

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE

DE DOCTORAT 3^{ème} Cycle

Présentée par

CAID Messaoud

Spécialité : PHYSIQUE

*Option : Concepts théoriques et techniques de modélisation
en sciences des matériaux*

Intitulé

**Étude de premier principe de la structure électronique
des super-réseaux (BeTe)_n/(ZnSe)_m (100)**

Thèse Soutenu le : 30/11/2016.

Devant le jury composé de :

Président: Mr. CHAHED Abbas

Pr. Université de Sidi Bel Abbès

Directeur de thèse: Mr. RACHED Djamel

Pr. Université de Sidi Bel Abbès

Co-Directeur de thèse: Mr. BENKHETTOU Nour Eddine

Pr. Université de Sidi Bel Abbès

Examineurs: Mr. BENALIA Salah-Eddine

Pr. C. Universitaire de Tissemsilt

Mr. MERABET Mostefa

MC(A). C. Universitaire de Tissemsilt

Remerciements

Louange à Allah le clément qui a éclairé mon chemin vers la science, qui m'a donné la volonté, la santé, la chance de poursuivre et de terminer cette thèse dans de bonnes conditions.

Je remercie Monsieur **Djamel RACHED**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès, pour les efforts qu'il n'a cessé de fournir, constamment, pour m'aider, m'orienter et me soutenir dans la réalisation de ce travail. Son brillant esprit scientifique et sa grande disponibilité ont été déterminants pour faire aboutir cette tâche à son terme.

Monsieur **Nour Eddine BENKHETTOU**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès, a accepté de co-diriger cette thèse. Bien que nos échanges aient été plus épisodiques, ils ont à chaque fois été intenses, efficaces, et toujours amicaux. Je lui adresse tous mes remerciements.

Monsieur **Abbes CHAHED**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès, pour avoir voulu fournir un effort très appréciable en acceptant d'examiner ce travail et a accepter la responsabilité de président du jury de soutenance de cette thèse. Qu'il trouve ici les expressions les plus significatives de ma profonde reconnaissance.

Monsieur **Salah-Eddine BENALIA**, Professeur à centre universitaire de Tissemsilt. Qu'il me soit permis de le remercier profondément pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse.

Monsieur **Mostefa MERABET**, Maître de conférence à centre universitaire de Tissemsilt. Qu'il me soit permis de le remercier profondément pour avoir accepté de donner de l'importance ce travail en voulant bien être membre du jury en qualité d'examineur.

Un grand merci à **Haroun RIGHI**, Maître de conférence à l'université de Batna pour ses aides techniques, son savoir scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.

Finalement, mes remerciements vont également à tout personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

CAID Messaoud

Dédicace

Je dédie cette thèse à :

Mes chers parents.

Mes frères et à mes sœurs.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie	4
Chapitre I: Présentation des matériaux étudiés	5
I.1. Introduction	6
I.2. Tellure de Béryllium (BeTe) et Séléniure de Zinc (ZnSe)	6
I.2.1. Tellure de Béryllium	6
I.2.2. Séléniure de Zinc	7
I.3. Configuration électronique des composés	8
I.4. Structure cristallographique	9
I.4.1. Réseau direct	10
I.4.2. Première zone de Brillouin	11
I.5. Confinement quantique	13
I.6. Les différents types de super-réseaux	15
I.7. Les super-réseaux (BeTe)_n/(ZnSe)_m	16
I.7.1. Structure cristalline	16
I.7.2. Transition électronique BeTe/ZnSe	20
Bibliographie 1^{ère}	21
Chapitre II: Méthodes de calcul	24
II.1. Introduction	25
II.2. Équation de Schrödinger	25
II.3. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT	27
II.3.1. Repères historiques	27
II.3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	27
II.3.1.2. Approximation de Hartree-Fock	27
II.4. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT	29
II.4.1. Principe	29
II.4.2. Equations de Kohn et Sham	32
II.4.3. Méthodes approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation	33
II.4.3.1. Méthode LDA	33

II.4.3.1.a L'approximation de Ceperley et Alder	33
II.4.3.1.b L'approximation de Hedin et Lunqvist.....	34
II.4.3.2. Approximation GGA.....	35
II.4.4. La self-consistance dans les calculs de la DFT	35
II.4.5. Classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT	37
II.5. La méthode FP-LMTO	38
II.5.1. Principe de la méthode Full Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO).....	39
II.5.2. Notation	40
II.5.3. Géométrie de la méthode.....	41
II.5.4. Le potentiel.....	41
II.5.5. Les fonctions de base	43
II.5.6. Procédure de calcul	45
II.5.7. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	45
Bibliographie 2^{ème}	47
Chapitre III: Résultats et discussions	49
III.1. Introduction.....	50
III.2. Méthodologie de calcul.....	51
III.3. Résultats et discussion	52
III.3.1. Propriétés structurales.....	52
III.3.2. Propriétés électroniques	60
III.3.2.1. Structures de bandes	60
III.3.2.2. Densité d'état	65
III.3.3. Propriétés optiques.....	71
III.3.3.1. L'indice de réfraction et le coefficient de réflexion	76
III.4. Conclusion	86
Bibliographie 3^{ème}	87
Conclusion générale	90

Liste des tableaux

➤ Chapitre I :

I-1: Partie du tableau périodique montrant les éléments de notre étude (couleur: éléments II et VI)	9
I-2: Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments Be, Te, Zn et Se.....	9
I-3: Les points et les lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin d'un réseau zinc-blende.....	12
I-4: Les points et les lignes de haute symétrie d'un réseau tétragonale.....	19

➤ Chapitre III :

III-1: Paramètres utilisés dans les calculs: nombre des ondes planes (NPLW), énergie de rupture (E_{cut} en Rydberg) et les rayons muffin-tin (RMT en u.a)	52
III-2: Les paramètres du réseau cristallin a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 pour BeTe et ZnSe	54
III-3: Les paramètres du réseau cristallin a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 pour super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$	59
III-4: Les valeurs de gap du composé binaire BeTe et ZnSe	60
III-5: Les valeurs de gap des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$	60

Table des figures

• Chapitre I :

I-1: Structure cristalline zinc-blende.....	11
I-2: Première zone de Brillouin d'un réseau zinc-blende (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).....	12
I-3: Représentation des différentes possibilités de confinement dans un semi-conducteur et de la densité d'états électroniques associée.....	14
I-4: Différents types d'alignements de bandes qui peuvent exister à l'interface entre deux semi-conducteurs.....	15
I-5: Super-réseau $(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_3$	16
I-6: Structure cristallines de $(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_1$	17
I-7: Les différentes structures cristallines des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ suivant (010)...	18
I-8: Première zone de Brillouin d'un réseau tétragonale.....	19
I-9: Diagramme de bande de la structure BeTe/ZnSe de type-II.....	20
I-10: Transition interminibande dans un super-réseau BeTe/ZnSe.....	20

• Chapitre II :

II-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité (DFT).....	36
II-2: Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.....	37
II-3: Potentiel complet (Full-Potential) et le potentiel de Muffin-Tin.....	42

• Chapitre III :

III-1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour le BeTe et ZnSe.....	54
III-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour le $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$	58
III-3: Structure de bande électronique du BeTe et ZnSe.....	61

III-4: Structure de bande électronique du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin à gap direct	64
III-5: Structure de bande électronique du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin à gap indirect	64
III-6: Densité d'état totale et partielle de BeTe et ZnSe	71
III-7: Densité d'état totale et partielle de $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$	73
III-8: La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du BeTe et ZnSe.....	75
III-10: L'indice de réfraction en fonction de l'énergie (eV) du BeTe et ZnSe.....	78
III-11: L'indice de réfraction en fonction de l'énergie (eV) du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$	81
III-12: Spectre de réflectivité R en fonction de l'énergie (eV) du BeTe et ZnSe.....	82
III-13: Spectre de réflectivité R en fonction de l'énergie (eV) du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$	85

Introduction générale

Aujourd'hui la physique des matériaux et nanomatériaux est fortement liée aux avancées technologiques qui ont lieu en nanoélectronique et optoélectronique, parmi les matériaux qui ont un intérêt dans ce domaine technologique les matériaux semi-conducteurs.

Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par plusieurs propriétés qui la rendent l'une des matières solides importantes dans de nombreux domaines d'application. Les dispositifs qui sont fabriqués à partir des semi-conducteurs sont merveilleuses d'une part et diversités d'autre part. Au-delà ces matériaux semi-conducteurs restent encore entrés dans un nouveau champ d'applications technologiques, l'attention n'a pas été accordé à ces matériaux qu'après l'invention de transistor. Les investigations scientifiques se poursuivent depuis lors pour étudier leurs propriétés physiques et mieux les comprendre, ces propriétés a été utilisés pour l'invention et la conception de nouveaux appareils.

Les investigations scientifiques dans le domaine de science des matériaux et nanomatériaux sont généralement faites par la recherche expérimentale ou par la modélisation numérique en ordinateur. La conception des matériaux par la modélisation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant par ce qu'elle devenue aujourd'hui le moyen le plus efficace et moins coûteuse, mais par conception expérimentale réellement coûteuse et parfois difficilement réalisable. C'est pourquoi, on observe aujourd'hui beaucoup de recherche scientifique dans le domaine de science des matériaux par la modélisation. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus dans la nature.

Parmi ces "nouveaux matériaux" sont les super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$, qui n'avait pas fait l'objet d'études des propriétés électronique et optiques intensives pendant un moment par la méthode de premier principe FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital). La bonne connaissance des propriétés physiques des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ permis d'évaluer le domaine d'application. Les super-réseaux sont des hétérostructures périodiques constituées par deux types de matériaux semi-conducteurs, un type qui agit en tant que puits de quantum et autre agissant une barrière de quantum [1,2].

Le travail de Essaki et Tsu en 1970 [3] a causé un grand intérêt à l'étude des super-réseaux formés à partir de couches alternées de deux semi-conducteurs. Le développement de l'épitaxie par jet moléculaire EJM (en anglais MBE : Molecular Beam Epitaxy) a été

appliqué par succès pour fabriquer différents puits quantiques et super-réseaux. Parmi eux, les super-réseaux III-V ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ [3,4]-type I), IV-IV (InAs/GaSb [5]-type II) et plus tard II-VI (HgTe/CdTe [6]-type III et BeTe/ZnSe [7]-type II). L'activité sur le super-réseau BeTe/ZnSe a été effectuée au début des années quatre-vingt-dix du siècle dernier, où depuis ce temps roulé les travaux jusqu'à aujourd'hui.

BeTe et ZnSe cristallisent dans la structure zinc-blende. Le faible désaccord de mailles conduit à une faible interdiffusion entre les couches de BeTe et ZnSe à basse température du substrat GaAs près de 300°C par EJM. BeTe et ZnSe peuvent être combinés sous les super-réseaux pour former les dispositifs électroniques et il peut être possible de diminuer la dégradation de dispositif des diodes basées par ZnSe [8].

Les super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ constituées par deux matériaux semi-conducteurs II-VI alternées, Tellurure de Béryllium (BeTe) et Séléniure de Zinc (ZnSe). Récemment, les composés II-VI larges bande interdit ont suscité l'attention considérable en raison de leurs applications possibles dans des dispositifs optoélectroniques [9]. Les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [10].

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) est l'une des plus utilisées actuellement, pour le calcul les propriétés des solides. Plusieurs programmes (FP-LMTO) existent [11-15], la différence entre ces programmes se base sur le développement au niveau de la région interstitielle et sur le choix du rayon (MT). Dans notre travail, nous allons utiliser la méthode (FP-LMTO) de S.Y. Savrasov [14], implémenté dans le code LmtART 7, qui est l'une des méthodes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT [16-18] est basé sur celui de Hohenberg et Khon [19], le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) a joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

Le but principal de ce travail est d'étudier dans un premier lieu les propriétés structurales, électroniques et optiques pour les composés binaires BeTe et ZnSe puis leurs super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ en employant la méthode FP-LMTO.

Le plan de travail que nous présentons dans cette thèse est organisé comme suit: après une introduction générale, le premier chapitre englobe un rappel des principales propriétés structurales et électroniques des composé binaires (BeTe et ZnSe) et leurs super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$.

Le second chapitre nous présenterons les techniques de calcul de la structure électronique, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et électroniques 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. Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

Les résultats de calcul font l'objet du troisième chapitre, il contient les différents résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques, suite à l'utilisation la méthode (FP-LMTO), sur des composés binaires (BeTe et ZnSe) et leurs super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$, aussi que nous avons fait une comparaison avec certain résultats trouvés dans la littérature pour BeTe et ZnSe.

Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Bibliographie :

- [1] M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B. Abidri, N. Benkhattou, *Super. Micro.*75, 818–830 (2014).
- [2] L. Djoudi, M. Merabet, M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, *Super. Micro.*75, 233–244 (2014).
- [3] L. Esaki and R. Tsu, Superlattice and negative differential conductivity in Semiconductors, *IBM J. Res. Development*, 61-65 (1970).
- [4] R. Dingle, A.C. Gossard, and W. Wiegmann, Direct Observation of Superlattice Formation in a Semiconductor Heterostructure, *Phys. Rev. Lett.* 34, 1327-1330 (1975).
- [5] H. Sakaki, L.L. Chang, G.A. Sai-Halasz, C.A. Chang and L. Esaki, Two-dimensional electronic structure in InAs-GaSb superlattices, *Solid State Communications*, Volume 26, Issue 9, 589-592 (1978).
- [6] G. Bastard, Theoretical investigations of superlattice band structure in the envelope function approximation, *Phys. Rev. B* 25, 7584 - 7597 (1982).
- [7] A.V. Platonov, D.R. Yakovlev, U. Zehnder, V.P. Kochereshko, W. Ossau, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, *Acta Phys.Pol. A* 92, 953-957 (1997).
- [8] P. Rodríguez-Hernández, M. González-Díaz, A. Muñoz, *App. Surf. Sci* 123/124, 445-448 (1998).
- [9] H. Yang, J. Chang, Z. Li and X-R. Chen, *Chin. Phys.* B18, 4443-4448 (2009).
- [10] CT-CREW. *Experimentelle Physik III*, Universität Würzburg, 1996.
- [11] J.M. Wills and B. Cooper, *Phys. Rev. B* 36, 389 (1987).
- [12] M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, 1537 (1988).
- [13] K.H. Weyrich, *Phys. Rev. B* 37, 10269 (1987).
- [14] S.Y. Savrasov and D.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 46, 12181 (1992).
- [15] M. Springborg and O.K. Andersen, *J. Chem. Phys.* 87, 7125 (1987).
- [16] D. Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode* (1994).
- [17] K. Schwarz and P. Blaha: *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [18] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys*, 71, 1253 (1999).
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).

CHAPITRE I

Présentation des matériaux étudiés

I.1. Introduction :

Les semi-conducteurs II-VI à larges bandes interdites sont des émetteurs efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser [1].

Les chalcogénures II-VI ont connu un intérêt croissant dû à leurs applications potentielles dans la nouvelle technologie. Des expériences et des calculs ont été effectués sur les chalcogénures à base de Zinc [2,3] et de Béryllium [4,5]. Il est prévu que ces composés peuvent fournir de nouveaux candidats II-VI pour la fabrication de divers dispositifs électroniques et optiques.

La superposition périodique de BeTe et ZnSe grâce aux différentes techniques de croissance de pointe telles que l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) donnent lieu à un cristal artificiel dont la maille possède généralement un grand nombre d'atomes. Ces nouveaux cristaux synthétiques portent le nom de super-réseaux.

I.2. Tellure de Béryllium (BeTe) et Sélénure de Zinc (ZnSe) :

I.2.1. Tellure de Béryllium :

Le Tellure de Béryllium BeTe est un composé semi-conducteur du groupe II-VI, appartient à la famille de chalcogénures de béryllium BeX (X=S, Se et Te) qui se cristallisent dans la phase de zinc blende (B3) sous conditions ambiantes. Ces composés de BeX ont les bandes interdites (2.7–5.5eV) et une valeur élevée du module de compressibilité qui a comme conséquence une dureté et une stabilité [6]. BeTe montre un gap d'énergie élevée de 4.1eV au point Γ et un gap indirect de bande de 2.8eV au point X [7]. La constante du réseau de BeTe est près de ceux de GaAs et de ZnSe [8]. Ces propriétés intéressantes leur font les matériaux potentiels pour l'usage dans les dispositifs optoélectroniques [9,10] comme LD et LED.

Des études expérimentales sur des composés de BeX sont fréquemment moins rapportées, probablement en raison de son degré élevé de nature toxique. Les travaux de Zachariasen [11], Yim et al. [9], Narayana et al. [12] et Luo et al. [13] sont localisés sur la transformation structurale de phase et a prouvé qu'existe une transition structurale de phase du zinc blende (B3) à NiAs (B8) pour ces composés.

D'un point de vue théorique, plusieurs calculs de premiers principes ont été effectués pour le tellure de béryllium BeTe par une variété des méthodes [14-27]. Parmi les travaux théoriques Stukel [14] a employé la méthode self-consistent des ondes planes

orthogonalisées (SCOPW) dans l'approximation locale du Slater non-relativiste pour calculer la structure de bande et la fonction diélectrique. Sarkar et Chatterjee [15] ont rapporté quelques résultats de structure de bande en utilisant la méthode d'onde plane augmentée (APW) en même temps que la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomique (LCAO).

Récemment, González-Díaz et al. [16], Muñoz et al. [17], Van Camp et Van Doren [18] ont employé la méthode de premier principe de pseudo-potentielle basée sur le formalisme fonctionnel de densité (DFT) pour étudier la transformation structurale de phase. Les propriétés structurales et électroniques ont été également étudiées par Kalpana et al. [19] en employant TB-LMTO (Tight Binding Linear Muffin Tin Orbitals). Récemment, Fleszar et Hanke [20] ont étudié les excitations électroniques au moyen de l'approche abinitio GW. Nagelstrasßer et al. [21] ont effectué des études expérimentales accompagnées des calculs de premier principe sur les structures de bande. Benosman et al. [22], EL Hadj Hassen et Akbarzedeheh [23] et Okoye [24] ont rapporté quelques résultats sur les propriétés électroniques et optiques. Les auteurs [22,25] ont employé la méthode d'onde plane linéairement augmentée avec un potentiel total (FP-LAPW) en employant des approximations de LDA et de GGA. Les constantes élastiques ont été calculées par Doyen-Lang et al. [26], en utilisant le modèle de De Launay basé sur le modèle atomique et les forces centrales angulaires. La méthode d'orbitale Muffin-Tin linéaire avec un potentiel total (FP-LMTO) ont été employées par Rached et al. [27] pour calculer les propriétés d'état fondamental et la transformation structurale de phase.

I.2.2. Sélénure de Zinc :

Le Sélénure de Zinc ZnSe est un semi-conducteur (II-VI) à gap direct de 2.67eV à température ambiante et était l'un des composés de famille chalcogénures de zinc ZnX (X=S, Se et Te) qui se cristallisent dans la phase de zinc blende (B3) sous conditions ambiantes. ZnSe a été utilisé dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques opérants dans le domaine du bleu [28].

Ces composés ZnX ont été intensivement étudiés expérimentalement pour leurs propriétés optiques intrinsèques [29-40]. Les transitions structurales de phase pour ces composés ont été également exécutées par beaucoup d'auteurs avec de diverses méthodes de calcul et montrer que les transitions aux phases à haute pression se produit à environ 15GPa, 13.7GPa et 9.5GPa dans ZnS [41-46], ZnSe [43,47,48] et ZnTe [43,49],

respectivement. La maille ZnSe à la haute pression a été étudiée par Karzel et al. [50], en utilisant des mesures de diffraction de rayon X et des calculs de FP-LAPW.

D'un point de vue théorique, plusieurs calculs de premiers principes ont été effectués pour le séléniure de zinc ZnSe par une variété des méthodes [51-61]. Cheliokowsky et Cohen [51], Wang et Klein [52], et Jansen et Sankey [53] ont étudiés la structure électronique de ce composé en employant le pseudo-potentiel non local (NLPP), la combinaison linéaire des orbitales gaussiennes (LCGO) et la combinaison linéaire de pseudo atomique-orbitale (LCPAO), respectivement. Dans le début des années 90, la combinaison linéaire de la technique des orbitales gaussienne (LCGO) ont employé par Gharamani et al. [54] et Jaffe et al. [55] à ont discuté la structure de bande. Le rôle des électrons de "d" en structure de bande de la zinc-blende ont été discutés par Lee et al. [56] en employant les calculs abinitio de pseudo-potentiel avec d'énergie totale.

Récemment, Rönnow et al. [57] ont employé la méthode d'orbitale Muffin-Tin linéaire avec un potentiel total (FP-LMTO) pour étudier l'effet de la contrainte sur les transitions électroniques de l'interband.

Les constantes élastiques ont été calculées par Singh et Singh [58] et Shen [59] employant FPM (Force Potential Method) et des calculs basés sur la méthode TB-LMTO (Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbitals), respectivement. Récemment, Casali et Christensen [60] ont été discutés le calcul des constantes élastiques et leur dépendance de pression, en utilisant la méthode FP-LMTO. La méthode FP-APW+lo ont été employées par Khenata et al. [61] pour étude des propriétés structurales, électroniques et optiques.

I.3. Configuration électronique des composés :

Les systèmes Zn-VI et Be-VI sont des matériaux constitués du zinc qui se trouve dans la colonne IIB et du béryllium qui se trouve dans la colonne IIA respectivement, et d'un chalcogène de la colonne VIA qui pourrait être S, Se ou bien Te, comme il est illustré dans le tableau I-1.

IA									VIIIA
H	IIA			IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Métaux de transition	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

Tableau I-1: Partie du tableau périodique montrant les éléments de notre étude (couleur: éléments II et VI).

Le nombre atomique (Z) et la configuration électronique des éléments Be, Te, Zn et Se sont rapportés dans le tableau I-2.

Elément	Nombre atomique (Z)	Configuration électronique
Béryllium (Be)	4	[He] 2s ²
Tellurure (Te)	52	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Zinc (Zn)	30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Séléniure (Se)	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴

Tableau I-2: Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments Be, Te, Zn et Se.

La liaison II-VI est une liaison covalente avec, en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence d'électronégativité entre cation (Be, Zn) et l'anion (Se, Te). Cette ionicité confère aux semi-conducteurs II-VI des propriétés intéressantes pour des applications optiques dues aux larges bandes interdites et aux fortes interactions coulombiennes qu'ils possèdent.

I.4. Structure cristallographique :

La structure cristalline (ou structure d'un cristal) donne l'arrangement des atomes dans un cristal. Ces atomes se répètent périodiquement dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie. Elle est complètement décrite par les paramètres de maille du cristal, son

réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans l'unité asymétrique la maille.

Les semi-conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

I.4.1. Réseau direct :

Un solide cristallin est constitué par la répétition périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un motif atomique ou moléculaire, appelé maille; de la même façon qu'un papier peint est constitué de la répétition d'un même motif. La périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée par un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé réseau cristallin et les points le constituant sont appelés nœuds du réseau.

À cause de la périodicité du réseau, toute paire de nœuds (O, M) définit un vecteur :

$$\overrightarrow{OM} = u\overrightarrow{a_1} + v\overrightarrow{a_2} + w\overrightarrow{a_3} \quad (\text{I. 1})$$

u, v et w étant des entiers.

Les trois vecteurs $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$ et $\overrightarrow{a_3}$ sont linéairement indépendants et constituent une base du réseau cristallin.

BeTe et ZnSe cristallisent dans la structure zinc-blende (voir figure I-1). Cette structure est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre, selon la direction (111) d'un quart de diagonale. Dans le cas de BeTe (resp. ZnSe), l'un des deux réseaux contient les atomes de béryllium Be (resp. de zinc Zn), l'autre contient les atomes de tellure Te (resp. de sélénium Se). Les paramètres de maille de BeTe et ZnSe sont quasiment identiques. La structure zinc-blende est une structure d'origine cubique appartenant au groupe de symétrie $F\bar{4}3m$ (N° 216).

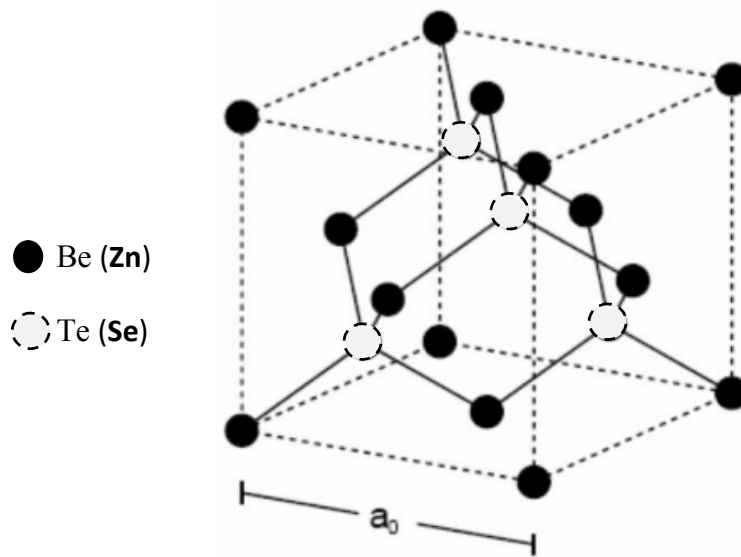


Figure I-1: Structure cristalline Zinc-blende.

Be (**Zn**) et Te (**Se**) dont des coordonnées sont :

Les atomes Be (**Zn**) : $000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$.

Les atomes Te (**Se**) : $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$.

I.4.2. Première zone de Brillouin :

La zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner Seitz du réseau réciproque. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des directions qui ont un intérêt particulier, ils sont nommés les points et les directions de haute symétrie et qui peuvent être déterminés à l'aide de la théorie des groupes.

L'étude des propriétés des composés BeTe et ZnSe se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I-2).

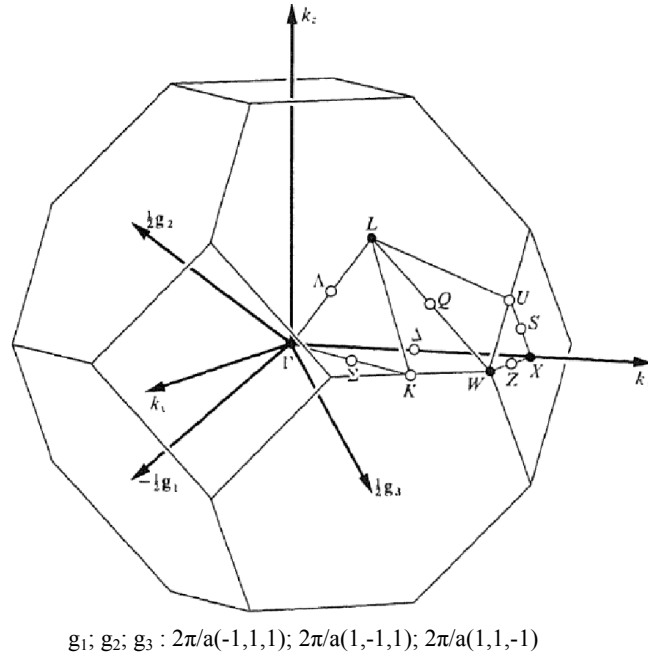


Figure I-2: Première zone de Brillouin d'un réseau zinc-blende (g_1, g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque) [62].

Les points et les lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin d'un réseau zinc-blende sont dans le tableau I-3.

Les points de haute symétrie	Les lignes de haute symétrie	
$\Gamma = (0, 0, 0)$	$\Delta(\Gamma X) = (\alpha, 0, \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
$X = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$\Lambda(\Gamma L) = (\alpha, \alpha, \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
$L = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\Sigma(\Gamma K) = (\frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}, \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
$W = (\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$	$S(XU) = (\frac{1}{2} + \alpha, 2\alpha, \frac{1}{2} + \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{4}$
$K = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$	$Z(XW) = (\frac{1}{2}, \alpha, \frac{1}{2} + \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{4}$
$U = (\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$	$Q(LW) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \alpha, \frac{1}{2} + \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{4}$

Tableau I-3: Les points et les lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin d'un réseau zinc-blende.

I.5. Confinement quantique :

Lorsqu'un cristal de SC est réduit, suivant une ou plusieurs directions de l'espace, à une dimension proche de la longueur d'onde de De Broglie (longueur d'onde de la fonction d'onde décrivant l'état d'un porteur), on parle de confinement quantique. Le mouvement des porteurs de charges est alors quantifié selon cette (ces) direction(s) de confinement. Ce phénomène a pour effet la discrétisation des niveaux d'énergie ainsi qu'un profond changement du profil de densité d'états électroniques en fonction de l'énergie. Selon que l'on perd un, deux ou trois de degrés de libertés, on a un puits quantique, un fil quantique ou une boîte quantique (BQ), comme illustré sur la figure I-3. Le cas qui nous intéresse est celui des puits quantique.

L'approche la plus simple pour modéliser un puits quantique est de le considérer comme une barrière potentielle de hauteur infinie (figure I-3). La résolution de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle d'une particule dans un puits carré infini permet de déterminer les niveaux d'énergie qu'un électron peut occuper le long de la direction z ; c'est une suite discrète de niveaux d'énergie E_n donnée par :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{n\pi}{L_z} \right]^2 \quad (I.2)$$

Où m^* est la masse effective de l'électron dans le puits quantique et n le nombre quantique en supposant que la masse effective est isotrope.

Dans ce cas l'énergie totale de l'électron est la somme de l'énergie quantifiée et de l'énergie cinétique des électrons dans le plan (x, y) :

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} [K_x^2 + K_y^2] \quad (I.3)$$

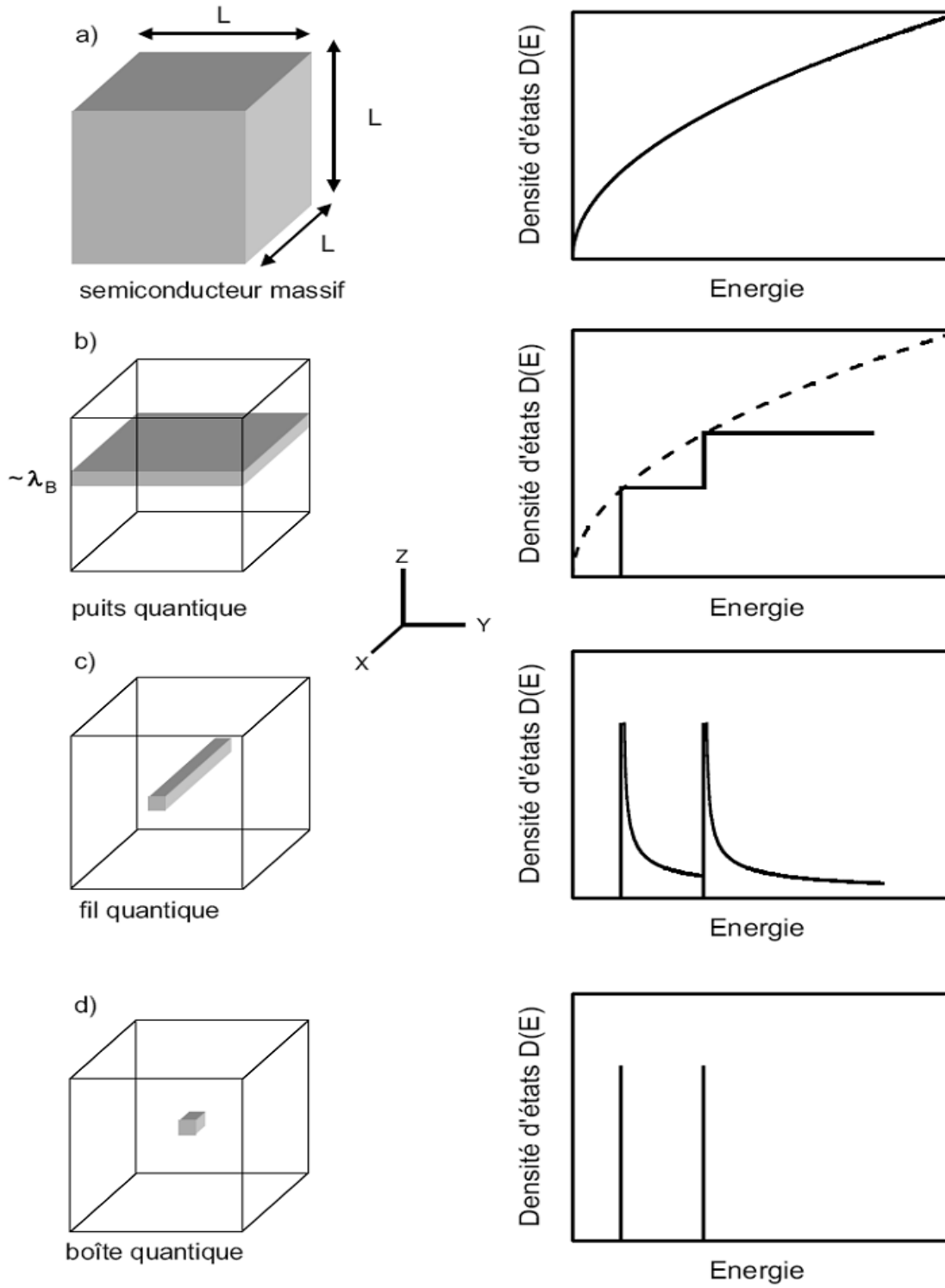


Figure I-3: Représentation des différentes possibilités de confinement dans un semi-conducteur et de la densité d'états électroniques associée [63].

I.6. Les différents types de super-réseaux :

Les alignements de bandes entre semi-conducteurs peuvent être regroupés en trois familles, qui couvrent tous les cas de figure possibles. Ceux-ci sont résumés dans la figure I-4.

Un alignement de bande de type I correspond au cas où un semi-conducteur A à plus petit gap est mis en contact avec un semi-conducteur B à plus grand gap, et dont les bandes s'alignent de telle sorte que l'énergie maximale des bandes de valence comme l'énergie minimale des bandes de conduction correspondent au semi-conducteur A; un tel matériau A placé entre deux semi-conducteurs B représente ainsi le cas classique du puits quantique [64]. Un exemple de matériaux présentant un tel alignement est le couple $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$.

