avec les autres électrons du gaz (également appelé "potentiel de Hartree") et v_{e-N} celui avec les ions.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II. 15})$$

Et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = \sum_i E_i \quad (\text{II. 16})$$

avec :

$$H \phi_i = E_i \phi_i \quad (\text{II. 17})$$

Donc Le système d'équation (II-17) 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 [3] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde mono électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, il est donné par :

$$\psi_{1,n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 18})$$

Cette approximation conduit à des 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 restent difficile à appliquer [4].

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II. 19})$$

II .5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II .5.1 Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*) a pris une place très importante dans la panoplie des méthodes utilisées pour caractériser la structure électronique des systèmes complexes. Elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N-corps; ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise très difficilement obtenue avec les méthodes *ab-initio* standards. La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description des atomes; cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en considération les orbitales atomiques.

En 1998, Walter Khon fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.5.2 Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [5] et Fermi [6]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotiv depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [7].

On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant

mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique.

II .5.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

L'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$. la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Cette idée est montrée par Hohenberg et Kohn (1964)[8].

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

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

Ou le potentiel extérieur V_{ext} due à l'interaction électron noyaux V_{e-N} et l'Hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{\text{ext}}(r, R) \quad (\text{II. 21})$$

II.5.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Le théorème de base de cette théorie est celui de Hohenberg et Kohn qui affirme qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{\text{ext}}(r, t)$ et celui des densités $\rho(r)$ minimisant l'équation (II.21).

En conséquence pour obtenir la densité $\rho_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien (II.21) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II. 22})$$

$$= \int [T_e + V_{ee} + V_{\text{ext}}] \rho_0 d^3r_\alpha \quad (\text{II. 23})$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de $V_{\text{ext}}(r, R)$. En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par

$$E_{V_{\text{ext}}} = F[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{ext}} dr \quad (\text{II. 24})$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur $F[\rho]$.

II.6 Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

Dans l'approche de Kohn et Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans E_{xc} qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite de E_{xc} comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue; on doit donc recourir aux approximations. La plus simple consiste à supposer que $E_{xc}[\rho]$ est une fonctionnelle locale de la densité (LDA).

I.6.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme.

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme (homogène) comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (II.25)$$

Où

$\varepsilon_{xc} = [\rho(r)]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation comme celle de Hedin et al. Ou Perdew et al. Par ailleurs, elle est divisée en deux contributions : énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II.26)$$

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock ; cependant cette approximation donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semiconducteurs. Ceci n'est pas très surprenant car cette grandeur ne relève que

partiellement de l'état fondamental. Il a été également noté que les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées et que les longueurs de liaisons dans les molécules à l'équilibre, sont toujours sous-estimées.

II.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange et corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. On obtient alors l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) [9-10] qui donne :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad (\text{II. 27})$$

Cette fois encore, il existe de très nombreuses versions de f . Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans les quels la densité électronique varie fortement. Plusieurs calculs ont été effectués par utilisation cette 'approximation avec succès sur une variété des matériaux et pour plusieurs paramétrisations; Perdew et Wang (1992) [11]; Singh et Ashkenazi (1992) [12]; Korling et Haglund (1992) [13]; Perdew, Burke, et Ernzerhof (1996) [14].

II.6.3 Approximation de Ceperly et Alder :

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II. 28})$$

Le potentiel d'échange est donné par la relation :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II. 29})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c \rho(r)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger par l'estimation exacte de Monte-Carlo.

Ainsi en posant : $\left(\frac{4\pi}{3}\rho\right) r_s = 1$, on a:

1- Pour $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \quad (\text{II. 30})$$

2- Pour $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423 \left[\frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \right] \quad (\text{II. 31})$$

II.6.4 Approximation de Hedin et Lunnqvist :

L'approximation de Hedin et Lunnqvist est plus utilisée pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Ainsi, le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3}{4\pi \alpha r_s} e^2 \quad (\text{II. 32})$$

Où r_s est le paramètre du gaz d'électron vérifiant la condition:

$$\frac{4\pi}{3} (r_{sa\beta}) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II. 33})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II. 34})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunnqvist est exprimée comme :

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} [(1 + x^3)] \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{II. 35})$$

Où $C = 0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (\text{II.36})$$

II.7 Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [07] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\}\Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.37})$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r) \quad (\text{II.38})$$

Où Ψ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{ei} est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique, V_H est le potentiel de Hartree, et V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels V_H et V_{xc} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{II.39})$$

Et :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.40})$$

Dans les solides, le théorème de Bloch soutien les calculs de la DFT, car la densité de charge à la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de (KS) avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, la quelle dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la DFT, les équations de (KS) d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble des points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

II.8 Le théorème de Khon et Hohnenberg :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohnen1964. Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, ρ_0 , comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 41})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II. 42})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépend pas du potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{II. 43})$$

$G[\rho]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II. 44})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.9 La self consistence dans les calculs de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II.38) [15], et la densité de charge de la $(i+1)^{\text{ème}}$ itération à la forme suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.45})$$

Où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit, les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unitaire augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques des calculs ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) qui s'effectue selon le schéma de la figure (II.1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale ρ_{in} , cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II.45) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

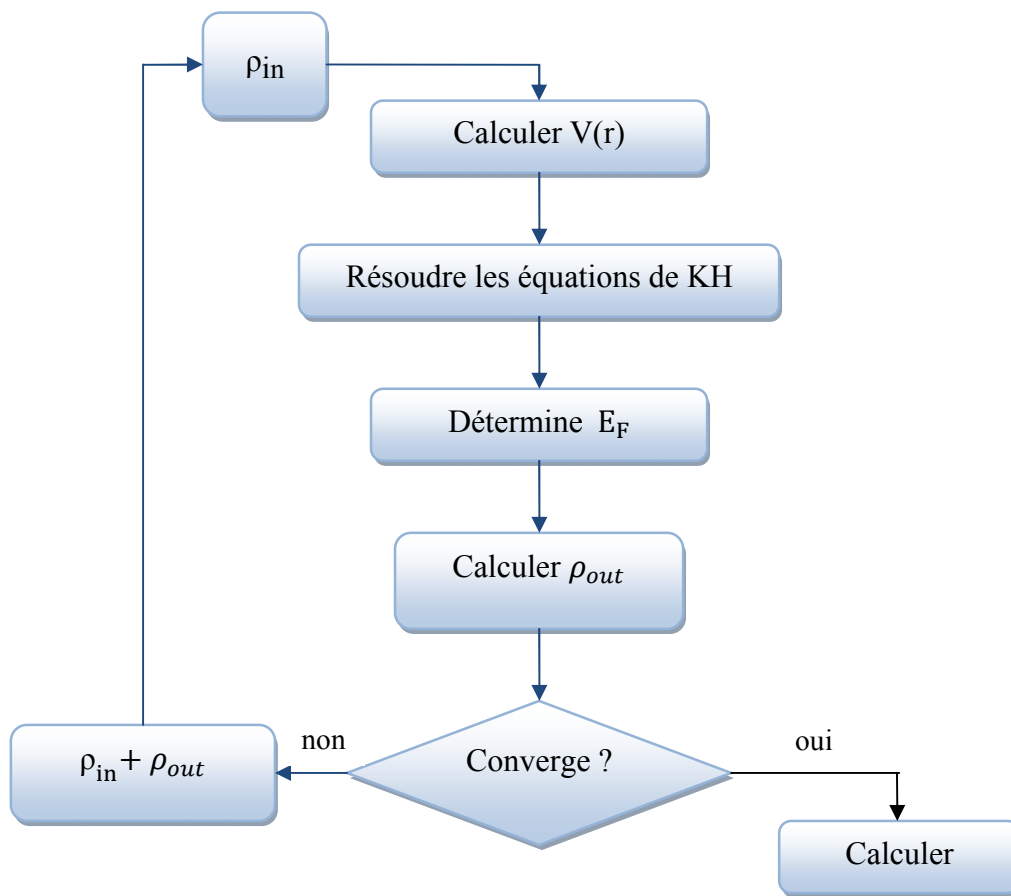


Figure II.1: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.10 La méthode utilisée “Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital” FP-LMTO :

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

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

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

II.10.1 L'approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à côté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) [16] qui, malgré sa grande précision, reste très coûteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

Le potentiel de muffin-tin est pris pour présenter un ion isolé à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0 autour de chaque nœud du réseau, et est pris égal à zéro (c'est -à- dire constant) ailleurs (r_0) étant choisi assez petit pour que les sphères ne se recouvrent pas).

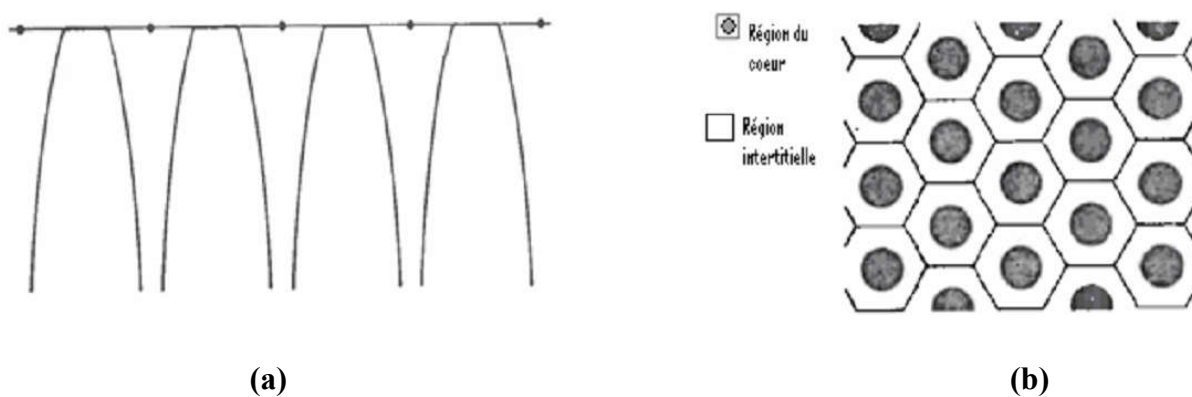


Figure II.2 : (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion.

(b) Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur [16].

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement défini pour tout (r) par :

$$\begin{aligned}
 U(r) &= V(|r - R|), \text{ lorsque } |r - R| < r_0 \text{ (région de cœur ou atomique)} \\
 &= V(r_0) = 0, \text{ lorsque } |r - R| > r_0 \text{ (région interstitielle)}
 \end{aligned}
 \tag{II.46}$$

Où r_0 est plus petit que la moitié de la distance entre proche voisin; autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de Wigner-Seitz. Dans ce cas, il y a quelques complications techniques mineures qu'on évite en imposant à r_0 d'être plus petit que cette distance. Si nous acceptons que la fonction $V(r)$ s'annule lorsque son argument dépasse r_0 , alors nous pouvons écrire $U(r)$ très simplement comme :

$$U(r) = \sum_R V(|r - R|) \tag{II.47}$$

Dans ce qui suit, nous allons exposer les développements de la méthode FP-LMTO.

II.10.2 Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \tag{II.48}$$

$$V_\tau(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \tag{II.49}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe variationnelle :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \Psi_{k\lambda} = 0 \tag{II.50}$$

$$\Psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \tag{II.51}$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \left(\left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle \right) A_{Lk\tau}^{k\lambda} \tag{II.52}$$

II.10.3 – Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes des solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_V . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz : $(\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_V = k_v^2$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles des base sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de base, tandis que, les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S \end{cases} \quad (\text{II. 53})$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_v et Φ_v avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.10.3.1. Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lkr}(r - R - \tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) \quad (\text{II.54})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.55})$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{\text{Sr}(2l+1)}$

on obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.56})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v , et ϕ_v avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.57})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = H_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.58})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lkr}^H(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (\text{II.59})$$

$$\Phi_{Lkr}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (\text{II.60})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II. 61})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II. 62})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.63})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.64})$$

Avec $W_{fg} = S^2(fg - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{\tau lk}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II.65})$$

$$\int_0^{S\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau}(r) \phi_{\nu lk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II.66})$$

II.10.3.2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme $\tilde{H}_{kRL}^k$.

La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II.67})$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour les grandes valeurs de K . la

partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur des certaines sphères s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (Full-Potential LMTO) de Weyrich [17].

La fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie J_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assortie avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [18]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l + 2n + 3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . la même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [19]. Par contre S.Savrasov [20] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [21]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kl}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)' e^{-r^2\eta^2 + k^2 l \eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II.68})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que :

$$a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!! \text{ le paramètre le plus important est } \eta. \text{ Il est choisi de telle}$$

sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . la solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . la fonction peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r_l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2 + k^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{II.69})$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{2s^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{II.70})$$

Le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2 - |k+G|^2}{4\eta_{Rl}^2} \right)} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (\text{II.71})$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire l'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l = 2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II.11 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur singulière à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace.

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite.
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II.11.1 Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [22, 23]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lisse détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

II.11.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $\mathbf{h}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{e}^{-kr} / \mathbf{r}$ où $\mathbf{k}$ définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $\mathbf{r} = |\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation de

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II.72})$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta + \varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r = 0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II.73})$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(-r^2 / R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lisement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$.

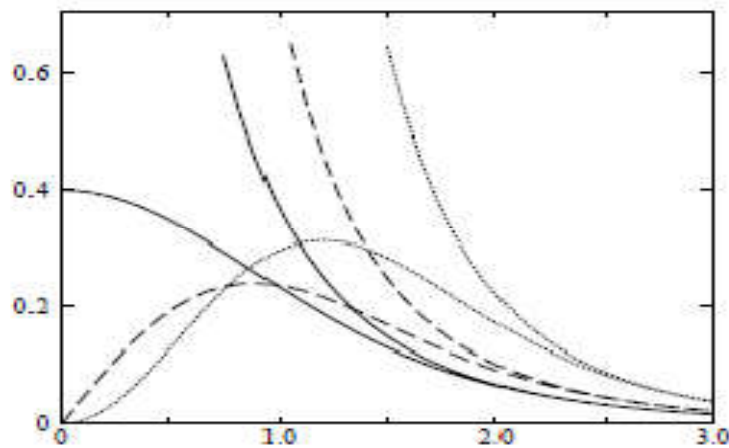


Figure II.3 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, etc. ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x, y et z, par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II.74})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [23]

II.11.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On

utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II.75})$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.12. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [24].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [25] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.13. Matrices du chevauchement et Hamiltonien pour la partie non muffin-tin (-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes

$$H_{L'k'\tau' LK\tau}^k = H_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.76})$$

$$O_{L'k'\tau' LK\tau}^K = O_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.77})$$

Où le premier terme dans la Matrice $\mathbf{H}$ représente la contribution de la partie $\mathbf{MT}$ (muffin-tin) de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice $\mathbf{O}$ est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

- La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{LK\tau}^K \right\rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.78})$$

$$O_{L'k'\tau' LK\tau}^K = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| \chi_{LK\tau}^K \right\rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.79})$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L'k'\tau' LK\tau}^K = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| V^{NMT} \right| \chi_{LK\tau}^K \right\rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.80})$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,INT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| \chi_{LK\tau}^K \right\rangle \Omega_{\text{int}} \quad (\text{II.81})$$

II.14. La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.82})$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{dp} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II.83})$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.84})$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V^{xc}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_\tau) i^L Y_L(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II.85})$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu_{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \quad ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \rho} \quad .$$

II.15. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-51) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II.86})$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II.87})$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ et sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\lambda}^{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.88})$$

II.16. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composants, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L^{\tau}}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.89})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k' Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k' Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.90})$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.91})$$

II.17. Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation Laplace qui est définie comme suit ;

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.92})$$

Qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{nl} \delta_{m'm} \quad (\text{II.93})$$

Et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II.94})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.95})$$

$$C_{l'm'lm}^{l''-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II.96})$$

II.18. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.

$-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.

➤ L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

➤ Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournies dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

➤ En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

➤ Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Références

- [01] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87** (1927) 457.
- [02] D. R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc. **24** (1928) 89.
- [03] V. Fock, Z. Phys. **61** (1930) 126.
- [04] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France **55** (2002) 451.
- [05] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23** (1927) 542.
- [06] E. Fermi, Z. Phys. **53** (1951).
- [07] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, **140** No 4A, (1965) 1133.
- [08] P. Hohenbergan W. KOHN: Inhomogenous electron gas. Physical, **136** (Issue 3B) (1964) 864.
- [09] J. P. Perdew, Phys. **55** (1985)1665.
- [10] J. P. Perdew, Physica **B172** (1991) 1.
- [11] John P. Perdew and Yue Wang Phys. **B45** (1992) 13244.
- [12] Singh, D.J and Ashkenazi. J. Phys. **B46** (1992) 11570.
- [13] Karling, M. and Haglund. J. Phys **B45** (1992) 13293.
- [14] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77** (1996) 3865.
- [15] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. **B34** (1986) 8391.
- [16] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, solid state physics, Copyright © by harcourt, Inc (1976).
- [17] K. H. Weyrich, Phys. Rev. **B37** (1987) 10269.
- [18] M. Weinert, J. Math. Phys. **22** (1981) 2433.
- [19] J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. **B36** (1987) 3809.
- [20] S.Y Savrasov, phys. **B54** (1996) 16470.
- [21] M. Methfessel, Mark van Shilfgraade, and R. A. Casali, “A full-potential LMTO method based on smooth functions”, lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [22] M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986).
- [23] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. **B 26** (1982) 4199.
- [24] O. K. Andersen, Phys. Rev. **B 12**, (1975) 3060.
- [25] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. **B26** (1982) 4199.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III	Résultats et Discussions
III.1 Introduction	62
III.2 Les détails de calcul	63
Partie I Les matériaux binaires	65
III.3 Propriétés des matériaux massifs	66
III.3.1 Propriétés structurales du <i>ZnTe</i> et <i>CdTe</i>	66
III.3.1.1 Introduction	66
III.3.1.2 Recherche de la stabilité structurale des matériaux <i>ZnTe</i> , <i>CdTe</i>	67
III.3.2 Propriétés électroniques du <i>ZnTe</i> et <i>CdTe</i>	69
III.3.2.1 Bandes d'énergie	69
III.3.2.2. Structure de bandes d'énergie	70
III.3.2.3 Les densités d'états (DOS).....	73
Partie II les Super-réseaux	77
III.4. Propriétés des Super-réseaux	78
III.4.1. Les propriétés structurales.....	78
III.4.2. Les Propriétés électroniques.....	82
III.4.2.1 Les Structure des bandes d'énergie.....	82
III.4.2.2. Densité d'états	86
Références	93
Conclusion générale.....	94

III.1 Introduction

Au cours des trois dernières décennies, des progrès fabuleux a les techniques de croissance épitaxiales des films minces ont conduit à la fabrication des structures de semiconducteurs en couches avec des épaisseurs de couche atteignant des dimensions atomiques [1]. Ces structures, appelées hétérostructures ont eu beaucoup d'attention en raison de possibles applications dans les dispositifs électroniques et optiques [2]. Un super-réseau est une hétérostructure périodique formée par deux types des matériaux semiconducteurs, un type qui agit comme un puits quantique de largeur L_w et l'autre agissant telle une barrière quantique de largeur L_b . Les structures sont cultivées par une alternance de puits et de barrières. Le super-réseau est donc une structure périodique de période $d = L_w + L_b$.