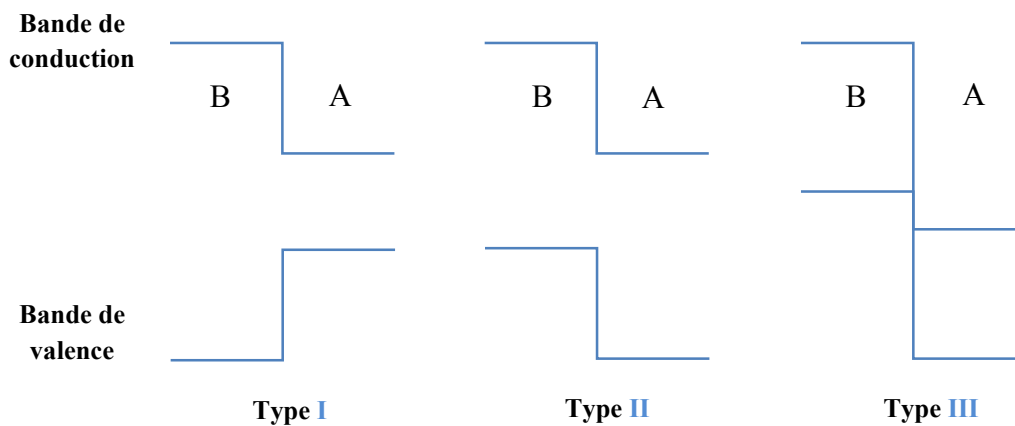


Figure I-4: Différents types d'alignements de bandes qui peuvent exister à l'interface entre deux semi-conducteurs.

Dans le cas d'un alignement de bande de type II, au contraire, le maximum des bandes valence ne se trouve pas dans le même semi-conducteur que le minimum des bandes de conduction. Un exemple de matériaux présentant un tel alignement est le couple BeTe/ZnSe .

L'alignement de bande de type III est un cas particulier du type II, dans lequel il n'y a plus de chevauchement des bandes interdites. Pour cela certains auteurs l'appellent aussi type II décalé. Un exemple de matériaux présentant un tel alignement est le couple InAs/GaSb , et les hétérostructures à base de ces matériaux sont utilisés entre autres pour fabriquer des détecteurs infrarouges [65].

I.7. Les super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$:

En 1994 P.M. Mensz [66] et R.G. Dandrea et al. [67] décrivent l'utilisation des couches de BeTe et ZnSe pour la production de couches de contact entre une couche active et un contact de connexion métallique. Depuis lors, diverses études expérimentales et simulations sont effectuées sur le BeTe/ZnSe jusqu'à aujourd'hui.

I.7.1. Structure cristalline :

On peut voir le cristal BeTe (resp. ZnSe) comme l'empilement de plans alternés de Be (resp. Zn) et de Te (resp. Se), selon la direction [100]. On peut également le voir comme l'empilement de couches moléculaires alternées de BeTe (resp. ZnSe) selon la direction [100] (figure I-5). La périodicité des couches moléculaires est le demi-paramètre de maille, soit $d = a/2$. Un super-réseau (SR) désigne un empilement, régulier ou non, de plusieurs matériaux, selon une certaine direction de croissance. Les super-réseaux étudiés dans cette thèse sont constitués par l'empilement périodique de couches moléculaires de BeTe et de ZnSe. Selon la direction de croissance [100], les couches minces de BeTe (resp. ZnSe) contiennent n (resp. m) couches moléculaires de BeTe (resp. ZnSe). Un tel SR est nommé $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$, ou encore $n \times m$.

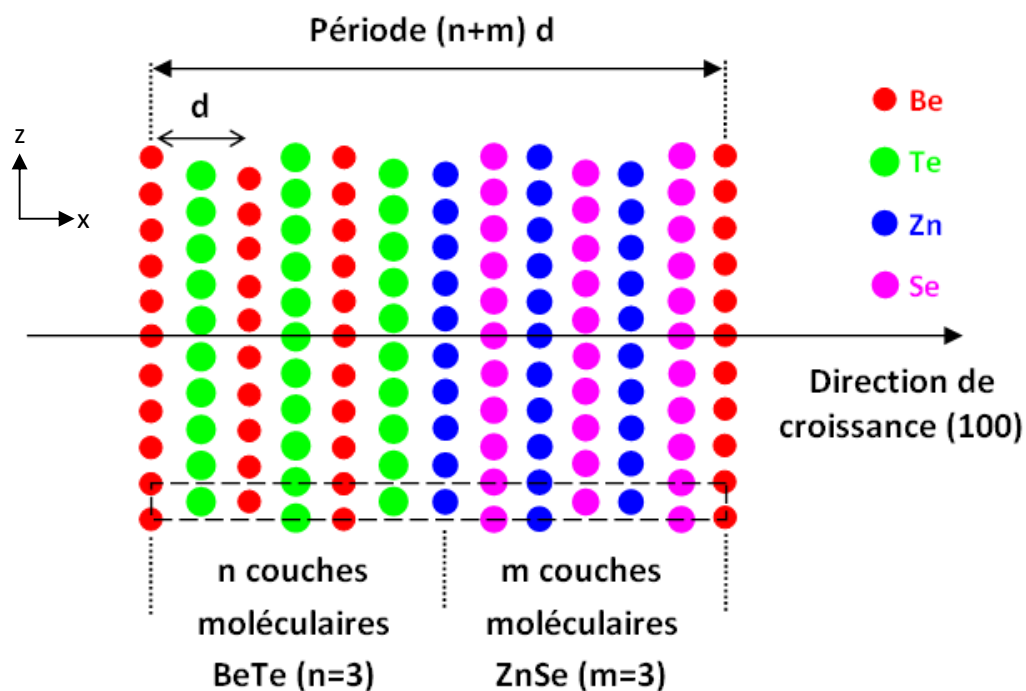


Figure I-5: Super-réseau $(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_3$.

La figure I-5 représente un SR 3×3 . La période L du SR selon la direction perpendiculaire aux couches est :

$$L = d(n + m) = a/2(n + m) \quad (I.4)$$

Dans cette thèse, nous étudierons les super-réseaux: 1×1 , 2×2 , 3×3 , 1×3 , 3×1 , 2×4 , 4×2 , 1×5 et 5×1 .

Les SR $n \times m$ possèdent une structure tétragonale, avec le groupe de symétrie $P\bar{4}m2(N^\circ 115)$. La structure cristallographique de $(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_1$ est donnée par la figure I-6 ci-dessous, les paramètres de maille pour cette structure utilisés sont: $b = a/\sqrt{2}$ et $b=c$.

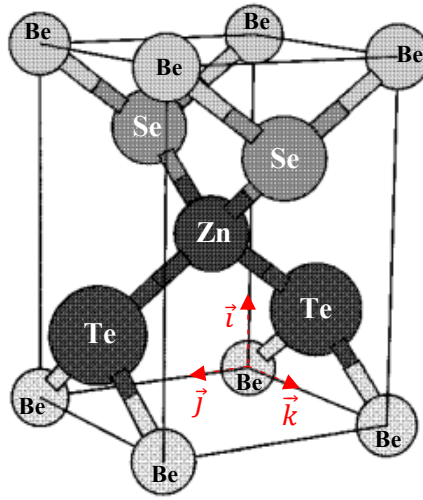


Figure I-6: Structure cristallines de $(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_1$.

Les vecteurs primitifs associés à cette structure sont :

$$\vec{G}_1 = a\vec{i}$$

$$\vec{G}_2 = b\vec{j}$$

$$\vec{G}_3 = c\vec{k} = b\vec{k}$$

ce qui permet de déduire le volume de maille élémentaire :

$$V = \vec{G}_1 \cdot (\vec{G}_2 \wedge \vec{G}_3) = b^2 a$$

Les positions des atomes dans la structure sont données par les vecteurs suivants :

$$\vec{B}_{\text{Be}} = \vec{0}$$

$$\vec{B}_{\text{Te}} = 1/4\vec{G}_1 + 1/2\vec{G}_3 = 1/4a\vec{i} + 1/2b\vec{k}$$

$$\vec{B}_{\text{Zn}} = 1/2\vec{G}_1 + 1/2\vec{G}_2 + 1/2\vec{G}_3 = 1/2a\vec{i} + 1/2b\vec{j} + 1/2b\vec{k}$$

$$\vec{B}_{\text{Se}} = 3/4\vec{G}_1 + 1/2\vec{G}_2 + 1.0\vec{G}_3 = 3/4a\vec{i} + 1/2b\vec{j} + 1.0b\vec{k}$$

Les différentes structures cristallines des super-réseaux $n \times m$: 2×2 , 1×3 , 3×1 , 2×4 , 4×2 , 1×5 et 5×1 sont représenté dans la figure I-7 suivant le plan (010).

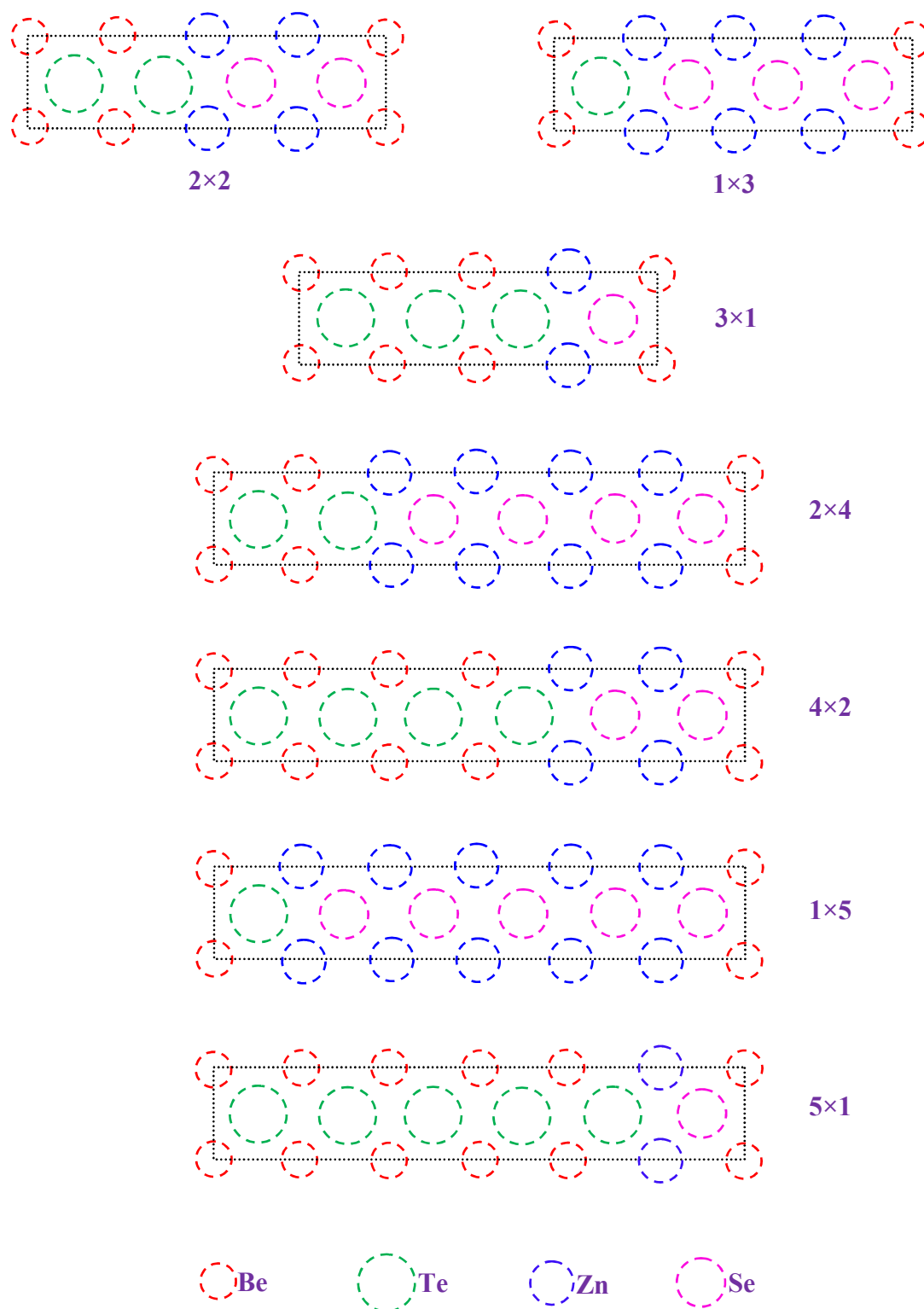


Figure I-7: Les différentes structures cristallines des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ suivant (010).

La première zone de Brillouin d'un réseau tétragonale est représentée dans la figure I-8.

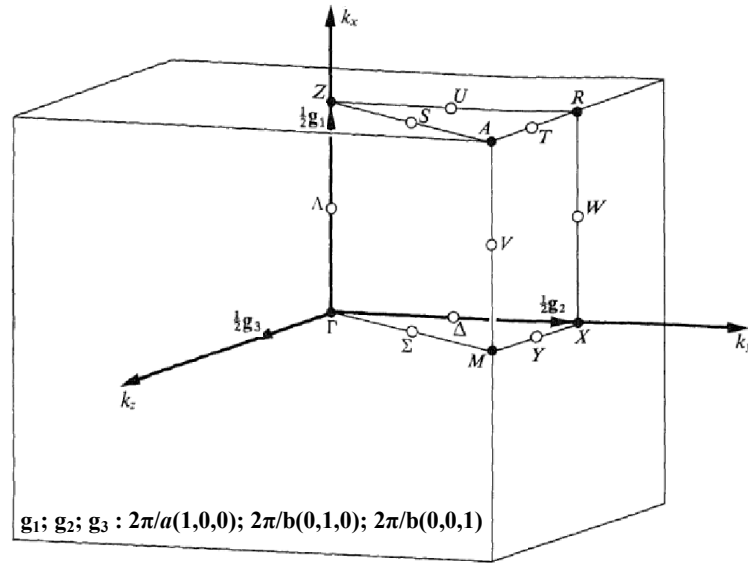


Figure I-8: Première zone de Brillouin d'un réseau tétragonale.

Les points et les lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin d'un réseau tétragonale sont dans le tableau I-4.

Les points de haute symétrie	Lignes de haute symétrie	
$\Gamma = (0, 0, 0)$	$\Delta(\Gamma X) = (0, \alpha, 0)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
$M = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$U(ZR) = (\frac{1}{2}, \alpha, 0)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
$Z = (\frac{1}{2}, 0, 0)$	$\Lambda(\Gamma Z) = (\alpha, 0, 0)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
$A = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$V(MA) = (\alpha, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
$R = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\Sigma(\Gamma M) = (0, \alpha, \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
$X = (0, \frac{1}{2}, 0)$	$S(ZA) = (\frac{1}{2}, \alpha, \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
-	$Y(XM) = (0, \frac{1}{2}, \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
-	$T(RA) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \alpha)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$
-	$W(XR) = (\alpha, \frac{1}{2}, 0)$	$0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$

Tableau I-4: Les points et les lignes de haute symétrie d'un réseau tétragonale.

I.7.2. Transition électronique BeTe/ZnSe :

Un diagramme de bande de la structure BeTe/ZnSe de type-II QW (puits quantiques) est montré dans figure I-9. Il y a deux types de transitions : (i) dans le cas de transitions indirect avec de l'énergie d'environ 2eV et (ii) transition directe à l'intérieur du ZnSe.

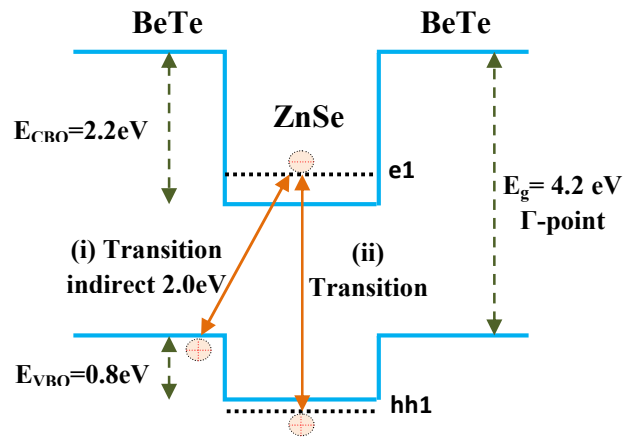


Figure I-9: Diagramme de bande de la structure BeTe/ZnSe de type-II.

Le super-réseau (SR) est une structure quantique composée de multipuits quantiques couplés. Alors que dans un puits quantique le mouvement des électrons est bidimensionnel (les porteurs sont liés suivant l'axe de croissance sur des niveaux d'énergies quantifiées), dans le SR, le mouvement des électrons est tridimensionnel car il y a couplage entre les puits et passage d'un puits quantique à l'autre par effet tunnel. Dans ce cas, les électrons sont confinés dans des minibandes d'énergie en raison de la dégénérescence des niveaux d'énergies quantifiées de tous les puits quantiques. Les transitions optiques s'effectuent donc ici non pas entre deux continuum d'énergie, comme dans le cas d'un matériau massif, ni entre deux niveaux discrets, comme dans le cas d'un puits quantique simple, mais entre deux de ces minibandes [68] (Figure I-10).

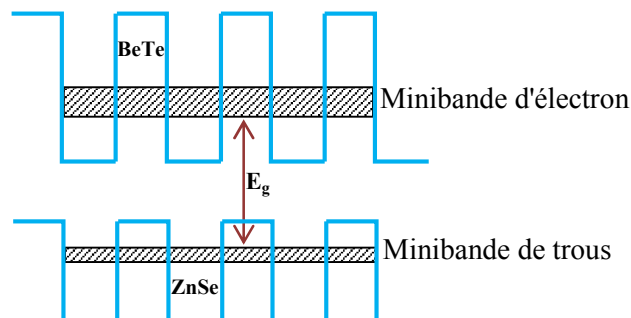


Figure I-10: Transition inter minibande dans un super-réseau BeTe/ZnSe.

Bibliographie 1^{ère} :

- [1] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebald and T. Voss, *Phys. Stat. Sol. B* 234, 70 (2002).
- [2] K. Toth, T.A. Pakkannen, P. Hirva, and J. Muilu, *Surf. Sci.* 277, (1992) 395.
- [3] D.W. Mitchell, T.P. Das, W. Potzel, G.M. Kalvius, H. Karzel, W. Schiessl, M. Steiner, and M. Köfferlein, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 16 449.
- [4] F. Fischer, G. Landwehr, Th. Litz, H.J. Lugauer, U. Zehnder, Th. Gerhard, W. Ossau, and A. Waag, *J. Cryst. Growth* 175/176, (1997) 532.
- [5] M. Legge, G. Bacher, S. Bacher, A. Forchel, H.-J. Lugauer, A. Waag, and G. Landwehr, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 12, (2000) 236.
- [6] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, M. Certier, *J. Phys: Condens Matter* (2000); 12:5655.
- [7] M. Keim, U. Lunz, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr, *Journal of Crystal Growth* 184/185 (1998) 806-809.
- [8] O. Madelung, *Semiconductor basic data*. New York: Springer-Verlag; (1996).
- [9] W.M. Yim, J.P. Dismukes, E.J. Stofko, R.J. Paff, *J. Phys. Chem Solids*, (1972); 33:501.
- [10] A. Waag, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zhender, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Moller, G. Landwehr, *J. Appl. Phys*, (1996); 80:792.
- [11] W. Zachariasen. *Z Phys Chem (Leipzig)* 1926; 119:210; W. Zachariasen, *Z Phys Chem (Leipzig)* (1926); 124:440.
- [12] C. Narayana, V.J. Nesamony, A.L. Ruoff, *Phys. Rev B* (1997); 56:14338.
- [13] H. Luo, K. Chandehari, R.G. Green, A.L. Ruoff, S.S. Trailand, F.J. DiSalvo, *Phys. Rev B* (1995); 52:7058.
- [14] D.J. Stukel, *Phys Rev B* (1970); 2:1852.
- [15] R.L. Sarkar, S. Chatterjee, *J Phys C* (1977); 10:57.
- [16] M. González-Díaz, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, *Phys Rev B* (1997); 55:14043.
- [17] A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, A. Mujica, *Phys Status Solidi (b)* (1996); 198:439.
- [18] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, *Solid State Commun* (1996); 98:741.
- [19] G. Kalpana, G. Pari, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharyya, *Int J Mod Phys B* (1998); 12:1975.
- [20] A. Fleszar, W. Hanke, *Phys Rev B* (2000); 62:2466.

- [21] M. Nagelstraßer, H. Dröge, H-P. Steinrück, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, et al, Phys Rev B (1998); 58:10394.
- [22] N. Benosman, A. Amrane, S. Mecabih, H. Aourag, Physica B(2001); 304:214.
- [23] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, Comput Mater Sci (2006); 35:423.
- [24] Okoye CMI. Eur Phys J B (2003); 39:5.
- [25] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Hichour, H. Baltache, D. Rached, M. Rérat, Solid-State Electronics 50 (2006) 1382–1388.
- [26] S. Doyen-Lang, O. Pages, L. Lang, J. Hugel, Phys Status Solidi (b) (2002); 229:563.
- [27] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhetou, R. Khenata, B. Soudini, Y. AlDouri, et al. Comput Mater Sci, in press, doi:10.1016/j.commatsci. 2005.08.005.
- [28] A. Waag, T. Litz, F. Fischer, H.-J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher and G. Landwehr, J. Cryst. Growth 184/185: 10, (1998).
- [29] S. Adachi, T. Taguchi, Phys. Rev. B 43 (1991) 9569.
- [30] Y.D. Kim, S.L. Cooper, M.V. Klein, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2387.
- [31] R. Dahmani, L. Salamanca-Riba, N.V. Nguyen, D. Chandler Horowitz, B.T. Jonker, J. Appl. Phys. 76 (1994) 514.
- [32] C.C. Kim, S. Sivananthan, Phys. Rev. B 53 (1996) 1475.
- [33] S. Adachi, K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys, Part I 31 (1992) 3907.
- [34] Y.D. Kim, S.G. Choi, M.V. Klein, S.D. Yoo, D.E. Aspnes, S.H. Xin, J.K. Furdyna, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 610.
- [35] D. Rönnow, M. Cardona, L.F. Lastras-Martínez, Phys. Rev. B 59 (1999) 5581.
- [36] G.A. Samara, Phys. Rev. B 27 (1983) 3494.
- [37] J.P. Walter, M.L. Cohen, Y. Petroff, M. Balkanski, Phys. Rev. B 1(1969) 2661.
- [38] S. Ves, U. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen, M. Cardona, Phys.Rev. B 42 (1990) 9113.
- [39] H.P. Wagner, M. Kühnelt, W. Langbein, J.M. Hvam, Phys. Rev. B 58 (1998) 10494.
- [40] J.L. Freeouff, Phys. Rev. B 7 (1973) 3810.
- [41] S.R. Tiong, M. Hiramatsu, Y. Matsushima, E. Ito, Jpn. J. Appl.Phys. 28 (1989) 291.
- [42] S.C. Yu, I.L. Spain, E.F. Skelton, Solid State Commun. 25 (1978) 49.
- [43] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloy. Compd. 5 (2003) 22.
- [44] S.B. Qadri, E.F. Skelton, A.D. Dinsmore, J.Z. Hu, W.J. Kim, C. Nelson, B.R. Ratna, Phys. Rev. B 89 (2001) 115.

- [45] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 1308.
- [46] A. Qteish, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 5639.
- [47] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 4658.
- [48] S. Ves, K. Strössner, N.E. Christensen, C.K. Kim, M. Cardona, *Solid State Commun.* 56 (1985) 479.
- [49] K. Strössner, S. Ves, C.K. Kim, M. Cardona, *Solid State Commun.* 61 (1987) 2755.
- [50] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steier, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11425.
- [51] J.R. Cheliokowsky, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 556.
- [52] C.S. Wang, B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 3393.
- [53] R.W. Jansen, O.F. Sankey, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6520.
- [54] E.D. Ghahramani, D.J. Moss, J.E. Sipe, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 9700.
- [55] J.E. Jaffe, R. Pandey, M.J. Seel, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 6299.
- [56] G.D. Lee, M.H. Lee, J. Ihm, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1459.
- [57] D. Rönnow, N.E. Christensen, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5575.
- [58] R.K. Singh, S. Singh, *Phys. Status Solidi (b)* 140 (1987) 407.
- [59] S.G. Shen, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 8733.
- [60] R.A. Casali, N.E. Christensen, *Solid State Commun.* 108 (1998) 793.
- [61] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Computational Materials Science* 38 (2006) 29–38.
- [62] C.J. Bradley and A.P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids* (Oxford, 1972) (ISBN 0198519206).
- [63] Abderrahmane Chaïeb, Thèse Doctorat, Université Mentouri de Constantine, soutenue le 06 décembre 2009.
- [64] Lionel Gérard, Thèse doctorat, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, soutenue le 17 décembre 2013.
- [65] M. Yang and B. Bennett, “InAs/GaSb infrared photovoltaic detector at 77 k,” *Electronics Letters*, vol. 30, no. 20, pp. 1710–1711, (1994).
- [66] P.M. Mensz, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 2148 (1994).
- [67] R.G. Dandrea, C.B. Duke, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2145 (1994).
- [68] Jean-Baptiste RODRIGUEZ, Thèse doctorat, UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER II, soutenue le 08 juillet 2005.

CHAPITRE II

Méthodes de calcul

II.1. Introduction :

La physique quantique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [1]. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile voire impossible. Pour cela on fait appel à la simulation numérique, dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le but de ce travail est d'obtenir les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires (BeTe et ZnSe) et leurs super-réseaux en employant une méthode du premier principe, la méthode linéaire FP-LMTO: (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory).

Dans le cadre de cet objectif, les méthodes traditionnelles dans les théories des structures, en particulier la théorie de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock, la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que d'autres approximations, seront mentionnés dans ce chapitre. Puisque on va travailler principalement avec la méthode FP-LMTO, on va consacrer une grande partie de ce chapitre dans la description de cette méthode.

II.2. Équation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules (noyaux et des électrons) en interaction. En 1925, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui donnée par :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

H désigne l'opérateur Hamiltonien dont la valeur propre est l'énergie E du système, Ψ sa fonction d'onde propre, cette fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent (Noyaux et électrons) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2 \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II.2})$$

r_i : représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment :

1) L'énergie cinétique des électrons T_e :

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

Où m est la masse de l'électron; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck; $\Delta_i = \nabla_i^2$ est l'opérateur de Laplace pour le i -ième électron :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II. 4})$$

2) L'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{II. 5})$$

Où M étant la masse du noyau et $\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2}$

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux) U_e :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II. 6})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) U_n :

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II. 7})$$

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction entre électrons et noyaux U_{en} :

$$U_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II. 8})$$

6) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué V :

$$V = V(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2 \dots) \quad (\text{II. 9})$$

L'hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ V pourra donc être présenté sous la forme :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (\text{II. 10})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques.

Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de (N_e+N_N) corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

II.3. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT :

II.3.1. Repères historiques :

II.3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux $M_n \gg m_e$. Dans le cas du plus léger noyau (l'atome de l'hydrogène), sa masse est 1836 fois plus lourde que l'électron. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. Cette approximation est dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [2]. Elle conduit donc à la séparation de l'Hamiltonien total en une partie électronique et une partie nucléaire reliée aux noyaux. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde qui sont un produit d'une fonction d'onde électronique $\Psi_e(R, r)$ et une fonction d'onde nucléaire $\phi(R)$.

$$\Psi(R, r) = \phi(R)\Psi_e(R, r) \quad (\text{II. 11})$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + U_e + U_{en}]\Psi_e(R, r) = E\Psi_e(R, r) \quad (\text{II. 12})$$

$$[T_n + U_n + E(R)]\phi(R) = E\phi(R) \quad (\text{II. 13})$$

où $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer.

Pour les états d'énergie électroniques du cristal, on n'utilise que l'équation (II.12), les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre. Mais cette équation traduit l'évolution d'un système à N corps et demeure un problème très difficile encore à résoudre.

Une approche qui a eu du succès a été la réduction de (II.12) à un problème à un seul corps, comme la montre l'approximation de Hartree-Fock [3,4] décrite ci-dessous.

II.3.1.2. Approximation de Hartree-Fock :

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

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

$$H_e = \sum_i H_i \quad (\text{II. 14})$$

avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (\text{II. 15})$$

où :

$$U_i(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} \quad (\text{II. 16})$$

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

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II. 17})$$

est le champ effectif de Hartree.

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

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{II. 18})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II. 19})$$

avec

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II. 20})$$

Le système d'équation (II.20) 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 [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(X_1) & \Psi_1(X_2) & \dots & \Psi_1(X_N) \\ \Psi_2(X_1) & \Psi_2(X_2) & \dots & \Psi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(X_1) & \Psi_N(X_2) & \dots & \Psi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 21})$$

où N est le nombre d'électrons et X_i représente une combinaison de quatre variables x_i , y_i , z_i et s_i (spin).

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer [5].

II.4. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT :

II.4.1. Principe :

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce

formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par une densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système de façon exacte. L'utilisation de la densité électronique est intéressante car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable. La DFT donne dans une grande majorité de cas des résultats très satisfaisants tant dans la comparaison avec l'expérience que pour l'existence de son aspect prédictif qui lui confère ainsi une force supplémentaire; elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [6] et Fermi [7] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [8] et Lu Sham [9] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

En 1964, Hohenberg et Kohn [8] ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

Premier Théorème: L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné, c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II. 22})$$

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r) dr$ représente l'interaction noyaux-électrons. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. C'est une fonction universelle de la densité électronique $\rho(r)$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Elle est universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système; elle est donnée par :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II. 23})$$

$T[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique des électrons,

$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r'$: est le terme électrostatique de Hartree.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte à cause du troisième terme de l'équation (II.23) $E_{xc}[\rho(r)]$. E_{xc} (l'énergie d'échange corrélation) apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme $E_{xc}[\rho(r)]$ contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond, par conséquent, pas à $E_x + E_c$. $E_{xc}[\rho(r)]$ représente notre ignorance du système réel et son évaluation est à la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs *abinitio*. Par conséquent, dans sa formulation, la DFT est exacte puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme $E_{xc}[\rho(r)]$. Néanmoins, nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer $E_{xc}[\rho(r)]$. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

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

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (\text{II. 24})$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$.

Dans ce but, en 1965, Kohn et Sham (KS) [9] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)V(r) d^3r \quad (\text{II. 25})$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{II. 26})$$

Où

$T_s(\rho)$: dénote l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$: est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyau.

$E_{ii}(\rho)$: provient de l'interaction d'un noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$: est la composante de Hartree de l'énergie.

Si E_{xc} est connu, l'énergie peut être calculée. Cependant E_{xc} est inconnu.

II.4.2. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [9] 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 :

$$[T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II. 27})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II. 28})$$

où φ_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 :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{II. 29})$$

et

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 30})$$

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

II.4.3. Méthodes approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

II.4.3.1. Méthode LDA :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II. 31})$$

où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (\text{II. 32})$$

II.4.3.1.a L'approximation de Ceperley et Alder :

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

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x[\rho(r)]^{1/3} \quad (\text{II. 33})$$

avec :

$$C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \quad (\text{II. 34})$$

ce qui donne [10] :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} [3\pi^2 \rho]^{1/3} \quad (\text{II. 35})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(r)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [11] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 36})$$

r_s : est le paramètre de séparation interélectronique.

Pour $r_s < 1$:

$$V_c = 0.03 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012r_s \ln(r_s) - 0.084r_s \quad (\text{II. 37})$$

et pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{II. 38})$$

II.4.3.1.b L'approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de H-L [12] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_s} \quad (\text{II. 39})$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho(r)} \quad (\text{II. 40})$$

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

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{II. 41})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suite :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^3) \log(1 + 1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II.42})$$

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

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log(1 + 1/x) \quad (\text{II.43})$$

II.4.3.2. Approximation GGA :

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

Dans ce cas, 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 comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.44})$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA (Generalized Gradient Approximation) permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [13] et Perdew et al (1996) [14] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16].

II.4.4. La self-consistance dans les calculs de la DFT :

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure II-1. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération.

Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

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

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

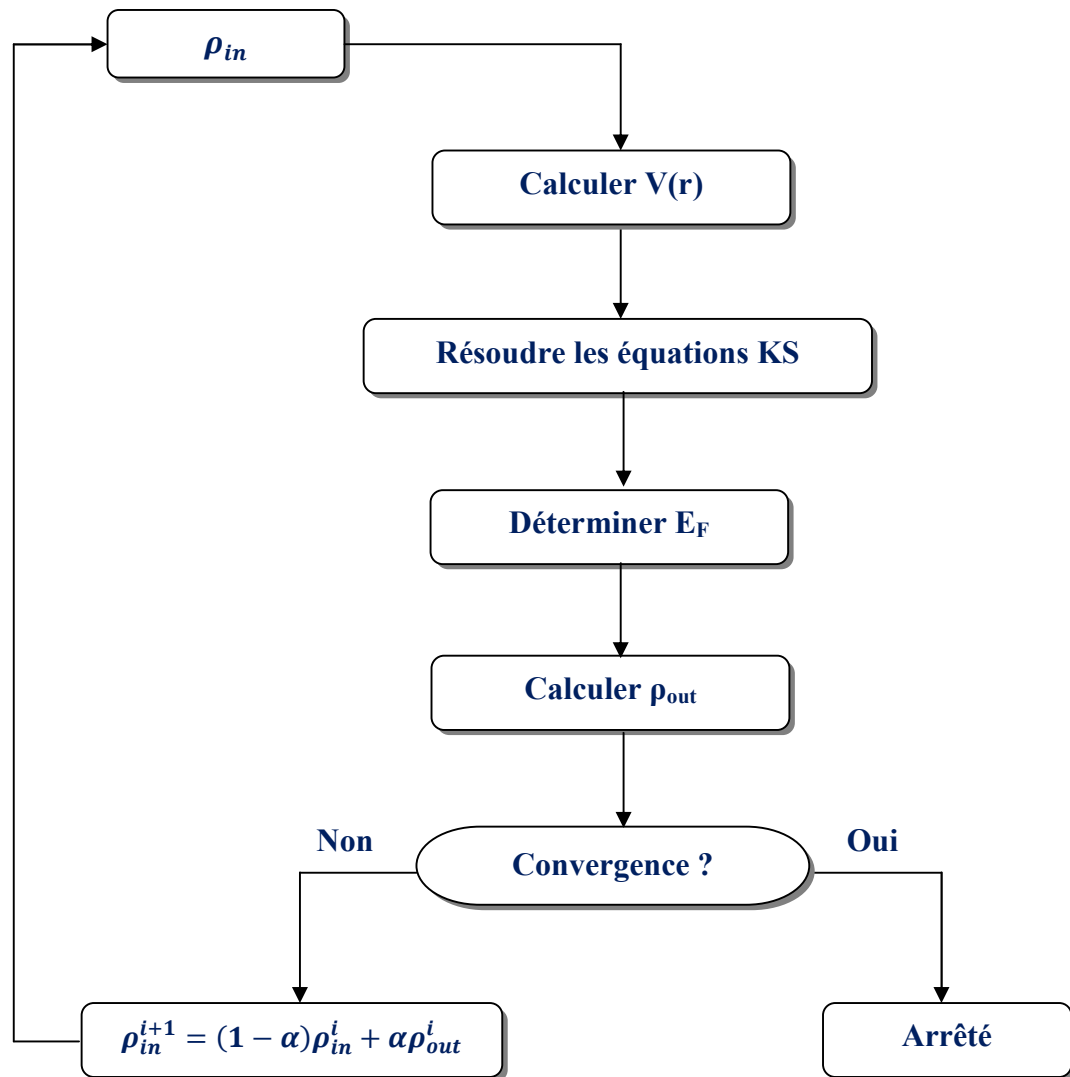


Figure II-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.4.5. Classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT :

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, du potentiel et des orbitales Kohn-Sham, on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basées sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (figure II-2) comme un arbre sur les possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette thèse, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin-Tin linéaire avec un potentiel total FP-LMTO. Il existe d'autres méthodes plus rapides et plus simples comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'onde plane linéairement augmentée (LAPW), qui ont été également employées pour l'étude des matériaux. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité.

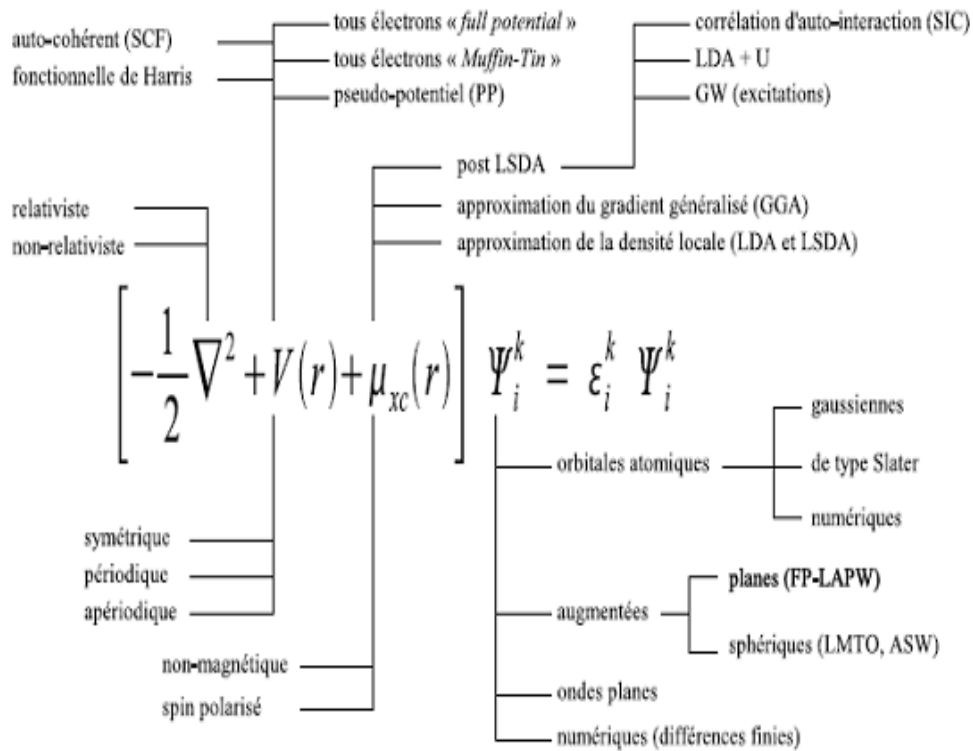


Figure II-2: Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT [17].

II.5. La méthode FP-LMTO :

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les approches importantes qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) qui sera utilisée dans notre travail. Dans cette méthode le potentiel self-consistent utilisé est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Historiquement, les méthodes MTO (Muffin-Tin Orbitals) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs ab-initio de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées. Le but final est de trouver une méthode qui soit précise, fiable et efficace pour calculer la structure de bande et les propriétés des cristaux.

En conséquence de l'augmentation rapide des moyens de calcul suivis par le développement des codes informatiques, les méthodes ab-initio de la structure électroniques peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Au cours des trois dernières décennies, la méthode LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals) [18-25] a été l'une des plus communément utilisée dans les calculs de la structure électronique. Pour augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une basse symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées [26-31], parmi lesquelles on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin Tin Orbitals). Cette approche est caractérisée par deux points :

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

Globalement, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

L'approximation LMTO consiste alors à modéliser le cristal en supposant que le potentiel effectif $V_{eff}(r)$:

- est à symétrie sphérique à l'intérieur de sphères de rayon S centrées sur les sites atomiques du réseau appelées sphères muffin-tin.
- a une valeur $V_i(r)$ constante dans la zone interstitielle (approximation ASA, Atomic Sphere Approximation), ou bien est interpolé numériquement dans la zone interstitielle (Approximation FP, Full Potential).

Dans le cas de l'approximation ASA, les sphères muffin-tin peuvent se recouvrir en les identifiant aux sphères atomiques de Wigner-Seitz qui remplissent tout l'espace, tandis que dans le cas de l'approximation FP, les sphères muffin-tin sont, au plus, tangentes entre elles.

L'approximation (LMTO-ASA) donne de bons résultats lorsque les structures considérées sont compactes. Elle est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total FP: (Full-Potential) dépasse (ASA); ceci est dû au changement de l'énergie totale lié aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté. Puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question du calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Pour plus d'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base soit plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel plus réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple Methfessel [29] a développé la méthode FP-LMTO en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode LMTO. Par contre, Savrasov [32] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

II.5.1. Principe de la méthode Full Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO) :

Le calcul de structure électronique d'un cristal peut être divisé en deux parties :

- 1) La définition du potentiel cristallin effectif.
- 2) La résolution de l'équation de Schrödinger afin de trouver la fonction d'onde de Bloch dans ce potentiel qui lui correspond.

Il a été montré dans les paragraphes précédents comment un problème à plusieurs électrons peut être réduit par DFT.

La méthode Full-Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO) est une des méthodes les plus utilisées dans le calcul ab-initio. Elle a été développée par Will et al. [33]. Nous allons présenter les principaux caractères de cette méthode.

II.5.2. Notation :

Tout en décrivant les calculs de structure électronique, il est inévitable d'utiliser un très grand nombre de symboles et d'indices. Pour éviter toute confusion, nous décrivons brièvement les notations utilisées dans cette partie du chapitre.

➤ Les harmoniques sphériques :

$$y_{lm}(\hat{r}) \equiv i^l Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II. 46})$$

$$C_{lm}(\hat{r}) \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II. 47})$$

$$c_{lm}(\hat{r}) \equiv i^l C_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II. 48})$$

Où « Y » est une harmonique sphérique.

➤ Les Fonctions de Bessel :

$$K_l(\kappa, r) \equiv -\kappa^{l+1} \begin{cases} n_l(\kappa r) - i j_l(\kappa r) & \kappa^2 < 0 \\ n_l(\kappa r) & \kappa^2 > 0 \end{cases} \quad (\text{II. 49})$$

$$K_l(\kappa, \vec{r}) \equiv K_l(\kappa, r) y_L(\hat{r}) \quad (\text{II. 50})$$

$$J_l(k, \vec{r}) \equiv \frac{J_l(\kappa r)}{\kappa^l} \quad (\text{II. 51})$$

$$J_L(\kappa, \vec{r}) \equiv J_l(\kappa, r) y_L(\hat{r}) \quad (\text{II. 52})$$

L représente l_m , n_l et j_l qui sont respectivement les fonctions de Neuman et de Bessel.

II.5.3. Géométrie de la méthode :

La méthode FP-LMTO est basée sur la géométrie Muffin-Tin. Dans cette approche le cristal est divisé en sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques, qu'on appelle sphères Muffin-Tin(MT). Dans ceux-ci les densités et le potentiel varient rapidement, et les régions interstitielles où les densités et le potentiel varient lentement (figure II-3). Le même concept a été utilisé dans d'autres méthodes électroniques telle que la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) et APW (Augmented Plane Waves). Dans la FP-LMTO, la division n'est qu'une étape de calcul et n'influe pas sur schéma final de la densité ou le potentiel. A l'intérieur des sphères MT, les fonctions de base, la densité électronique et le potentiel sont représentés par des ondes planes, par contre dans les régions interstitielles, ils sont formulés par des séries de Fourier.

Une des plus importantes questions est le rayon de sphères MT (R_{MT}). En supposant que toutes expansions sont prises à la convergence, la densité de charge et le potentiel dépendent du rayon R_{MT} seulement à travers la dépendance des fonctions de base de ce rayon. Les fonctions de base ont différentes formes de fonctionnelle à l'intérieur des sphères. Le choix des R_{MT} affecte ce croisement. A partir de ça, supposant que l'Hamiltonien soit le même à l'intérieur et à l'extérieur des sphères, les rayons R_{MT} sont donc des paramètres variationnels et le choix optimal minimise l'énergie totale. Si les bases sont suffisamment larges, l'énergie n'est pas sensible aux choix de R_{MT} . Cependant, les effets relativistes sont souvent pris en compte seulement à l'intérieur des sphères et dans ce cas l'Hamiltonien dépend des rayons. Donc lorsque les effets relativistes sont importants, le rayon R_{MT} ne peut pas être pris simplement comme paramètre variationnel.

II.5.4. Le Potentiel :

A l'intérieur des sphères MT le potentiel est exprimé sous la forme de sommation des harmoniques du réseau :

$$V_{\alpha}(r) = \sum_h V_{\alpha,h}(r) D_{\alpha,h}(r) \quad (\text{II. 53})$$

où les fonctions « $D_{\alpha,h}(r)$ » sont les harmoniques du réseau invariante sous les opérations de symétrie du groupe ponctuel et « α » s'étend sur les sphères inéquivalentes en unité de cellule.

Dans la région interstitielle le potentiel est développé en série de Fourier :

$$V_i(r) = \sum_G e^{iGr} V(G) \quad (\text{II. 54})$$

La sommation dans l'équation est reportée sur la symétrie étoile (symmetry stars) du réseau réciproque. Le niveau zéro des potentiels est pris de façon à avoir le potentiel moyen dans la région interstitielle nul.

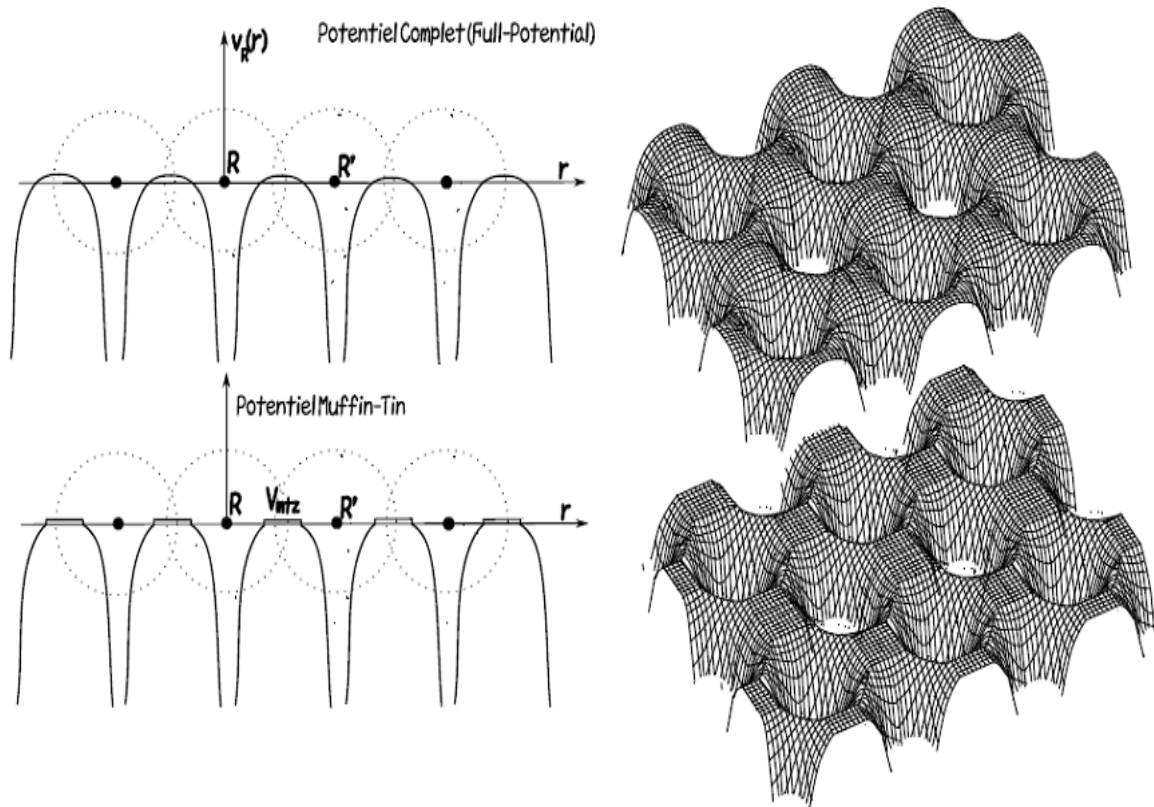


Figure II-3 : Potentiel complet (Full-Potential) et le potentiel de Muffin-Tin [33].

$$U(r) = \begin{cases} V(|r - R|) & \text{pour } |r - R| < r_0 \\ V(r_0) = 0 & \text{pour } |r - R| > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 55})$$

Une fois le potentiel d'entrée introduit, sous la forme précédente, le calcul FP-LMTO procède par formation, en premier, de vrai potentiel dans les sphères MT (sphérique en moyen dans les MT est nul dans la région interstitielle) et utiliser par la suite ce potentiel pour construire les fonctions de base.

II.5.5. Les fonctions de base :

a) interstitiels :

Dans la région interstitielle (I), les fonctions de base sont une sommation de Bloch des fonctions harmonique de Hankel ou Neumann multipliés par des harmoniques sphériques :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) |_{r \in I} = \sum_R e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} K_{l_i}(\kappa_i, |\vec{r} - \vec{\tau}_i - \vec{R}|) y_{l_i m_i}(D_{\tau_i}(|\vec{r} - \vec{\tau}_i - \vec{R}|)) \quad (\text{II. 56})$$

la rotation « D_{τ} » prend des arguments des coordonnées locaux pour chaque site « τ » et la sommation est reportée sur tous les vecteurs du réseau R . La fonction à droite de l'équation (II.56) est des fois nommée fonction enveloppe. Les fonctions de base sont spécifiées par les paramètres suivants : les sites du réseau τ en unité de la cellule sur lesquelles sont basées les ondes sphériques, les paramètres du moment angulaire « l » et « m » de l'onde sphérique par rapport à la cellule parente et l'énergie cinétique k^2 des bases dans les interstitielles. Les paramètres angulaires l et m sont les états atomiques à partir desquels sont dérivées les fonctions d'état du cristal.

Il n'y a pas un simple algorithme pour distinguer l'ensemble des bons paramètres de l'énergie cinétique dans la région interstitielle. Cependant, l'ensemble optimal devra minimiser l'énergie. Ceci est faisable, mais il est coûteux (du point de vue temps de calcul) même pour des systèmes relativement simples.

b) Muffin Tin :

Dans les sphères MT, les fonctions bases sont une combinaison linéaire d'ondes sphériques ajustées de manière continue et dérivable à la fonction enveloppe. Cette fonction « K » peut être étendue en série de fonctions sphériques de Bessel autour de chaque site interstitiel à l'exception de son centre, et les fonctions de base dans la sphère MT pour $R=0$ sont données par :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) |_{r_{\tau} = s_{\tau}} = \sum_R e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_L y_L(D_{\tau} \hat{r}_{\tau}) \left(K_l(\kappa_i, s_{\tau}) \delta(\vec{R}, 0) \delta(\tau, \tau_i) \delta(L, L_i) \right. \\ \left. + J_L(\kappa, s_{\tau}) B_{L, L_i}(\kappa_i, \vec{r} - \vec{\tau} - \vec{R}) \right) \quad (\text{II. 57})$$

$$= \sum_L y_L(D_{\tau} \hat{r}_{\tau}) \left(K_l(\kappa_i, s_{\tau}) \delta(\tau, \tau_i) \delta(L, L_i) + J_L(\kappa, s_{\tau}) B_{L, L_i}(\kappa_i, \vec{r} - \vec{\tau} - \vec{R}) \right) \quad (\text{II. 58})$$

Où ($\vec{r}_\tau = \vec{r} - \vec{\tau}$) et B sont équivalents aux paramètres de structure de la méthode KKR [34]. La transformation unitaire appliquée à B alterne les composants des coordonnées du site local de gauche à droite. L'équation (II.58) peut être exprimée de manière compacte par la définition d'un vecteur ligne à deux éléments :

$$K_l(\kappa, r) = (K_l(\kappa, r), J_l(\kappa, r)) \quad (\text{II. 59})$$

et un vecteur colonne à deux composants :

$$S_{L,L'}(\kappa, \vec{\tau} - \vec{\tau}', \vec{k}) = \begin{pmatrix} \delta(\tau, \tau')\delta(L, L') \\ B_{L,L'}(\kappa, \vec{\tau} - \vec{\tau}', \vec{k}) \end{pmatrix} \quad (\text{II. 60})$$

Alors la valeur des fonctions de base dans les bornes des MT sont simplifiées par :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) |_{r_\tau=s_\tau} = \sum_L y_L (D_\tau \hat{r}_\tau) K_l(\kappa_i, s_\tau) S_{L,L_i}(\kappa_i, \vec{\tau} - \vec{\tau}', \vec{k}) \quad (\text{II. 61})$$

La partie radiale des fonctions de base dans les sphères MT est une combinaison linéaire fonction semblable aux fonctions atomiques « ϕ » et leurs dérivées énergétiques « ϕ » ajustées de manière continue et dérivable à la fonction radiale K dans l'équation (II.58). Regroupant ϕ et ϕ dans un vecteur ligne :

$$U(e, r) \equiv (\phi(e, r), \phi(\dot{e}, r)) \quad (\text{II. 62})$$

La condition d'ajustement peut être exprimée par

$$U(e, r)\Omega(e, \kappa) \equiv K(\kappa, s) \quad (\text{II. 63})$$

et

$$U'(e, r)\Omega(e, \kappa) \equiv K'(\kappa, s) \quad (\text{II. 64})$$

où Ω est une matrice d'ordre 2.

Dans cette méthode les fonctions bases correspondant à multiple nombre quantique principale sont comprises dans un seul nombre quantique, base complètement hybridée. Ceci est réalisé simplement par l'utilisation des fonctions ϕ et ϕ calculées par les énergies $\{e_{nl}\}$ correspondant à différents nombres quantiques principales n afin de décrire la dépendance radiale des bases par rapport au MT sphère. Ainsi, un autre paramètre spécifie les fonctions de base, ce sont l'ensemble d'énergies $\{e_{nl}\}$ qui seront utilisés pour calculer les fonctions de base radiale ϕ_{nl} et ϕ_{nl} à leur tour, utilisé pour formuler les fonctions de

base dans les sphères MT pour chaque type de symétrie. Donc, les fonctions de base dans la sphère MT sont :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) |_{r_\tau < s_\tau} = \sum_L^{l \leq l_m} U_{tL}(e_i, D_\tau \vec{r}_\tau) \Omega_{tL}(e_i, \kappa_\tau) S_{L, L_i}(\kappa_i, \vec{r} - \vec{r}^i, \vec{k}) \quad (\text{II. 65})$$

Où e_i désigne ‘‘utiliser le paramètre d’énergie e_{nl} correspondant au nombre quantique principal spécifié à la base i ’’ et :

$$U_{tL}(e_i, r) \equiv y_L(\hat{r}) U_{tL}(e, r) \quad (\text{II. 66})$$

Un autre paramètre introduit dans l’équation (II.65) c’est le moment angulaire de coupure l_m . Dans la plupart des cas la convergence de l’énergie totale est obtenue pour $l_m \sim 4-8$.

II.5.6. Procédure de Calcul :

Les sommations de Bloch sont évaluées dans les sphères en utilisant les fonctions de structure calculées, et recalculées à chaque itérations lorsque l’ensemble des paramètres énergétiques sont réévalués. Dans la région interstitielle, les fonctions de base (équation II.56) sont déterminées par le développement de la sommation des fonctions de Neumann, chacune avec une extension arbitraire dans la sphère MT en série de Fourier. La construction des éléments de la matrice du Hamiltonien est effectuée ensuite soit par une expression analytique ou simple intégrale radiale dans les sphères et par convolution avec une fonction échelon (Step function) dans la région interstitielle, en prenant soin d’inclure le nombre nécessaire de composante Fourier dans cette fonction échelon. La matrice enveloppe est construite d’une manière similaire et la diagonalisation du hamiltonien effectuée par les techniques standards.

II.5.7. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO [35] :

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. En réalité :

- 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 des sphères 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.

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 :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r) dr + F[\rho(r)]$$

- 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 entre deux fonctions d'onde.

Bibliographie 2^{ème} :

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc.Camb. Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61,126 (1930).
- [5] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [6] L.H. THOMAS. Proc. Cambridge Philos. Soc., 23,542 – 548, (1928).
- [7] E. FERMI, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [10] M.B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [11] J.P. Perdew, A. Zunge, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [12] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [13] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [14] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [15] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [16] J.P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [17] E. Betranhandy, thèse doctorat N° d’ordre : 3028 « Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques », (2005).
- [18] O.K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973).
- [19] O.K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys. 26, 905 (1973).
- [20] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [21] A.R. William, J. Kübler, and C.D. Gelatt, Phys. Rev. B 19, 6094 (1979).
- [22] H.L. Skriver, The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [23] O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984).
- [24] O.K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzel, in Highlights of Condensed-Matter Theory, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M.P. Tosi (North Holland, New York, 1985).

- [25] W.R.L. Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439 (1986).
- [26] G.W. Fernando, B.R. Cooper, M.V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys. Rev. Lett. 56, 2299 (1986).
- [27] J.M. Wills and B.R. Cooper, Phys. Rev. B 36, 3809 (1987).
- [28] M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem. Phys. 87, 7125 (1987).
- [29] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [30] M. Methfessel, C.O. Rodriguez, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 40, (2009).
- [31] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [32] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 16470 (1996).
- [33] J.M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani, and D.L. Price, Full-Potential LMTO total energy and force calculation, Electronic Structure and Physics Properties of Solids, H. Dreysse (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, pp 148-167. (2000).
- [34] M. Adel F. Al Alam, Thèse Doctorat, L'université de Bordeaux, le 26 Mai 2009.
- [35] S. BENALIA, Thèse doctorat, SIDI BEL ABBES, soutenue le 30 Novembre 2009.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Récemment, des efforts ont été faits sur les différents matériaux semi-conducteurs parce qu'ils sont utilisés dans des domaines d'applications remarquables grâce à ses propriétés intrinsèques appropriées. Les super-réseaux ont été mis à disposition pour une utilisation dans de nombreuses applications en raison de l'évolution de leurs techniques de production, tels que le processus SILO (Strain-Induced Lateral-layer Ordering) [1,2], l'épitaxie par jets moléculaires MBE (Molecular Beam Epitaxy) [2,3] et dépôt par vapeur chimique à très basses pressions LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) [2,4]. Le développement des super-réseaux est activement recherché par l'étude des propriétés de super-réseaux dont la taille réduite et la dimensionnalité d'une part et d'autre part par la compréhension de leurs propriétés dans le cadre de la conception de nouveaux dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Les super-réseaux sont des structures qui se constituent de deux types de semi-conducteur (s.c), avec un type (s.c1) agissant comme un puits quantique et l'autre (s.c2) agissant comme une barrière quantique [2]. Les structures des super-réseaux le plus largement étudiées de Tellure/Sélénium sont ZnTe/ZnSe et BeTe/ZnSe [5].

L'objectif de ce travail est d'extraire les paramètres physiques à partir des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires (BeTe et ZnSe) et leurs super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ (où n et m sont des nombres de monocouches; $n = 1, 2, 3, 4$, ou 5 ; $m = 1, 2, 3, 4$, ou 5) et comparer avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents. Nous cherchons à évaluer plus attentivement et avec précision les effets de configurations de super-réseaux différents sur les propriétés électroniques et en particulier d'observer une dépendance du comportement de bande sur les couches utilisées.

Nous étudions donc les propriétés structurales, électroniques et optiques de neuf super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ avec la structure tétragonale en utilisant la méthode FP-LMTO (Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital).

Ce chapitre est organisé comme suite: en sec. III.2, nous donnons une courte description de la méthode employée ainsi que ses détails des calculs. En sec. III.3, les paramètres structuraux, les structures de bandes et les propriétés optiques sont présentées et analysées. Des conclusions sont tirées dans la dernière section.

III.2. Méthodologie de calcul :

Nous avons calculé par la méthode FP-LMTO les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires (BeTe et ZnSe) et leurs super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$. Le calcul a été fait pour BeTe et ZnSe dans la structure cristalline zinc blende. Nous avons utilisé le code LmtART [6,7] pour les calculs d'énergie total des orbitales muffin-tin linéaire (FP-LMTO). Cette méthode est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [8,9]. Les effets d'échange et corrélation sont traités par l'approximation locale de densité de Perdew et Wang (LDA-PW) [10].

La densité de charge est représentée à l'intérieur des sphères muffin tin (MTS) par des harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\text{max}} = 6$. L'intégration des points k sur la zone de Brillouin est effectuée en utilisant la méthode du tétraèdre [11]. Pour SR(m,n) des grilles (6.6.6), (8.8.8) et (10.10.10) sont utilisées pour $m+n=2$, $m+n=4$ et $m+n=6$ respectivement. Les calculs cohérents sont considérés être convergés à moins de 10^{-6} pour l'énergie total.

Les valeurs des rayons des sphères (RMT) et le nombre des ondes planes (NPLW) utilisé pour les calculs sont listés dans le tableau III-1.

Compounds	NPLW (Total)	$E_{\text{cut}}(\text{Ryd})$	RMT(u.a)			
			Be	Te	Zn	Se
BeTe	5064	101.8719	2.012	2.561	-	-
ZnSe	5064	99.5033	-	-	2.221	2.406
(BeTe) ₁ /(ZnSe) ₁	16242	137.1748	2.122	2.476	2.122	2.476
(BeTe) ₂ /(ZnSe) ₂	32458	137.0922	2.024	2.526	2.165	2.392
(BeTe) ₃ /(ZnSe) ₃	48690	137.6625	2.020	2.540	2.158	2.401
(BeTe) ₁ /(ZnSe) ₃	32458	137.0651	2.123	2.477	2.180	2.392
(BeTe) ₃ /(ZnSe) ₁	32458	137.3635	2.022	2.540	2.121	2.474
(BeTe) ₂ /(ZnSe) ₄	48690	137.3247	2.022	2.528	2.172	2.401
(BeTe) ₄ /(ZnSe) ₂	48690	137.6141	2.020	2.546	2.140	2.431
(BeTe) ₁ /(ZnSe) ₅	48690	137.0638	2.123	2.477	2.182	2.401
(BeTe) ₅ /(ZnSe) ₁	48690	138.0711	2.017	2.548	2.108	2.475

Tableau III-1: Paramètres utilisés dans les calculs: nombre des ondes planes (NPLW), énergie de rupture (E_{cut} en Rydberg) et les rayons muffin-tin (RMT en u.a).

III.3. Résultats et discussions :

III.3.1. Propriétés structurales :

Le premier pas important pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau quelconque donné est la détermination des propriétés structurales à partir de sa structure à l'échelle microscopique. La première étape, nous avons déterminé les propriétés structurales des composés binaires BeTe et ZnSe dans la structure zinc blende (ZB). Le paramètre du réseau à l'équilibre est calculé en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Birch [12] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8}B_0V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16}B_0(B'_0 - 4)V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \sum_{n=4}^N \gamma_n \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^n \quad (\text{III.1})$$

Où :

E_0 : L'énergie d'équilibre.

V_0 : Le volume d'équilibre.

B_0 : Le module de compressibilité.

B'_0 : La première dérivée du module de compressibilité.

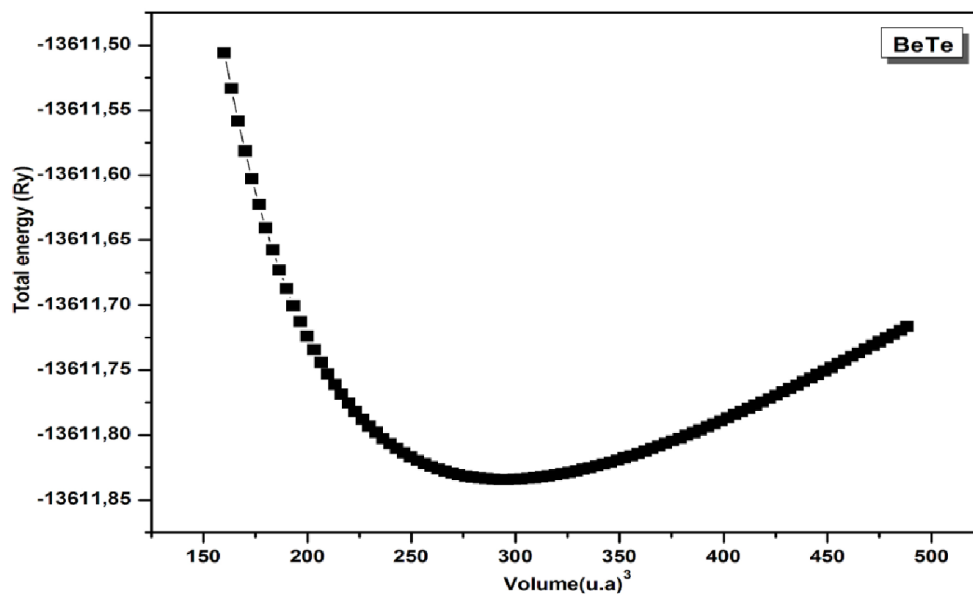
N : L'ordre d'ajustement.

La constante du réseau « a_0 » correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E(V)$. Le module de compressibilité B_0 mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. Le module de compression B_0 est déterminé par [13] :

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

où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V . La dérivée du module de compressibilité B'_0 est considérée habituellement entre 3 et 5.

Dans la figure (III-1) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les binaires BeTe et ZnSe dans leurs structures zinc-blende.



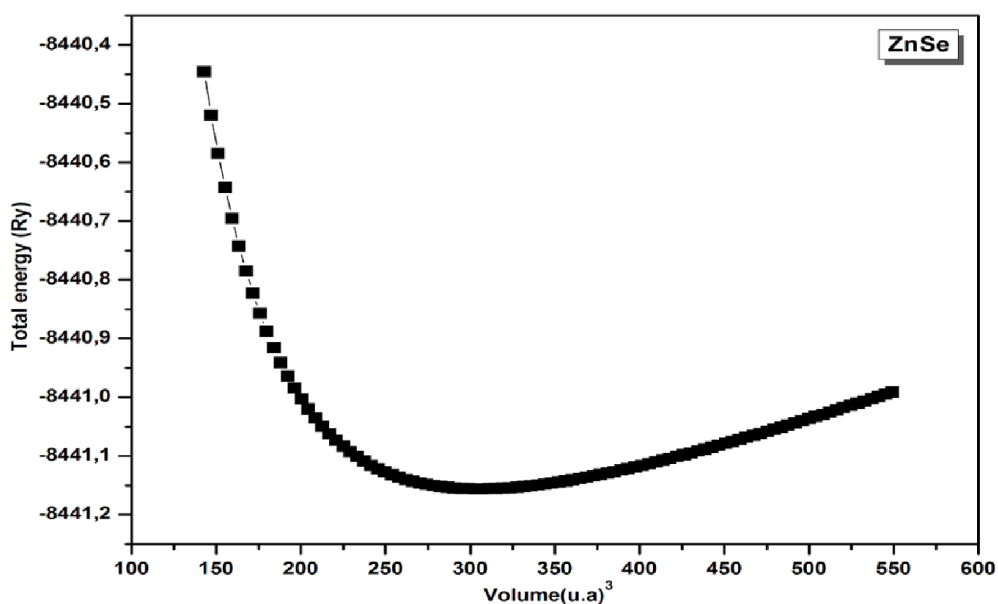


Figure III-1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour le BeTe et ZnSe.

Les paramètres structuraux calculés sont résumés dans le tableau III-2 pour BeTe et ZnSe. Les résultats des travaux expérimentaux et théoriques précédents sont indiqués à titre de comparaison.