La périodicité artificielle créée dans les super-réseaux peut conduire à l'adaptation de certaines propriétés des matériaux pour des applications dans des domaines tels que l'optoélectronique [3, 4]. La présence de ces couches ultraminces conduit à l'effet de taille quantique lorsque les dimensions physiques des couches sont comparables à la longueur d'onde de De Broglie des porteurs de charges [5].

En particulier, les structures de semiconducteurs *II - VI* multicouches ont récemment attiré un énorme intérêt comme étant appropriés pour divers dispositifs optoélectroniques. Ces matériaux sont caractérisés par la variété de largeurs de bande interdite directe, qui couvrent la gamme du spectre visible [6]. Le super réseau $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ est parmi les structures de semiconducteurs *II - VI* à plusieurs couches, la largeur de bande interdite du système $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ est d'un grand intérêt en raison de ses potentielles applications dans des dispositifs optoélectroniques à courtes longueurs d'onde, cependant le grand désaccord de maille (6,4%), rend difficile l'obtention d'une structure de super réseau $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ de haute qualité [7]. Monfroy et al [8] ont élaboré la première croissance d'une haute qualité de $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ par la technique MBE (Molecular Beam Epitaxy). Auparavant, les propriétés électroniques du super-réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ ont été calculés par diverses méthodes, y compris Kronig-Penney [9], la fonction Bastard enveloppe [10] et la liaison étroite [11].

Afin d'exploiter pleinement des propriétés de masse $ZnTe$, $CdTe$ et leur super-réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ dans les applications technologiques éventuelles, une étude théorique des propriétés structurales et électroniques est nécessaire. Dans ce sens, nous avons adopté la méthode du premier principe, méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO), pour le

calcul des propriétés structurales et électroniques des matériaux massifs $ZnTe$ et $CdTe$ et de leur super réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ (n nombre de monocouches; $n = 1$ à 5).

III.2 Les détails de calcul :

Les calculs ont été effectués dans ce travail au moyen de la méthode FP-LMTO, telle qu'implémentée dans le code informatique Lmtart [12, 13]. Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une approche universelle sur la mécanique quantique. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [14].
- l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop [15].

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les valeurs des gaps énergétiques.

Dans la méthode (FP-LMTO), la cellule unitaire est divisée en deux régions figure (III. 1)

(i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT (RMT: le rayon de la sphère Muffin-tin le plus petit).

(ii) la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $l_{\max}=6$, et en série de Fourier dans la région interstitielle. L'intégration de k sur la zone de Brillouin est effectuée en utilisant la méthode de tétraèdre [16]. La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), sont calculés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de $R_{mt}^{\min}$ que nous avons utilisées pour les matériaux massifs et les super réseaux représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

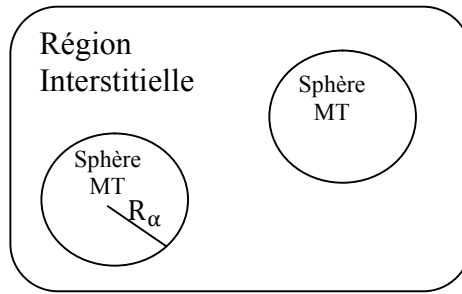


Figure III.1 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Les valeurs des rayons de sphère (MTS), le nombre des ondes planes (NPLW) et l'énergie de coupure (en Rydberg) utilisés dans notre calcul sont énumérés dans le tableau suivant :

		NPLW (Total) ^y		E _{cut} (Ryd) ^y		MTS (a.u) ^y		
						Cd	Te	Zn
<i>CdTe</i>	LDA	5064		77.78567		2.512	2.722	-
	GGA	12050		130.7398		2.584	2.799	-
<i>ZnTe</i>	LDA	5064		89.13356		-	2.64	2.249
	GGA	12050		149.5183		-	2.718	2.315
<i>(CdTe)₁/(ZnTe)₁</i>	LDA	16242		113.2660		2.381	2.679	2.381
	GGA	54854		240.6454		2.066	2.367	2.066
<i>(CdTe)₂/(ZnTe)₂</i>	LDA	32458		113.2272		2.406	3.669	2.328
	GGA	68940		176.9036		2.474	2.746	2.395
<i>(CdTe)₃/(ZnTe)₃</i>	LDA	48690		113.3241		2.412	2.672	2.327
	GGA	103536		177.0459		2.482	2.749	2.394
<i>(CdTe)₄/(ZnTe)₄</i>	LDA	64762		112.2551		2.428	2.687	2.338
	GGA	137834		174.6457		2.503	2.770	2.410
<i>(CdTe)₅/(ZnTe)₅</i>	LDA	81170		112.2232		2.440	2.684	2.339
	GGA	172486		1474.5586		2.516	2.767	2.411

^y [18] .

Tableau III.1 : Les paramètres utilisés dans les calculs: nombre d'onde plane (NPLW), l'énergie de coupure (en Rydbergs) et le rayon muffin-tin (RMT) en unités atomiques.

Partie I

Les matériaux binaires

III.3 Propriétés des matériaux massifs :

III.3.1 Propriétés structurales du *ZnTe* et *CdTe* :

III.3.1.1 Introduction :

La détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir de plus amples informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique, ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...)

L'étude des propriétés structurales des matériaux *ZnTe* et *CdTe* est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique, à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' à la phase la plus stable Zinc-Blende.

La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO), avec les deux approximations LDA et GGA.

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Birch's [17].

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{8} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2'}{3}} - 1 \right] 2 + \frac{9}{16} B_0(B_0 - 4)V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2'}{3}} - 1 \right] 3 + \sum_{n=4}^N \gamma_n \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2'}{3}} - 1 \right] n \quad (\text{III. 1})$$

Où :

E_0 : l'énergie totale.

B_0 : le module de compression.

V_0 : le volume à l'équilibre.

-Le module de compression est déterminé au point minimal de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 2})$$

B' : la dérivée du module de compressibilité déterminé par la relation :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B} (v - v_0) \quad (\text{III. 3})$$

III.3.1.2 Recherche de la stabilité structurale des matériaux *ZnTe*, *CdTe*:

Les propriétés structurales des matériaux parents *ZnTe* et *CdTe* ont été étudiées dans la structure Zinc-Blind. La variation de l'énergie totale par rapport au volume par la méthode (FP-LMTO) avec les deux approches (LDA et GGA), est représentée dans les figures (III.2, III.3).

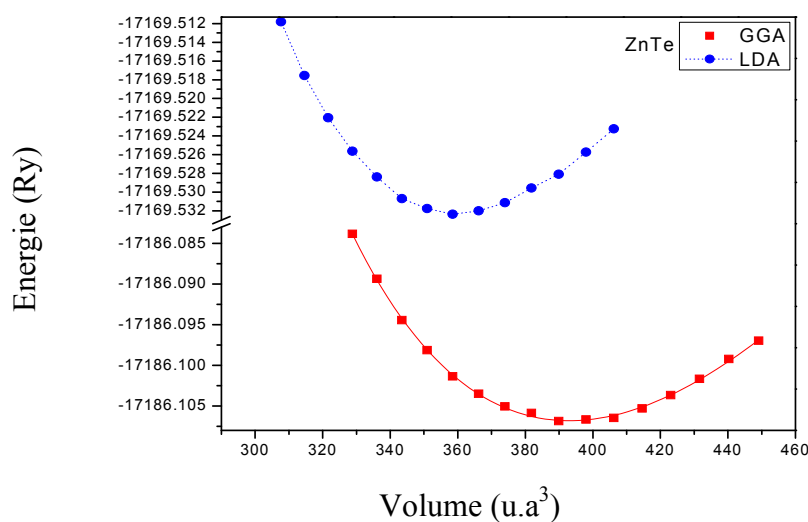


Figure III.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de *ZnTe* en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.

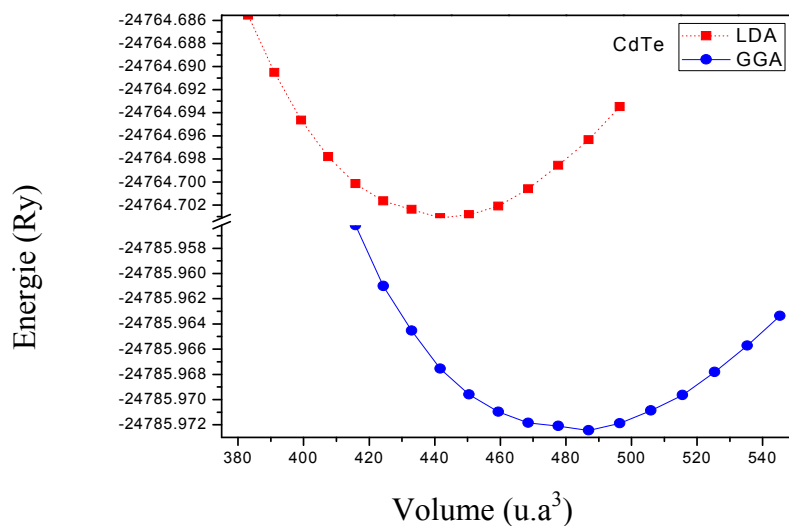


Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de *CdTe* en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.

Les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' et le volume minimal V_0 sont calculés par les deux approches (LDA et GGA) et comparés avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont regroupés dans le tableau suivant.

	<i>ZnTe</i>				<i>CdTe</i>			
	Present ^y		Expt	Theoretical calculations	Present ^y		Expt	Theoretical calculations
	(LDA)	(GGA)			(LDA)	(GGA)		
a_0 (Å)	5.976	6.152	6.009 ^a	5.985 ^b	6.397	6.579	6.481 ^a	6.420 ^b
$\Delta a/a$	-0.55%	+2.38%	-	6.000 ^d	-1.30%	+1.51%	-	6.425 ^b
				6.010 ^c				6.480 ^j
				6.030 ^e				6.430 ^k
				6.158 ^f				6.400 ^l
				6.170 ^g				6.470 ^m
				6.183 ^h				6.567 ^h
				6.117 ⁱ				6.573 ^h
B_0	52.218	46.169	51.00 ^a	46.205 ^t	46.897	39.406	42.40 ^a	46.760 ^r
				47.700 ^f				46.700 ^k
				47.000 ⁿ				46.000 ^k
				51.200 ⁱ				47.778 ^b
				50.000 ^p				44.100 ^h
				52.000 ^o				44.500 ^s
				54.038 ^b				44.472 ^b
				55.900 ^e				48.940 ^j
B'_0	4.862	4.380	4.700 ^a	4.381 ^b	4.249	5.422	6.400 ^a	4.256 ^t
				4.260 ^g				4.290 ^v
				4.180 ⁱ				4.470 ^j
				4.290 ^b				5.200 ^b
				4.880 ^q				5.320 ^d
				4.700 ^f				4.600 ^w
				4.900 ^w				4.860 ^h
				4.988 ^b				4.900 ^u

^y[18] ; ^a[19] ; ^b[20] ; ^c[21] ; ^d[22] ; ^e[23] ; ^f[24] ; ^g[25] ; ^h[26] ; ⁱ[27] ; ^j[28] ; ^k[29] ; ^l[30] ; ^m[31] ; ⁿ[32] ; ^o[33] ; ^p[34] ; ^r[35] ; ^s[36] ; ^t[37] ; ^u[38] ; ^v[39] ; ^w[40].

Tableau III.2: Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' pour les deux composés *ZnTe* et *CdTe*.

Le tableau (III.2) regroupe toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a_0 , le volume d'équilibre V_0 , le module de compression B_0 et sa dérivé B' qui sont calculées par la méthode FP-LMTO en utilisant les deux approximations LDA, et GGA pour la structure Zinc-Blind (B3). Ce tableau comprend également les valeurs expérimentales afin de faciliter la comparaison et de calculer l'erreur relative.

Les conclusions que l'on peut tirer sont :

- Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0) pour les deux matériaux, comparés avec des mesures expérimentales et d'autres calculs théoriques, par les approximations (GGA et LDA) sont en bon accord avec les mesures expérimentales et présentent une erreur relative de (2.38% en GGA, - 0.55% en LDA) pour a_0 de $ZnTe$, et (1.51% en GGA, -1.30% en LDA) pour $CdTe$.
- Le dérivé de module de compressibilité (B'_0) des deux matériaux, calculé à l'équilibre par les deux approximations LDA et GGA est d'environ 4.
- Le paramètre du réseau (a_0) à l'équilibre, obtenu par LDA, est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale, par contre il est surestimé par l'approximation GGA.

III.3.2 Propriétés électroniques du $ZnTe$ et $CdTe$:

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature des matériaux. Pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux ($ZnTe$ et $CdTe$), la méthode (FP-LMTO) avec les approximations LDA et GGA dans la phase Zinc-Blinde (B3) a été adoptée.

III.3.2.1 Bandes d'énergie

Nous avons calculé les bandes d'énergies du $ZnTe$ et $CdTe$ le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées est formée d'un octaèdre tronqué. L'espace du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie :

W ($1/2, 1/4, 3/4$), L ($1/2, 1/2, 1/2$), Γ (0, 0, 0), X ($1/2, 0, 1/2$) et K ($3/8, 3/8, 3/4$) ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points figure (III.4).

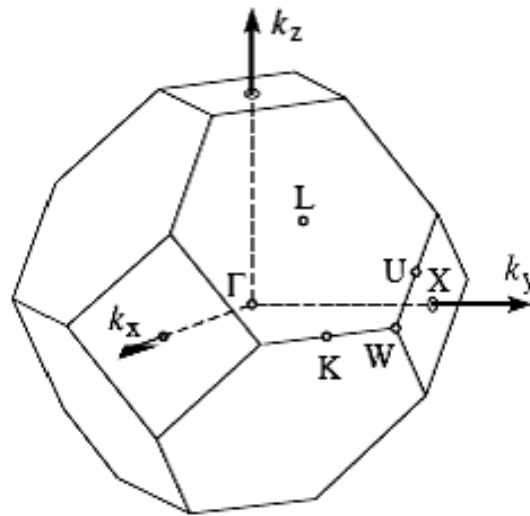


Figure III.4 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée (cfc). Les points de haute symétrie sont indiqués.

On définit l'énergie du gap comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour les deux binaires, le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) se situent au point de symétrie Γ dans la phase Zinc-Blind. Par conséquent, ils possèdent des gaps directs.

III.3.2.2 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. Pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Nous avons déterminé, par la méthode FP-LMTO, les structures de bandes électroniques des binaires *ZnTe* et *CdTe* dans la structure Zinc-Blende en utilisant les approches LDA et GGA qui sont représentées dans les figures (III.5, III.6).

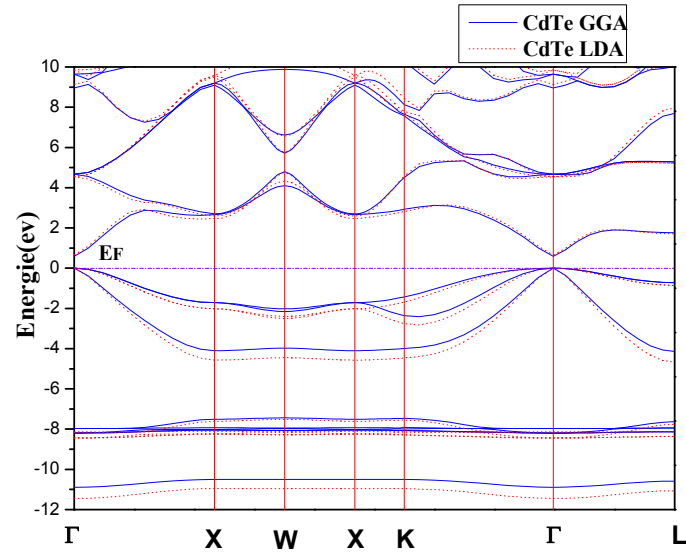


Figure III.5: Structure de bandes de *CdTe*, en phase Zinc-Blind obtenue par les approximations LDA et GGA.

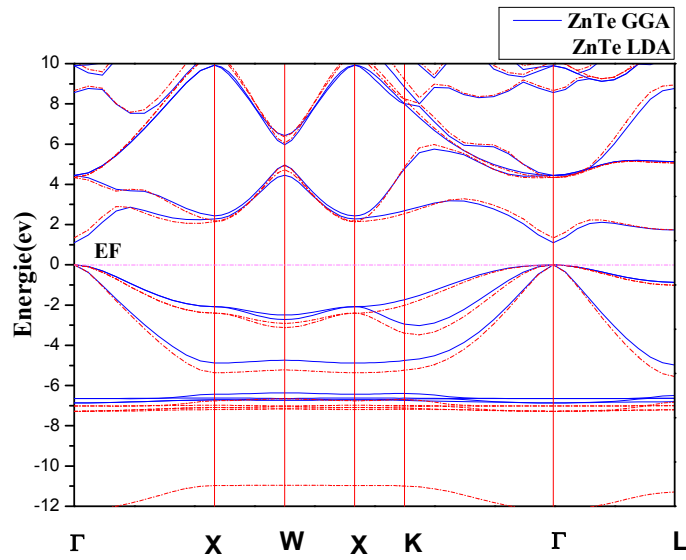


Figure III.6 : Structure de bandes de *ZnTe* en phase Zinc-Blind obtenue par les approximations LDA et GGA

Les résultats des gaps d'énergies directes à pression nulle ($P=0$ GPa), en utilisant la valeur optimisée du paramètre de maille dans la phase Zinc-Blind obtenu par les approximations LDA et GGA, sont regroupés dans le tableau (III.3).