		$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
BeTe	Nos calculs	5.588[14]	56.448[14]	3.620[14]
	Expérience	5.617[15]	66.800[15]	4[15]
	Théorie	5.581[16], 5.58[17], 5.53[18], 5.556[19], 5.531[20], 5.556[21]	62.36[16], 60[17], 71[18,20], 55[19], 64.90[21]	3.69[16], 3.72[17], 3.38[18], 3.56[19], 3.377[20], 3.40[21]
ZnSe	Nos calculs	5.650[14]	59.680[14]	3.960[14]
	Expérience	5.667[22,23]	64.700[22]	4.77[22]
	Théorie	5.624[24], 5.618[25], 5.666[26,27], 5.578[28], 5.611[29]	71.82[24], 67.6[25], 67.32[26], 62.45[27], 71.84[28], 75.20[29]	4.88[24], 4.67[25], 4.05[27], 4.599[28], 4.57[29]

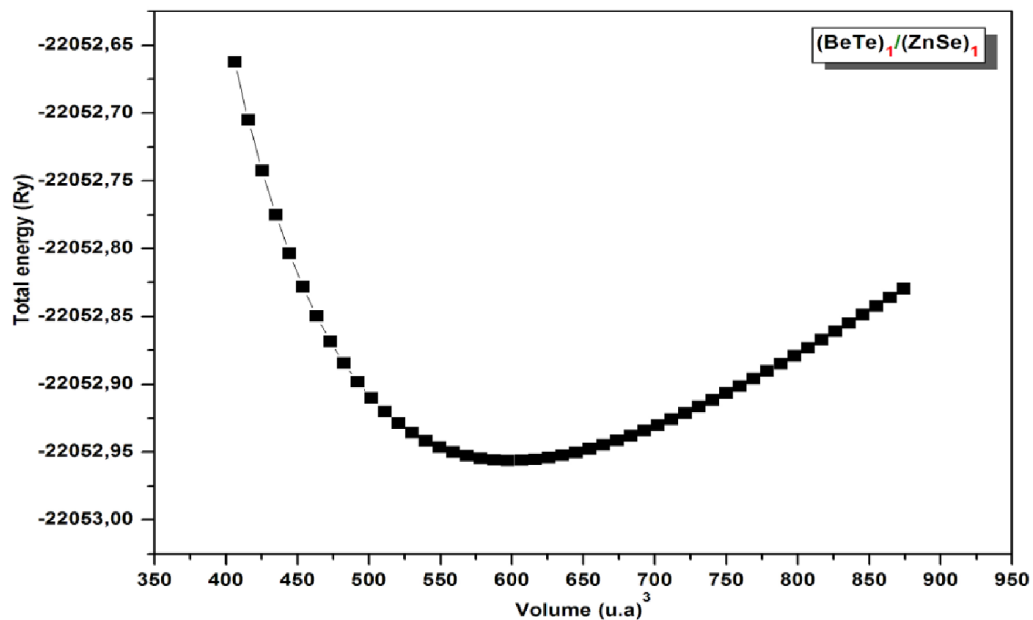
Tableau III-2: Les paramètres du réseau cristallin a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 pour BeTe et ZnSe.

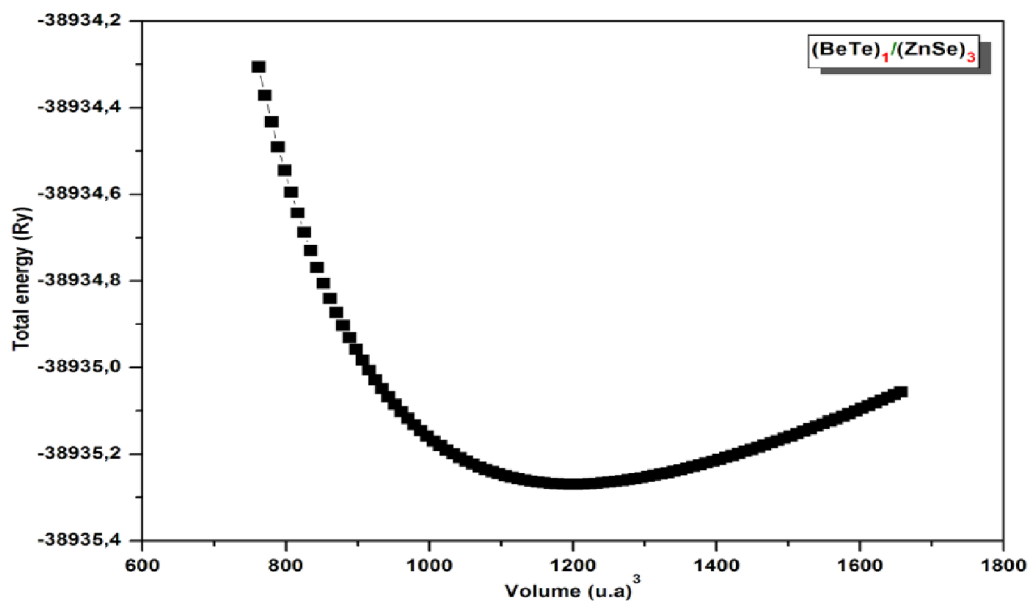
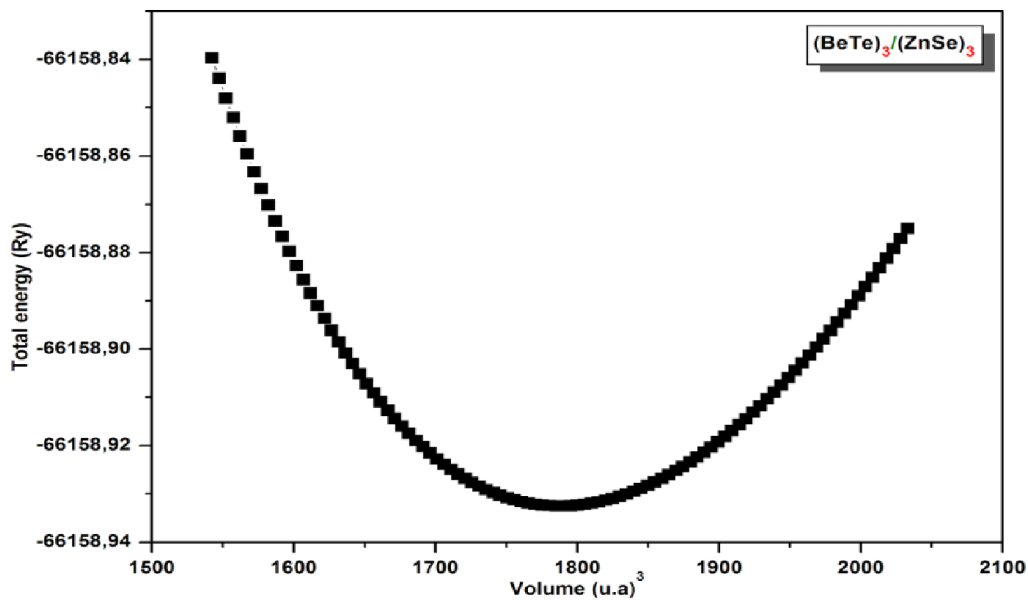
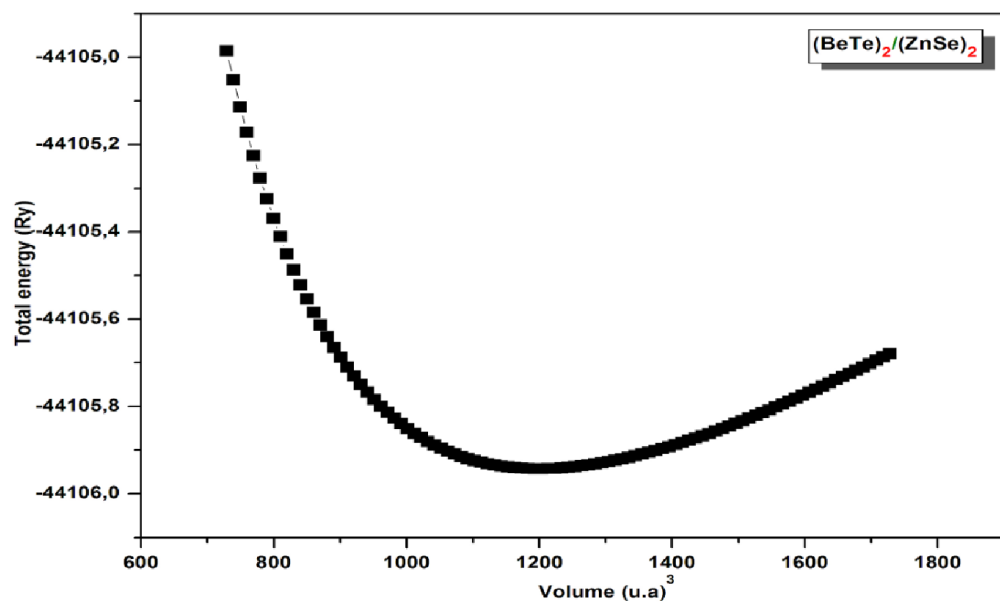
Nos résultats sont en d'accord raisonnable avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

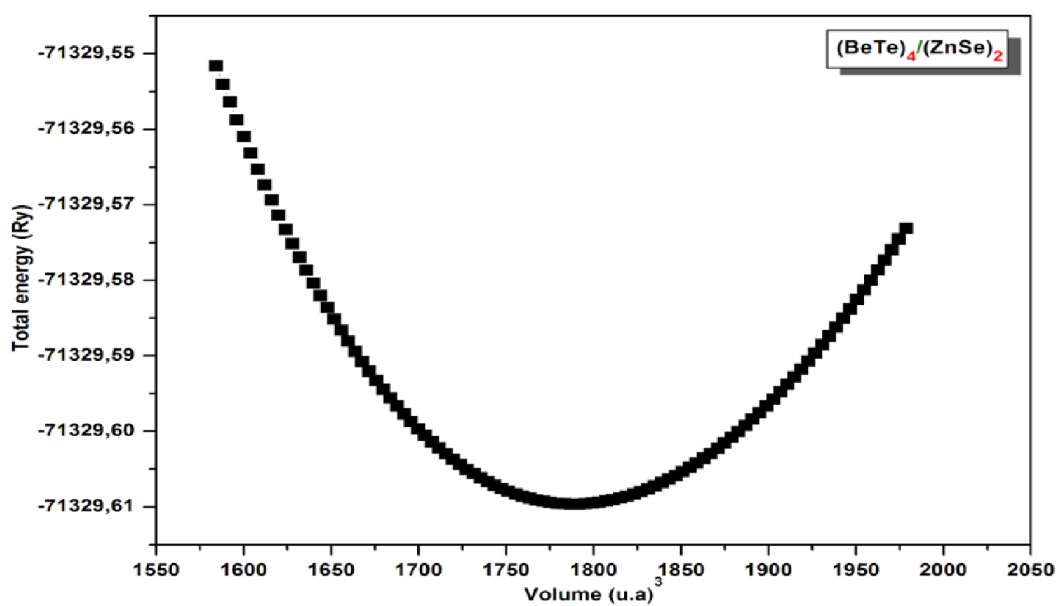
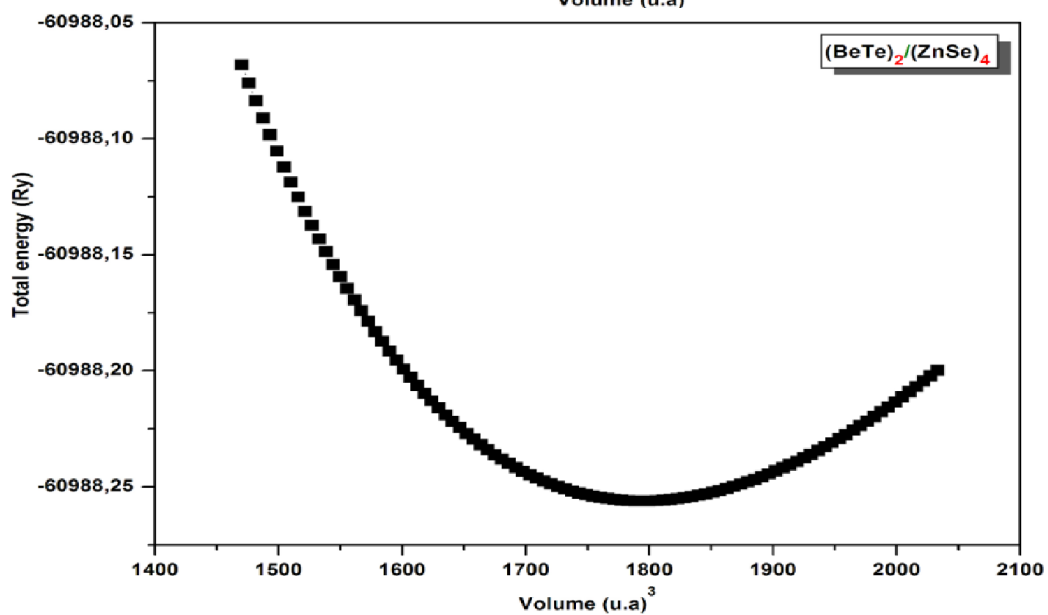
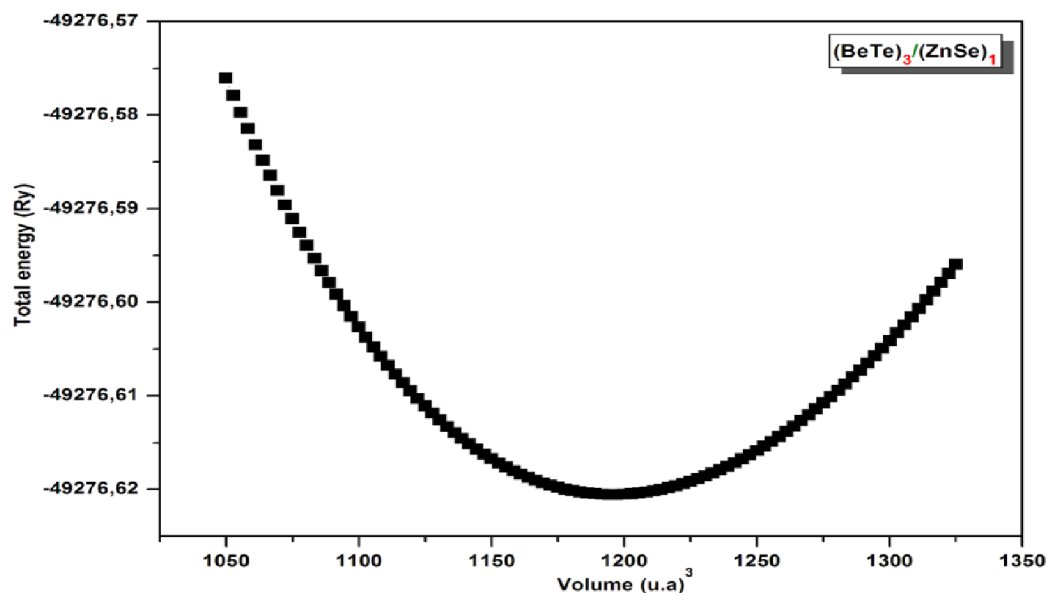
Dans la deuxième étape, nous étions intéressés à puits quantique des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ qui se constituent des composés binaires. Dans notre cas, (BeTe) joue le rôle de la barrière et (ZnSe) agit comme puits.

Dans le présent travail, les super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ sont constitués d'une alternance de n et m couches de BeTe et ZnSe suivant une direction de croissance spécifique. L'axe de croissance choisi est l'axe X (100) et les super-réseaux (n,m) présentent une symétrie tétragonale (n est le nombre de monocouches de BeTe , et m est le nombre de monocouches ZnSe). Le super-réseau (1,1) constitué d'une alternance de monocouche de BeTe et une de ZnSe , chaque monocouche contenant deux atomes, cette alternance augmente avec m et n . Le volume de la maille élémentaire est proportionnelle au nombre de monocouches. Pour les structures considérées, le paramètre de la maille à l'équilibre est calculé en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [12].

Dans la figure (III-2) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$.







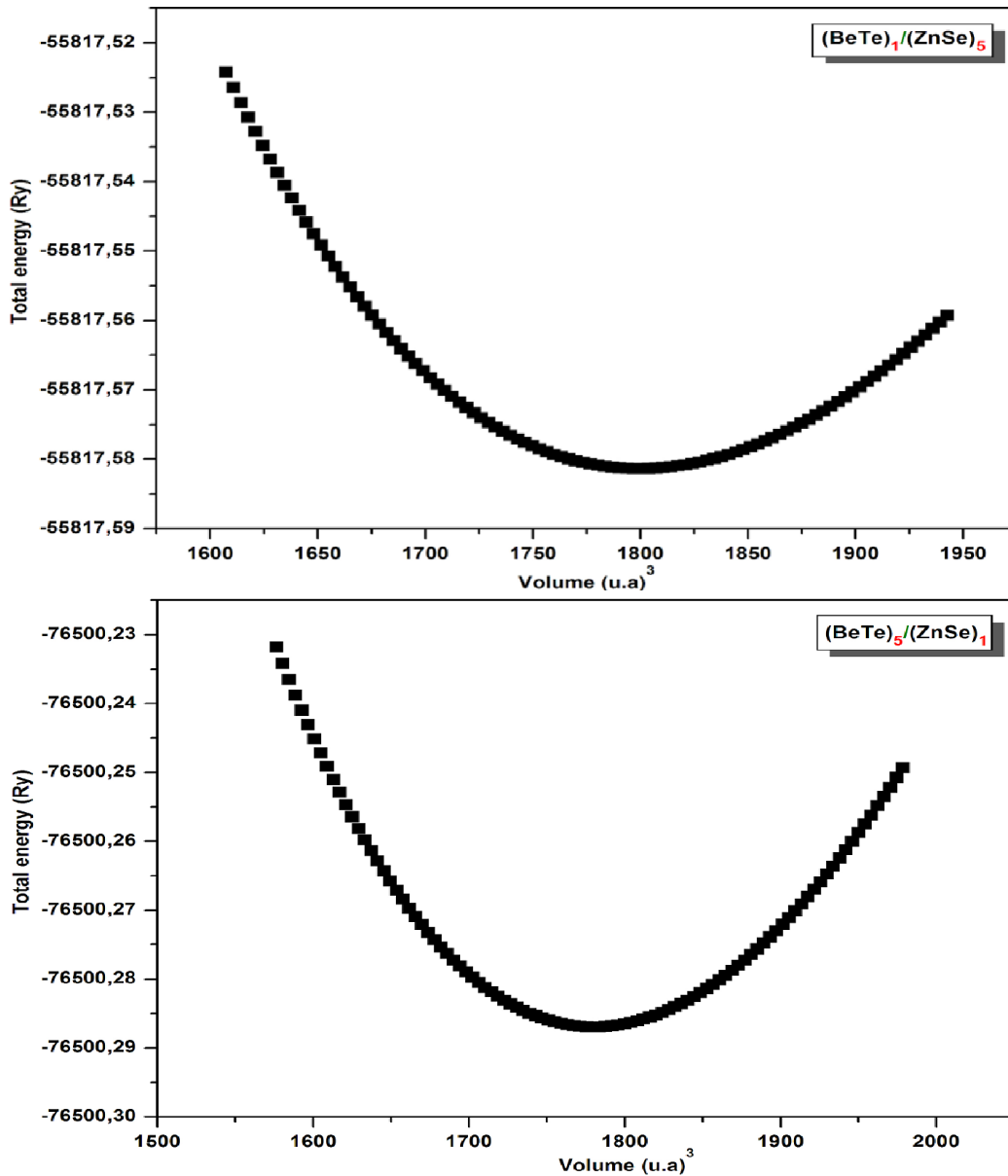


Figure III-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour le $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III-3. Les données prouvent que le paramètre du maille (1,1) est parmi les matériaux intéressants, ce qui donne une bonne interface épitaxiale et de minimiser la création de défauts; pour l'autre super-réseau avec $n = m$, les paramètres de réseau augmentent avec le nombre de couches utilisées. Enfin, pour $n \neq m$, on observe une légère différence de paramètre de maille, surtout lorsque le nombre de couches de BeTe augmente. Cette différence est due au rayon atomique du composé, ce qui provoque la compression du super-réseau.

		$a(\text{Å})$	B_0 (GPa)	B'_0
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_1$	Nos calculs	5.619	58.947	4.998
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_2$	Nos calculs	11.241	59.829	4.143
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_3$	Nos calculs	16.826	62.328	4.162
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_3$	Nos calculs	11.242	64.827	4.938
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_1$	Nos calculs	11.230	60.270	3.470
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_4$	Nos calculs	16.847	64.974	4.382
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-
$(\text{BeTe})_4/(\text{ZnSe})_2$	Nos calculs	16.830	61.299	3.171
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_5$	Nos calculs	16.863	65.856	4.646
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-
$(\text{BeTe})_5/(\text{ZnSe})_1$	Nos calculs	16.802	58.065	3.369
	Expérience	-	-	-
	Théorie	-	-	-

Tableau III-3: Les paramètres du réseau cristallin a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 pour super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ [14].

III.3.2. Propriétés électroniques :

III.3.2.1. Structures de bandes :

Pour les composés binaires et leurs super-réseaux, les structures de bandes électroniques ont été calculées aux paramètres de mailles d'équilibre. Les valeurs de l'énergie de la bande interdite (ou du gap) sont présentés dans les tableaux III-4 et III-5. Il est intéressant de noter que BeTe a une largeur de bande interdite indirecte avec le maximum de la bande de valence à Γ et la bande de conduction minimum à X, où, comme ZnSe a un effet gap direct avec le maximum de bande de valence (MBV) et la bande de conduction minimale (MBC) en Γ . Les gaps des bandes calculées pour les composés binaires sont en meilleur accord avec les résultats théoriques disponibles. Nous pouvons voir également que, en raison des approximations utilisées dans notre travail, les valeurs du gap sont sous-estimées comparés avec les données expérimentales.

	E_g (eV)		
	Notre calcul	Expérience	Calculs théoriques
BeTe	1.907[14]	2.7[30]	1.76[21], 1.8[18]
ZnSe	1.096[14]	2.82[31]	1.31[24], 1.863[32], 1.83[33]

Tableau III-4: Les valeurs de gap du composé binaire BeTe et ZnSe.

Composés	E_g (eV)	Nature
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_1$	1.829038	Gap direct
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_2$	2.102459	Gap direct
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_3$	1.933643	Gap direct
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_3$	1.582407	Gap direct
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_1$	1.858339	Gap indirect
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_4$	1.706723	Gap direct
$(\text{BeTe})_4/(\text{ZnSe})_2$	1.971915	Gap direct
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_5$	1.427891	Gap direct
$(\text{BeTe})_5/(\text{ZnSe})_1$	1.852561	Gap indirect

Tableau III-5: Les valeurs de gap des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ [14].

Les structures de bande électronique du BeTe et ZnSe sont calculés aux paramètres de mailles d'équilibres et sont représentées dans la figure III-3.

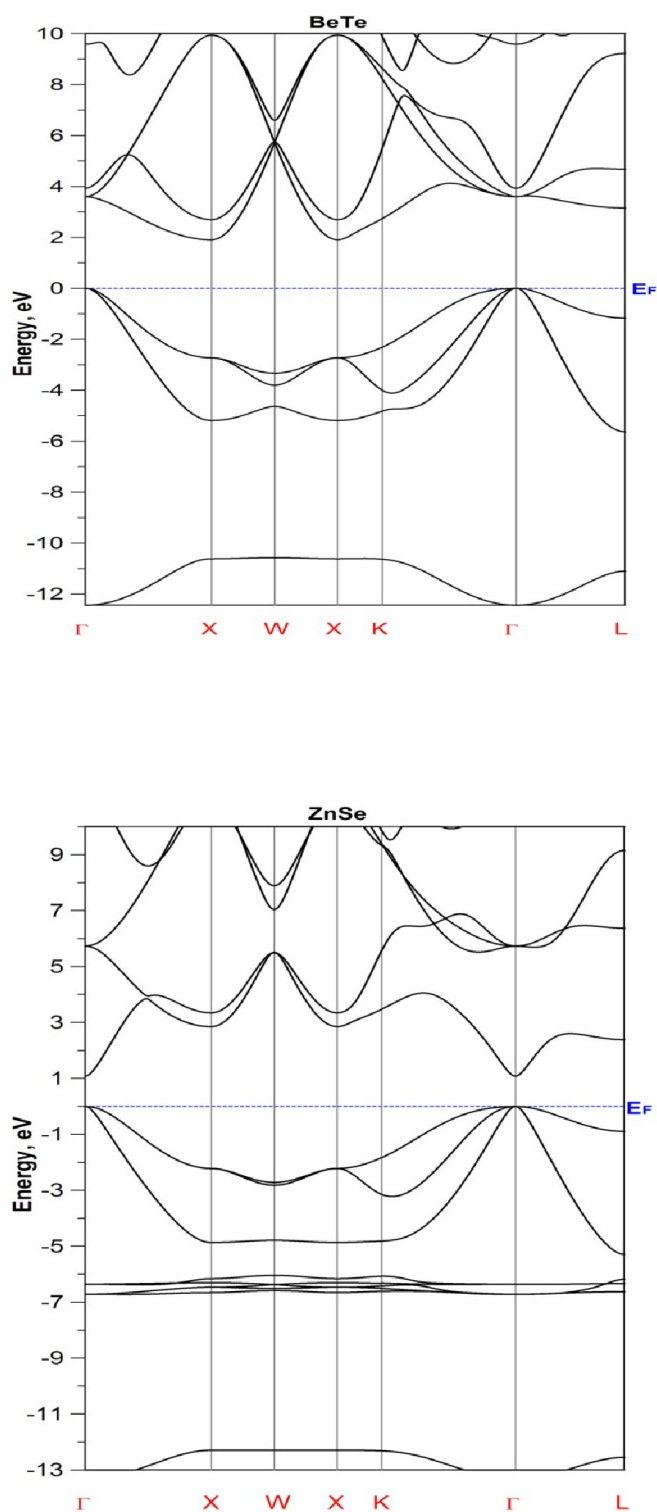
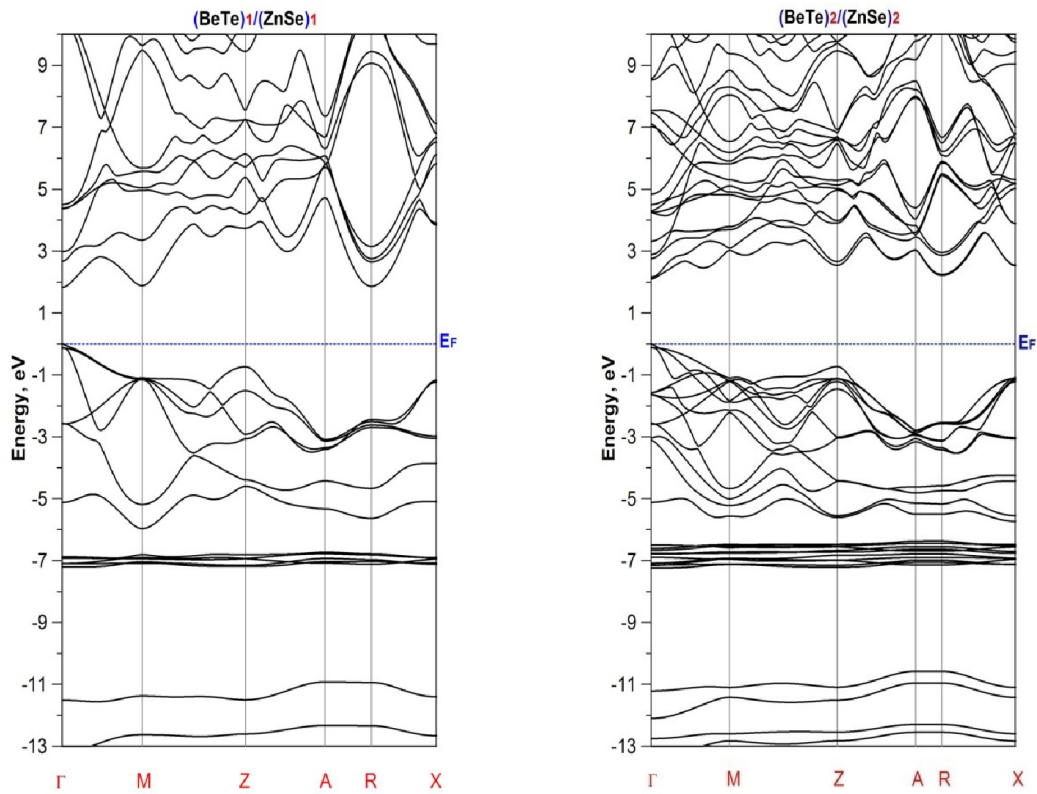
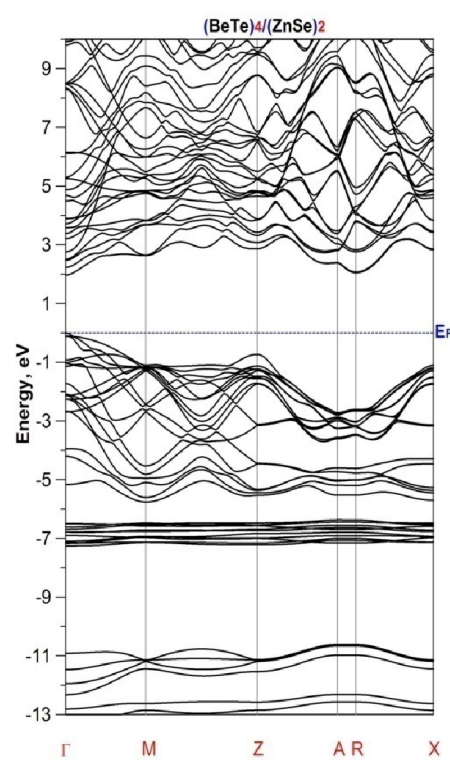
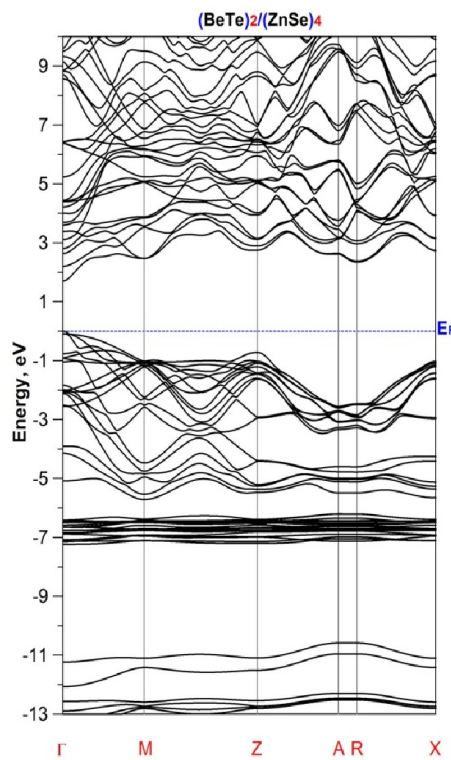
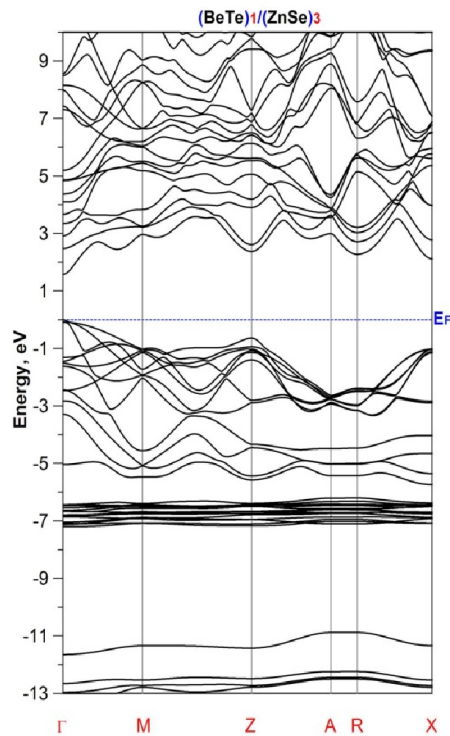
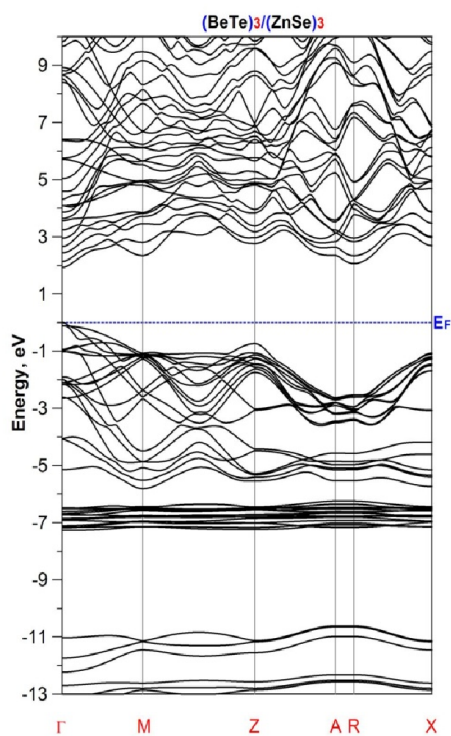


Figure III-3: Structure de bande électronique du BeTe et ZnSe[14].

Sur les figures III-4 et III-5, nous montrons les calculs de structures de bandes pour les super-réseaux à $n = m$ et $n \neq m$. L'examen de ces figures montre qu'ils présentent deux types du gap de bande: pour super-réseaux $n = m$, il y a un gap de bande directe à Γ , alors que pour $n > m$ le gap du bande de super-réseau est indirecte, avec MBV situé à Γ et MBC à R (sauf pour $n = 4$ et $m = 2$, où le gap est directe, mais est proche de Γ -R). Les valeurs de ces gaps sont de 1.428 à 2.102eV. Aucun résultat de super-réseaux précédents sont disponibles pour la comparaison; à partir des données des composées binaires (BeTe et ZnSe), nous concluons que la sous-estimation de bandes interdites par LDA s'applique également aux super-réseaux. Cette sous-estimation est due à une forte corrélation entre électrons 3d de Zn.