	<i>ZnTe</i>					<i>CdTe</i>			
	Present ^y		Expt	Theoretical calculations		Present ^y		Expt	Theoretical calculations
	LDA	GGA				LDA	GGA		
Eg(Γ-Γ)	1.34	1.09	2.38 ^h	1.00 ^c 1.24 ^a 1.33 ^e 1.40 ^c 1.16 ^f 1.012 ^b 1.32 ^g 1.16 ^d	0.65	0.59	1.606 ^h	0.8 ^c 0.6 ^a 0.5 ^c 0.8 ^e 0.49 ^f 0.566 ^d 0.65 ^g 0.583 ⁱ	
^y [18]; ^a [19]; ^b [20] ; ^c [21]; ^d [22]; ^e [23]; ^f [24]; ^g [25]; ^h [26]; ⁱ [27]									

Tableau III.3: Les Valeurs des importants gaps (en eV) obtenues par les approximations LDA et GGA.

A partir des résultats enregistrés, nous pouvons voir clairement que les énergies de gap en utilisant LDA et GGA sont en bon accord avec les résultats des autres calculs, les minimums des bandes de conduction et le maximum des bandes de valence pour les deux matériaux *ZnTe* et *CdTe* se situent au même point de haute symétrie (Γ) donc ces matériaux auront des gaps directe au point (Γ) et sont classés comme des semiconducteurs dans les conditions normales. Les valeurs du gap direct calculées, sont sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Cette différence de valeur du gap par rapport à l'expérimental est expliquée par l'incapacité de reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation.

III.3.2.3 Les densités d'états (DOS) :

La densité d'état (DOS : Density of State) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de

transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'état.

La densité peut être décomposée en densité d'état totale et partielle donnée par :

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

Où $g_l^t(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la sphère t , caractérisé par les harmoniques sphérique avec le nombre quantique azimutal. De la même façon, $g^{out}(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la région interstitielle.

Les densités d'état totales et partielles des *ZnTe* et *CdTe* sont calculées par la méthode (FP-LMTO) avec l'approximation GGA.

Ces densités d'états totales et partielles obtenues par la méthode précédente pour les deux matériaux étudiés, sont représentées dans les figures (III.7) et (III.8) dans la phase Zinc-Blind (B3). La densité d'état est caractérisée par deux régions essentielles : la bande de valence et la bande de conduction. A partir des densités d'état partielles, on a pu définir le caractère de chaque région pour les deux matériaux.

On commence par examiner les densités d'états totales et partielles pour chaque matériau :

Les densités d'état totale (DOS) et partielles de *ZnTe* et *CdTe*, obtenues par la méthode FP-LMTO dans la phase Zinc-Blind en utilisant l'approximation GGA, sont représentées dans les figures (III.7) et (III.8).

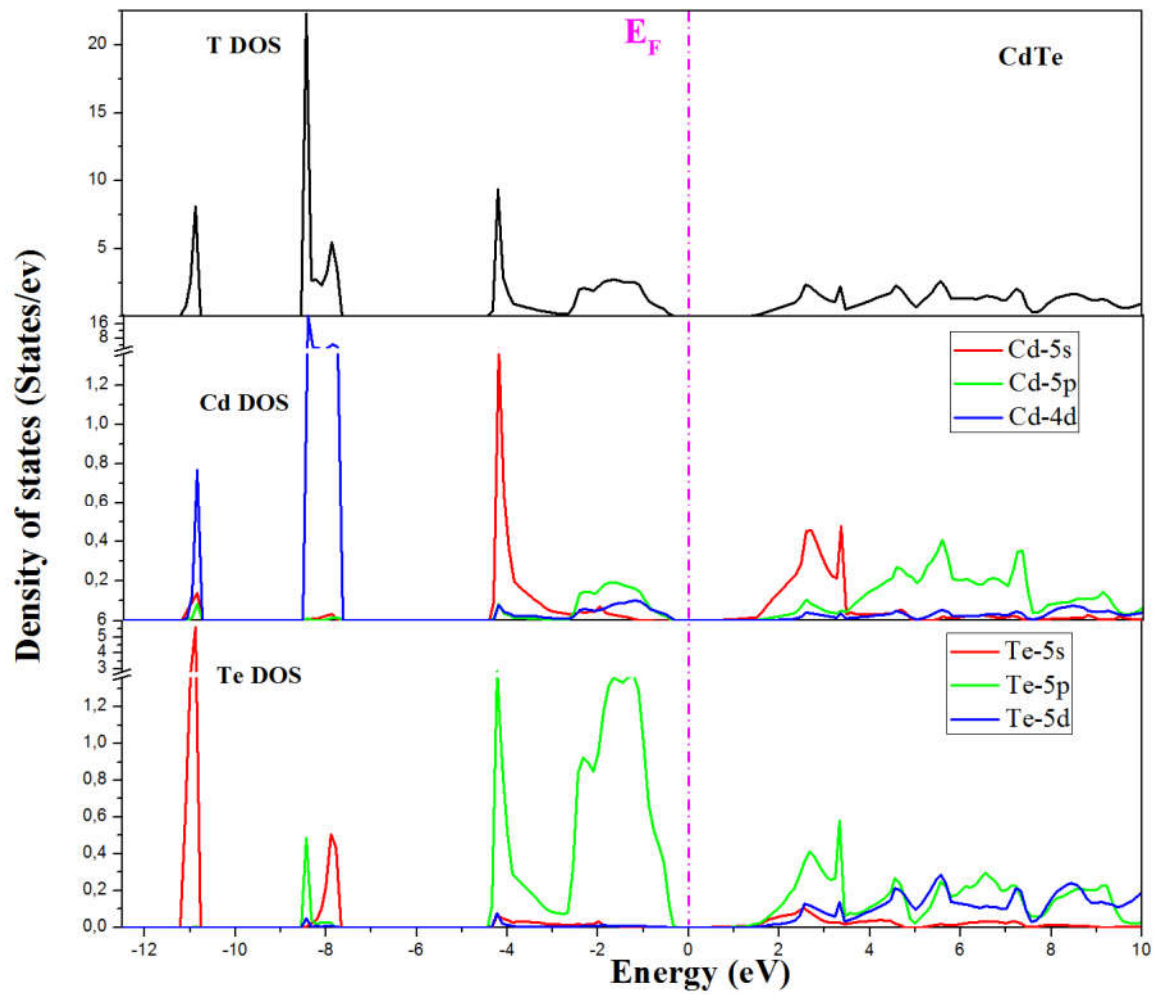


Figure III.7 : Densités d'état totale et partielle du *CdTe* dans la phase Zinc-Blind obtenues par GGA.

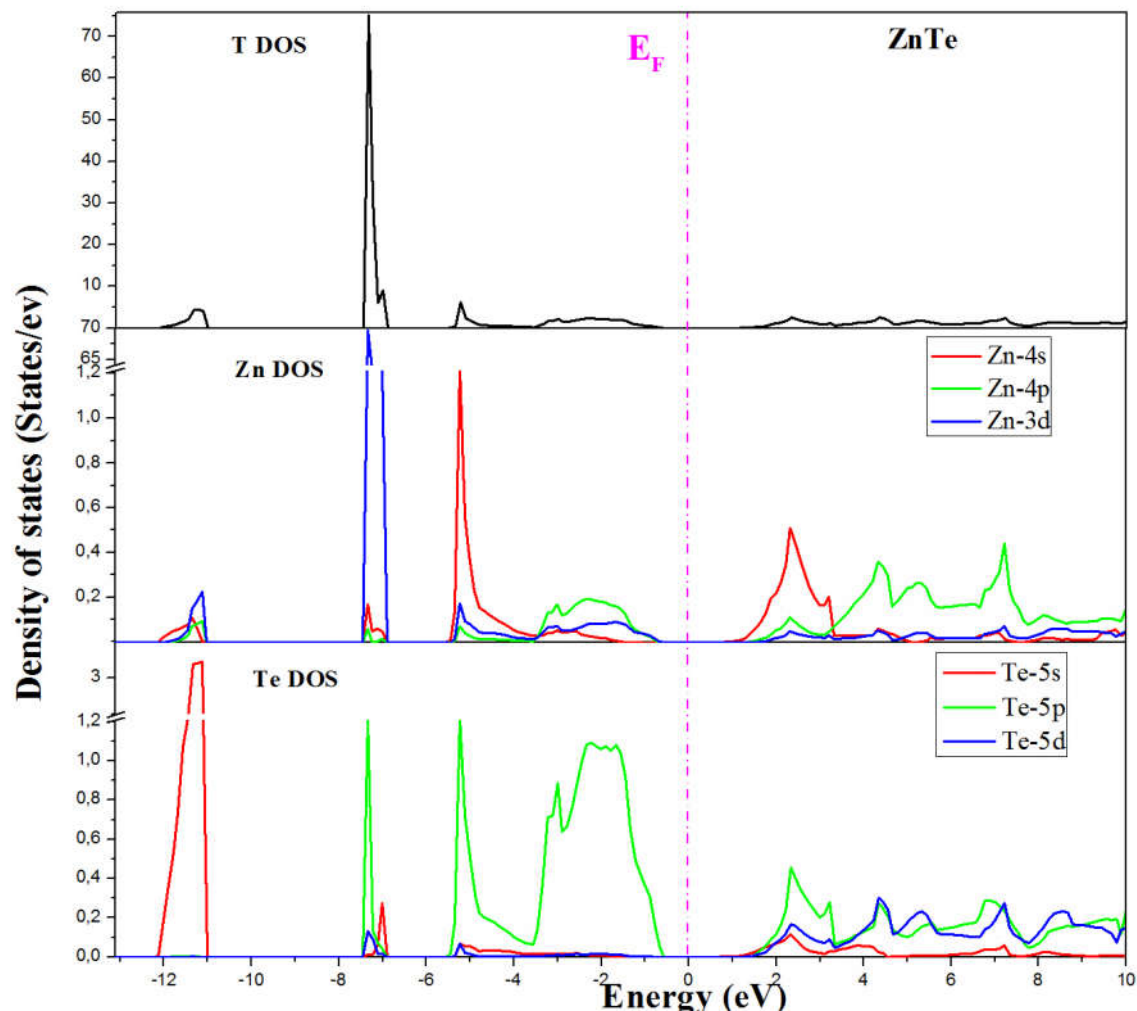


Figure III.8 : Densités d'état totale et partielle du ZnTe dans la phase Zinc-Blind obtenues par GGA.

Pour les deux binaires ZnTe et CdTe , nous pouvons distinguer à partir des résultats issus du calcul des densités totale et partielles, trois régions de valence importantes; la première région est dominée essentiellement par la contribution des états s de l'atome Te et peu pour les états d de l'atome Cd localisée entre -12.11 eV et -10.77 eV, la seconde région est dominée par la contribution des états d de Zn, d de Cd et les états p de l'atome Te pour le ZnTe avec une modeste contribution des états s et p de CdTe localisée entre -10.77 eV et -7.66

eV, tandis que la dernière région, qui se situe entre -4.3 et l'énergie de Fermi, est dominée par les états p de l'atome Te pour les deux binaires, par les états s de l'atome Zn pour ZnTe et par les états s de l'atome Cd pour CdTe.

Par ailleurs, la bande de conduction est formée par une seule région d'une largeur de 8.0 eV dominée par l'hybridation des états s et p des atomes Zn et Cd et des états d et p de Te pour les deux binaires. On remarque pour les deux matériaux binaires, que les deux bandes permises (conduction et valence) sont séparées par des gaps qui ont des largeurs qui varient autour de 0.888 eV pour ZnTe et de 0.444 eV pour CdTe au-dessus du niveau de Fermi sans contribution des états électroniques, ceci montre que ces matériaux sont des semiconducteurs dans la phase zinc-blende. Les largeurs des gaps obtenues par les densités d'états pour les deux binaires (ZnTe, CdTe) sont sous estimées par rapport aux valeurs calculées par les structures des bandes utilisant l'approximation GGA.

Partie II

Super-réseau

III.4 Propriétés des Super-réseaux:

Le super-réseau $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ se réalise d'un ordre alterné des couches des matériaux $ZnTe$ et $CdTe$ le long de la direction de croissance.

Pour étudier les propriétés structurales et électroniques des super-réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ pour les cinq configurations ($n=1$, jusqu'à 5), nous avons utilisé la même méthode employée pour les binaires. C'est la méthode du potentiel total des orbitales muffin-tin linéaire (FP-LMTO), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation de gradient généralisé (GGA).

III.4.1 Les propriétés structurales :

Pour les super-réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ toutes les structures étudiées sont traitées dans des mailles tétraogonales, les vecteurs primitifs du super-réseau $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ au long de l'axe de croissance (001) sont donnés par :

$$a_1 = \frac{a_0}{2}(1,1,0)$$

$$a_2 = \frac{a_0}{2}(-1,1,0)$$

$$a_3 = c(0,0,1)$$

$$c = n/2 (a_{0\ CdTe} + a_{0\ ZnTe})$$

Où a_0 est le paramètre de maille, et la période des super-réseaux (n, n) est $n \times a_0$.

L'étude des propriétés structurales des super-réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ sont essentielles pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' .

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec les deux approximations LDA et GGA.

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Birch's [17] (III. 1).

La variation de l'énergie totale par rapport au volume concernant les super-réseaux (SR) $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ pour les cinq configurations SR(1,1), SR(2,2), SR(3,3), SR(4,4) et

SR(5,5) respectivement par la méthode (FP-LMTO) avec les deux approches (LDA et GGA), sont représentés dans les figures (III.9-13).

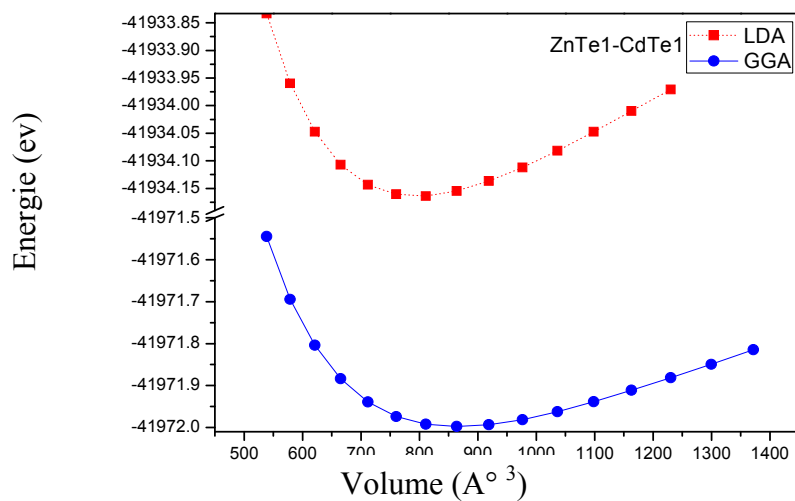


Figure III.9: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(\text{ZnTe})_1-(\text{CdTe})_1$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.

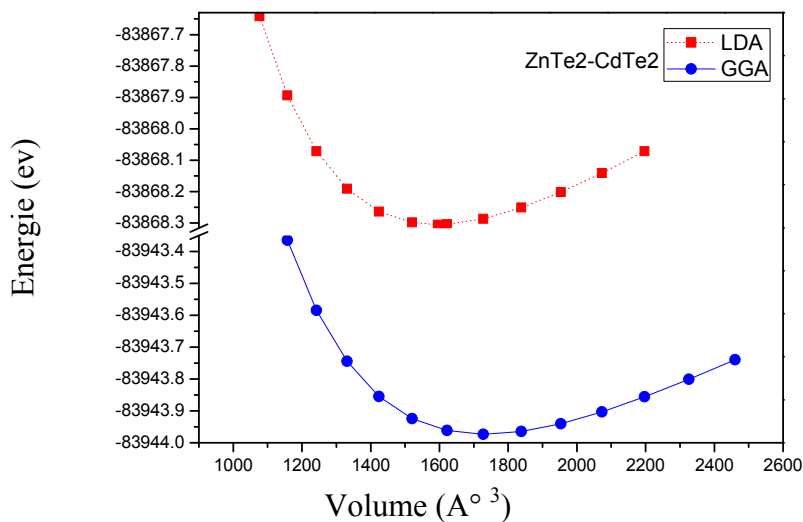


Figure III.10: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(\text{ZnTe})_2-(\text{CdTe})_2$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.

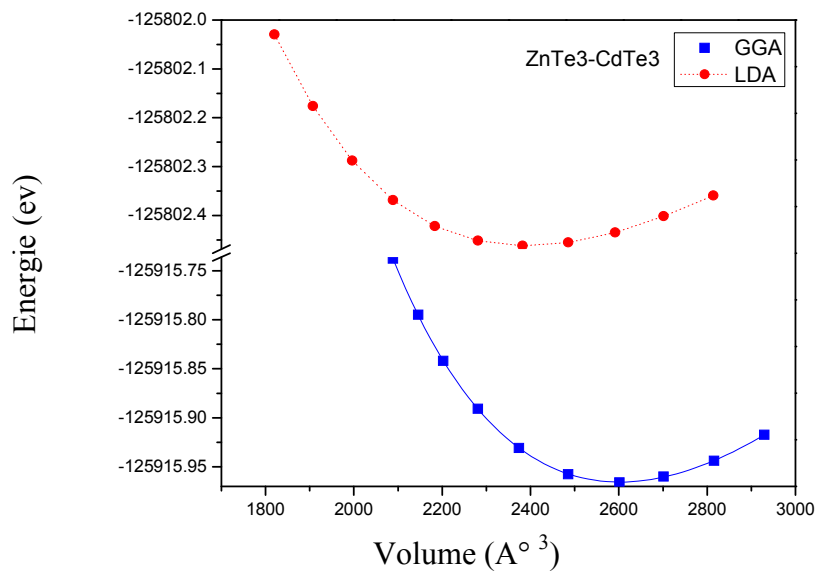


Figure III.11: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(\text{ZnTe})_3\text{-(CdTe)}_3$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.

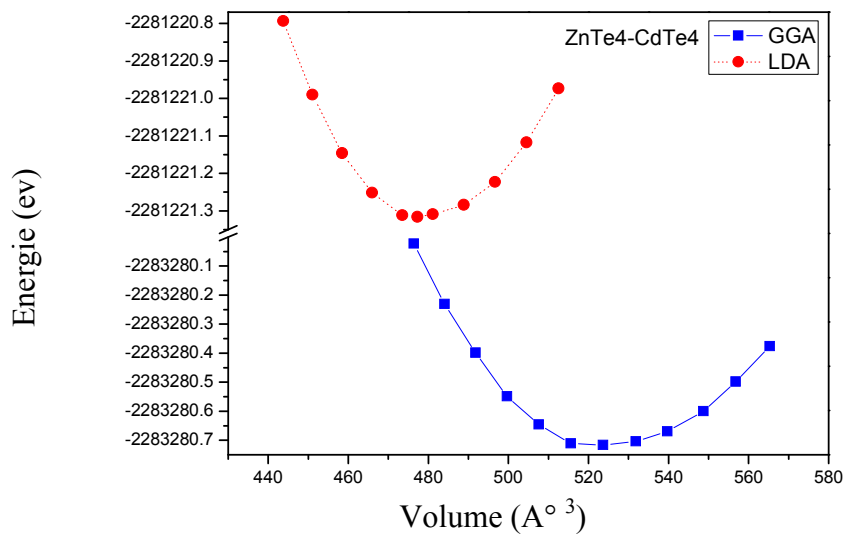


Figure III.12: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(\text{ZnTe})_4\text{-(CdTe)}_4$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.

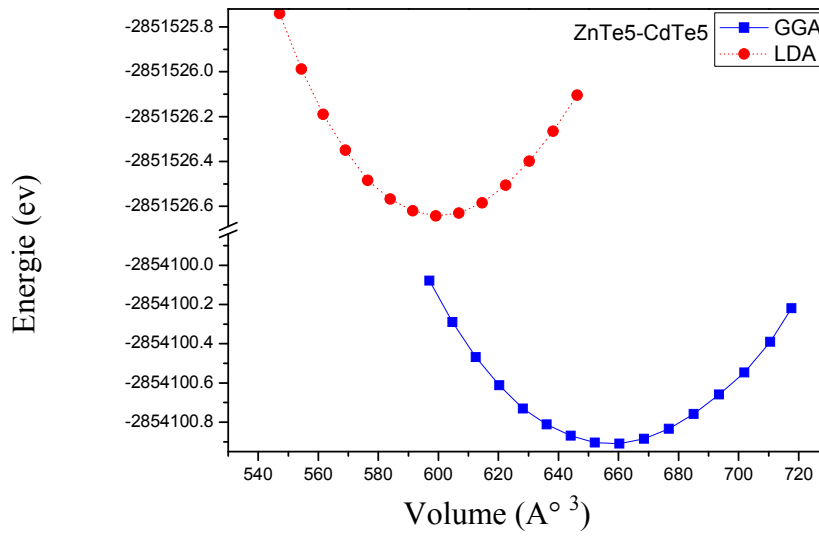


Figure III.13: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(\text{ZnTe})_5\text{-(CdTe)}_5$ en phase Zinc-Blind avec les deux approximations : LDA et GGA.

Les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' et le volume minimal V_0 sont calculés par les deux approches (LDA et GGA) sont regroupés dans le tableau suivant :

Compounds		$a_0(\text{\AA})^y$	$B_0 (\text{GPa})^y$	B'^y
$(\text{ZnTe})_1/(\text{CdTe})_1$	LDA	6.18	52.78	4.44
	GGA	6.36	40.14	4.44
$(\text{ZnTe})_2/(\text{CdTe})_2$	LDA	12.37	52.93	4.41
	GGA	12.72	41.61	4.40
$(\text{ZnTe})_3/(\text{CdTe})_3$	LDA	18.55	54.99	4.40
	GGA	19.08	44.11	4.19
$(\text{ZnTe})_4/(\text{CdTe})_4$	LDA	24.84	50.15	4.54
	GGA	25.61	38.15	4.48
$(\text{ZnTe})_5/(\text{CdTe})_5$	LDA	31.07	49.64	4.05
	GGA	32.03	38.49	3.39

^y[18].

Tableau III. 4: Les paramètres des réseaux a_0 , les modules des compressibilités B_0 , et son dérivée B' pour les super réseaux $(\text{ZnTe})_n/(\text{CdTe})_n$, ($n=1$ à 5)

Dans le tableau précédent, nous avons regroupé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a_0 , et le module de compression B_0 , et sa dérivé B' calculent par la méthode FP-LMTO à l'état d'équilibre en utilisant les deux approximations LDA, et la GGA pour la structure Zinc-Blind (B3).

Les conclusions que l'on peut tirer sont :

- Pour tous les super réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ ($n=1$ à 5), les paramètres des réseaux a_0 à l'équilibre obtenus par LDA sont sous-estimés par rapport à la valeur calculée par l'approximation GGA, par contre pour le module de compressibilité B_0 obtenu à l'équilibre par LDA est surestimé par rapport aux valeurs calculées par GGA
- Le paramètre $a_{2,2}$ représente le double de la valeur de $a_{1,1}$, $a_{3,3}$ le triple de la valeur de $a_{1,1}$, $a_{4,4}$ le quadruple de la valeur de $a_{1,1}$ et $a_{5,5}$ le quintuple de la valeur de $a_{1,1}$.
- La valeur du paramètre $a_{1,1}$ est à peu près égale à la moyenne numérique entre les valeurs des paramètres a_0 de $ZnTe$ et de $CdTe$ pour les deux approximations LDA et GGA.

III.4.2 Les propriétés électroniques:

III.4.2.1 Les structures des bandes d'énergie:

Les structures des bandes le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin sont calculées par rapport aux paramètres de mailles à l'équilibre obtenue par l'approximation GGA sont représentées dans les figures (III.14-18)

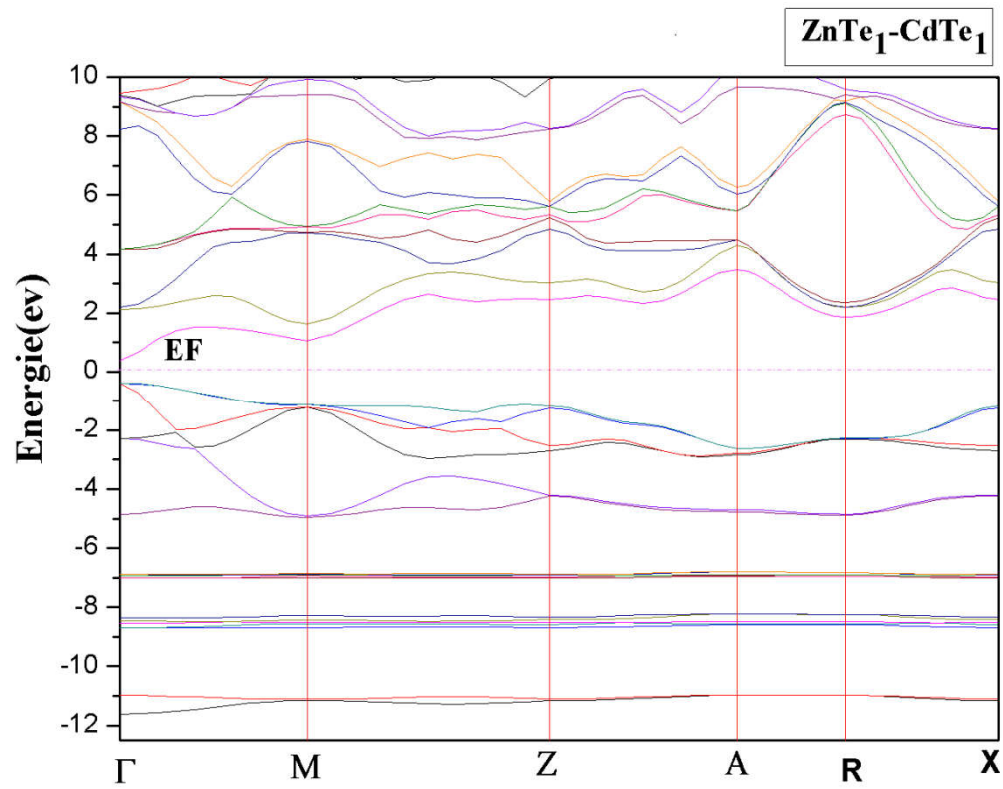


Figure III.14: Structure de bande de super-réseau $(CdTe)_1-(ZnTe)_1$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA.

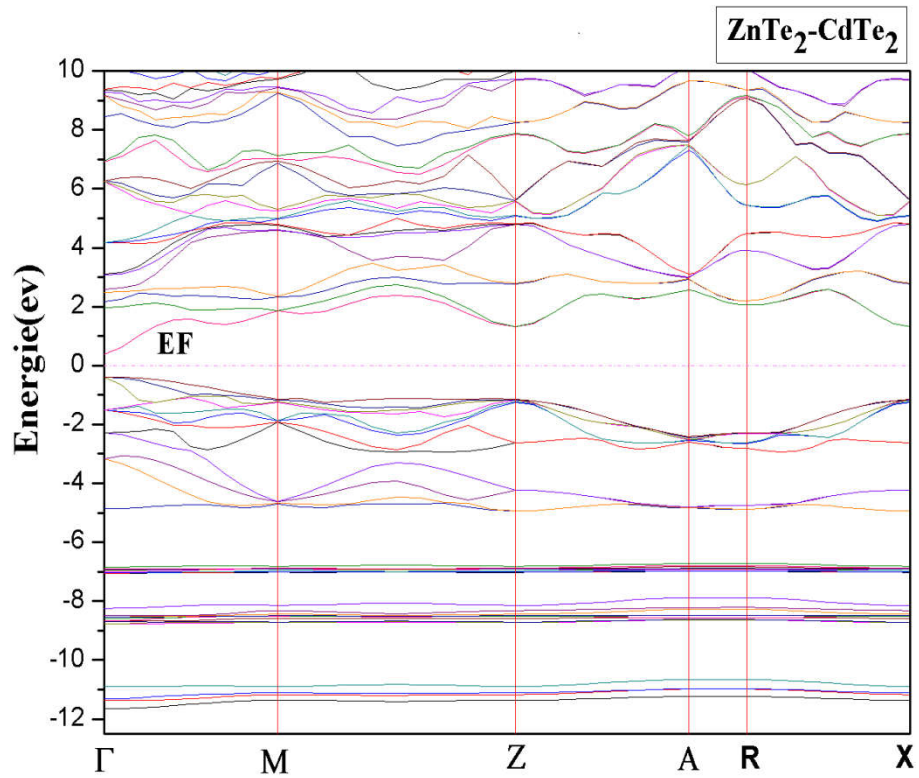


Figure III.15: Structure de bande de super-réseau $(CdTe)_2-(ZnTe)_2$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA.

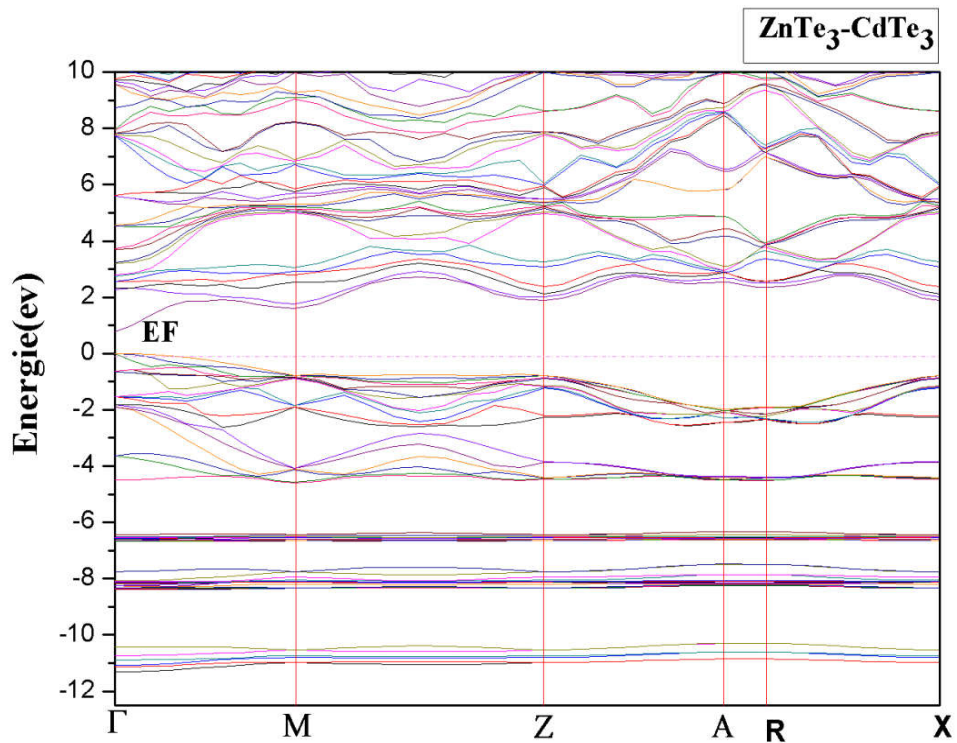


Figure III.16: Structure de bandes de super-réseau $(CdTe)_3-(ZnTe)_3$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA.

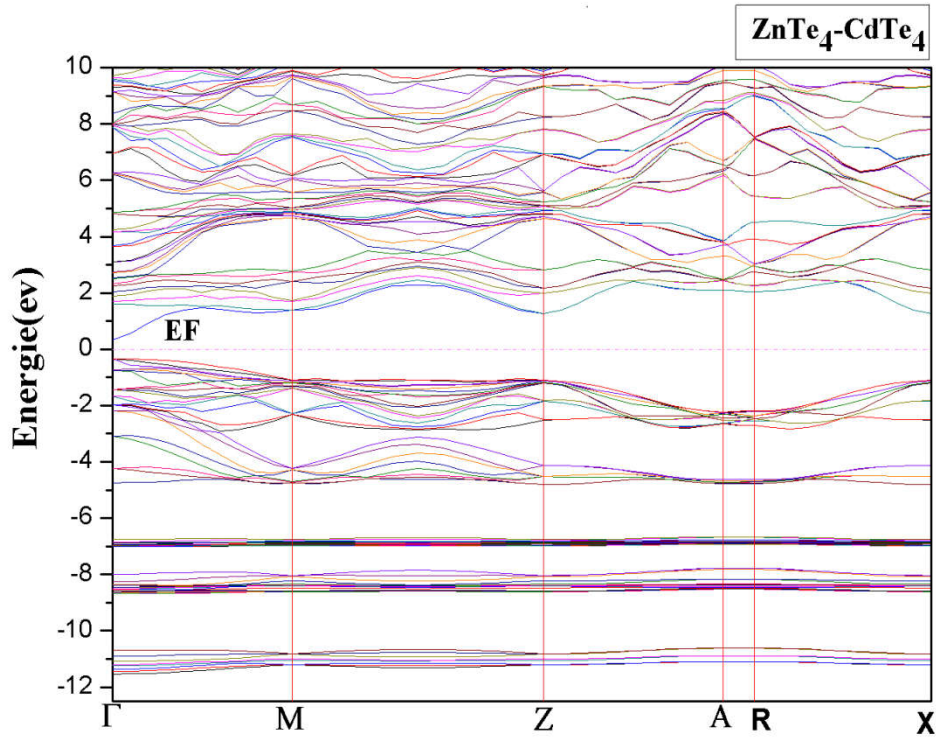


Figure III.17: Structure de bande de super-réseau $(CdTe)_4-(ZnTe)_4$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA.

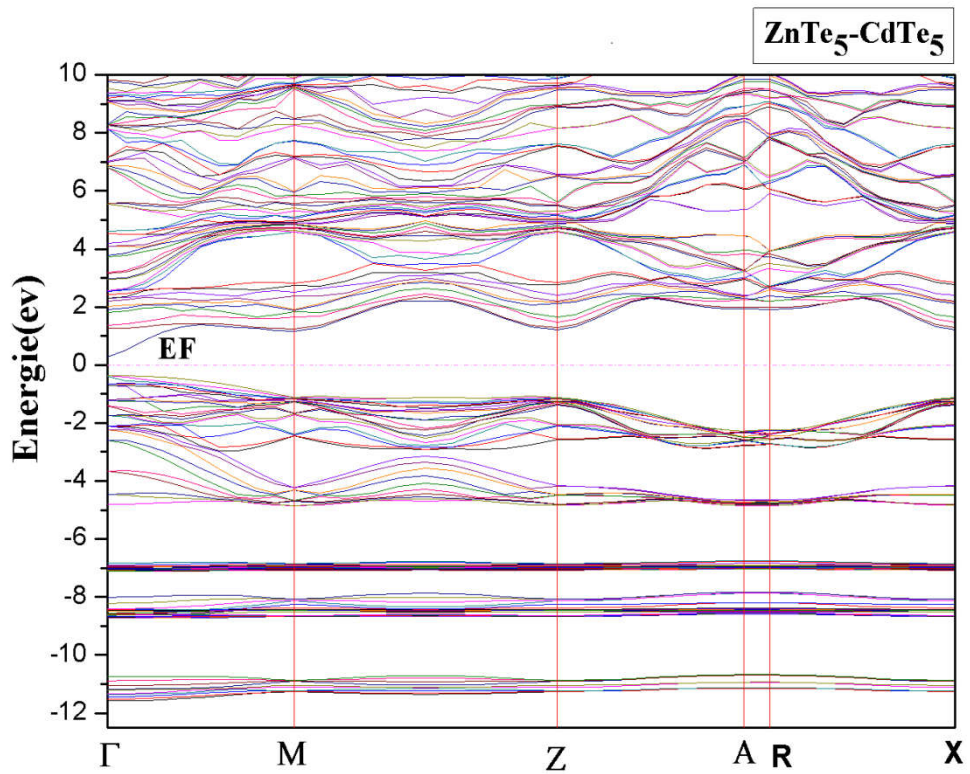


Figure III.18: Structure de bande de super-réseau $(CdTe)_5-(ZnTe)_5$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA.

Les résultats des gaps d'énergies obtenus à pression nulle ($P=0$ GPa), en utilisant la valeur optimisée du paramètre de maille calculé par les approximations LDA et GGA, sont regroupés dans le tableau suivant :

	Eg(Γ - Γ)	
	LDA ^y	GGA ^y
$(ZnTe)_1-(CdTe)_1$	0.893825	0.769651
$(ZnTe)_2-(CdTe)_2$	0.889420	0.767177
$(ZnTe)_3-(CdTe)_3$	0.887156	0.763917
$(ZnTe)_4-(CdTe)_4$	0.861060	0.739960
$(ZnTe)_5-(CdTe)_5$	0.826895	0.688139

^y[18] .