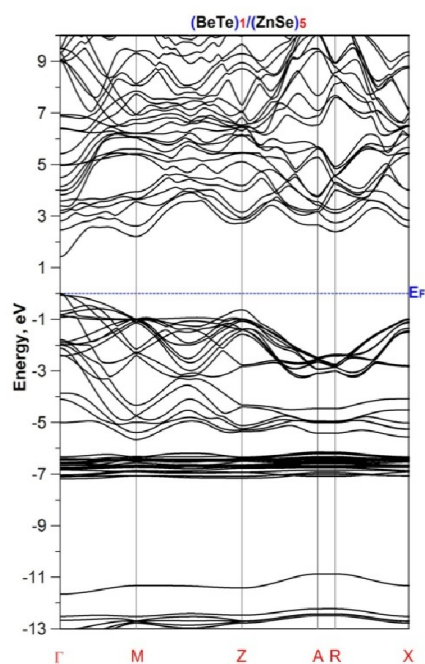


Figure III-4: Structure de bande électronique du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin à gap direct[14].

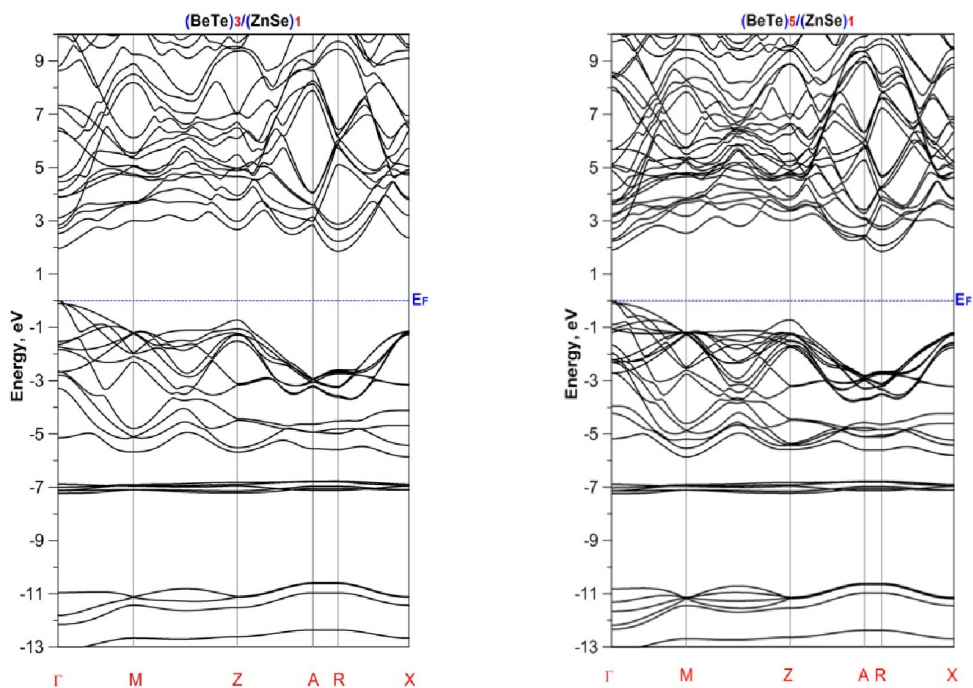
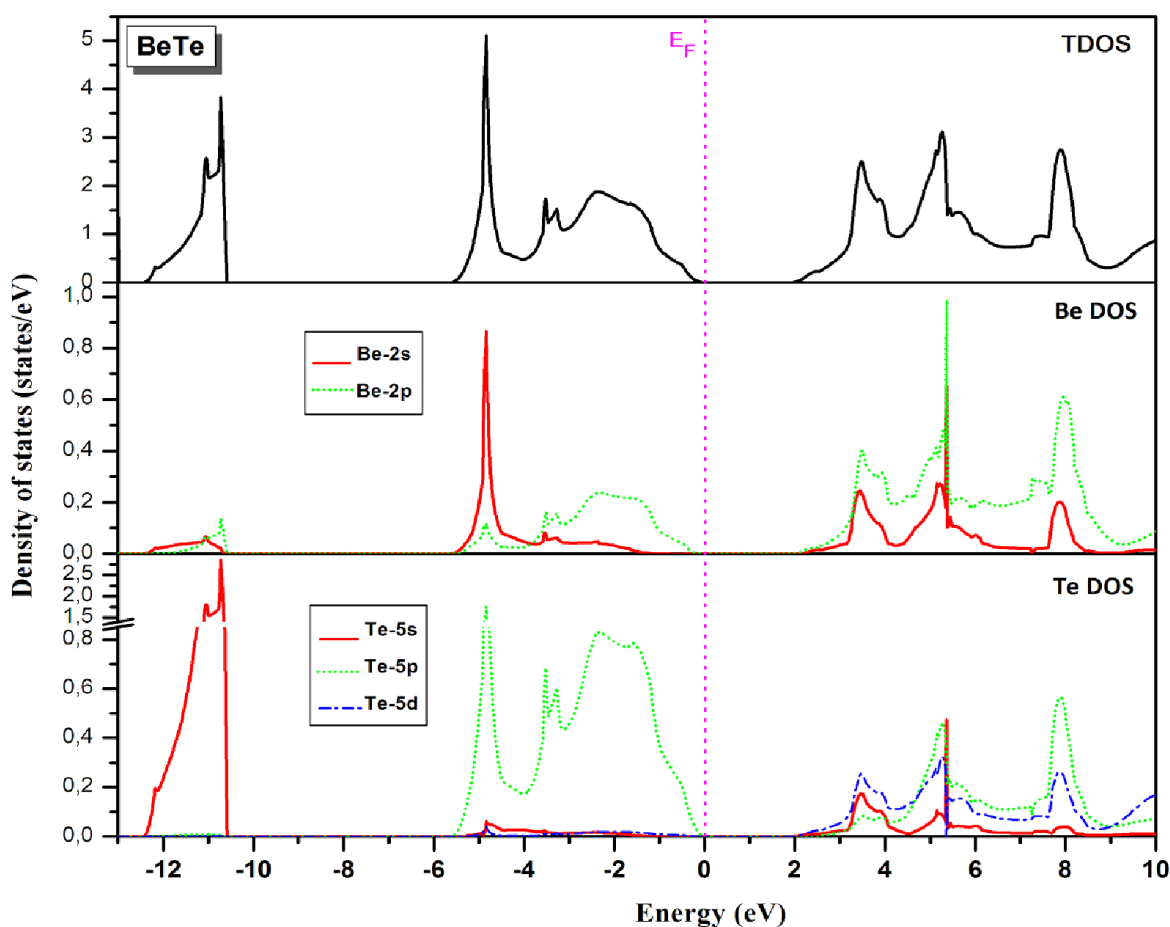


Figure III-5: Structure de bande électronique du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin à gap indirect[14].

III.3.2.2. Densité d'état :

Pour l'élucidation de la nature structurale des bandes électroniques, nous avons calculé la densité d'états (DOS) totale et partielle de ces composés, comme indiqué dans les figures III-6 et III-7. La figure III-6 montre qu'il existe des différences dans la densités d'états de bande de valence des deux composés binaires, avec trois régions présentes dans le DOS du ZnSe et deux régions présentes dans le DOS du BeTe. Cette différence est due à l'existence de la région centrale dominée par les états 3d-Zn du composé de ZnSe; mais pour les états "d" du Be sont vide pour le composé de BeTe.



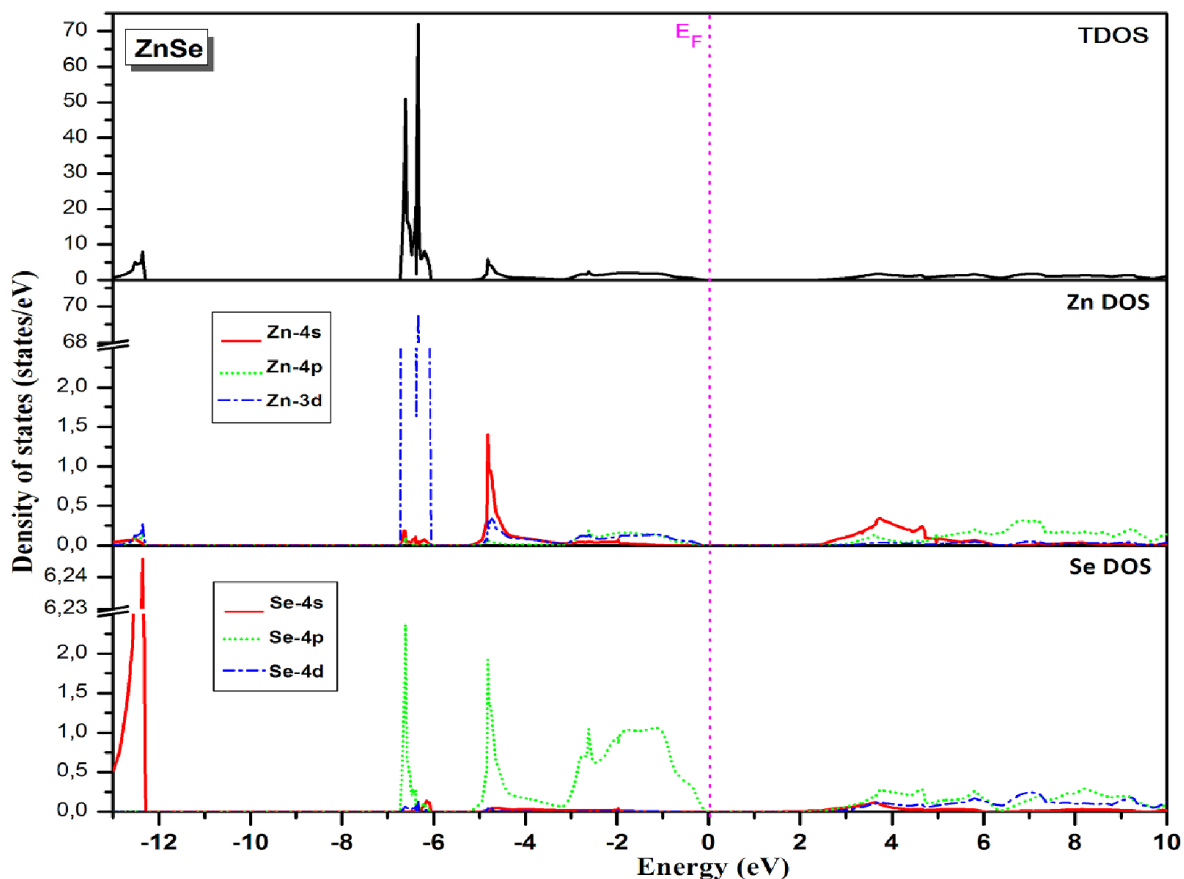
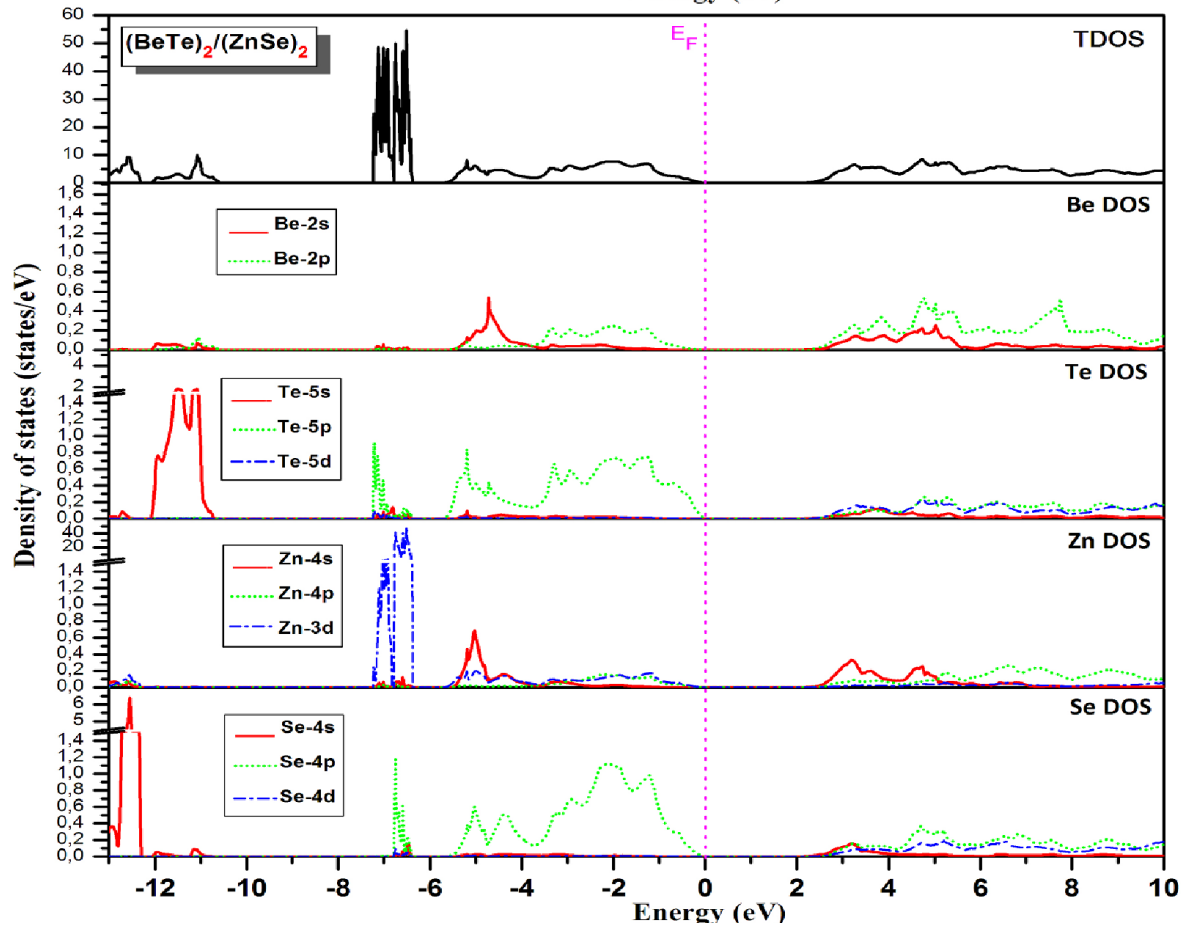
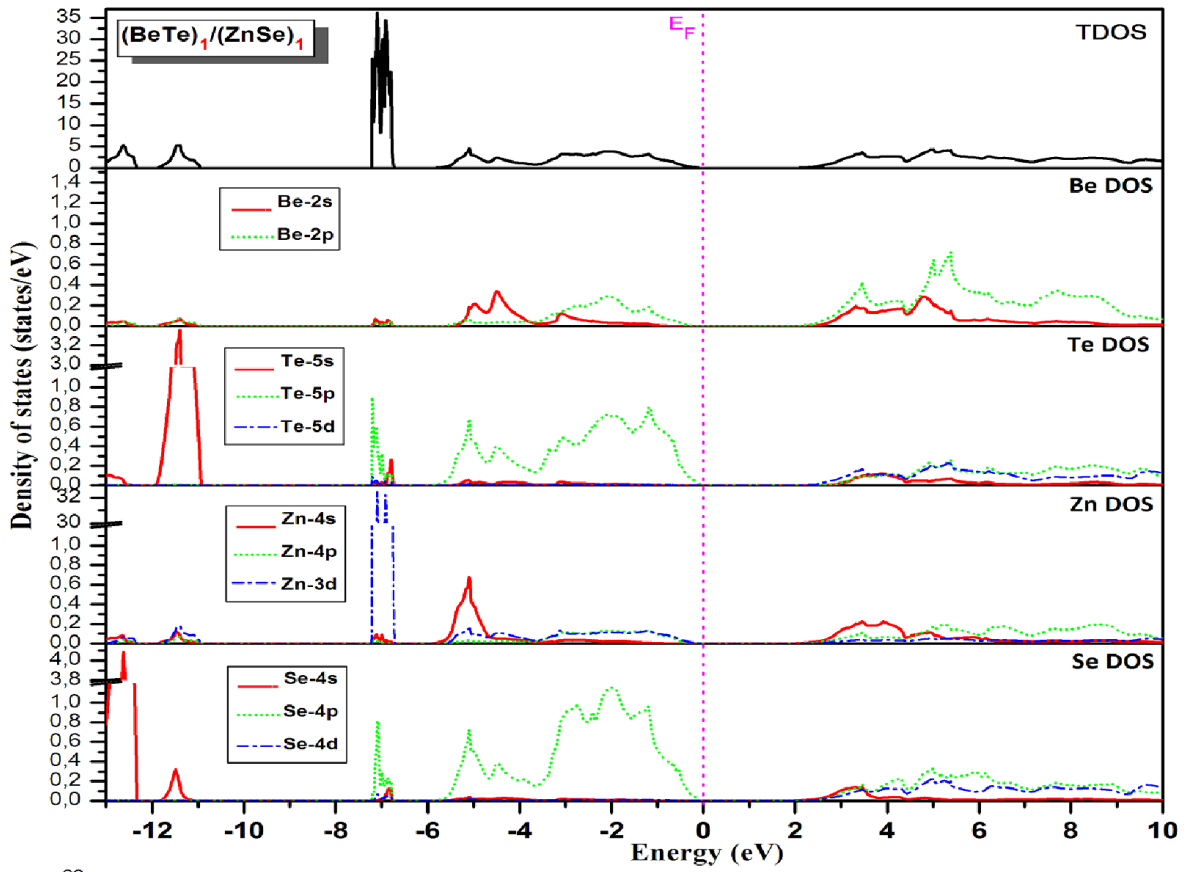
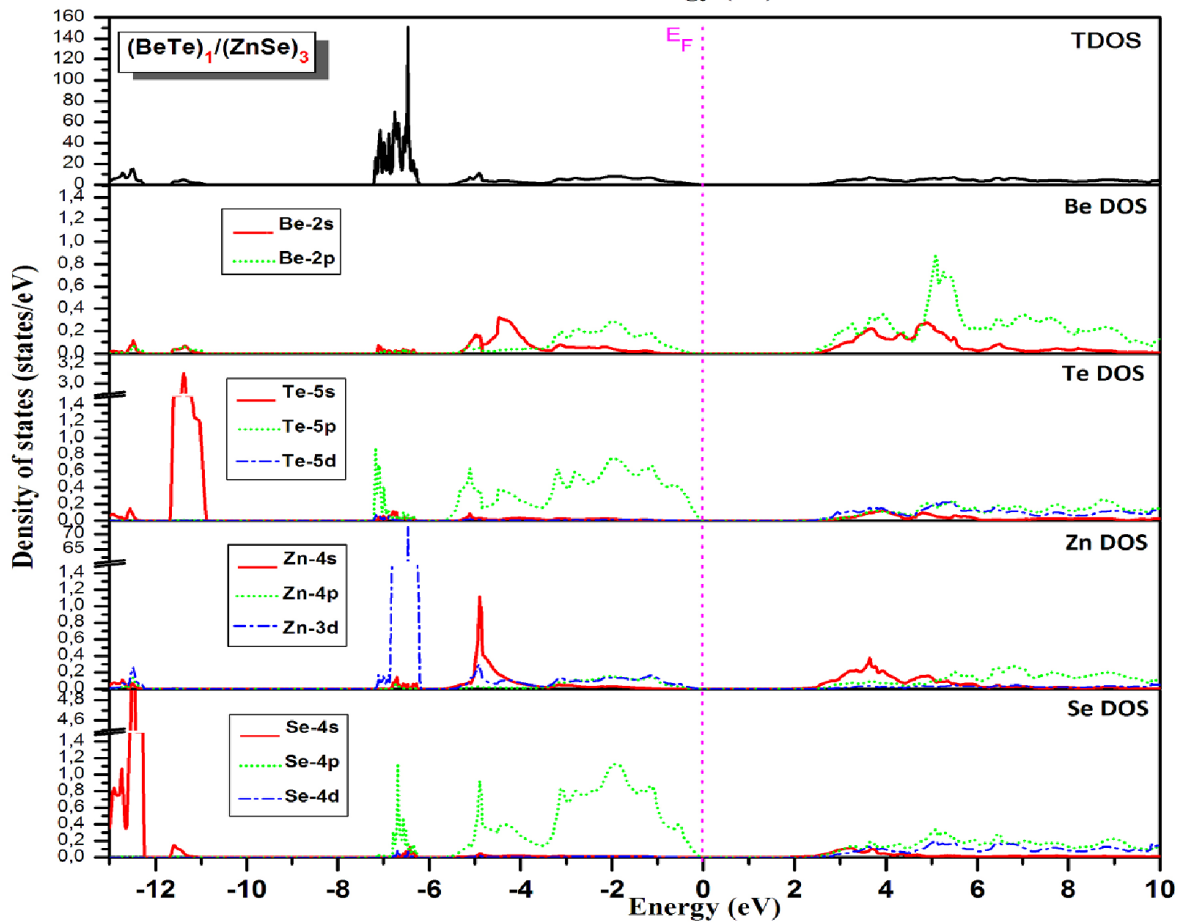
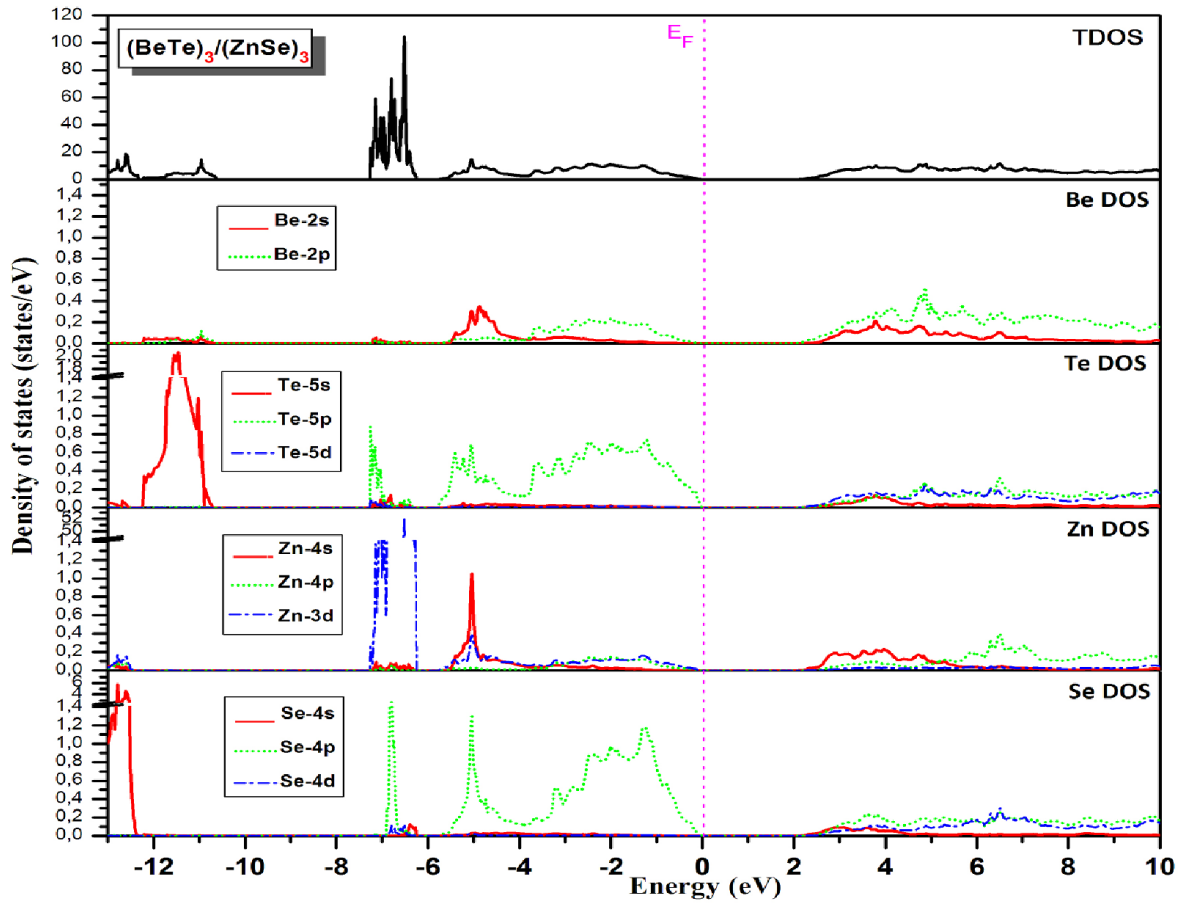


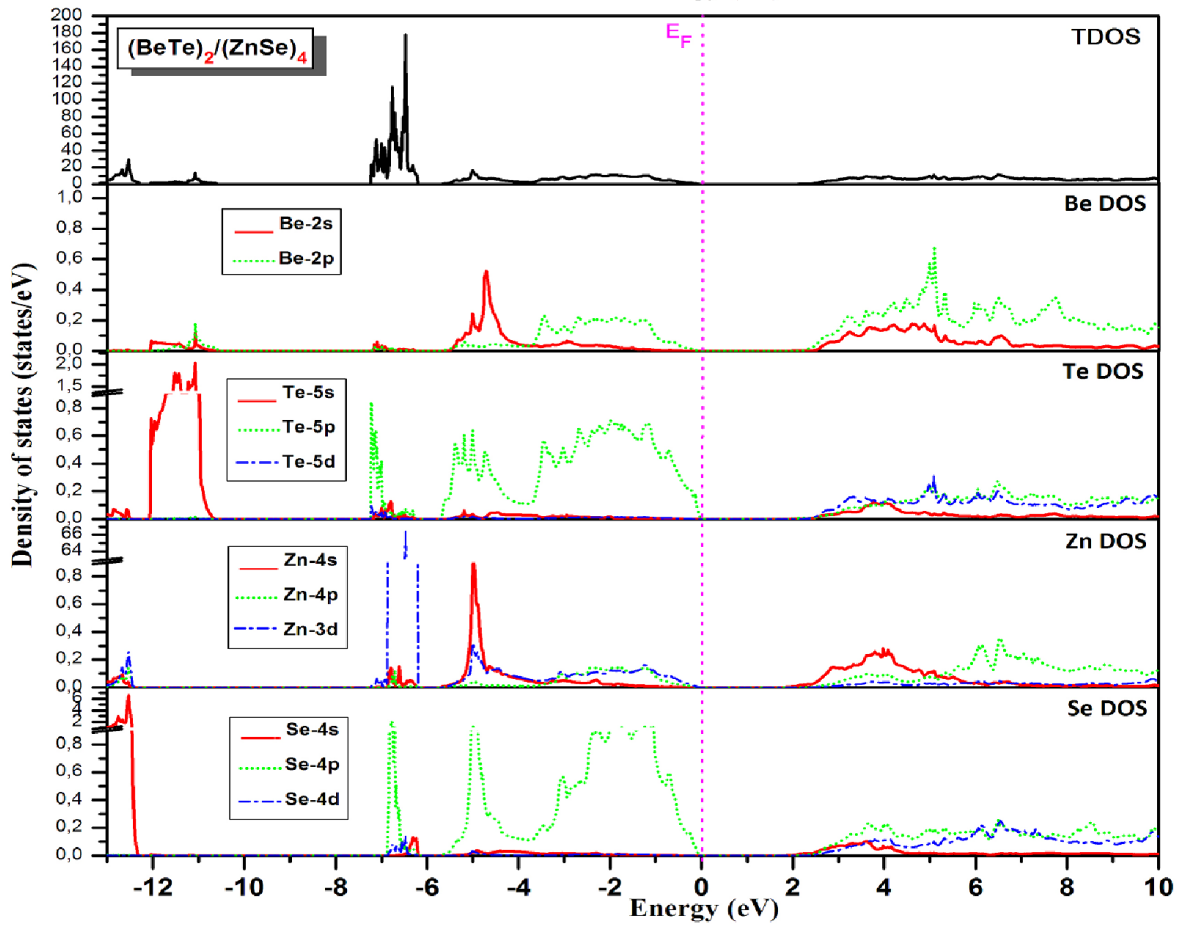
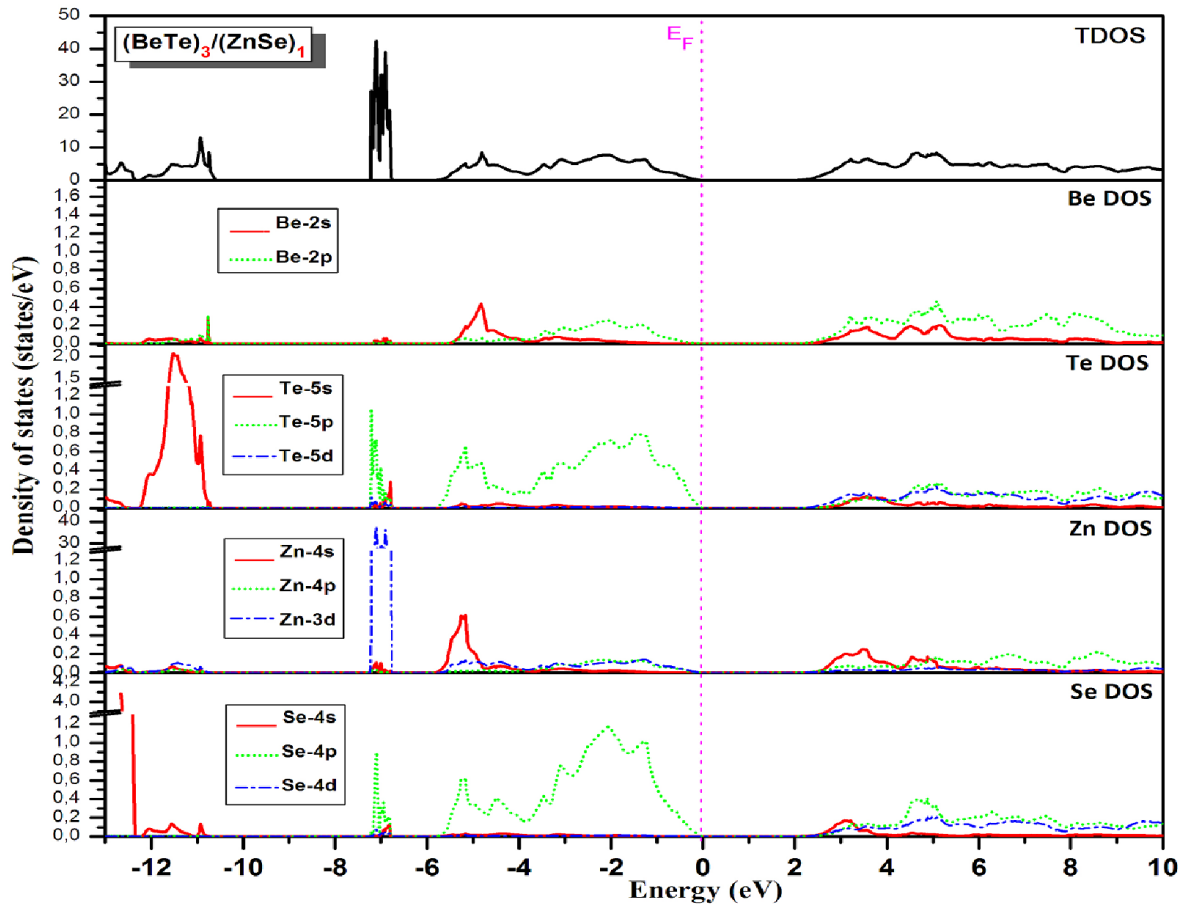
Figure III-6: Densité d'état totale et partielle de BeTe et ZnSe[14].