Tableau III.5: Les Valeurs des importants gaps (en eV) obtenues par les approximations LDA et GGA

A partir des valeurs des énergies des gaps directs des super-réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ et pour les cinq configurations ($n = 1$ à 5), on remarque que les valeurs des gaps d'énergies calculés aux points Γ obtenues par l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs calculées par l'approximation LDA, et nous voyions clairement que les minimums des bandes des conductions et les maximums des bandes des valences trouvent au même point de haute symétrie (Γ), donc ses matériaux posséderont des gaps directe au point (Γ) et sont classés comme des semiconducteurs dans les conditions normale. D'autre part, on observe une proportionnalité inverse entre le nombre de couche n et la valeur de gap correspondent.

III.4.2.2 Densité d'états :

La densité d'états DOS (Density Of States) apparaît dans des nombreux domaines de la physique, par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport ou encore le spectre de photo émission qui exigent la connaissance de DOS.

On commence par examiner les densités d'états totales et partielles pour les super-réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ et ($n = 1 \square 5$):

Les densités d'état totales (DOS) et partielles obtenues par la méthode FP-LMTO en utilisant l'approximation GGA sont représentées dans les figures (III.19-23).

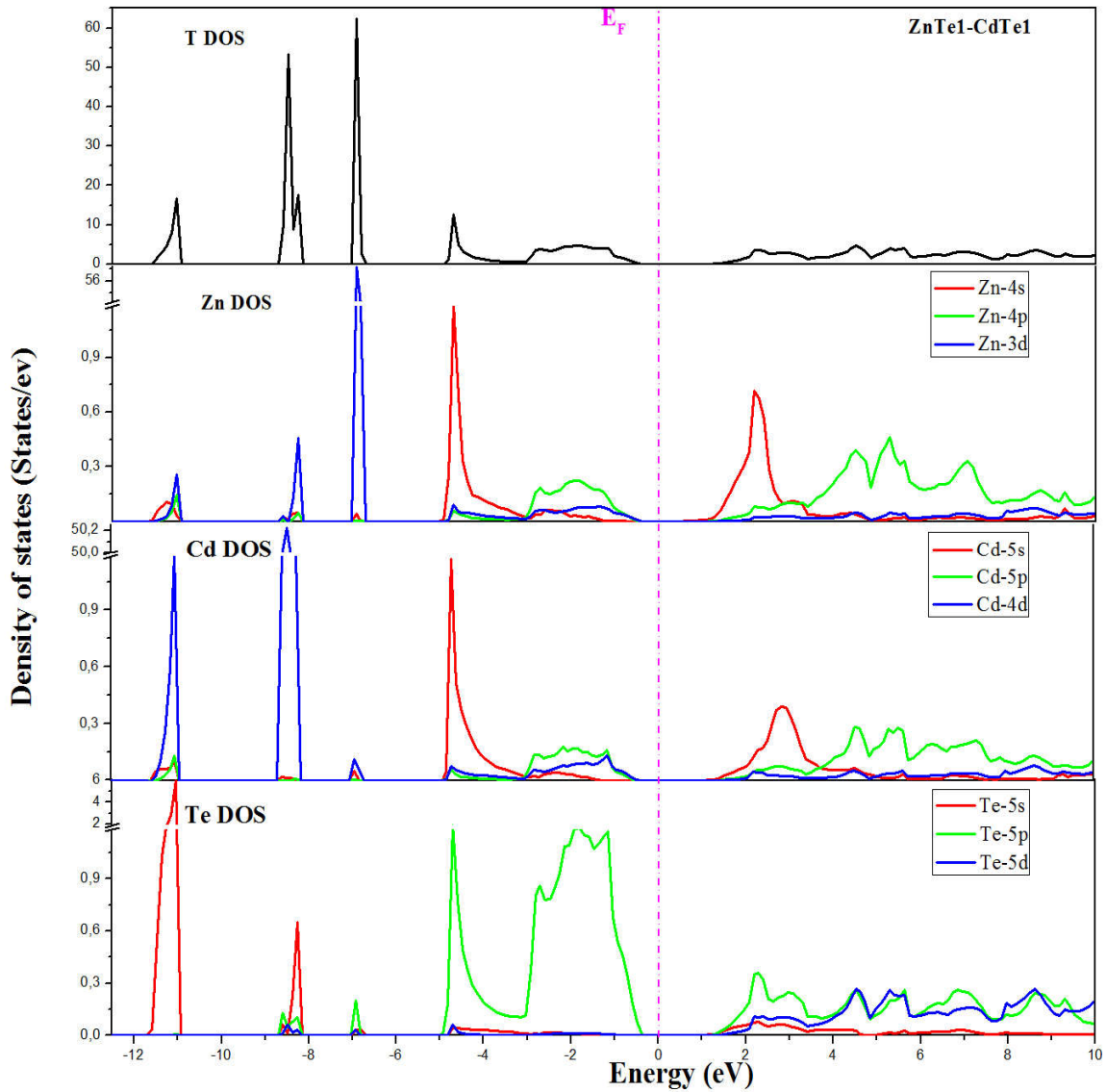


Figure III.19 : Densités d'état totale et partielle du $(\text{ZnTe})_1-(\text{CdTe})_1$ obtenues par GGA[18].

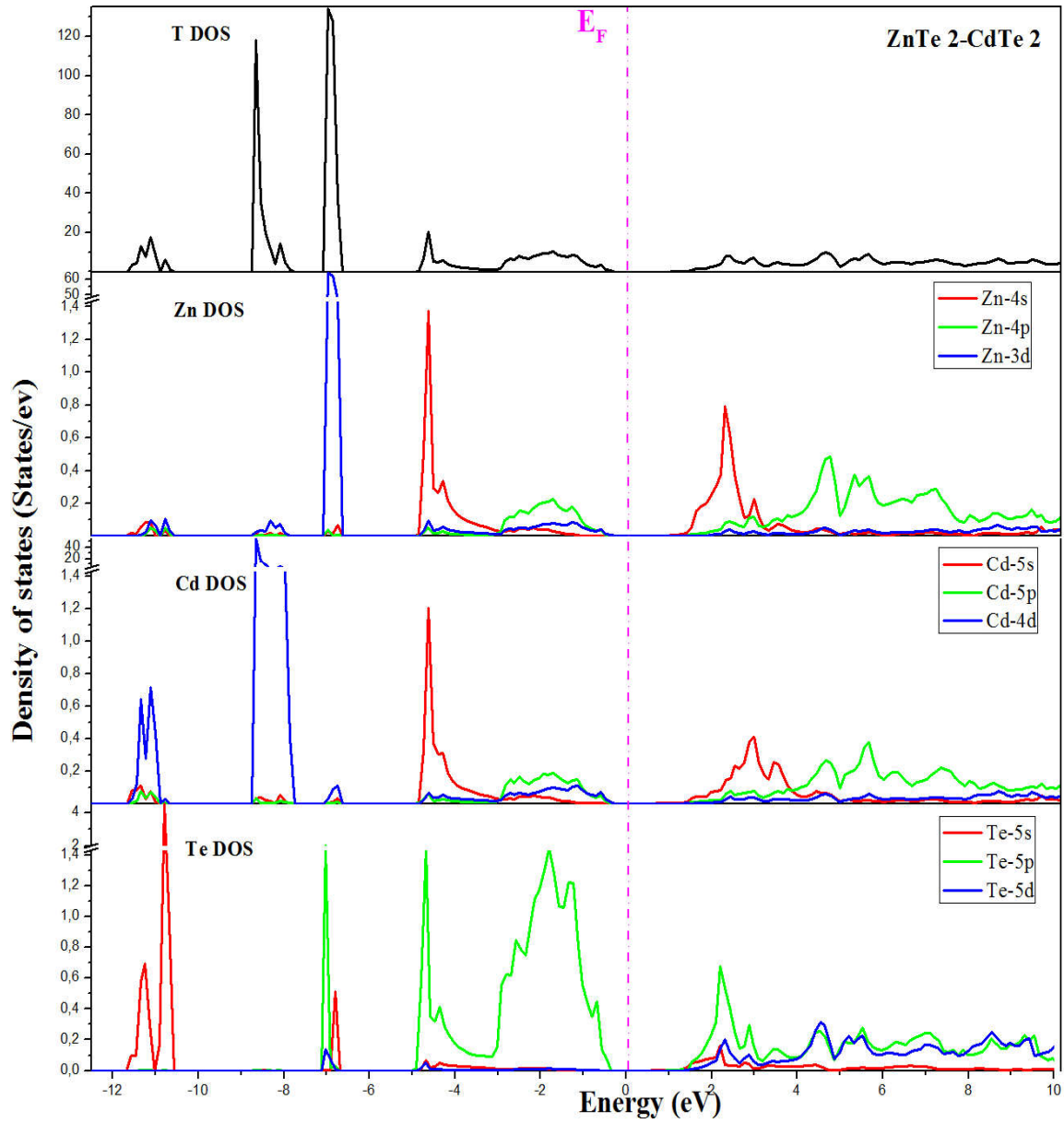


Figure III.20 : Densités d'état totale et partielle du $(\text{ZnTe})_2-(\text{CdTe})_2$ obtenues par GGA[18].

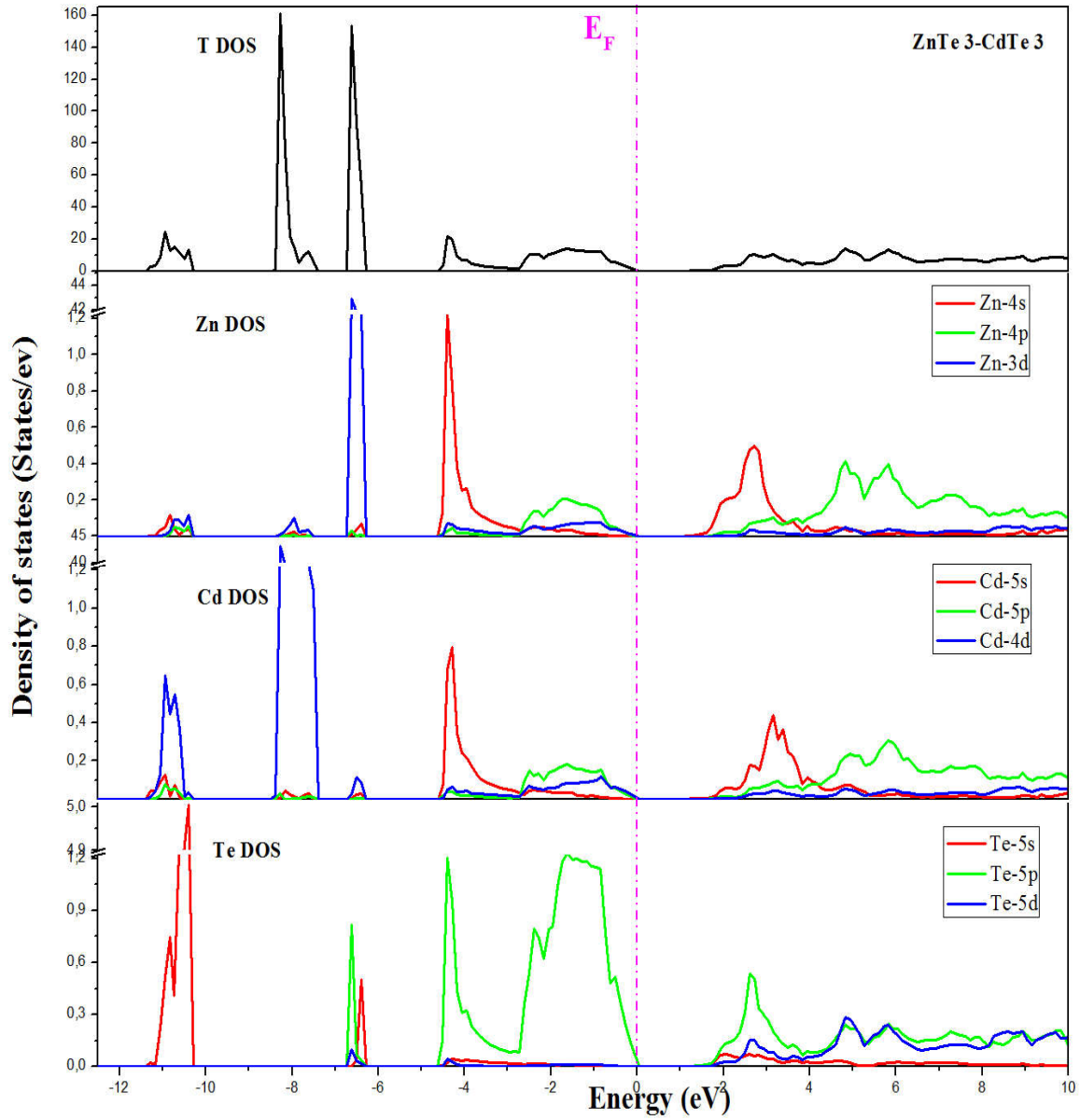


Figure III.21 : Densités d'état totale et partielle du $(\text{ZnTe})_3\text{-(CdTe)}_3$ obtenues par GGA[18].

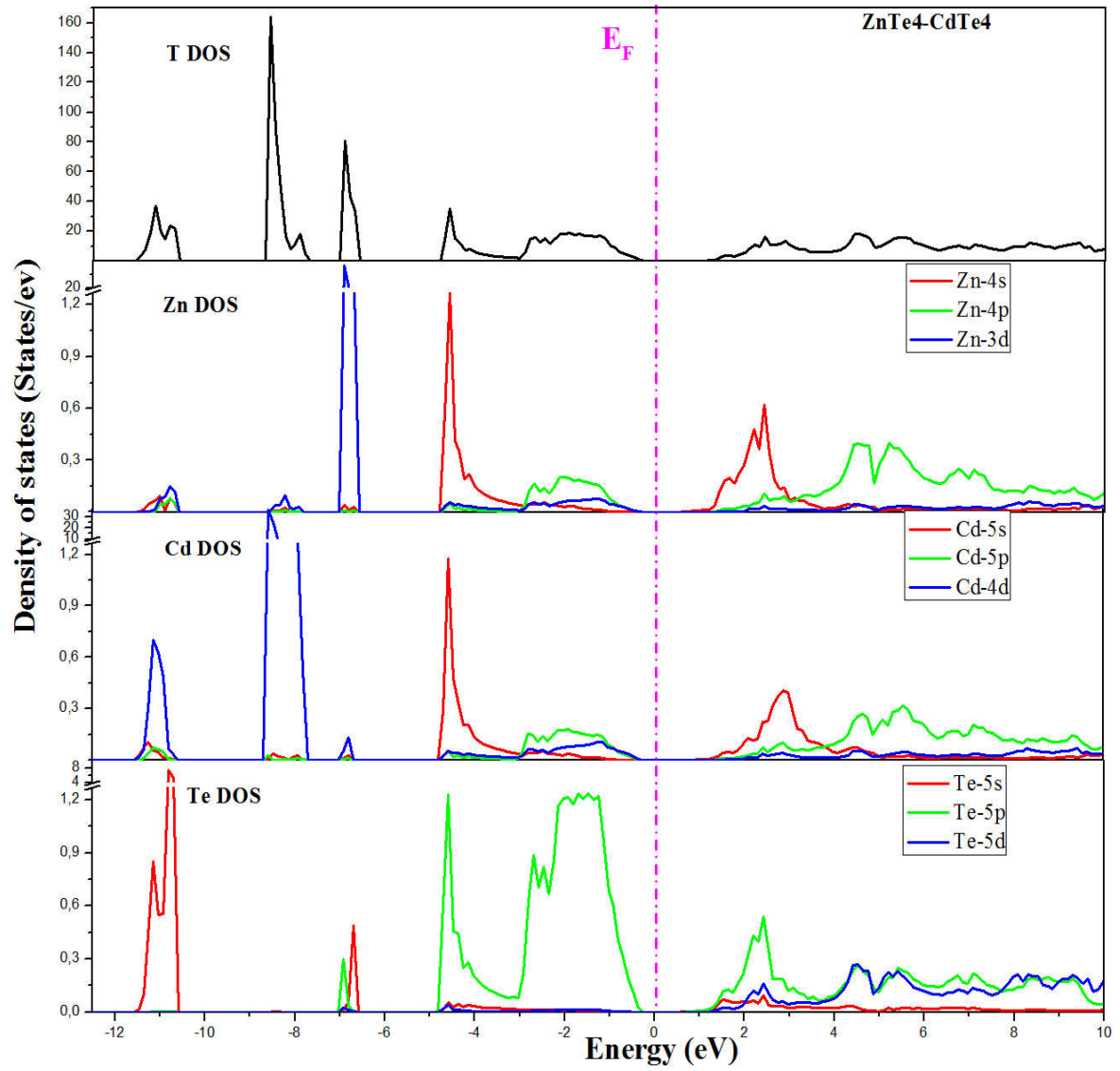


Figure III.22 : Densités d'état totale et partielle du $(\text{ZnTe})_4\text{-(CdTe)}_4$ obtenues par GGA[18].