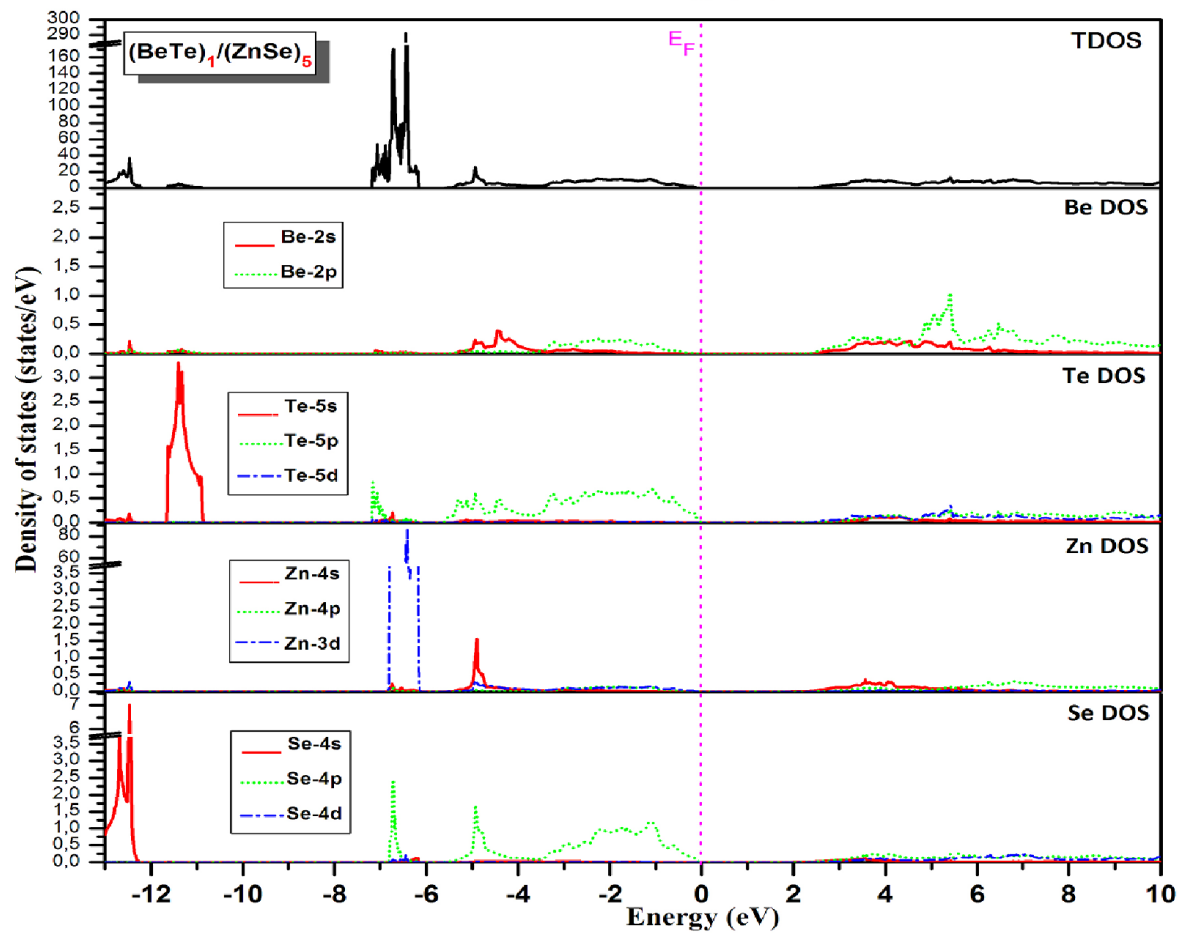
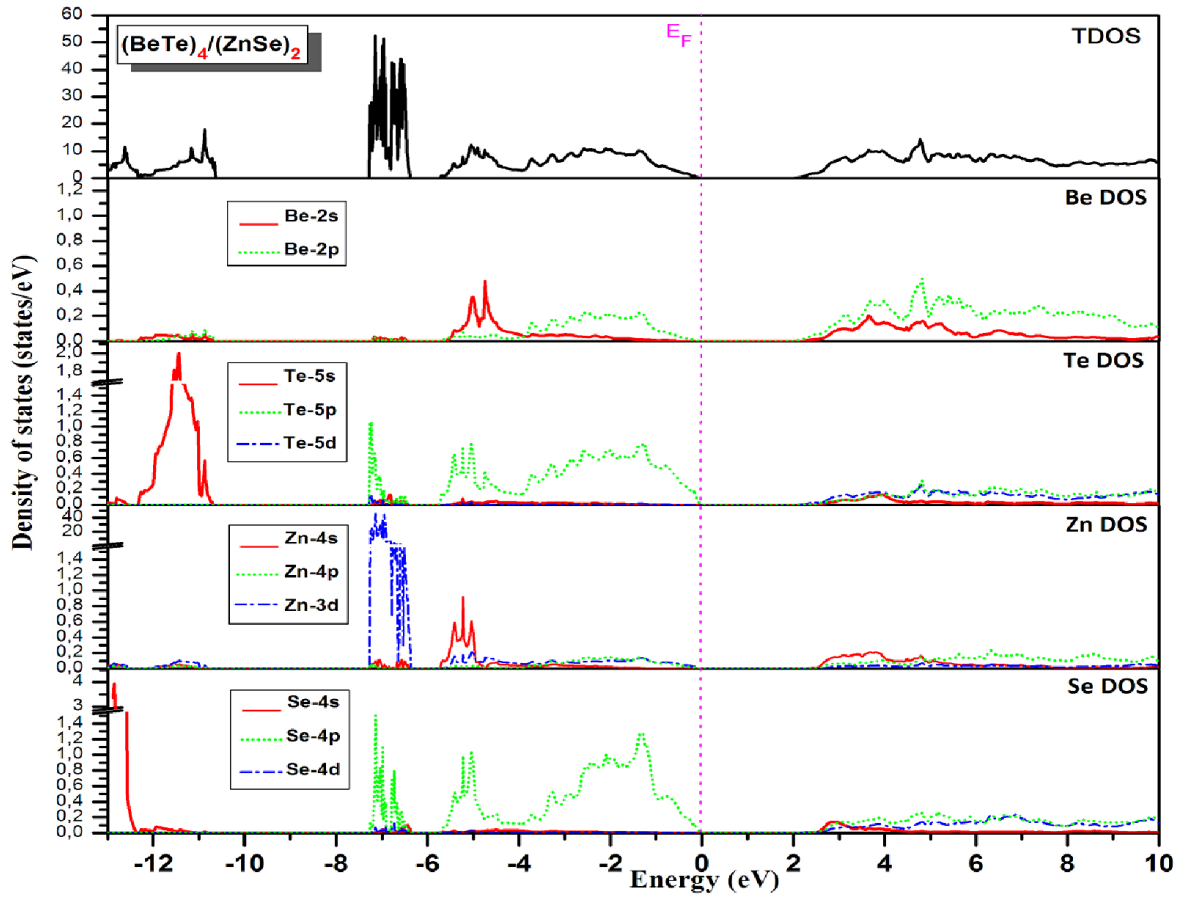
L'examen la figure III-7 montre que les densités des états électroniques totales et partielles des super-réseaux sont le même que celui du composé binaire ZnSe. Les bandes d'énergie occupés les plus basse, situé entre -13 et $\sim -10.8\text{eV}$, sont essentiellement formés par des états Te-5s et Se-4s, avec de petites contributions par des états Be-2s et Zn-4s/4p/3d. Les états de la région moyen entre ~ -7 et -6eV est essentiellement dominée par des états Zn-3d, avec de petites contributions dues aux autres états Se, Zn et le Te. Les états de la dernière région entre $\sim -5.8\text{eV}$ et le niveau de Fermi sont dominées par les états Te-5p et Se-4p. L'hybridation entre ces états est apparente dans cette région.

Dans la bande de conduction, la contribution dominante à la structure de bande entre ~ 2 et 10eV varie en fonction des contributions relatives des états de tous les éléments, avec de fortes hybridations entre les états Te-5p et Te-5d, ainsi que les états Se-4p et Se-4d.









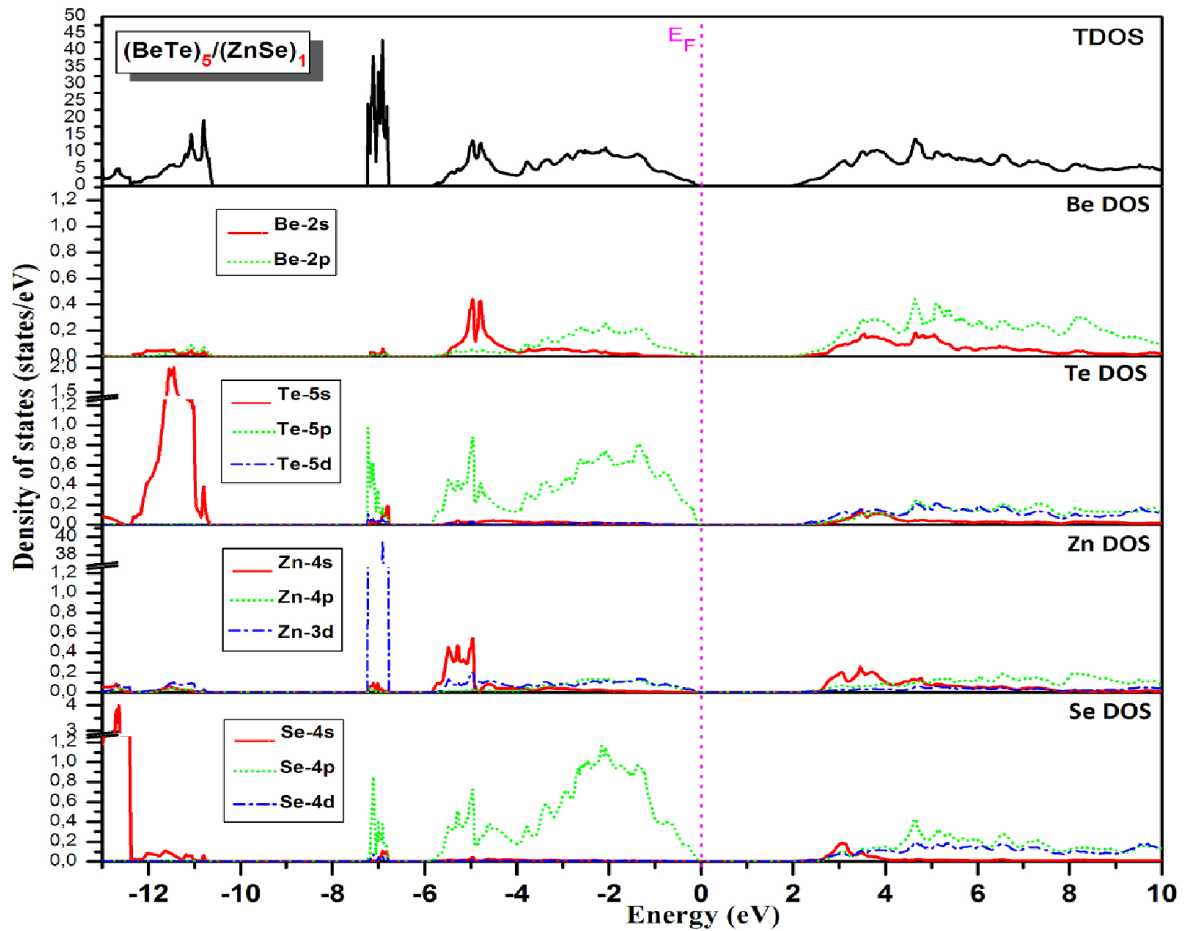


Figure III-7: Densité d'état totale et partielle de $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ [14].

III.3.3. Propriétés optiques :

Dans cette section, nous discutons des propriétés optiques d'un matériau qui doit être étudié pour déterminer son utilité potentielle dans des applications optoélectroniques. Pour cette raison, nous avons choisi seulement les super-réseaux qui ont montré un gap direct de bande interdite dans notre étude de LDA. Lors de l'examen de la réponse optique des composés à l'étude, il est conventionnel de prendre en compte les transitions d'électrons à partir des bandes d'énergie occupées à des bandes d'énergie inoccupées, en particulier au niveau des points de haut symétrie dans la zone de Brillouin. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ peut être déterminée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la relation Kramer-Kronig. Une description très détaillée du calcul des propriétés optiques a été présentée auparavant par Ambrosch-Draxl et Sofo [34].

Pour calculer les spectres optiques de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, un maillage dense de k points distribués uniformément est nécessaire. Ainsi, l'intégration a été réalisée avec 400 k points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin pour BeTe,

ZnSe et leurs super-réseaux: SR(1,1), SR(2,2), SR(3,3), SR(1,3), SR(2,4), SR(4,2) et SR(1,5). La partie réelle de la fonction diélectrique, c'est-à-dire $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue par la transformation de Kramers-Kronig [35,36] :

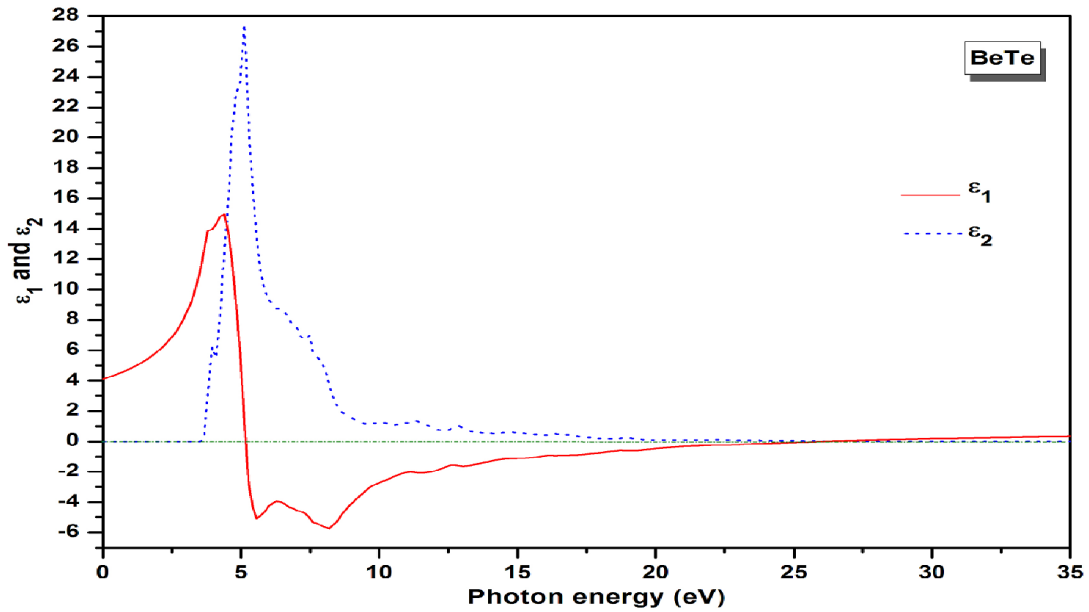
$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{w' \varepsilon_2(w')}{w'^2 - \omega^2} dw' \quad (\text{III. 3})$$

Où P représente la valeur principale de l'intégrale.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{w' \varepsilon_1(w')}{w'^2 - \omega^2} dw' \quad (\text{III. 4})$$

En utilisant les relations optiques décrites ci-dessus, nous avons calculé les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et ensuite utilisé ces fonctions pour déterminer l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflexion $R(\omega)$. Les figures III-8 et III-9 sont montrées les parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques pour les composés binaires (BeTe et ZnSe) et leurs super-réseaux respectivement.



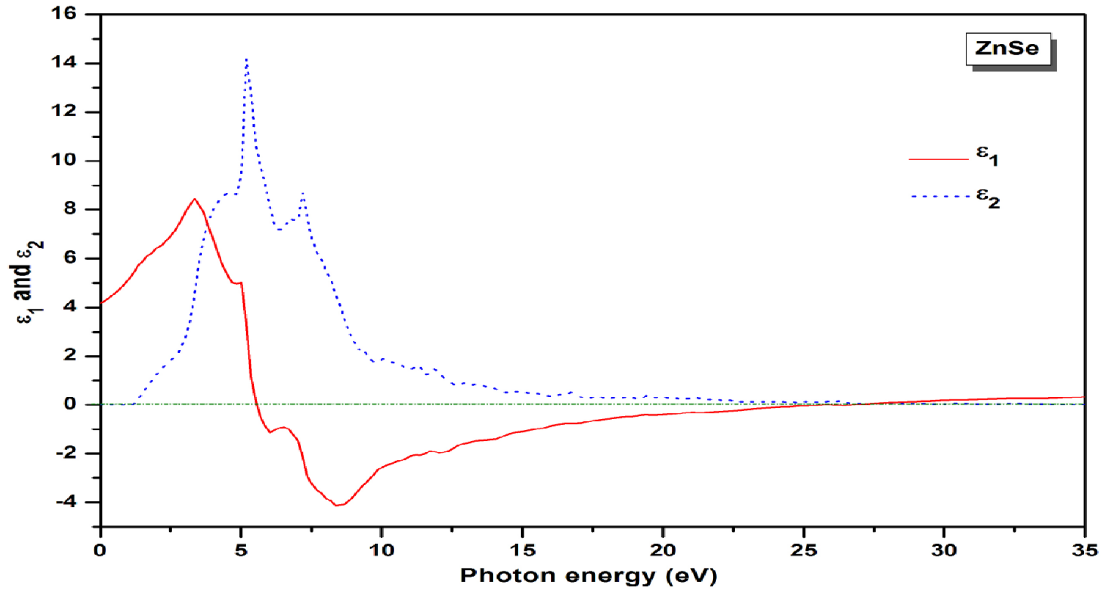
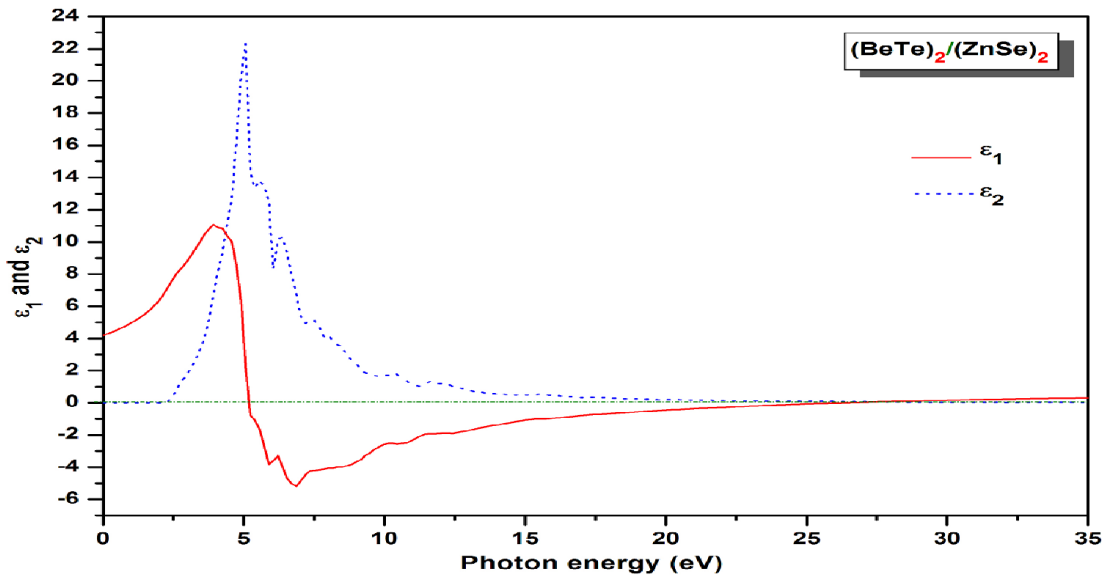
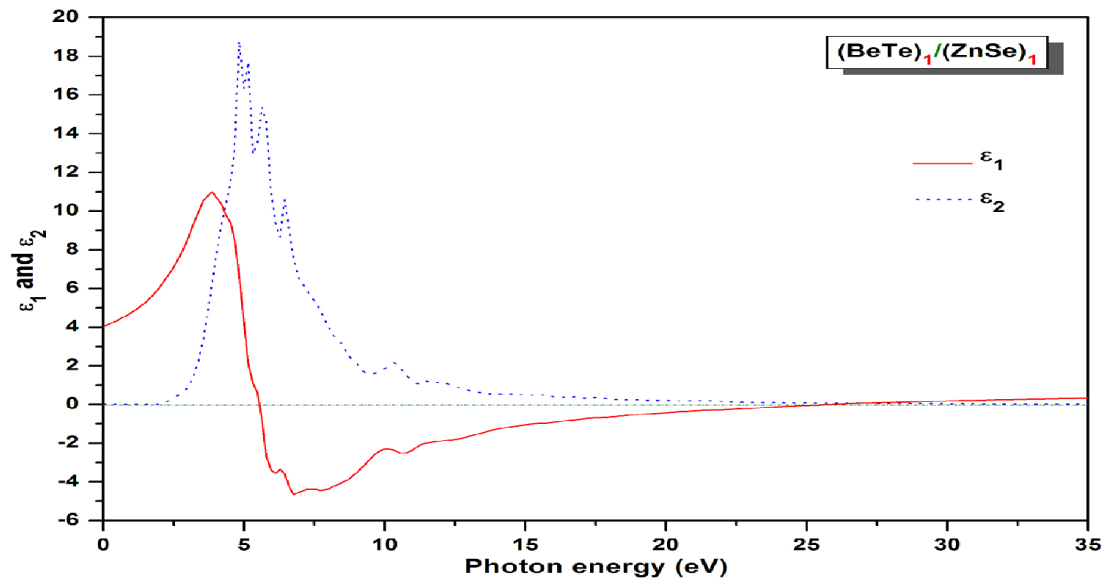
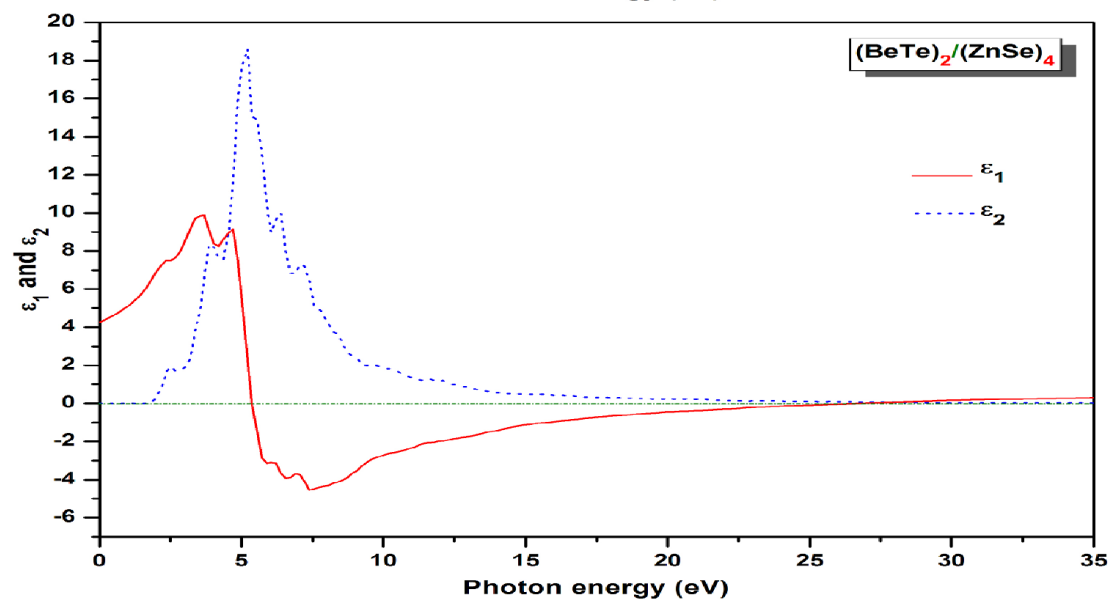
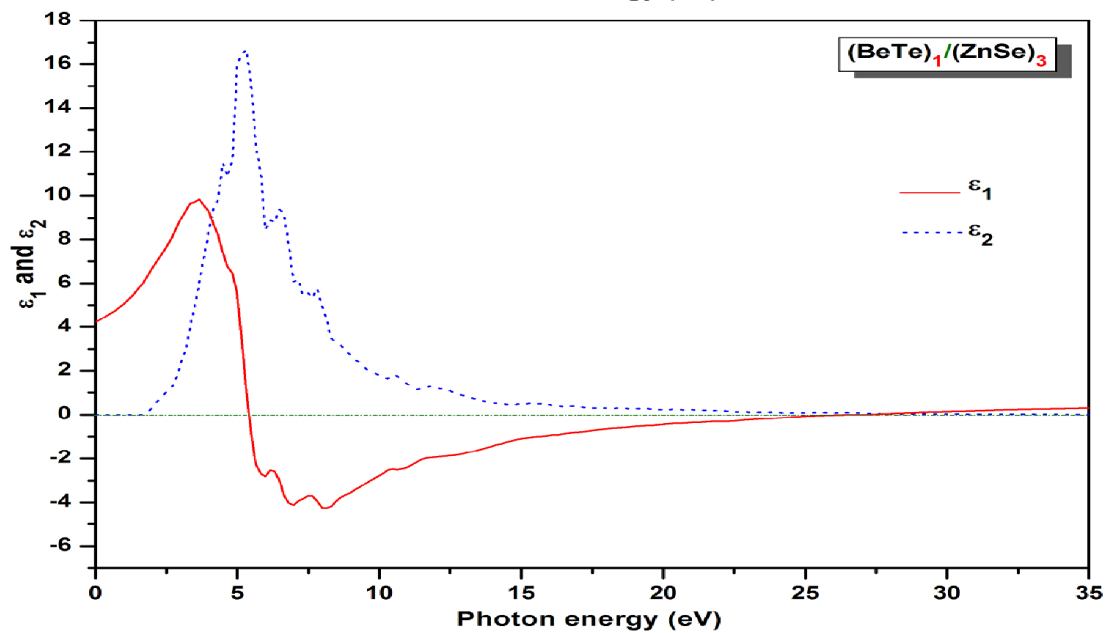
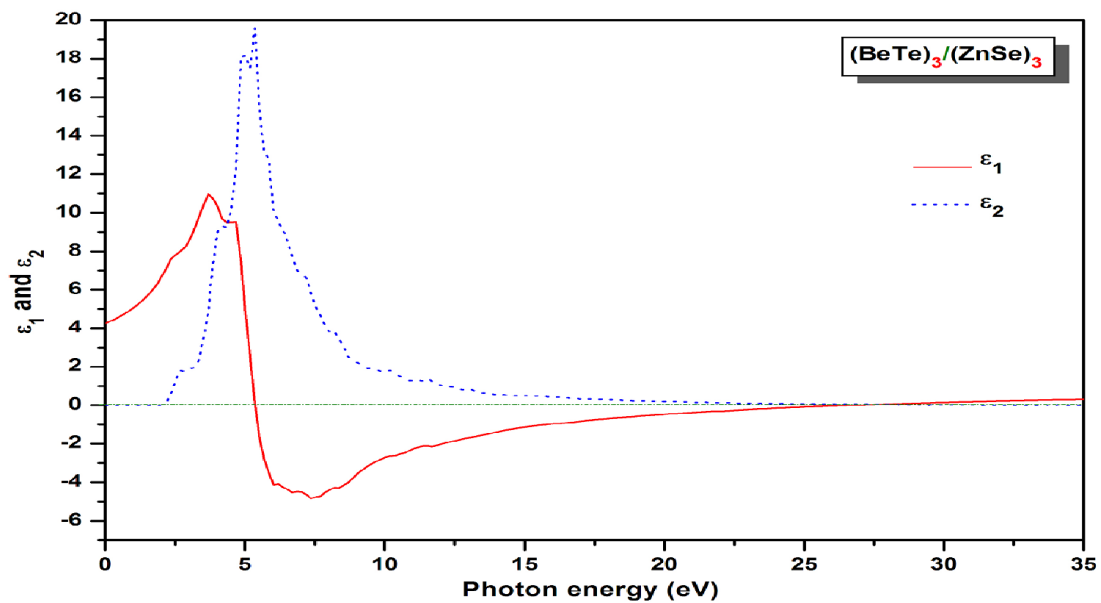


Figure III-8: La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du BeTe et ZnSe.





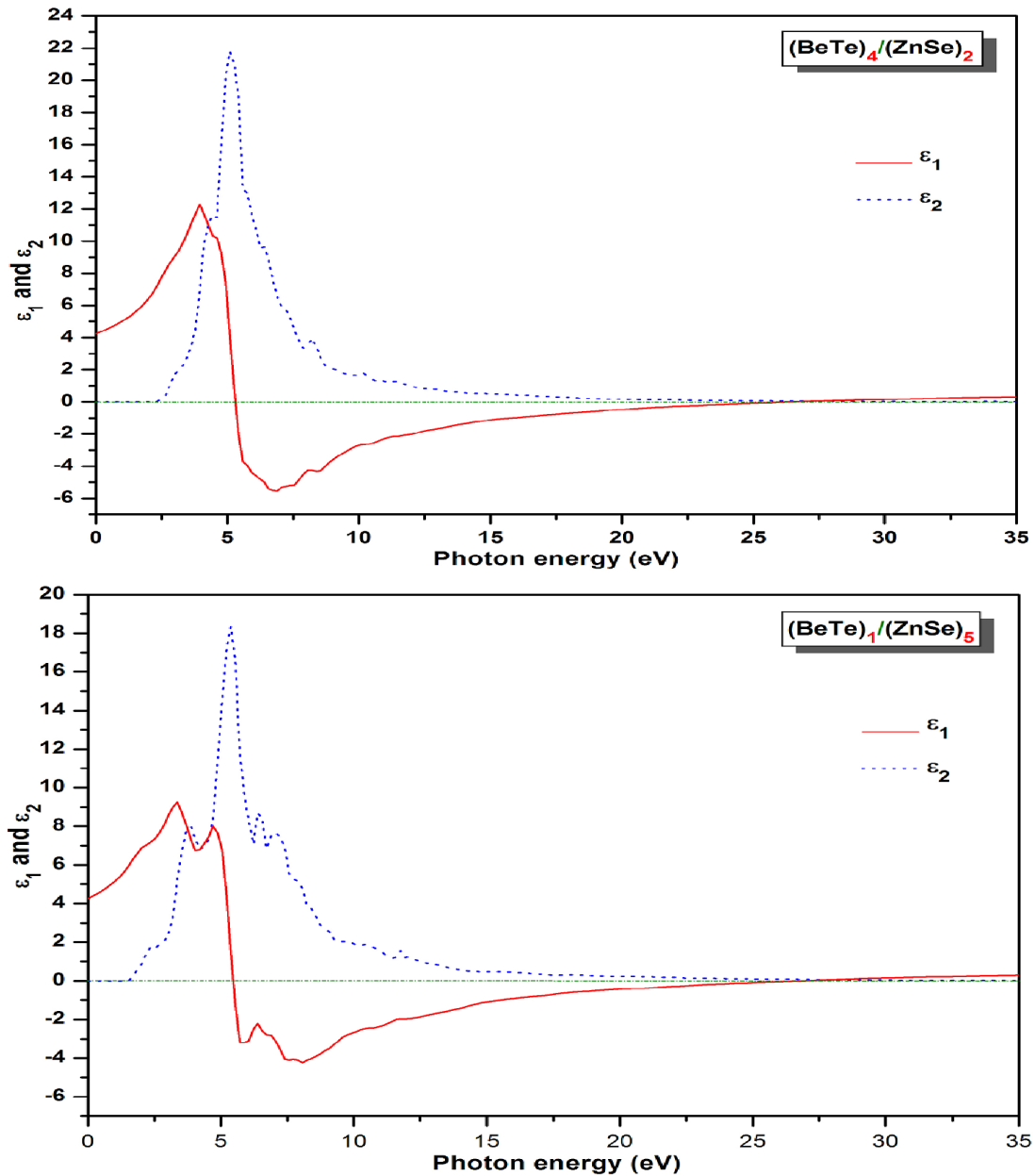


Figure III-9: La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ [14].

Si nous examinons la partie réelle de la fonction diélectrique de figure III-8, nous pouvons voir clairement que le passage de la partie réelle de la fonction diélectrique par le niveau zéro se produit à 5.171 et 5.556 eV pour le BeTe et ZnSe respectivement. Le minimum de ces spectres se trouve aux énergies 8.194 et 8.530 eV pour le BeTe et ZnSe respectivement. La partie imaginaire du tenseur diélectrique est directement liée à la structure de la bande électronique dans un solide. L'analyse des pics de cette partie pour BeTe et ZnSe laisse apparaître des pics de seuil à 3.547 et 1.131 eV respectivement. Les

énergies de ces pics sont reliées à la transition entre le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction.

On peut voir des similitudes les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de SR, à la figure III-9, nous examinons les parties réelles et imaginaires de $\varepsilon(\omega)$ pour SR(1,1), SR(2,2), SR(3,3), SR(1,3), SR(2,4), SR(4,2) et SR(1,5).

Pour illustrer une différence mineure dans la description de ces propriétés, la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ présente une structure qui varie en fonction de la composition du super-réseau; Ainsi, nous pouvons voir que les pics $\varepsilon_2(\omega)$ dépendent des couches de composés de ZnSe. Le seuil de transitions optiques directes pour le gap Γ - Γ est entre le maximum bande de valence et le minimum de bande de conduction. Au-delà de ces seuils, la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ augmente rapidement. Les pics principaux dans le spectre sont situés entre 4.82 et 5.73eV. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence a été obtenu selon la relation de dispersion Kramer's-Kronig et est affiché dans la figure III-9. Nous notons que les intensités des pics dans ces spectres se produisent généralement entre 3.86 et 3.96eV, les pics des composés binaires situés à 4.38 et 3.33eV pour BeTe et ZnSe, respectivement. Par la suite, $\varepsilon_1(\omega)$ devient négative entre 6.75 et 8.06eV, en fonction de la configuration en super-réseaux.

Le $\varepsilon_1(0)$ constante diélectrique statique est donnée par la limite de basse énergie du $\varepsilon_1(\omega)$, où $\varepsilon_1(0)$ correspond à la constante diélectrique statique des SR est ~ 4.2 .

III.3.3.1. L'indice de réfraction et le coefficient de réflexion :

La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont reliées par la relation de Kramers-Kronig [35].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III. 5})$$

connaissant $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, l'indice de réfraction du milieu peut être exprimé par un indice de réfraction complexe :

$$N = n + iK \quad (\text{III. 6})$$

avec

$$|N| = [\varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 7})$$

Où n représente l'indice de réfraction, K est le coefficient d'extinction que l'on appelle aussi l'indice d'atténuation. A partir de ces équations, il s'en suit que :

$$\varepsilon_1(w) = n^2 - K^2 \quad (\text{III. 8})$$

et

$$\varepsilon_2(w) = 2nK \quad (\text{III. 9})$$

ainsi que :

$$n(w) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\left((\varepsilon_1(w))^2 + (\varepsilon_2(w))^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(w) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III. 10})$$

et

$$K(w) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\left((\varepsilon_1(w))^2 + (\varepsilon_2(w))^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(w) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III. 11})$$

Les figures III-10 et III-11 montrent la variation de l'indice de réfraction des composés binaires et leurs super-réseaux. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ sont 2.026 et 2.041 pour BeTe et ZnSe respectivement, mais pour leurs super-réseaux est à environ 2.06.