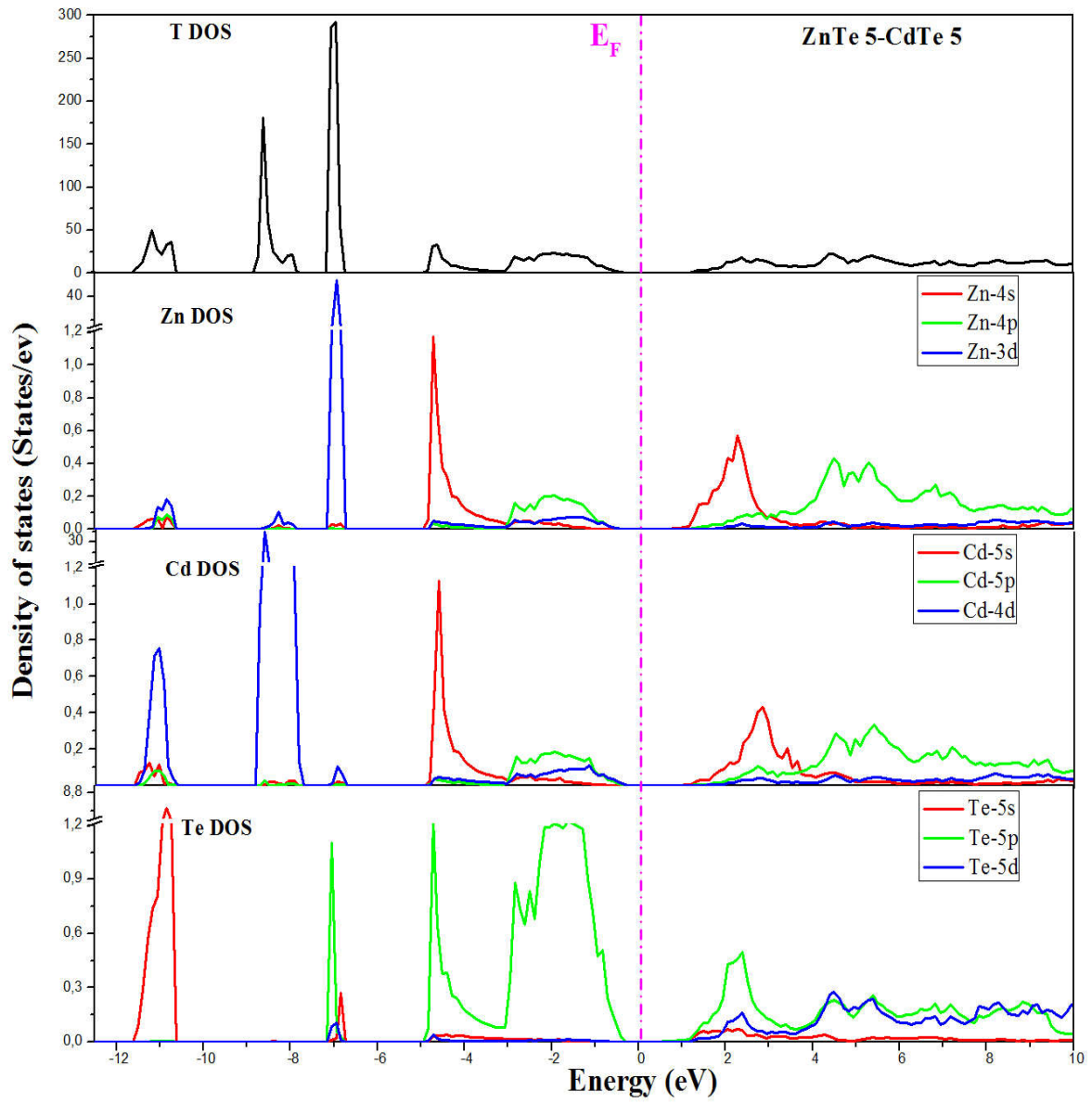


Figure III.23 : Densités d'état totale et partielle du $(\text{ZnTe})_5\text{-(CdTe)}_5$ obtenues par GGA[18].

Nous constatons une ressemblance entre les densités d'états totales pour les cinq configurations SR(1,1), SR(2,2), SR(3,3), SR(4,4) et SR(5,5) avec quelques différences dans les détails. On peut remarquer que les densités d'états de la bande de valence sont caractérisées par trois régions et sont séparées avec la bande de conduction par un gap. Selon les figures précédentes, la première région dans la bande de valence est due principalement à la contribution de l'état s de l'atome Te avec une petite contribution des états d de l'atome Cd . La deuxième région est due aux états d des atomes Zn et Cd . La troisième région au dessous de niveau de Fermi, est essentiellement dominée par les états s des atomes Zn et Cd avec une contribution des états p de l'atome Te . Pour la bande de conduction, nous remarquons que les cinq super-réseaux possèdent la même contribution dans les densités d'états et ces contributions sont formées par les hybridations des états s et p des atomes Zn et Cd et les états p de l'atome Te .

Références

- [01] G. Bauer, F. Kuchar and H. Heinrich, Towdimentional systems, heterostructures and superlattices, Proceedings of the International Winter SchoolMauterndorf, Austria, Springer Serie in solide state Sciences, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg), **53** (1984).
- [02] L. Esaki, IEEE J. Quantum Electron **22** (1986) 1611.
- [03] M. Merabet, S. Benalia, D. Rached, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Ali H. Reshak, M. Rabah, Superlattices and Microstructures **49** (2011) 132.
- [04] M. Merabet, D. Rached, R. Khenata, S. Benalia, B. Abidri, N. Bettahar, S. Bin Omrane, PhysicaB: Condensed Matter **406** (2011) 2347.
- [05] R. Dingle, Festkörperprobleme XV **21** (1975).
- [06] G. Bauer and H. Krenn, Contemp Physics **32** 383(1991) .
- [07] S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Kret, Szczepanska, P. Dluzewski, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 3886.
- [08] G. Monfroy, S. Sivananthan, X. Chu, J.P. Fake, R.D. Knox and J.L. Staudenmann, Appl. Phys. Letters **49** (1986) 152.
- [09] H. Mathieu, J. Allege, A. Chatt, P. Lefebvre and J.P. Faurie, Phys. Rev. **B 38** (1988) 7740.
- [10] B. Gil, D. J. Dunstan, J. Calatayud, H. Mathieu and J.P. Faurie, Phys. Rev. **B 40** (1989) 5522.
- [11] L. Quiroga, A. Camacho, L. Brey and C. Tejedor, Phys. Rev. **B 40**, (1989) 3955.
- [12] S. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. **B 46** (1992) 12181.
- [13] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. **B 54** (1996) 6470.
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B 46** (1992) 12947.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. **B 54** (1996) 16533.
- [16] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. **B 49** (1994) 16223.
- [17] F. Birch, J. Geophys. Res. **83** (1978) 1257.
- [18] M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B. Abidri, N. Benkhetto, Superlattices and Microstructures **75** (2014) 818–830.
- [19] S. Adachi, “Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors”, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southem Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England (2005).

- [20] H. HakanGürel, ÖzdenAkinci, HilmiÜnlü, Superlattices and Microstructures **51** (2012) 725.
- [21] M. Côte, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B 55** (1997) 13025.
- [22] H. Rozale, A. Lazreg, A. Chaheda, P. Ruterana., Superlattices and Microstructures **46** (2009) 554.
- [23] S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. **B 60** (1999) 5405.
- [24] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Racio, R. Pandey, Phys. Rev. **B 68** (2003) 195208.
- [25] S.K. Gupta, S. Kumar, S. Auluck, Physica **B 404** (2009) 3789.
- [26] N.E. Christensen, O.B. Christensen, Phys. Rev. **B 33** (1986) 4739.
- [27] M.B. Kanoun, A.E.Merad, H. Aourag, J. Cibert, G.Merad, Solid State.Sci. **5** (2003) 1211.
- [28] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica **B 373** (2006) 124.
- [29] M. Côte, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B 55** (1997) 13025.
- [30] D. Vogel, P. Kruger, Johannes, Pollmann, Phys. Rev. **B 54** (1996) 5495.
- [31] Maria C. Tamargo, “II-VI semiconductor materials and their applications”, Taylor and Francis, New York (2002) 113–170.
- [32] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Recio, Pandey, Phys. Rev. **B 68** (2003) 195208.
- [33] K.H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Börnstein (Eds.), Semiconductors Physics of Group IV elements and III-V Compounds, in: New Series, Group III, Pt. a, Springer, Berlin, **17**, (1982).
- [34] L. Ley, A. Pollak, F.R. Mcfeely, S.P. Kowolczy, D.A. Shirley, Phy. Rev. **B 9** (1974) 600.
- [35] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, SuperlatticesMicrostruct. **46** (2009) 823.
- [36] O. Madelung (Ed.), LandoltBörnstein: Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology, Springer, Berlin, **B17** (1982).
- [37] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui, Superlattices and Microstructures **51** (2012) 772.
- [38] S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. **B 60** (1999) 5404.
- [49] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, G. Merad, Phys. Lett. **A 272** (2000) 113.
- [40] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Materials Chemistry and Physics **92** (2005) 333.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est consacré au développement des propriétés structurales et électroniques des super-réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ pour les cinq configurations ($n = 1$ jusqu'à 5) et leur matériaux massifs le tellure de zinc ($ZnTe$) et tellure de cadmium ($CdTe$) qui ont un intérêt technologique important dans différents domaines tel que les Laser à cascade quantique, Les jonctions p-n polarisées en direct (les diodes) et les effets tunnel et électroluminescence (Structure MIS).

Les calculs ont été réalisés au moyen de la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) basée sur la DFT. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par les deux approximations (LDA) et (GGA).

Pour les deux binaires Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a_0) et les modules des compressibilités et ses dérivés (B_0 et B'), sont calculées en utilisant la méthode (FP-LMTO) avec les deux approches (LDA et GGA) pour la phase **B3**(zinc blende), les résultats trouvés sont en accord avec ceux avancés dans l'expérimental et d'autres calculs. Pour les deux approches nous constatons que le paramètre de maille pour la LDA est sous-estimé par contre la GGA le surestimé.

Dans l'étude des propriétés électroniques, les valeurs des gaps d'énergie calculées par les deux approches (LDA et GGA) et pour les deux binaires $ZnTe$ et $CdTe$ possèdent des gaps d'énergie directe au point de haute symétrie Γ qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction et sont classés comme des semiconducteurs.

Concernant les super-réseaux, si on commence par les propriétés structurales, nous avons trouvé les paramètres des super-réseaux tel que le paramètre $a_{2,2}$ est le double de la valeur de $a_{1,1}$, et $a_{3,3}$ est le triple de la valeur de $a_{1,1}$ et $a_{4,4}$ quatre fois plus grand que $a_{1,1}$ et $a_{5,5}$ cinq fois plus grand que $a_{1,1}$.

Pour les propriétés électroniques des super-réseaux on a prédit les structures des bandes électroniques de ce super-réseau pour les cinq configurations qui au meilleur de notre connaissance n'a pas été étudié avant ni expérimentalement ni théoriquement et à partir des résultats trouvés des valeurs des énergies de gap des super-réseaux $(ZnTe)_n/(CdTe)_n$ pour les cinq configurations ($n = 1 \square 5$) nous constatons clairement que les minimums des bandes

de conduction et les maximums des bandes de valence trouvent au même point de haute symétrie (Γ) donc ses matériaux aura des gaps directe au point (Γ) est classes comme des semi conducteur aux les conditions normale. Et nous constatons qu'il y a une proportionnalité inverse entre le nombre des couches n et la valeur de ce gap pour les super-réseaux $(\text{ZnTe})_n/(\text{CdTe})_n$. La différence entre les valeurs du gap direct calculés pour les binaires et leur super-réseaux avec les deux approches (LDA et GGA) et les valeurs expérimentaux est expliquée par l'insuffisance de reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation.

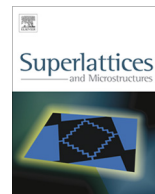
Cette étude du premier principe fait partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des super-réseaux $(\text{ZnTe})_n/(\text{CdTe})_n$ et sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices

CrossMark

First-principles study of the electronic and structural properties of $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ superlattices

M. Boucharef^a, S. Benalia^{a,b}, D. Rached^{a,*}, M. Merabet^{a,b}, L. Djoudi^{a,b},
B. Abidri^a, N. Benkhettou^a

^a Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

^b Département de physique, Institut des sciences et des technologies, Centre universitaire de Tissemsilt, 3800, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2014

Received in revised form 12 September 2014

2014

Accepted 14 September 2014

Available online 22 September 2014

Keywords:

Electronic structure

FP-LMTO

Superlattices

ZnTe

CdTe

ABSTRACT

We present the results of a first-principles study of the electronic and structural properties of binary **CdTe** and **ZnTe** compounds and their $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ superlattices (SLs). The computational method is based on the full-potential linear muffin tin orbitals method (FP-LMTO) augmented by a plane-wave basis (PLW). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) using the Perdew–Wang parameterization including a generalized gradient approximation (GGA). The calculated structural properties of **CdTe** and **ZnTe** compounds are in good agreement with available experimental and theoretical data. We have also carried out band-structure calculations for the binary **CdTe** and **ZnTe** compounds and their $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ superlattices (SLs). From the results of the electronic properties, we find that the parent material **CdTe** and **ZnTe** and their superlattices have a direct band gaps. The fundamental band gap decreases with increasing the number of monolayer **n**.

© 2014 Published by Elsevier Ltd.

* Corresponding author.

E-mail address: rachdj@yahoo.fr (D. Rached).

1. Introduction

During the last three decades, dramatic advances in thin film epitaxial growth techniques have led to fabrication of layered semiconductor structures with layer thicknesses down to atomic dimensions [1]. These structures, called heterostructures have received much attention due to possible applications in electronic and optical devices [2]. A superlattice is a periodic heterostructures formed by two types of semiconducting materials, one type that acts as a quantum well and the other acting a quantum barrier. The structure are grown by alternating the well and the barrier material such that the layers of well material are all of width L_w and the barrier layers are all of width L_b . The superlattice is thus a periodic structure with period $d = L_w + L_b$. The artificial periodicity created in superlattices can lead to the tailoring of certain material properties for applications in fields such as optoelectronics [3,4]. The presence of these ultrathin layers leads to the quantum size effect when the physical dimensions of the layers are comparable to the de Broglie wavelength of the charge carrier [5]. This new effects is of great interest both in fundamental and in device applications.

In particular, *II–VI* semiconductor-multilayer structures have recently attracted enormous interest as being suitable for various optoelectronic devices. These materials are characterized by the variety of direct band gaps covering the range of the visible spectrum [6]. **CdTe–ZnTe** system is among the *II–VI* semiconductor-multilayer structures, the wide band-gap **CdTe–ZnTe** system is of current interest because of its potential applications in short-wave-length optoelectronic devices, but the large lattice mismatch (6.4%) makes growing **CdTe–ZnTe** structure of high quality very difficult [7]. Monfroy et al. [8] have first reported the growth of high quality **CdTe–ZnTe** SLs by the MBE technique (Molecular Beam Epitaxy), may be localized in different sublayers. Previously, the electronic properties of **CdTe–ZnTe** superlattices have been calculated by various methods, including Kronig–Penney [9], Bastard envelope function [10], and tight binding [11].

In order to fully take advantage of the properties of bulk **ZnTe**, **CdTe** and **CdTe–ZnTe** superlattices for eventual technological applications, a theoretical investigation of the structural and electronic properties is necessary. For this purpose, we used the first-principles method, which has proven to be one of the most accurate method for the computation of the electronic structure of solids. Therefore, we investigate the structural and the electronic properties of **ZnTe** and **CdTe** bulk and of the **(CdTe)_n/(ZnTe)_n** (n number of monolayers; $n = 1–5$) superlattices, using for the first time the

Table 1

Parameters used in the calculations: number of plane wave (NPW), energy cutoff (in Rydbergs) and the muffin-tin radius (RMT in atomic units).

		NPLW (total)	E_{cut} (Ryd)	MTS (a.u)		
				Cd	Te	Zn
CdTe	LDA	5064	77.78567	2.512	2.722	–
	GGA	12050	130.7398	2.584	2.799	–
ZnTe	LDA	5064	89.13356	–	2.64	2.249
	GGA	12050	149.5183	–	2.718	2.315
(ZnTe) ₁ /(CdTe) ₁	LDA	16242	113.2660	2.381	2.679	2.381
	GGA	54854	240.6454	2.066	2.367	2.066
(ZnTe) ₂ /(CdTe) ₂	LDA	32458	113.2272	2.406	3.669	2.328
	GGA	68940	176.9036	2.474	2.746	2.395
(ZnTe) ₃ /(CdTe) ₃	LDA	48690	113.3241	2.412	2.672	2.327
	GGA	103536	177.0459	2.482	2.749	2.394
(ZnTe) ₄ /(CdTe) ₄	LDA	64762	112.2551	2.428	2.687	2.338
	GGA	137834	174.6457	2.503	2.770	2.410
(ZnTe) ₅ /(CdTe) ₅	LDA	81170	112.2232	2.440	2.684	2.339
	GGA	172486	1474.5586	2.516	2.767	2.411

Table 2
The calculated lattice parameter a_0 , the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B'_0 for zinc blende **CdTe** and **ZnTe** compounds at equilibrium volume compared to the available theoretical and experimental data.

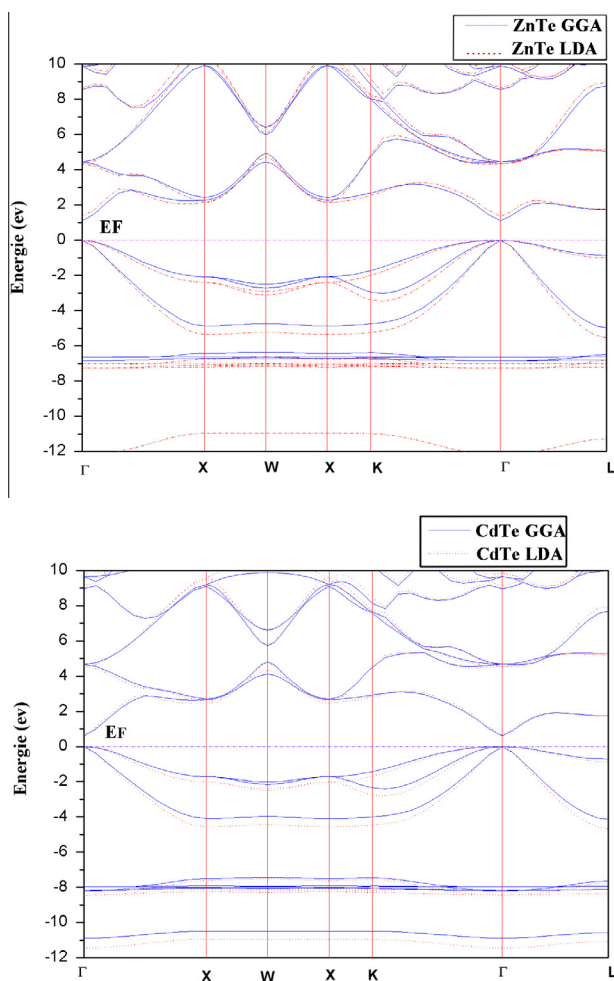
	ZnTe				CdTe			
	Present		Expt	Theoretical calculations	Present		Expt	Theoretical calculations
	(LDA)	(GGA)			(LDA)	(GGA)		
a_0 (Å)	5.97	6.15	6.009 ^a	5.98 ^b	6.39	6.57	6.48 ^a	6.42 ^b
$\Delta a/a$	−0.55%	+2.38%	–	6 ^d	−1.30%	+1.51%		6.42 ^b
				6.01 ^c				6.48 ^j
				6.03 ^e				6.43 ^k
				6.15 ^f				6.40 ^l
				6.17 ^g				6.47 ^m
				6.18 ⁿ				6.56 ^h
				6.11 ⁱ				6.57 ^h
B_0 (GPa)	52.21	46.16	51 ^a	46.20 ^t	46.89	39.40	42.40 ^a	46.76 ^r
				47.70 ^f				46.70 ^k
				47 ⁿ				46 ^k
				51.20 ^j				47.77 ^b
				50 ^p				44.10 ^h
				52 ^o				44.50 ^s
				54.03 ^b				44.47 ^b
				55.90 ^e				48.94 ^j
B'_0	4.86	4.38	4.70 ^a	4.38 ^b	4.24	5.42	6.40 ^a	4.25 ^t
				4.26 ^g				4.29 ^v
				4.18 ⁱ				4.47 ^j
				4.29 ^p				5.20 ^b
								5.32 ^d
				4.70 ^f				4.60 ^w
				4.90 ^w				4.86 ^h
				4.98 ^p				4.90 ^u

a [20].
b [21].
c [22].
d [23].
e [24].
f [25].
g [26].
h [27].
i [28].
j [29].
k [22].
l [30].
m [31].
n [32].
o [33].
p [34].
r [35].
s [36].
t [37].
u [38].
v [39].
w [40].

full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method within the density functional theory (DFT). The organization of the paper is as follows. In Section 2, we described the employed method and the details of calculations. Results and discussions of the structural and the electronic properties of **ZnTe** and **CdTe** bulk and of the SLs $(\text{ZnTe})_n/(\text{CdTe})_n$ are presented in Section 3. In Section 4, we present a brief conclusion.

Table 3Calculated lattice parameter a_0 , bulk modulus B_0 and its pressure derivative B'_0 for the superlattices $(\text{ZnTe})_m/(\text{CdTe})_n$ ($n = 1-5$).

Compounds	a_0 (Å)		B_0 (GPa)	B'_0
$(\text{ZnTe})_1/(\text{CdTe})_1$	LDA	6.18	52.78	4.44
	GGA	6.36	40.14	4.44
$(\text{ZnTe})_2/(\text{CdTe})_2$	LDA	12.37	52.93	4.41
	GGA	12.72	41.61	4.40
$(\text{ZnTe})_3/(\text{CdTe})_3$	LDA	18.55	54.99	4.40
	GGA	19.08	44.11	4.19
$(\text{ZnTe})_4/(\text{CdTe})_4$	LDA	24.84	50.15	4.54
	GGA	25.61	38.15	4.48
$(\text{ZnTe})_5/(\text{CdTe})_5$	LDA	31.07	49.64	4.05
	GGA	32.03	38.49	3.39

**Fig. 1.** Band structure along the symmetry lines of the Brillouin zone at the equilibrium lattice constant for the (B3) structure for the two compounds **CdTe** and **ZnTe** obtained by the LDA and GGA.

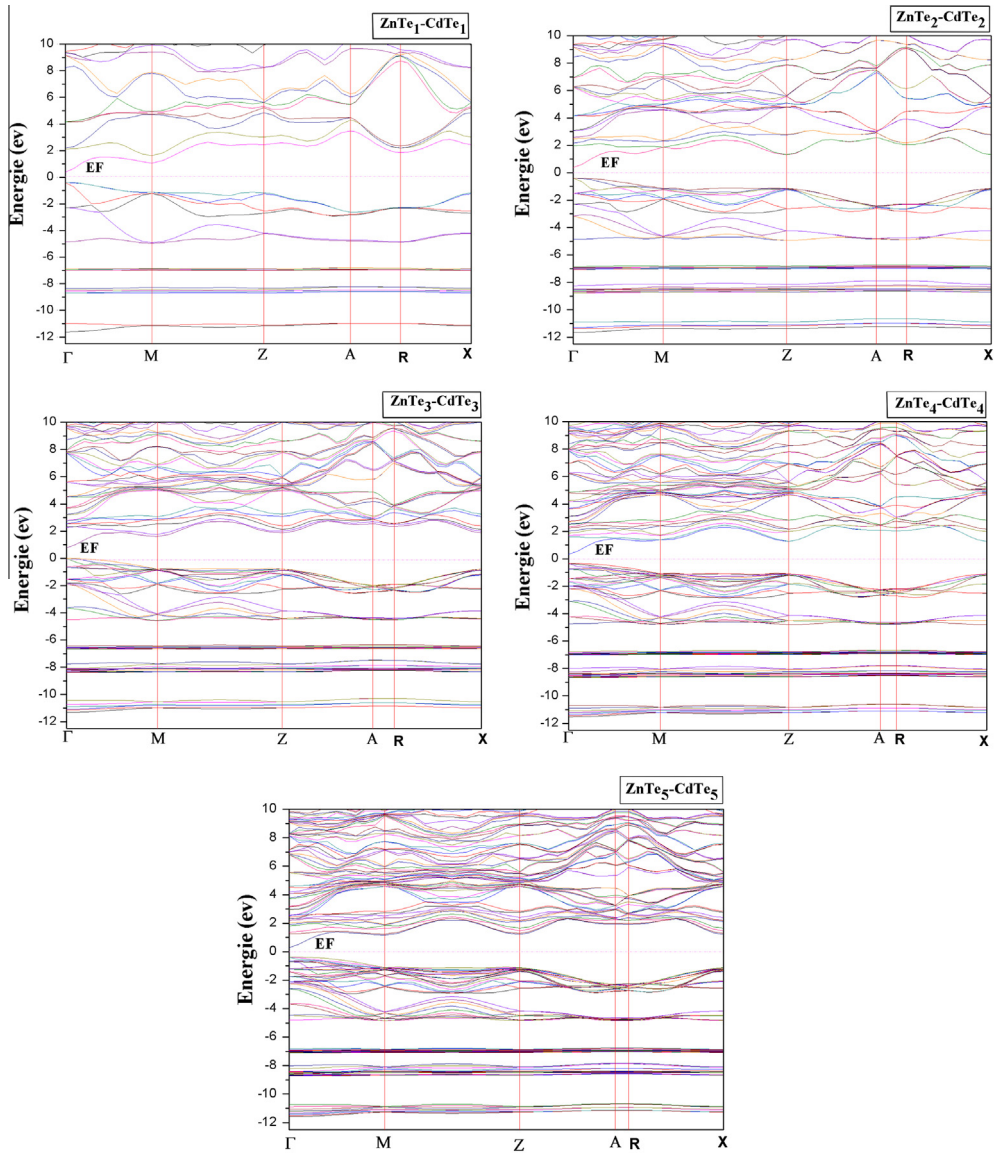


Fig. 2. Band structure along the symmetry lines of the Brillouin zone at the equilibrium lattice constant for the five superlattices obtained by the GGA.

2. Calculation method

In the field of condensed matter theory and computational materials, density functional theory (DFT) is a powerful tool widely for the calculation of electronic and structural properties of solids. In this work, the FP-LMTO method as implemented in the Lmrtart computer code [12,13], has been applied to perform first-principles total energy calculations. This method is based on the DFT which is a universal quantum mechanical approach for many body problems. In this approach the quantum many body problem of an interacting electron gas is mapped exactly onto a set of single particles

Table 4Calculated direct (Γ – Γ) band gaps (in eV) for **ZnTe** and **CdTe** in (B3) structure.

	ZnTe			CdTe		
	Present		Expt	Present		Expt
	GGA	LDA		GGA	LDA	
Eg (Γ – Γ)	1.09	1.34	2.38 ^h	0.59	0.65	1.606 ^h
			1.00 ^c			0.8 ^c
			1.24 ^a			0.6 ^a
			1.33 ^e			0.5 ^c
			1.40 ^c			0.8 ^e
			1.16 ^f			0.49 ^f
			1.012 ^b			0.566 ^d
			1.32 ^g			0.65 ^g
			1.16 ^d			0.583 ⁱ

^a [23].^b [27].^c [30].^d [40].^e [41].^f [42].^g [43].^h [44].ⁱ [45].**Table 5**Calculated minimum direct (Γ – Γ) band gaps for $(\text{ZnTe})_n/(\text{CdTe})_n$ ($n = 1$ – 5) superlattices.

	Eg (Γ – Γ)	
	LDA	GGA
ZnTe ₁ –CdTe ₁	0.893825	0.769651
ZnTe ₂ –CdTe ₂	0.889420	0.767177
ZnTe ₃ –CdTe ₃	0.887156	0.763917
ZnTe ₄ –CdTe ₄	0.861060	0.739960
ZnTe ₅ –CdTe ₅	0.826895	0.688139

moving in an effective local potential with same density as is real, and the obtained one electron equations are called Kohn–Sham equations [14,15]. The space in this method is divided into an interstitial region (IR) and non-overlapping muffin-tin (MT) spheres centered at the atomic sites. In the IR regions, the basis set consists of plane waves. Inside the MT spheres, the basis sets are described by radial solutions of the one particle Schrödinger equation (at fixed energy) and their energy derivatives multiplied by spherical harmonics. We have used two methods for calculating the exchange and correlation potential: the LDA using the Perdew–Wang parametrization [16] and the GGA using the Perdew et al. formalism [17].

Details of calculations are as follows: the charge density and the potential are represented inside the muffin-tin spheres (MTS) spherical harmonics up to $l_{\text{max}} = 6$. The k integration over the Brillouin zone is performed using the tetrahedron method [18]. The values of the sphere radii (MTS) and the number of plane waves (NPLW) used in our calculation are listed in Table 1.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

The parent $A^{II}B^{VI}$ compounds (**ZnTe** and **CdTe**) crystallize in the so called zinc-blende (ZB) structure. Similar to the diamond-cubic structure, the ZB structure consists of two interpenetrating

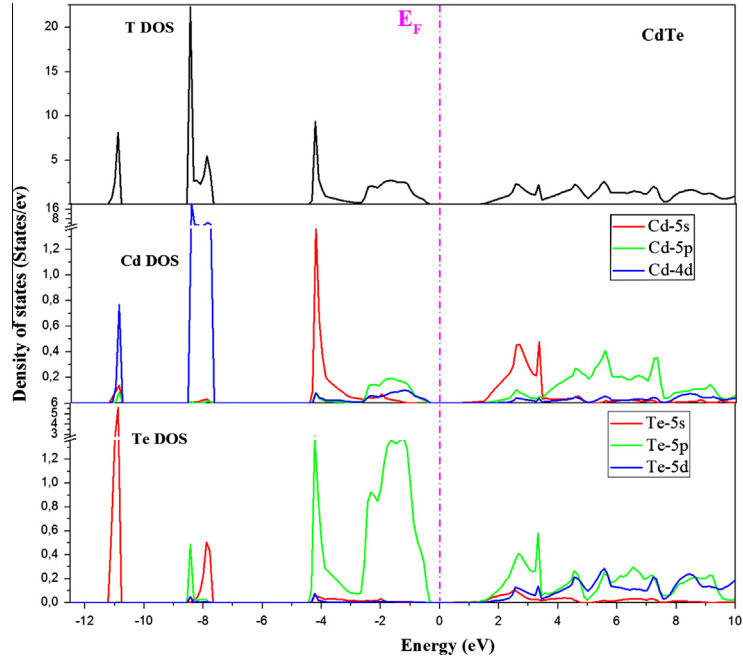


Fig. 3. Total density of states (DOS) and partial DOS obtained by the approximation GGA of **CdTe** in zinc-blende (B3) structure.

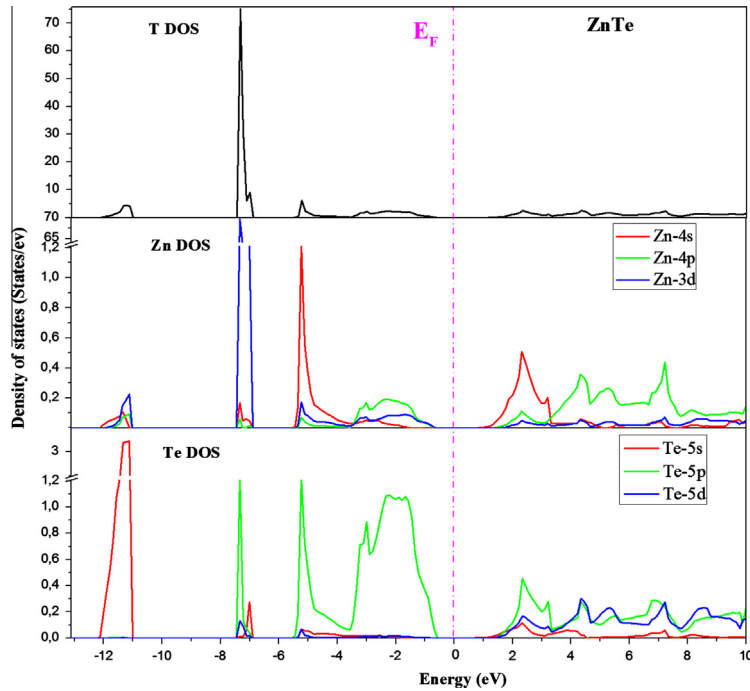


Fig. 4. Total density of states (DOS) and partial DOS obtained by the approximation GGA of **ZnTe** in zinc-blende (B3) structure.

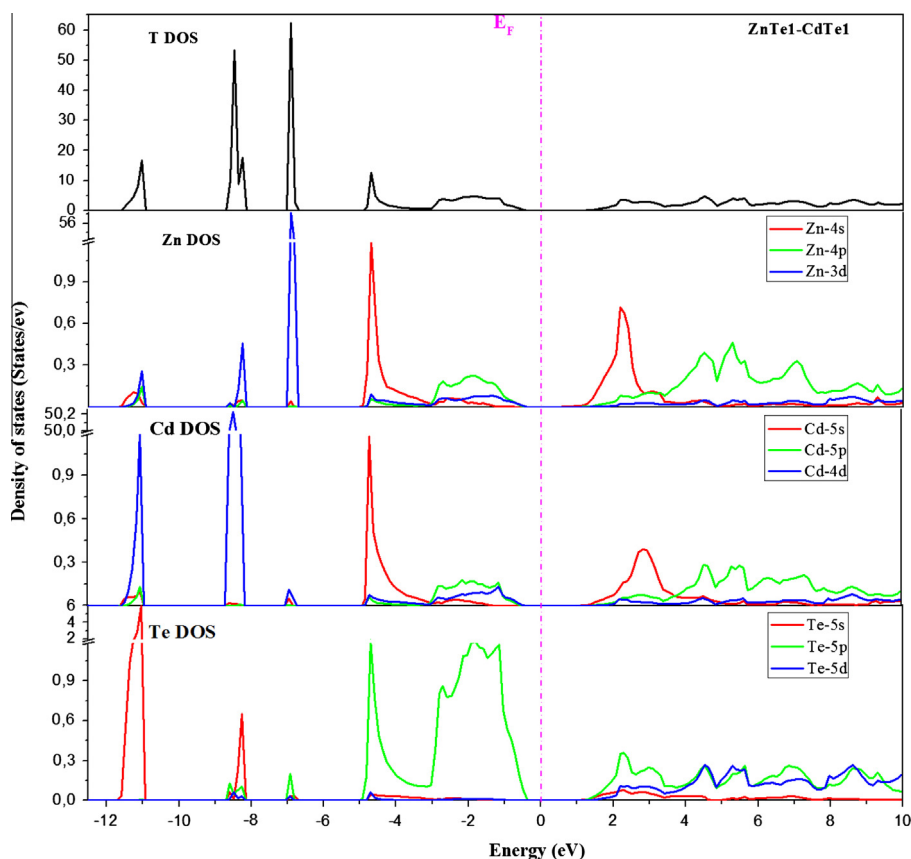


Fig. 5. Total density of states (DOS) and partial DOS obtained by the approximation GGA of $(\text{ZnTe})_1/(\text{CdTe})_1$.

face-centered cubic (FCC) unit cells. Unlike the same atoms in two unit cells in the diamond cubic structure, one of the units in the ZB structure is occupied by group **II** atoms, such as “Zn” or “Cd”; whereas group **VI** atoms, such as “Te” reside on the second unit. Each atom is tetrahedrally coordinated and the coordination number is four; that is, the nearest neighbors of group **II** atoms are four group **VI** atoms, or vice versa. If we assume the origin of the FCC unit on which group **II** atoms reside is at $(0, 0, 0)$; then the origin of the group **VI** unit is at $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. The distance between two nearest groups **II** and **VI** atoms is $a\frac{\sqrt{3}}{4}$, where “ a ” is the lattice parameter of the unit cell. For superlattices, the description of their structures is as follows: the superlattice is an artificial structure composed of alternating layers of two different semiconductor materials, forming a periodic arrangement of quantum wells and barriers. In our case $(\text{ZnTe})_n/(\text{CdTe})_n$ superlattice consists of a sequence of alternating n layers of CdTe and ZnTe along a specified growing direction. Both CdTe and ZnTe have a zinc-blende crystal structure. We take the $[100]$ as an axis of growth, the $\text{SL}(n, n)$ has a tetragonal symmetry (n is the number of CdTe and ZnTe monolayers), the $\text{SL}(n, n)$ elementary cell V_{SL} is n times the bulk volume. In order to determine the equilibrium geometry for the studied compounds, a set of different volumes around the experimental value are chosen and for each volume the total energies are computed. The obtained total energies versus volumes of CdTe , ZnTe and SLs $(\text{ZnTe})_n/(\text{CdTe})_n$ ($n = 1-5$) compounds are fitted by Birch's equation of state [19] to determine the ground state properties such as the equilibrium lattice parameters “ a ”, the bulk modulus B and its pressure derivative B' . The quantities “ a ”, B and B' , for different compounds CdTe , ZnTe and SLs $(\text{ZnTe})_n/(\text{CdTe})_n$ ($n = 1-5$) are redisplayed in Tables 2 and 3.

The lattice constants from our calculations are -0.55% , -1.33% smaller than the experimental values, while the GGA results are 2.58% , 1.55% larger for **ZnTe** and **CdTe**, respectively (Table 2). However, the opposite situation is found for the values of the bulk modulus. This difference is due to more repulsive core-valence XC of GGA approximation. From Table 3, we have found that $a_{1,1}$ is equivalent to $[(a_{0(\text{CdTe})} + a_{0(\text{ZnTe})})/2]$, $a_{2,2}$ is about twice larger than $a_{1,1}$, $a_{3,3}$ is three fold larger than $a_{1,1}$, $a_{4,4}$ is four times larger than $a_{1,1}$ and $a_{5,5}$ in five times larger than $a_{1,1}$. One can remark also that the bulk modulus increases with the enhancement of the number of monolayer n (up ($n = 3$)) and decreases for ($n = 4$) and ($n = 5$) indicating that **SL_{3,3}** is harder than **SL_{1,1}**, **SL_{2,2}**, **SL_{4,4}** and **SL_{5,5}**. From this table we can also clearly see the influence of approximation used to calculate the exchange and correlation potential on lattice parameter and bulk modulus for bulk material.