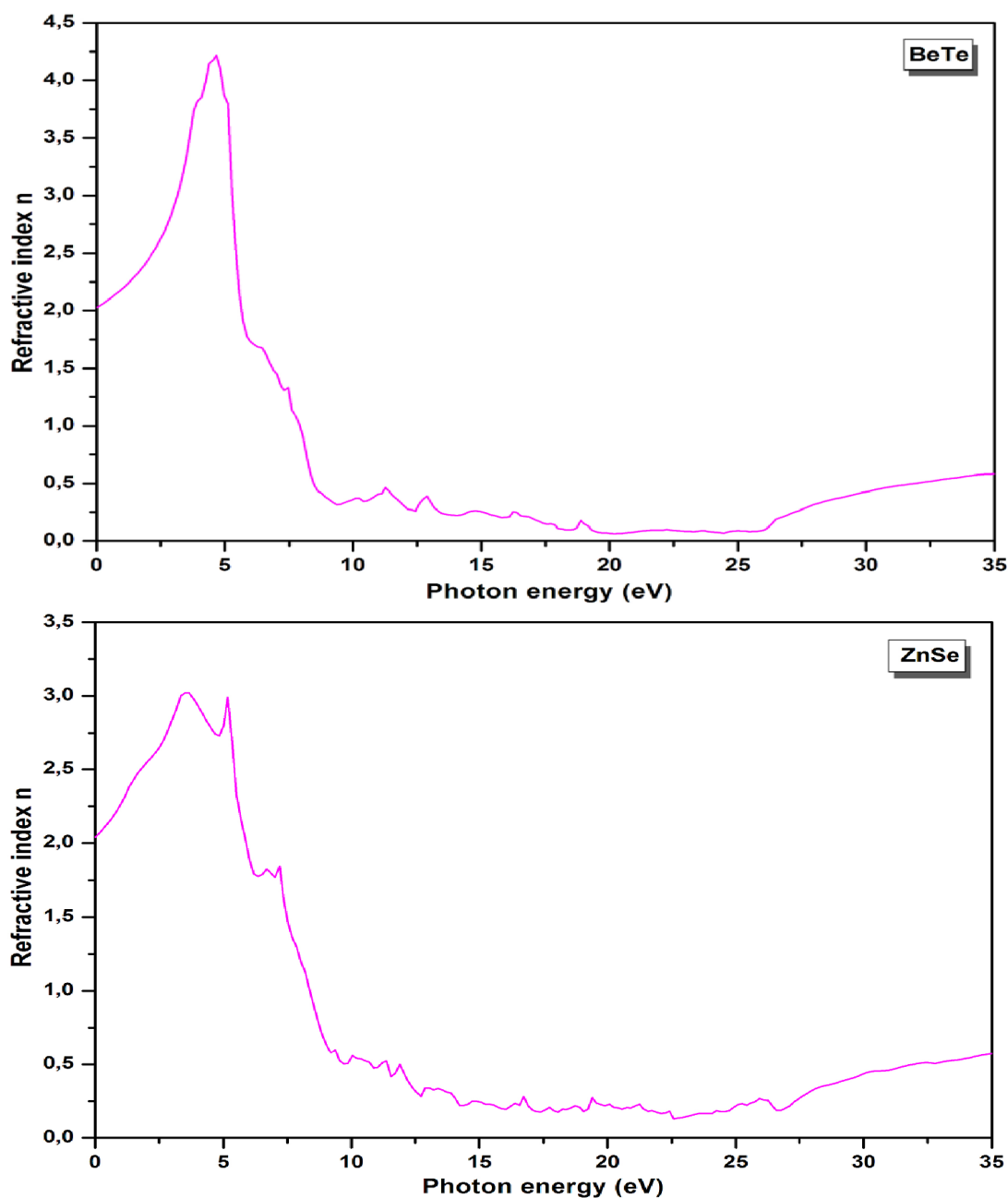
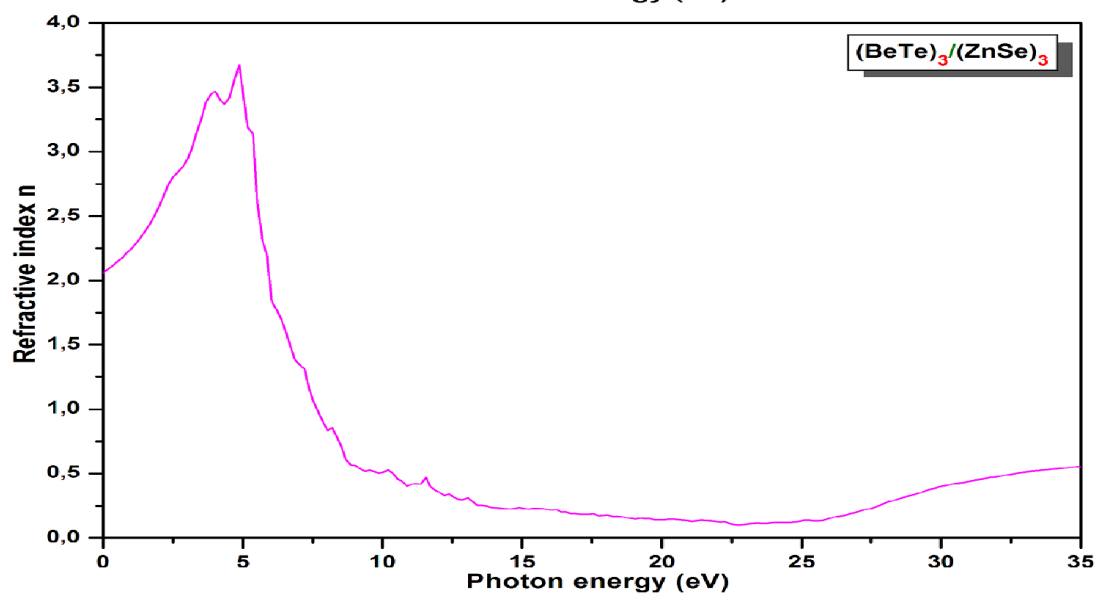
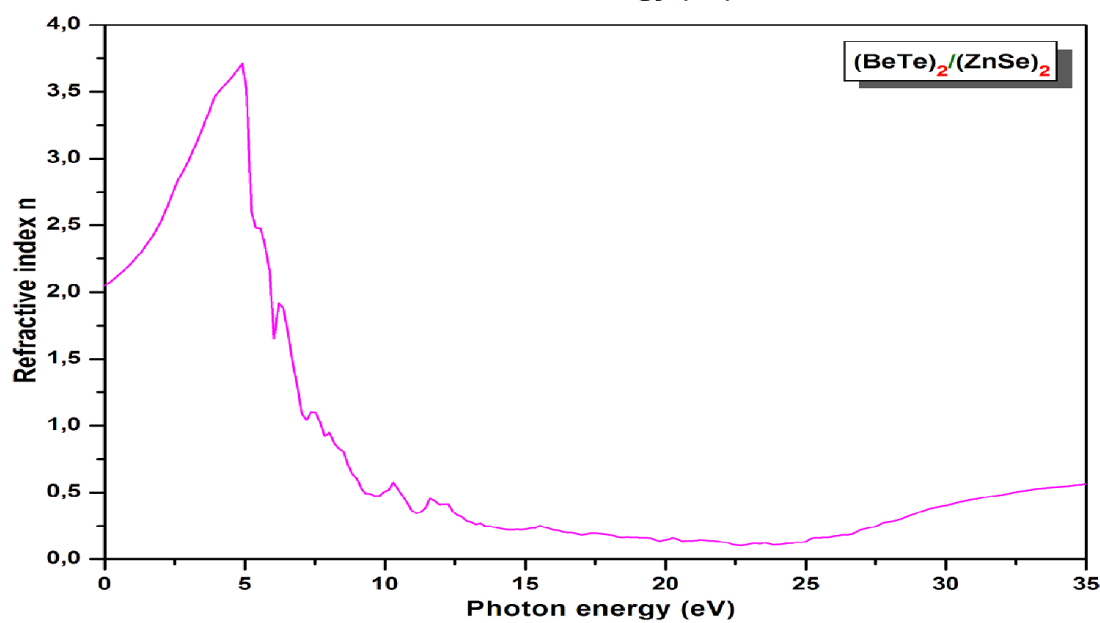
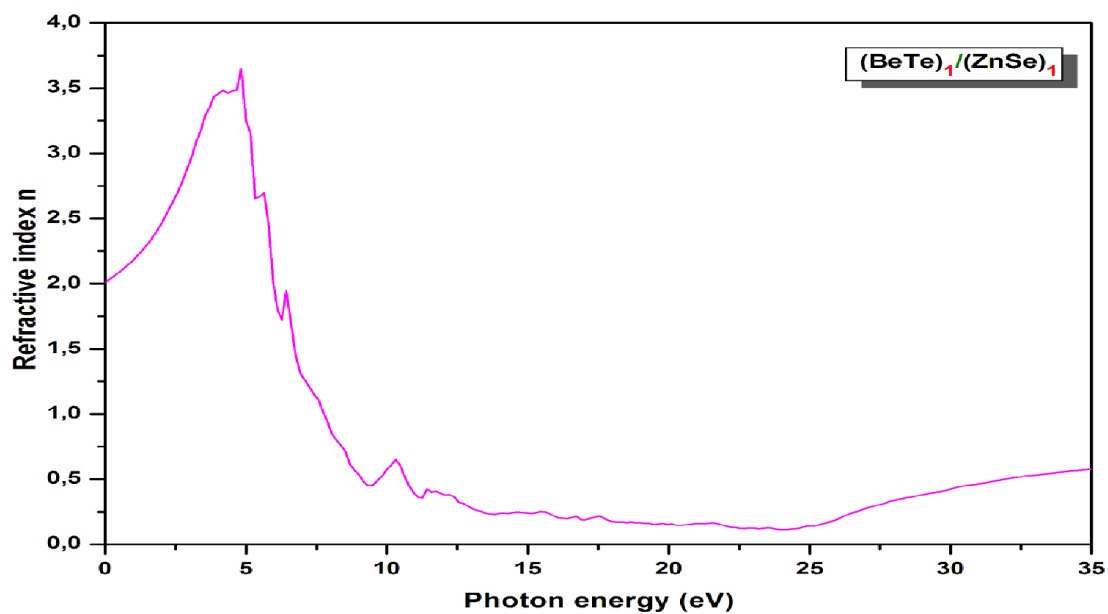
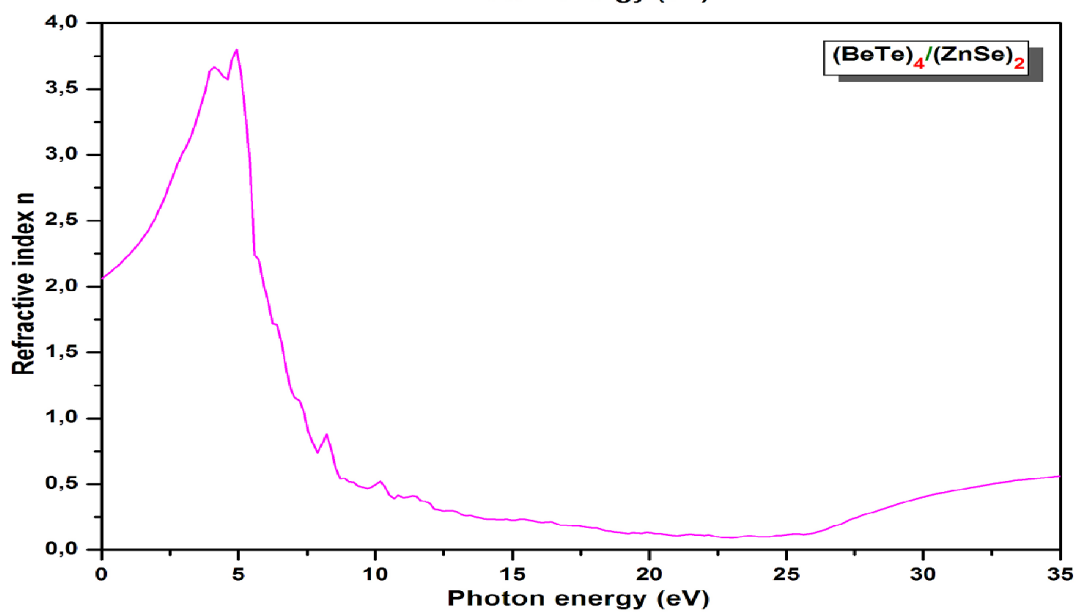
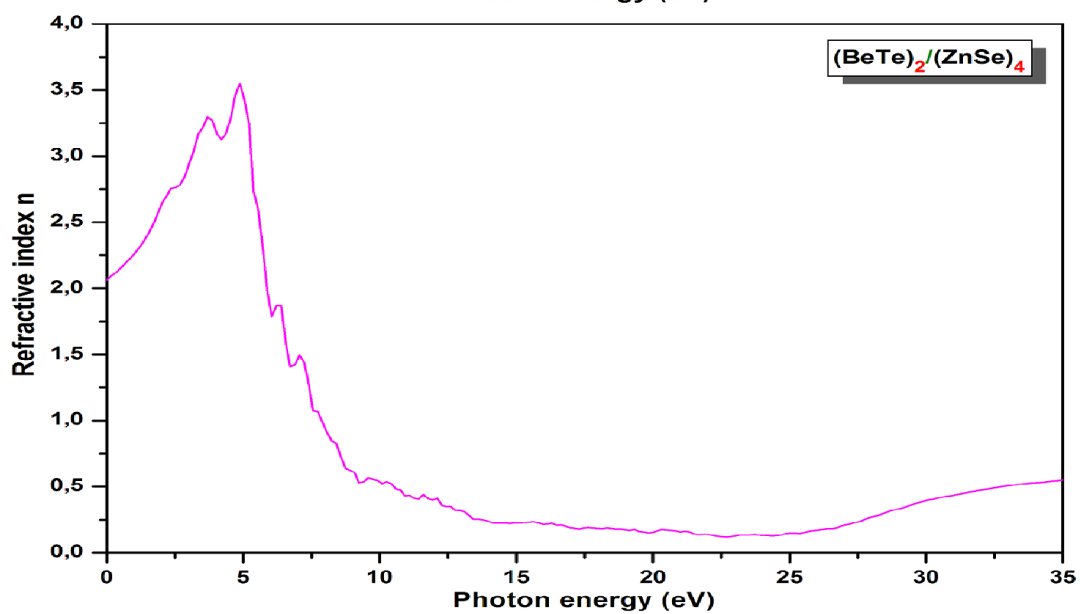
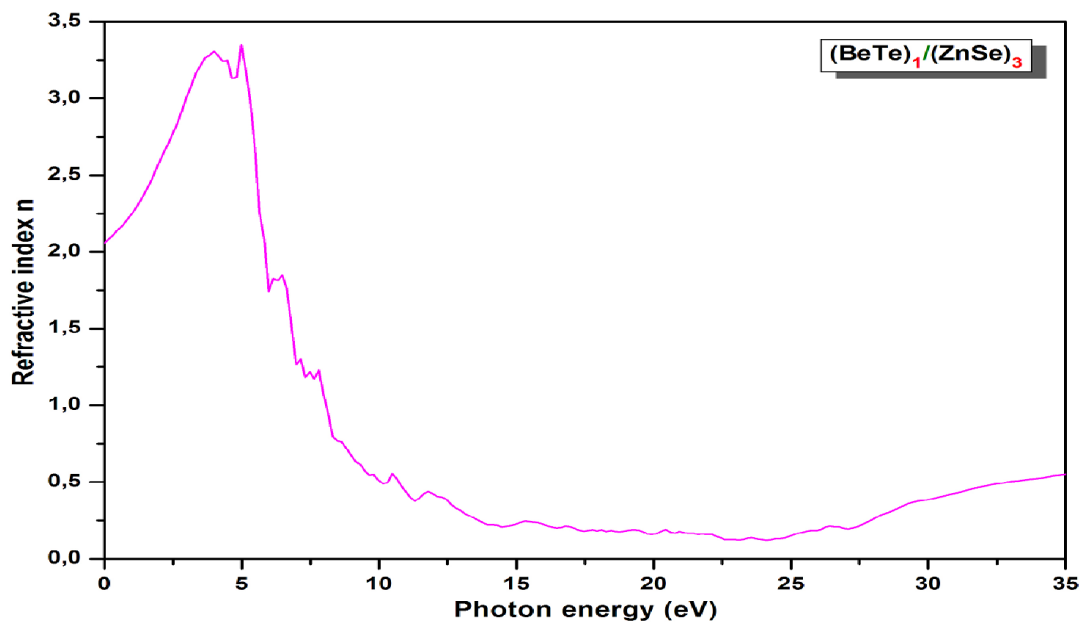


Figure III-10: L'indice de réfraction en fonction de l'énergie (eV) du BeTe et ZnSe.





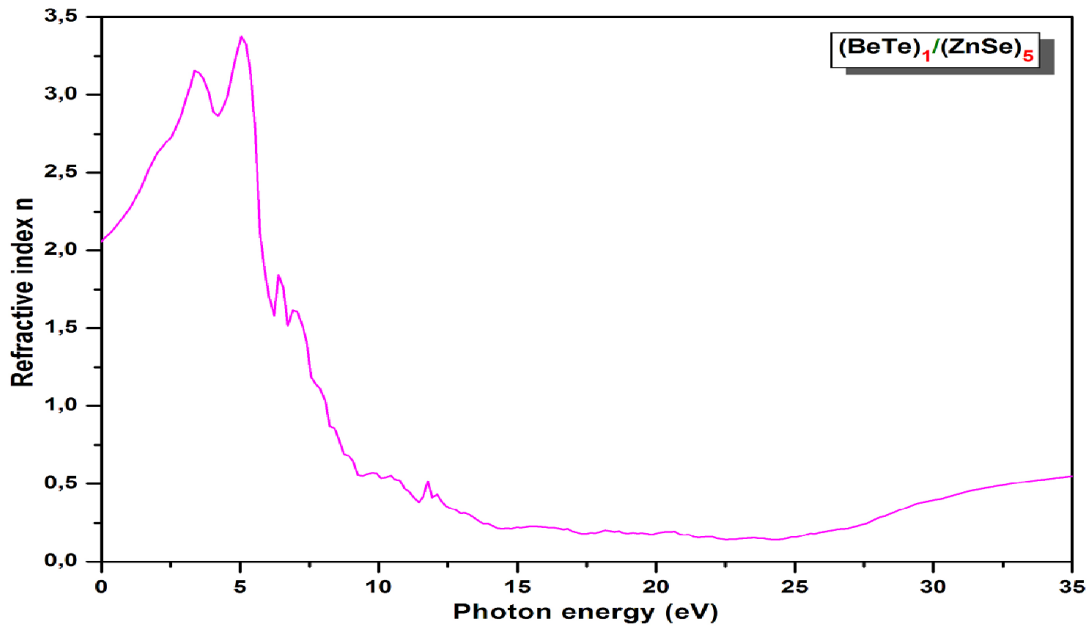


Figure III-11: L'indice de réfraction en fonction de l'énergie (eV) du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ [14].

Aussi, on peut définir un autre paramètre très important qui est le coefficient de réflexion R , ce dernier caractérise la partie d'énergie réfléchié à l'interface du solide et peut être déduit de l'indice de réfraction :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + K}{(n + 1)^2 + K} \quad (\text{III. 12})$$

Les spectres de réflectivité R sont montrés dans les figures III-12 et III-13 pour les composés binaires et leurs super-réseaux différents.

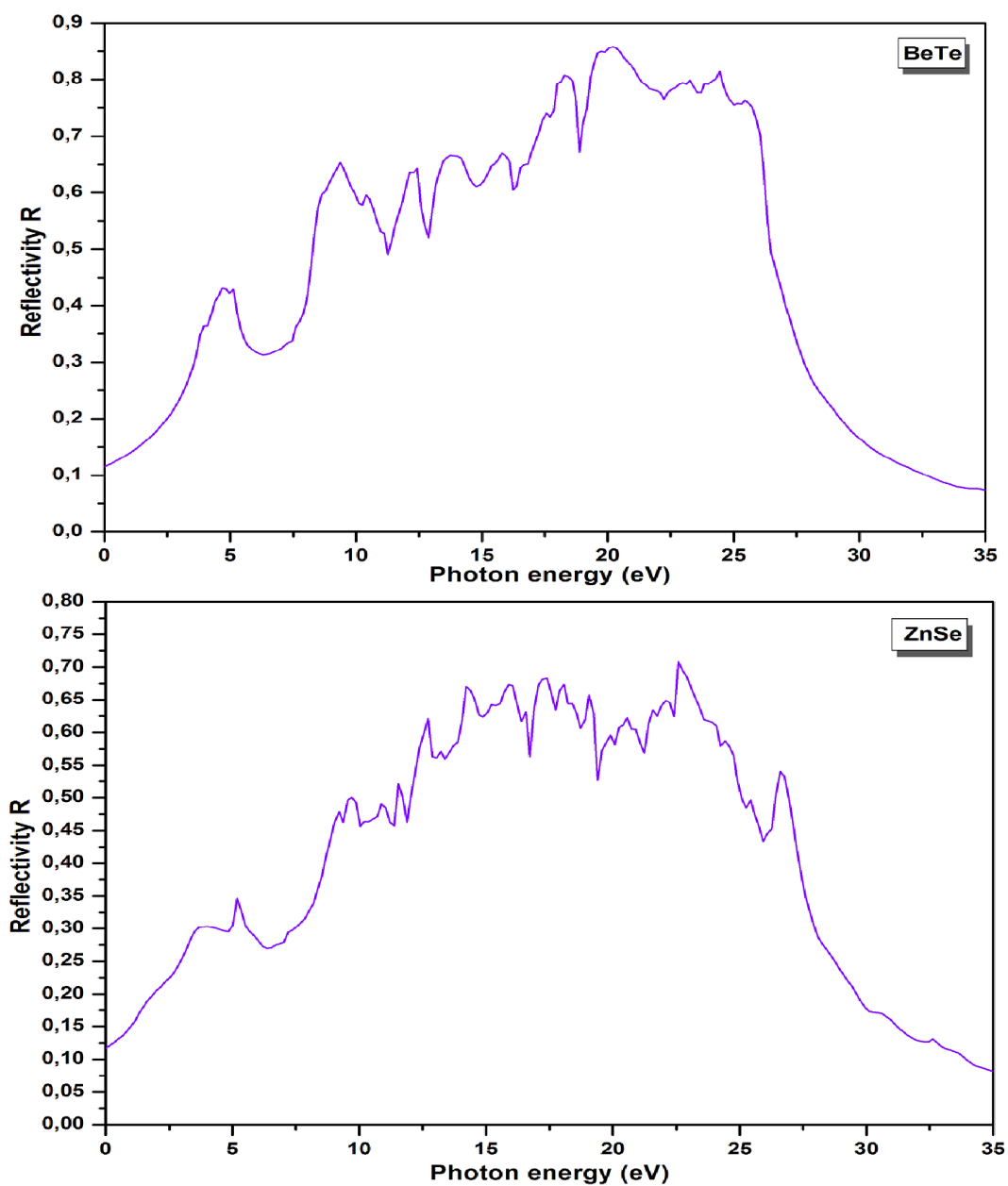
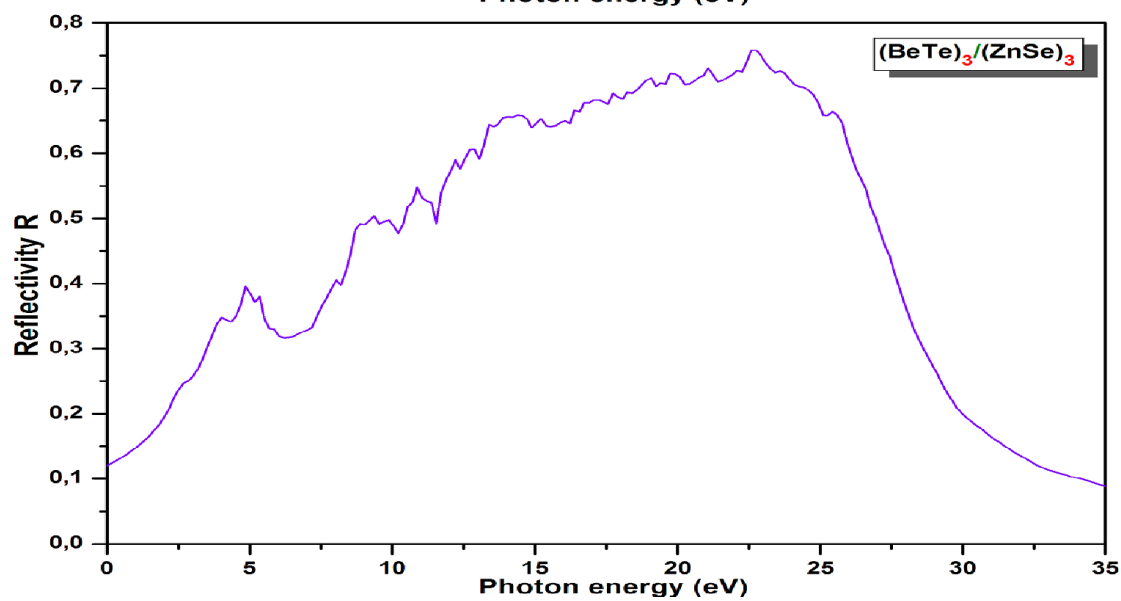
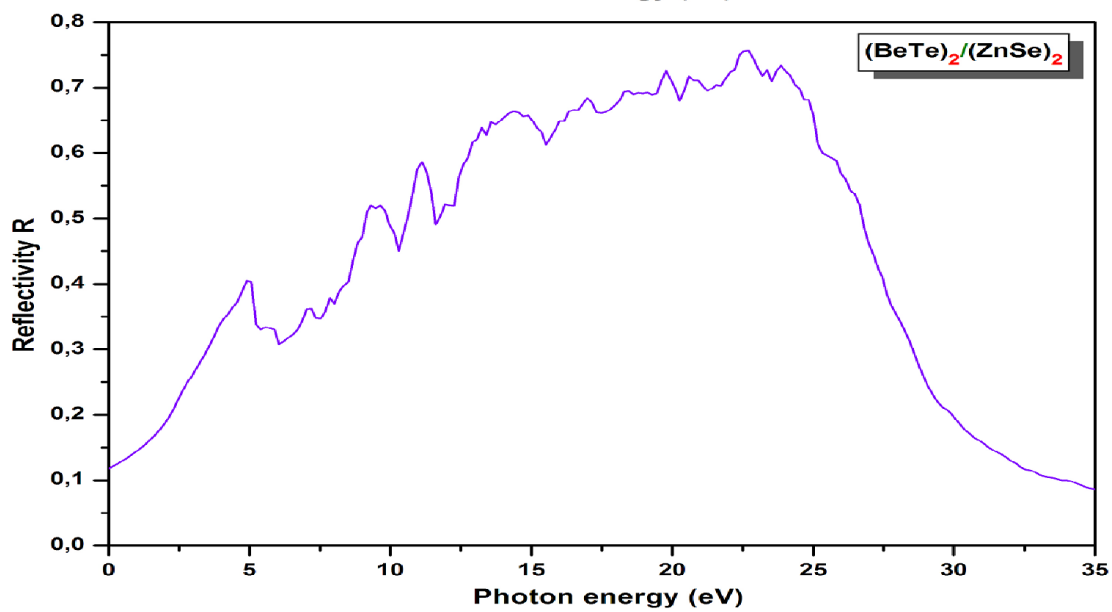
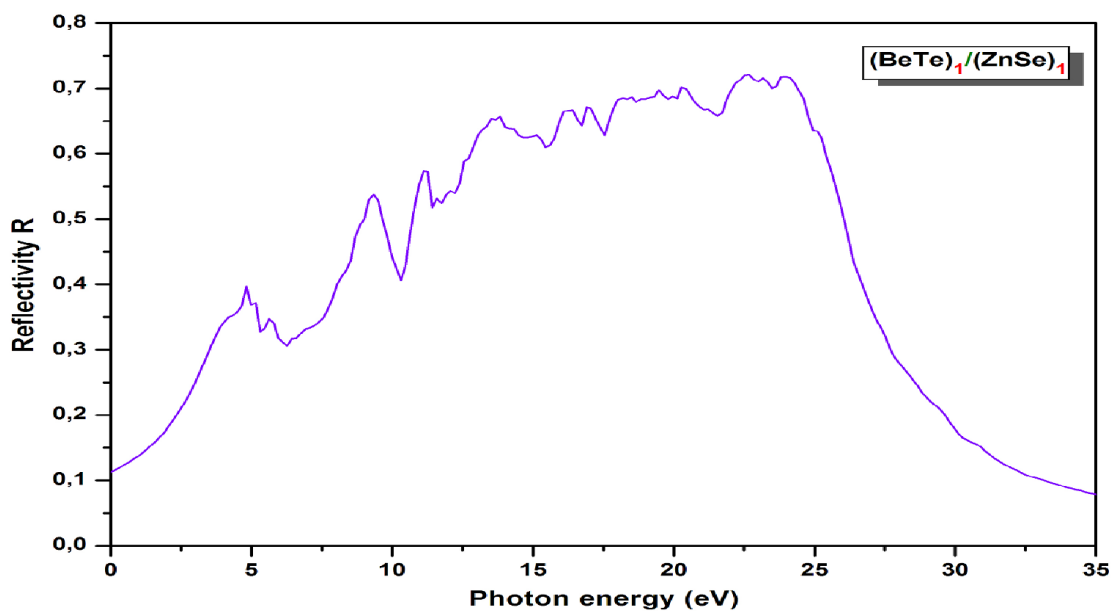
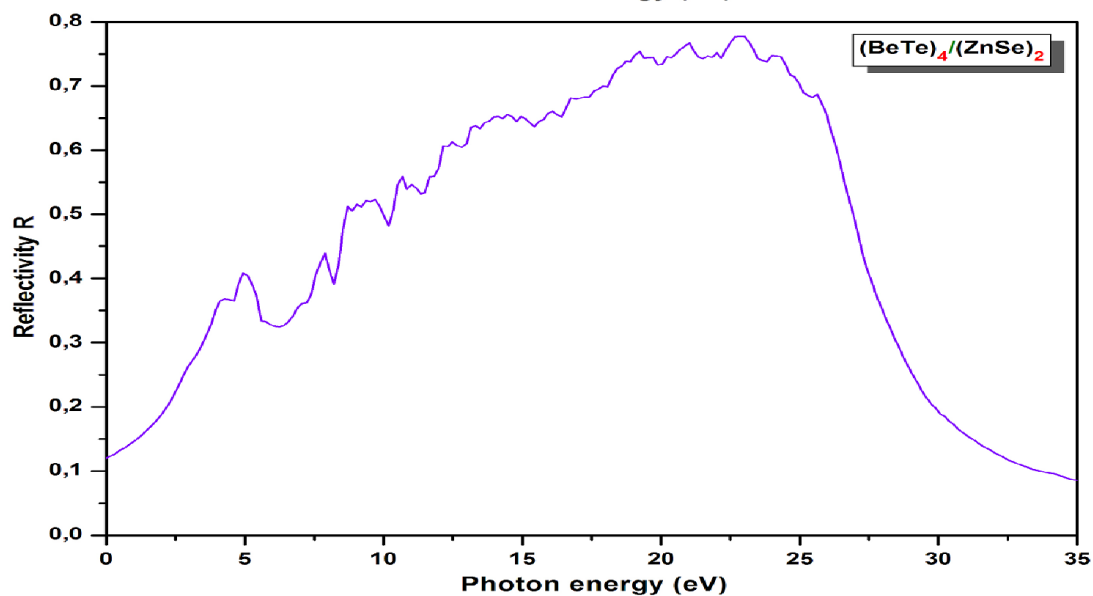
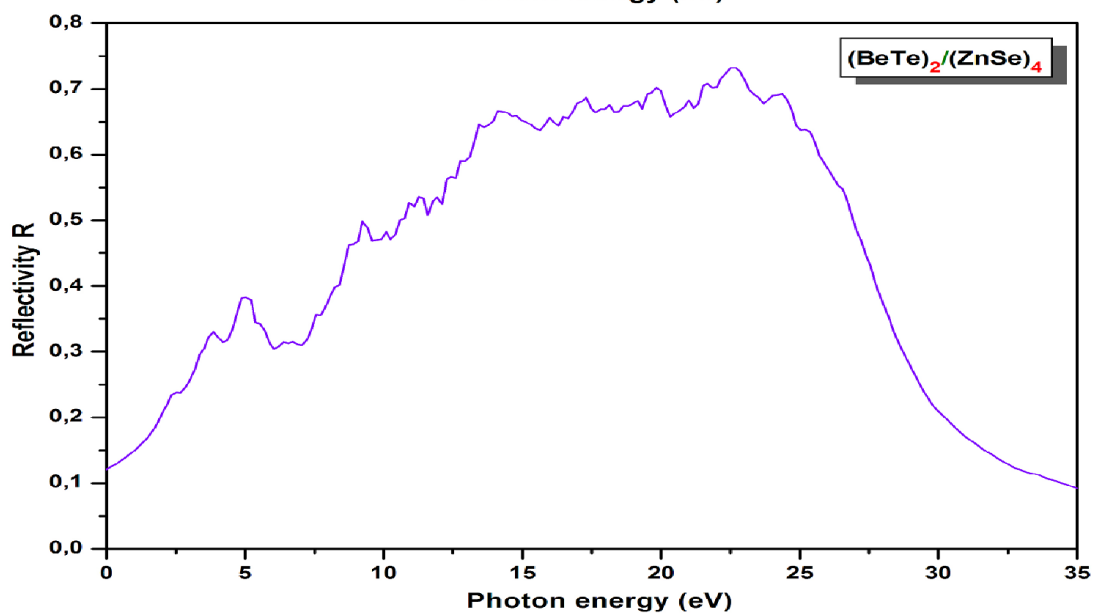
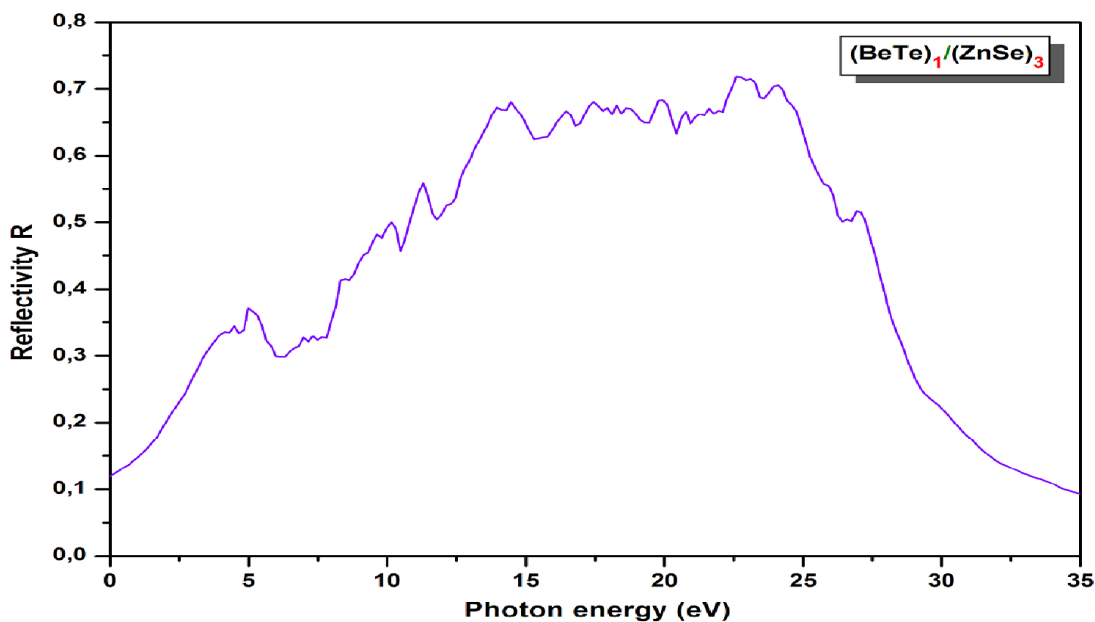


Figure III-12: Spectre de réflectivité R en fonction de l'énergie (eV) du BeTe et ZnSe.