3.2. Electronic properties

As shown in Table 2, the equilibrium lattice constant is underestimated in the LDA and overestimated in the GGA. For this reason, we chose to calculate the band structure in both approximations. The calculated band structure at equilibrium volume for **CdTe**, **ZnTe** and the superlattices **(ZnTe)_n/(CdTe)_n** ($n = 1-5$) within LDA and GGA is shown in Figs. 1 and 2. To see the variation of the gap these lattice constants. Both LDA and GGA accurately locate the band gap at Γ point of the Brillouin zone for

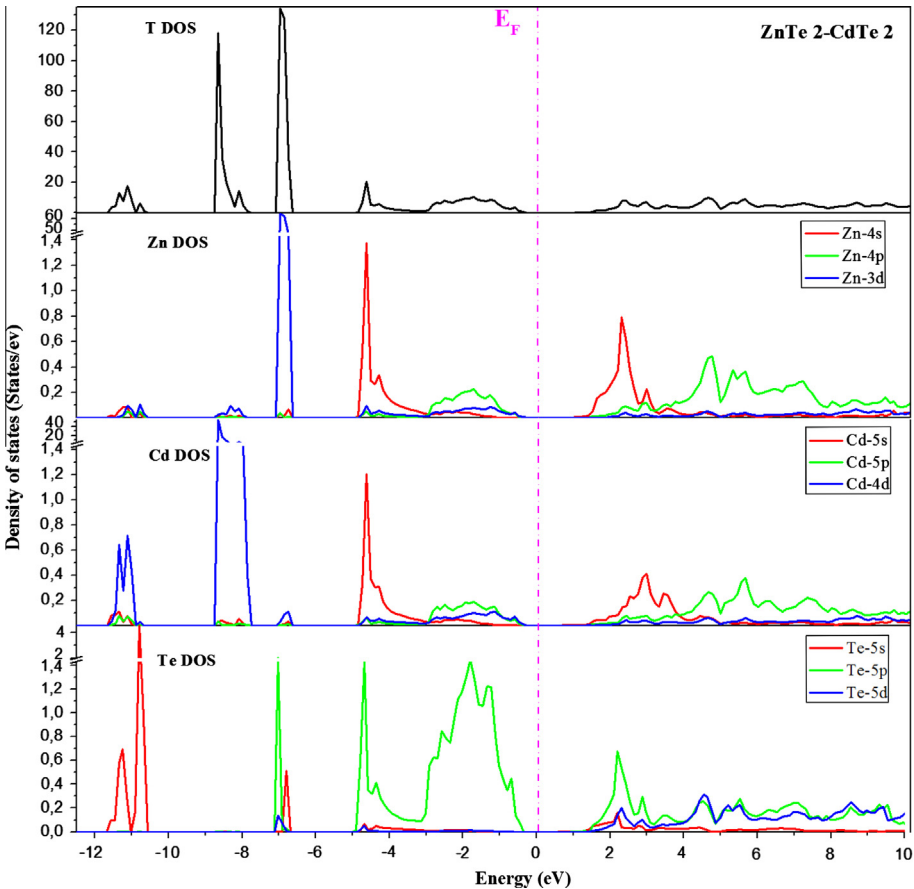


Fig. 6. Total density of states (DOS) and partial DOS obtained by the approximation GGA of **(ZnTe)₂/(CdTe)₂**.

the binary and the different superlattices. Dunstan et al. found the same result, and they have shown that the influence of hydrostatic pressure indicates that most semiconductors can be suppressed well above their usual phase transition pressures [46]. We can see from Table 4, both approximations underestimated the band gap values for the binary compounds versus experiment comparison. Our calculated band gaps are in good agreement with the theoretical calculations. We do not have results on superlattices for comparison, but from the binary compounds we can conclude that this underestimation is also applied to superlattices (Table 5).

In order to have a deeper understanding of electronic structures of the studied compounds, the total and partial density of states (DOS) have also been calculated in both approximations. For all employed DFT approximations, the contribution to total and partial DOS in VB and CB are almost similar. The calculated total and partial DOS are displayed in Figs. 3–9. From these figures, we should emphasize that there are four distinct structures in the density of electronic separated by gaps. Figs. 3 and 4 show the contributions of compounds. The structure from -12.11 to -10.77 are mainly due to the s-Te states with a few contributions of s/d Zn and Cd states. The structure from -10.77 to -7.66 is essentially dominated by d-Cd/Zn states with admixture of s/p-Te states and s/p-Zn/Cd states, while the structure from -4.3 to the Fermi level is essentially dominated by s-Cd/Zn states and s-Te states, also are an admixture of p/d-Zn/Cd states. We can see strong hybridization to -4.3 eV between s-Cd/Zn and s-Te states. In the band conduction, the structure from 0.8 eV which forms the band gap has mainly s/p-Cd/Zn states and this regions contains a mixture of both states of elements. From

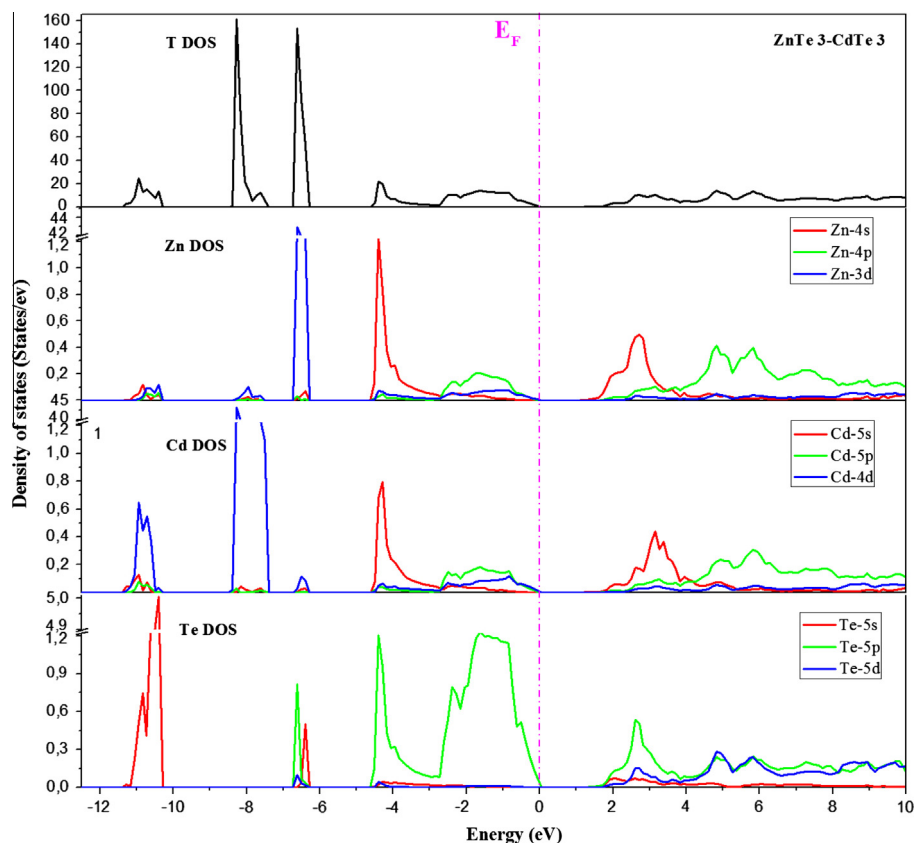


Fig. 7. Total density of states (DOS) and partial DOS obtained by the approximation GGA of $(\text{ZnTe})_3/(\text{CdTe})_3$.

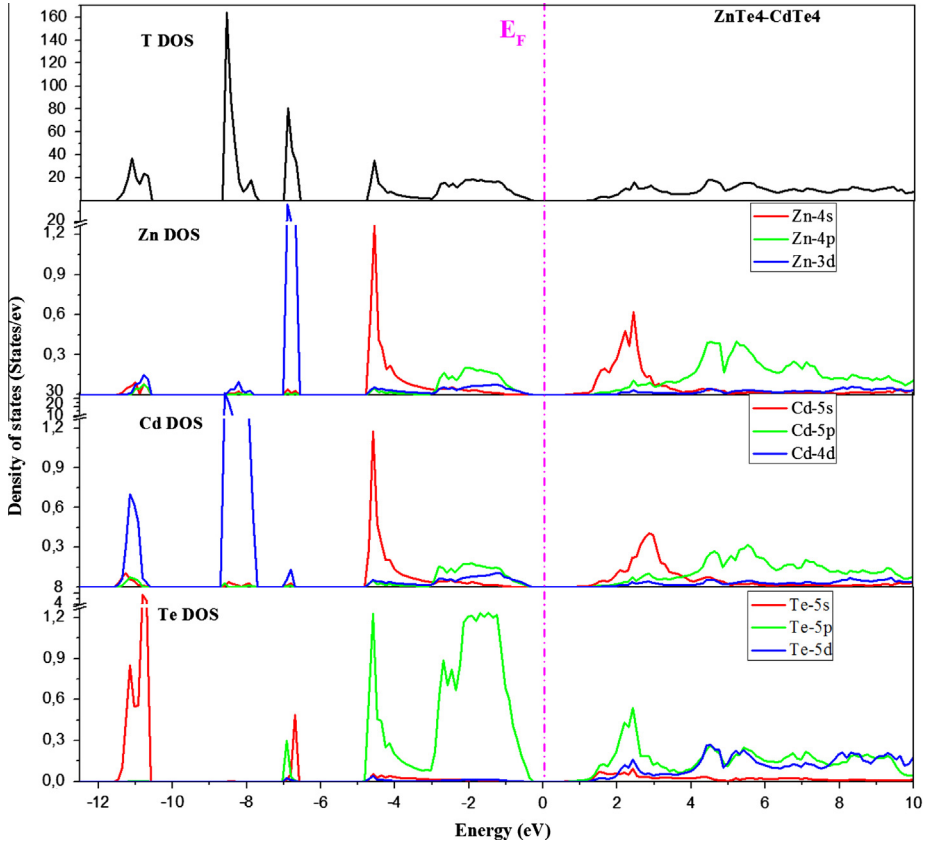


Fig. 8. Total density of states (DOS) and partial DOS obtained by the approximation GGA of $(\text{ZnTe})_4/(\text{CdTe})_4$.

Figs. 5–9, we can see the same contributions in the superlattices, only, there's structures of states of Zn and Cd between the regions of the first structure and the third structure.

4. Conclusion

We have shown that by using the FP-LMTO method in both the LDA and GGA forms for the exchange and correlation, a deep insight into the structural and the electronic properties of binary **CdTe** and **ZnTe** compounds and their $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ superlattices can be obtained.

For the LDA, the lattice constants from our calculations are -0.55% , -1.33% smaller than the experimental values, while the GGA results are 2.58% , 1.55% larger for **ZnTe** and **CdTe**, respectively. However, the opposite situation is found for the values of the bulk modulus. This difference is due to more repulsive core-valence XC of GGA approximation. For superlattices, we have found that $a_{2,2}$ is about twice larger than $a_{1,1}$, $a_{3,3}$ is threefold larger than $a_{1,1}$, $a_{4,4}$ is four times larger than $a_{1,1}$ and $a_{5,5}$ in five times larger than $a_{1,1}$. One can remark also that the bulk modulus increases with the enhancement of the number of monolayer n (up ($n = 3$)) and decreases for ($n = 4$) and ($n = 5$) indicating that **SL**_{3,3} is harder than **SL**_{1,1}, **SL**_{2,2}, **SL**_{4,4} and **SL**_{5,5}.

From the analysis of the electronic band structures both approximations underestimated the band gap values for the binary compounds versus experiment comparison. Our calculated band gaps are in good agreement with the theoretical calculations. We do not have results on superlattices for

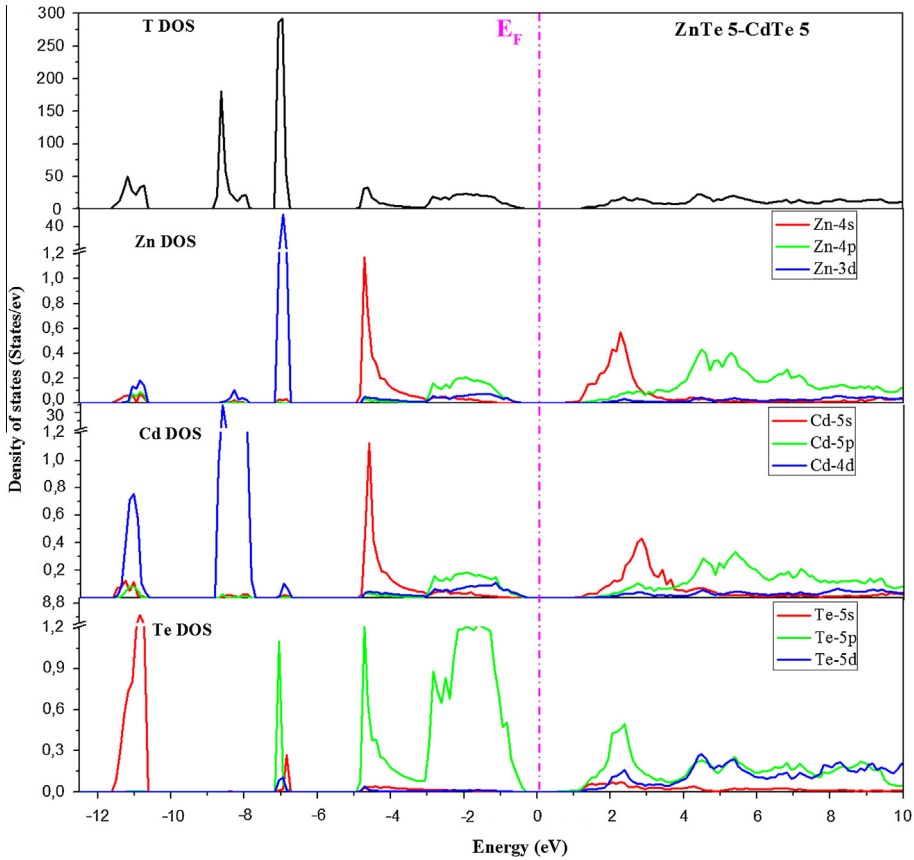


Fig. 9. Total density of states (DOS) and partial DOS obtained by the approximation GGA of $(\text{ZnTe})_5/(\text{CdTe})_5$.

comparison, but from the binary compounds we can conclude that this underestimation is also applied to superlattices.

References

- [1] G. Bauer, F. Kuchar, H. Heinrich, Two dimensional systems, heterostructures and superlattices, in: Proceedings of the International Winter School Mauterndorf, Austria, Springer Serie in Solide State Sciences, vol. 53, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.
- [2] L. Esaki, IEEE J. Quantum Electron. 22 (1986) 1611.
- [3] M. Merabet, S. Benalia, D. Rached, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Ali H. Reshak, M. Rabah, Superlattices Microstruct. 49 (2011) 132.
- [4] M. Merabet, D. Rached, R. Khenata, S. Benalia, B. Abidri, N. Bettahar, S. Bin Omrane, Physica B 406 (2011) 2347.
- [5] R. Dingle, Festkörperprobleme XV 21 (1975).
- [6] G. Bauer, H. Krenn, Contemp. Phys. 32 (1991) 383.
- [7] S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Kret, Szczepanska, P. Dłuzewski, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3886.
- [8] G. Monfroy, S. Sivananthan, X. Chu, J.P. Fake, R.D. Knox, J.L. Staudenmann, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 152.
- [9] H. Mathieu, J. Allege, A. Chatt, P. Lefebvre, J.P. Faurie, Phys. Rev. B 38 (1988) 7740.
- [10] B. Gil, D.J. Dunstan, J. Calatayud, H. Mathieu, J.P. Faurie, Phys. Rev. B 40 (1989) 5522.
- [11] L. Quiroga, A. Camacho, L. Brey, C. Tejedor, Phys. Rev. B 40 (1989) 3955.
- [12] S. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B 46 (1992) 12181.
- [13] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 6470.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 46 (1992) 12947.

- [17] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [18] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [19] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [20] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductor*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2005.
- [21] H. Hakan Gürel, Özden Akinci, Hilmi Ünlü, *Superlattices Microstruct.* 51 (2012) 725.
- [22] M. Côte, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13025.
- [23] H. Rozale, A. Lazreg, A. Chaheda, P. Ruterana, *Superlattices Microstruct.* 46 (2009) 554.
- [24] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5405.
- [25] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Racio, R. Pandey, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195208.
- [26] S.K. Gupta, S. Kumar, S. Auluck, *Physica B* 404 (2009) 3789.
- [27] N.E. Christensen, O.B. Christensen, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4739.
- [28] M.B. Kanoun, A.E. Merad, H. Aourag, J. Cibert, G. Merad, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1211.
- [29] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, *Physica B* 373 (2006) 124.
- [30] D. Vogel, P. Kruger, Johannes Pollmann, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5495.
- [31] Maria C. Tamargo, *II–VI Semiconductor Materials and their Applications*, Taylor and Francis, New York, 2002, pp. 113–170.
- [32] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Recio, R. Pandey, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195208.
- [33] K.H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Bornstein (Eds.), *Semiconductors Physics of Group IV Elements and III–V Compounds*, New Series, Group III, vol. 17, Springer, Berlin, 1982 (Pt. a).
- [34] L. Ley, A. Pollak, F.R. Mcfeely, S.P. Kowolczy, D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 600.
- [35] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlattices Microstruct.* 46 (2009) 823.
- [36] O. Madelung (Ed.), *Landolt Börnstein: Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17b, Springer, Berlin, 1982.
- [37] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui, *Superlattices Microstruct.* 51 (2012) 772.
- [38] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5404.
- [39] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, G. Merad, *Phys. Lett. A* 272 (2000) 113.
- [40] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 333.
- [41] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blasé, et al, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 10780.
- [42] O. Akıncı, H.H. Gürel, H. Ünlü, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2431.
- [43] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J.-M. Langlois, W.A. Goddard, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1377.
- [44] M. Lidner, G.F. Schätz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992) 4601.
- [45] M. Cardona, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 6182.
- [46] D.J. Dunstan, A.D. Prins, B. Gil, J.P. Faurie, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 4017.