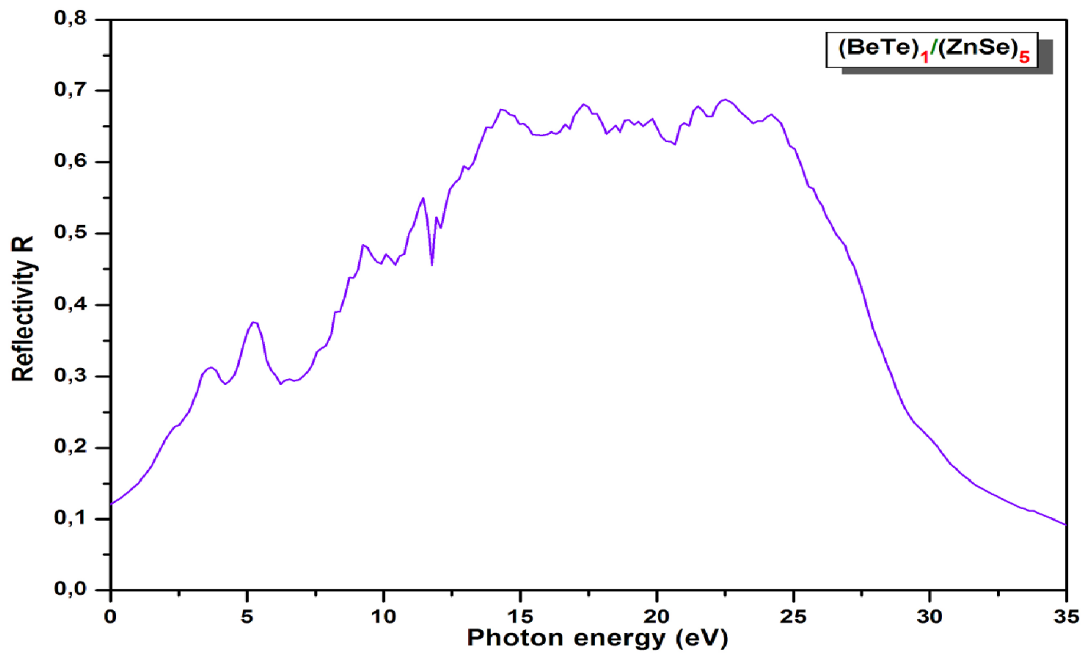


Figure III-13: Spectre de réflectivité R en fonction de l'énergie (eV) du $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ [14].

Si nous examinons les spectres de figure III-12, on note que R augmente jusqu'à environ 70% et 85% pour le BeTe et ZnSe respectivement, puis commence à diminuer à environ 22eV.

Les spectres optiques des super-réseaux figure III-13 sont similaires. De notre examen des spectres de réflectivité des super-réseaux, nous pouvons voir que $R(\omega)$ augmente jusqu'à 70%, puis commence à diminuer à environ 22,5eV. Ce résultat signifie que ces super-réseaux se comportent comme des semi-conducteurs.

À notre connaissance, il n'y a pas des résultats expérimentaux ou théoriques disponibles pour les propriétés optiques de ces super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$, le présent travail peut être considéré comme une étude prédictive.

III.4. Conclusion :

Nous avons effectué la recherche détaillée sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ en utilisant la méthode Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO) au sein le Perdew-Wang LDA.

Les propriétés calculées des composés binaires sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Nos résultats pour la structure de bande et le DOS prouvent que nos super-réseaux sont des semi-conducteurs, mais leurs gaps de bande d'énergie changent nature de directe à indirect (Γ - Γ à Γ -R) selon la configuration des couches. Les résultats obtenus pour les gaps de bande d'énergie montrent une dépendance forte à nombre de couches utilisées. Les parties réelle et imaginaires de la fonction diélectrique ont été étudiées et analysées pour identifier les transitions optiques. Les constantes diélectriques statiques $\epsilon(0)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflexion $R(\omega)$ ont été calculées. Enfin, parce que la réflectivité maximum des composés de super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ sont dans la région ultra-violette, ces matériaux peuvent potentiellement être employés dans protéger de rayonnement ultra-violet.

Bibliographie 3^{ème} :

- [1] A. Mascarenhas, R.G. Alonso, G.S. Horner, S. Froyen, K.C. Hsieh, K.Y. Cheng, Phys. Rev. B, 48 (1993) 4907.
- [2] M. Merabet, D. Rached, R. Khenata, S. Benalia, B. Abidri, N. Bettahar, S. BinOmran, Physica B, 406 (2011) 3247.
- [3] F. Capasso, G. Margaritonodo,(Eds.), Heterojunctions Band Discontinuities. Physics and Devices Applications, Amsterdam, North-Holland, 1987.
- [4] C. Angus, C.C. Hayman, Science, 241 (1988) 877.
- [5] S.V. Zaitsev, D.R. Yakovlev, A. Waag, Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov 43 (2009) 224.
- [6] S. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B, 46 (1992) 12181.
- [7] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B, 54 (1996) 6470.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133.
- [10] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 46 (1992) 12947.
- [11] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B, 49 (1994) 16223.
- [12] F. Birch, J. Geophys. Res., 83 (1978) 1257.
- [13] O.L. Anderson “Equations Of State of Solids for Geophysics and Ceramics Silences”, New York Oxford OXFORD UNIVERSITY PRESS, ISBN0- 19-505606-X (1995).
- [14] M. CAID, H. RACHED, D. RACHED, R. KHENATA, S. BIN OMRAN, D. V ASHNEY, B. ABIDRI, N. B ENKHETTOU, A. C HAHED, O. B ENHELLAL, Materials Science-Poland, 34(1), (2016), pp. 115-125
- [15] H. Luo, K. Ghandehair, R.G. Geene, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, Phys. Rev. B, 52 (1995) 7058.
- [16] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Hichour, H. Baltache, D. Rached, M. Rérat, Solid-State Electronics, 50 (2006) 1382.
- [17] G.P. Srivastava, H.M. Tütüncü, N. Günhan, Phys. Rev. B, 70 (2004) 085206.
- [18] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, Phys. Rev. B, 55 (1997) 14043.
- [19] A. Chakrabarti, Phys. Rev. B, 62 (2000) 1806.
- [20] A. Muñoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mujica, Phys. Rev. B, 54 (1996) 11861.
- [21] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, Computational Materials Science, 35 (2006) 423.

- [22] B.H. Lee, J. Appl. Phys., 41 (1970) 2988.
- [23] M.I. Mc Mahon, R.J. Nelmes, D.R. Allan, S.A. Belmonte, T. Bovomratanaraks, Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 5564.
- [24] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Computational Materials Science, 38 (2006) 29.
- [25] R.A. Casali, N.E. Christensen, Solid State Commun., 108 (1998) 793.
- [26] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B.Palanivel, J. Alloy. Compd., 5 (2003) 22.
- [27] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, Phys. Rev. B, 52 (1995) 4658.
- [28] C.M.I. Okoye, Physica B, 337 (2003) 1.
- [29] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, B. Sahraoui, Materials Science and Engineering, B, 100 (2003) 163.
- [30] W.M. Yim, J.P. Dismukes, E.J. Stofko, R.J. Poff, J.Phys.Chem.Solids, 33(1972)501.
- [31] H. Venghaus, Phys. Rev. B, 19 (1979) 3071.
- [32] F. El Haj Hassan, B. Amrani, F. Bahsoun, Physica B, 391 (2007) 365.
- [33] C.S. Wang, B.M. Klein, Phys. Rev. B, 24 (1981) 3393.
- [34] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun., 175 (2006) 1.
- [35] M. Paumellec, R. Micuy, and C. Dupafe, Dunod, Paris. (1987).
- [36] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, (1972).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans notre présent travail, nous avons étudié les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales, électroniques et optiques des BeTe, ZnSe dans la structure zinc blende et leurs super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ en utilisant la méthode ab-initio FP-LMTO “Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital” dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé pour le potentiel d’échange et de corrélation l’approximation de la densité locale (LDA).

Ce travail a été motivé à cause BeTe, ZnSe et leurs super-réseaux sont utilisé pour les applications potentielles dans la réalisation et le développement des dispositifs optoélectroniques.

A partir du calcul de l’énergie totale en fonction du volume, nous constatons que :

- Les propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont en accord avec celles obtenues sur la base des autres travaux théoriques pour BeTe et ZnSe. Mais par rapport les résultats des différentes super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ sont resté comme une prédiction, car nous n’avons pas d’autre travaux pour la comparaison.
- L’approximation de la densité locale LDA sous-estime le paramètre de réseau par rapport à l’expérience.

La connaissance précise de la structure de bande des matériaux étudiés est nécessaire pour l’évaluation de son domaine d’application. La structure de bande électronique des BeTe, ZnSe et leurs super-réseaux montrent clairement un gap indirect pour BeTe, $(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_1$ et $(\text{BeTe})_5/(\text{ZnSe})_1$ d’une part et d’autre part, les valeur de gap des super-réseaux sont assiégré entre 1,43 eV à 2,1eV.

Pour étudier le comportement des BeTe, ZnSe et leur super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ vis-à-vis la lumière, nous avons étudié leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ (la partie réelle et imaginaire), le coefficient de réfraction $n(\omega)$ et de réflexion $R(\omega)$.

Les résultats obtenus de BeTe et ZnSe sont en bon accord avec les données expérimentales et avec les valeurs calculées par d’autres travaux théoriques. Mais nos résultats des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ sont une prédiction fiable, et peuvent être considéré comme une Platform de départ pour les essais expérimentaux.

Conclusion générale

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

Abstract:

The structural, electronic and optical properties of $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices have been computationally evaluated for different configurations with $m = n$ and $m \neq n$ using the full-potential linear muffin-tin method (FP-LMTO). The exchange and correlation potentials are treated by the local density approximation (LDA). The ground state properties of $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ binary compounds are determined and compared with the available data. It is found that the superlattice band gaps vary depending on the layers used. The optical constants, including the dielectric function $\varepsilon(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$ and the reflectivity $R(\omega)$, are calculated for radiation energies up to 35 eV.

Keywords: FP-LMTO; Electronic structure; Optical properties; Superlattices.

Résumé:

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ ont été évaluées numériquement pour différentes configurations avec $m = n$ et $m \neq n$ en utilisant la méthode linéaire muffin-tin avec tout-potentiel (FP-LMTO). Les potentiels d'échange et de corrélation sont traités par l'approximation locale de la densité (LDA). Les propriétés d'état fondamental des composés binaires de $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ sont déterminées et comparées aux données disponibles. On le constate que les gaps de bande de super-réseau changent selon les couches utilisées. Les constantes optiques, y compris la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$, sont calculés pour des énergies de rayonnement jusqu'à 35 eV.

Mots-clés: FP-LMTO; Structure électronique; Propriétés optiques; Super-réseaux.

ملخص:

باستخدام الطريقة FP-LMTO تم دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و الضوئية لمختلف أشكال الشبكات الأعممية $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ من أجل $m = n$ و $m \neq n$. كمون التبادل و الارتباط عولج باستخدام تقريب كثافة الموضع (LDA). خصائص الحالة الأساسية للمركبات الثنائية لشبكة الأعممية تم تعيينها ومقارنتها مع النتائج الموجودة سابقا. وجد أن الفجوات الطاقوية الممنوعة للشبكات الأعممية تتغير اعتمادا على الطبقات المستخدمة. الثوابت الضوئية، لكل من دالة العزل $\varepsilon(\omega)$ ، مؤشر الإنكسار $n(\omega)$ و الإنعكاس $R(\omega)$ ، تم حسابهم إلى غاية طاقة قدرها 35 إلكترون فولط.

كلمات مفتاحية: FP-LMTO؛ البنية الإلكترونية؛ الخصائص الضوئية؛ الشبكات الأعممية.

Electronic structure and optical properties of $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices

M. CAID¹, H. RACHED¹, D. RACHED^{1*}, R. KHENATA², S. BIN OMRAN³, D. VASHNEY⁴,
B. ABIDRI¹, N. BENKHETTOU¹, A. CHAHED⁵, O. BENHELLAL⁵

¹Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences, Université DjillaliLiabčs de Sidi Bel-Abbčs,
Sidi Bel-Abbčs 22000, Algeria

²Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie,
Université de Mascara, 29000, Algeria

³Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University,
P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

⁴Materials Science Laboratory, School of Physics, Vigyan Bhavan, Devi Ahilya University,
Khandwa Road Campus, Indore 452001, India

⁵Condensed Matter and sustainable development Laboratory (LMCDD), University of Sidi Bel-Abbes,
Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria

The structural, electronic and optical properties of $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices have been computationally evaluated for different configurations with $m = n$ and $m \neq n$ using the full-potential linear muffin-tin method. The exchange and correlation potentials are treated by the local density approximation (LDA). The ground state properties of $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ binary compounds are determined and compared with the available data. It is found that the superlattice band gaps vary depending on the layers used. The optical constants, including the dielectric function $\epsilon(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$ and the refractivity $R(\omega)$, are calculated for radiation energies up to 35 eV.

Keywords: *FP-LMTO; electronic structure; optical properties; superlattices*

© Wrocław University of Technology.

1. Introduction

Recently, efforts have been made to distinguish semiconductor materials that are useful in scientific applications, as well as their relevant intrinsic properties. Semiconductors are used in a variety of remarkable device applications. Superlattices have been made available for use in many applications owing to developments in their production techniques, such as the strain-induced lateral ordering process [1, 2], molecular beam epitaxy [2, 3] and low-pressure chemical-vapor deposition [2, 4]. The development of superlattices is actively being researched by studying the properties of superlattices with reduced size and dimensionality and by understanding their properties within the context

of designing new electronic and optoelectronics devices.

Superlattices (SLs) are structures that are made up of two types of semiconducting (s.c) materials, with one type (s.c₁) acting as a quantum well and the other (s.c₂) acting as a quantum barrier [2]. In the present work, we explore the structural and electronic properties of the II-VI semiconductor compounds BeTe and ZnSe. The most widely studied telluride/selenide superlattice (SL) structures are ZnTe/ZnSe and ZnSe/BeTe [5].

The objective of the present work is to extract physical parameters from the structural and electronic properties of $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices (where n and m are numbers of monolayers; $n = 1, 2, 3, 4$, or 5 ; $m = 1, 2, 3, 4$, or 5) and to compare them with previous theoretical and experimental results. We seek to more carefully and accurately

*E-mail: rachdj@yahoo.fr

assess the effects of different superlattice configurations on electronic properties and, in particular, to observe the dependence of band gap behavior on the layers used.

We thus investigate the structural and electronic properties of nine $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices with a tetragonal structure by using the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method in the framework of density functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA) for the exchange correlation functional. The organization of the present study is as follows: the adopted computational method is discussed in Section 2, the results are presented and discussed in Section 3, and conclusions and brief remarks are given in Section 4.

2. Details of calculation

Density functional theory (DFT) is a powerful tool that is widely employed for the calculation of electronic and structural properties of solids and has been shown to yield relevant information about condensed matter phases and materials worth computing. In this work, the FP-LMTO method as implemented in the LmtART computer code [6, 7] was applied to perform first-principles total-energy calculations. This method is based on 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 moving in an effective local potential with the same density as the real system; the obtained one-electron equations are called the Kohn-Sham equations [8, 9].

In the LMTO method, space 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 are multiplied by spherical harmonics. We have used the recently developed LmtART package (LmtART 7) with the electrons

exchange-correlation energy described using the Perdew-Wang parameterization of the local density approximation (LDA) [10].

The details of the calculations are as follows: the charge density and the potential are represented inside the muffin-tin sphere (MTS) spherical harmonics up to $l_{\text{max}} = 6$. The k integration over the Brillouin zone is performed using the tetrahedron method [11] and is set up differently following the case. For $\text{SL}(m, n)$, meshes of (6, 6, 6), (8, 8, 8) and (10, 10, 10) are utilized for $m + n = 2$, $m + 2 = 4$ and $m + n = 6$, respectively. The self-consistent calculations are considered to be converged within 10^{-6} for the total energy. The values of the sphere radii (MTS) and the number of plane waves (NPLW) used in the present calculations are listed in Table 1. We observed that NPLW does not vary with $n + m$; by contrast, the RMTS and E_{cut} vary with different configurations of the layers.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Electronic configuration of superlattices $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ in the ground state is $\text{Be}:[\text{He}] 2s^2$, $\text{Te}:[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$, $\text{Zn}:[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ and $\text{Te}:[\text{Se}] 4d^{10} 4p^4 4s^2$. As a first step, we determined the structural properties of the binary compounds in the zinc-blende (ZB) structure. The lattice constant (a_0) was obtained by fitting the total energy as a function of volume to Birch's [12] equation of state. We obtained the lattice constant, the bulk modulus and its pressure derivative from this numerical fitting procedure. The calculated structural parameters of binary compounds for LDA are presented in Table 2, along with the previous theoretical calculations and experimental data. Inspection of Table 2 shows that our LDA results are in reasonable agreement with experimental and available theoretical values. In the second step, we were interested in the quantum well superlattice consisting of binary compounds. In our case, (ZnSe) played the role of the barrier while (BeTe) acted as the well.

In the present work, the superlattices consist of a sequence of alternating n and m layers

Table 1. Input parameters: number of plane waves, energy cut-off and muffin-tin radii.

Compounds	NPLW (Total)	E_{cut} [Ryd]	MTS [a.u.]			
			Be	Te	Zn	Se
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_1$	16242	137.1748	2.122	2.476	2.122	2.476
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_2$	32458	137.0922	2.024	2.526	2.165	2.392
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_3$	48690	137.6625	2.020	2.540	2.158	2.401
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_3$	32458	137.0651	2.123	2.477	2.180	2.392
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_1$	32458	137.3635	2.022	2.540	2.121	2.474
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_4$	48690	137.3247	2.022	2.528	2.172	2.401
$(\text{BeTe})_4/(\text{ZnSe})_2$	48690	137.6141	2.020	2.546	2.140	2.431
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_5$	48690	137.0638	2.123	2.477	2.182	2.401
$(\text{BeTe})_5/(\text{ZnSe})_1$	48690	138.0711	2.017	2.548	2.108	2.475

of ZnSe and BeTe along a specified growth direction. X-axis as the growth axis and superlattice (m, n) with tetragonal symmetry have been chosen (n is the number of ZnSe monolayers, and m is the number of BeTe monolayers). The superlattice SL(1,1) is made up of alternate monolayers of BeTe and ZnSe, each monolayer containing two atoms; this alternation increases with m and n . The elementary cell volume is proportional to the number of monolayers. For the considered structures, we have performed structural optimization of the parameter of the host compound by minimizing the total energy with respect to the cell parameters. The total energies calculated as a function of the unit cell volume are fitted to the Birch-Murnaghan equation of state [12].

The deduced results are illustrated in Table 3. The data show that the SL11 lattice parameter interpolates the bulk material values, giving a good epitaxial interface and minimizing the creation of defects; for the other SL with $m = n$, the lattice parameter increases with the number of layers used. Finally, for $n \neq m$, we observe a slight difference of the lattice parameter, especially when the number of BeTe layers increases. This difference is due to the atomic radius of the compound, which causes compression of the superlattice.

3.2. Electronic properties

For the binary compounds and their superlattices, the electronic band structures have been calculated at the equilibrium lattice. The most

prominent features of the calculated band gaps are shown in Table 2 and Table 4. It is interesting to note that BeTe has an indirect band gap with the valence band maximum at Γ and conduction band minimum at X, whereas ZnSe has a direct band gap with the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) at Γ . The calculated band gaps for the binary compounds are in good agreement with the available theoretical results. We can see also that, due to the approximations used in our work, the band gap values are underestimated compared with the experimental data.

In Fig. 1 and Fig. 2, we show the calculations of band structures for superlattices at $m = n$ and $m \neq n$. Examination of these figures shows that they exhibit both types of band gaps: for $m = n$ superlattices there is a direct band gap at Γ whereas for $m > n$, the superlattice band gap is indirect, with VBM located at Γ and CBM at R (except for $m = 4$ and $n = 2$, where the gap is direct but is close to Γ -R). The values of these gaps are 1.427 and 2.10 eV, respectively. No previous superlattice results are available for comparison; from the binary compound data, we conclude that the underestimation of band gaps by LDA also applies to superlattices. This underestimation is due to strongly correlated 3d electrons of Zn.

To describe the number of states that are available to be occupied by electrons per interval of energy at each energy level, we have also calculated the total and the partial densities of states (DOS) of these compounds, as displayed in Fig. 3 and Fig. 4.

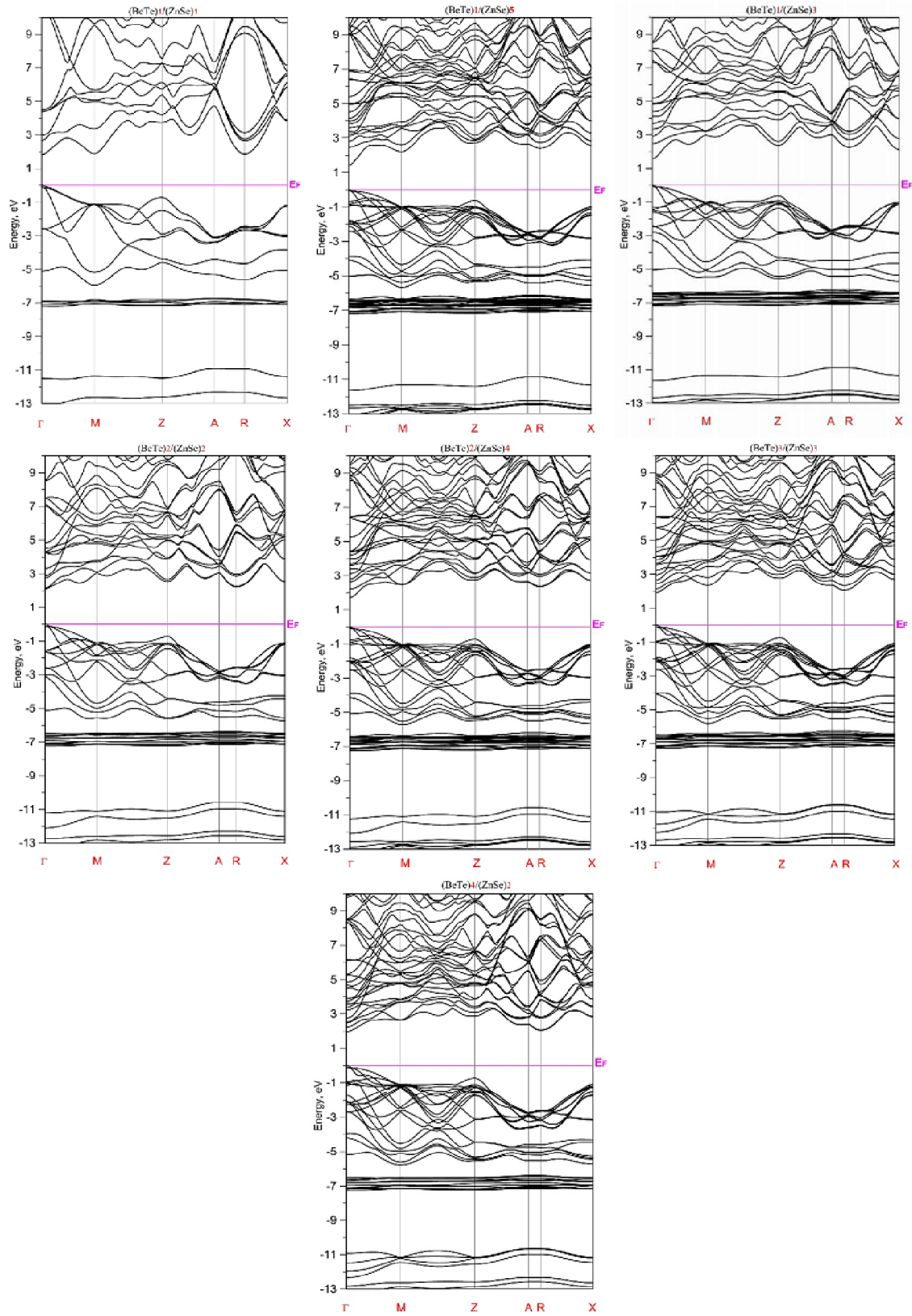


Fig. 1. Band structure along the symmetry lines of the Brillouin zone for $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices at direct band gap.

Table 2. Calculated lattice parameter a (\AA), bulk modulus B_0 (GPa), derived modulus B'_0 and gap energy E_g (eV) for the binary compounds at equilibrium volume.

	Lattice constant (\AA)		Bulk modulus B_0 (GPa)		B'_0		E_g (eV)	
	This work	Exp	This work	Exp	This work	Exp	This work	Exp
BeTe	5.588	5.617 ^a	56.448	66.8 ^a	3.62	4 ^a	1.907	2.7 ^h
		5.581 ^b , 5.58 ^c ,		62.36 ^b , 60 ^c ,				1.76 ^g , 1.8 ^d
		5.53 ^d , 5.556 ^e ,		71 ^d , 55 ^e ,				
		5.531 ^f , 5.556 ^g		71 ^f , 64.90 ^g				
ZnSe	5.65	5.667 ^j	59.68	64.7 ⁱ	3.96	4.77 ⁱ	1.0963	2.82 ^q
		5.624 ^k , 5.618 ^l ,		71.82 ^k , 67.6 ^l ,				1.31 ^k ,
		5.666 ^m ,		67.32 ^m , 62.45 ⁿ ,				1.863 ^r ,
		5.578 ^o , 5.611 ^p		71.84 ^o , 75.20 ^p				1.83 ^s

^a[13], ^b[14], ^c[15], ^d[16], ^e[17], ^f[18], ^g[19], ^h[20], ⁱ[21], ^j[22], ^k[23], ^l[24], ^m[25], ⁿ[27], ^o[29], ^p[30], ^q[31].

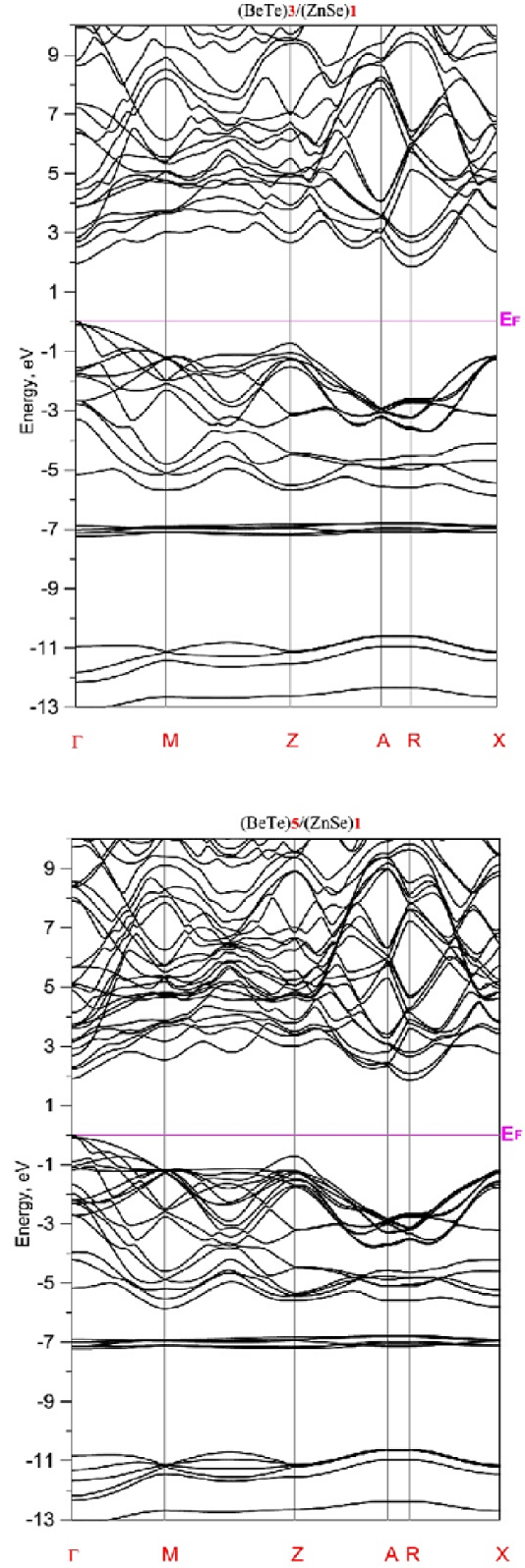


Fig. 2. Band structure along the symmetry lines of the Brillouin zone for $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices at indirect band gap.

Table 3. The calculated equilibrium constant a (Å), bulk modulus B_0 (GPa) and B'_0 for superlattices $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$.

Compounds	a (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_1$	5.619	58.947	4.99803
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_2$	11.241	59.829	4.14331
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_3$	16.826	62.328	4.16186
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_3$	11.242	64.827	4.93767
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_1$	11.230	60.270	3.47019
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_4$	16.847	64.97	4.38255
$(\text{BeTe})_4/(\text{ZnSe})_2$	16.830	61.299	3.17126
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_5$	16.863	65.856	4.64635
$(\text{BeTe})_5/(\text{ZnSe})_1$	16.802	58.065	3.36946

Table 4. Calculated energy band gaps.

Compounds	E_g (eV)	Nature
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_1$	1.829038	Gap direct
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_2$	2.102459	Gap direct
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_3$	1.933643	Gap direct
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_3$	1.582407	Gap direct
$(\text{BeTe})_3/(\text{ZnSe})_1$	1.858339	Gap indirect
$(\text{BeTe})_2/(\text{ZnSe})_4$	1.706723	Gap direct
$(\text{BeTe})_4/(\text{ZnSe})_2$	1.971915	Gap direct
$(\text{BeTe})_1/(\text{ZnSe})_5$	1.427891	Gap direct
$(\text{BeTe})_5/(\text{ZnSe})_1$	1.852561	Gap indirect

Inspection of Fig. 3 shows that there are differences in the conduction band densities of states of the two binary compounds, with 3 regions present in the ZnSe DOS and two regions present in the BeTe DOS. This difference is due to the existence of the middle region dominated by the 3d-Zn states of the ZnSe compound; by contrast, the Be d sates are empty for the BeTe compound.

Examination of Fig. 4 shows that the topology of the superlattices densities of states is the same as that of the ZnSe binary compound. Two examples are shown in Fig. 4: $m = n = 1, 2, 3$ and $m \neq n$ with $m = 3$ and $n = 1$. The lower occupied bands, located between ~ -13 and -10.8 eV, are primarily formed by the Se 4s and Be 2s states, with small contributions by the Zn 4s/4p/3d states. The states in the middle region between ~ -7 and -6 eV occur mainly because of the Zn 3d states, with small

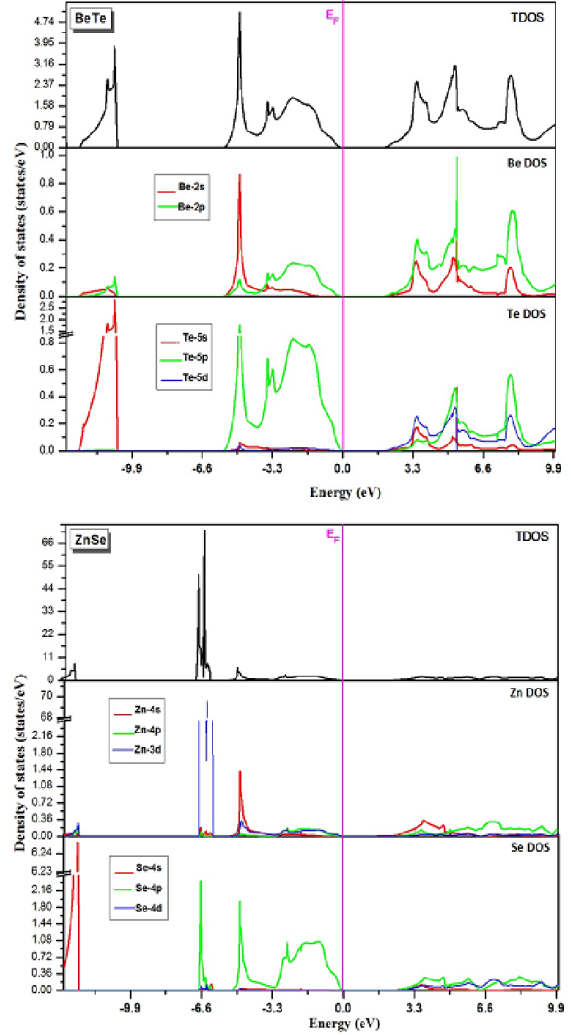


Fig. 3. Total and partial density of states (DOS) for BeTe and ZnSe compounds.

contributions due to the other Se and Zn states and the Te 5p/5d states. The states in the last region between ~ 5.8 eV and the Fermi level are dominated by the Te 5p and Se 4p states. Hybridization between these states is apparent in this region. In the conduction band, the dominant contribution to the band structure from 2 to 10 eV varies depending on the relative contributions of the states of all the elements, with strong hybridizations between the Te 5p and Te 5d states, as well as the Se 4p and Se 4d states.

3.3. Optical properties

In this section, we discuss the optical properties of a material that must be investigated to

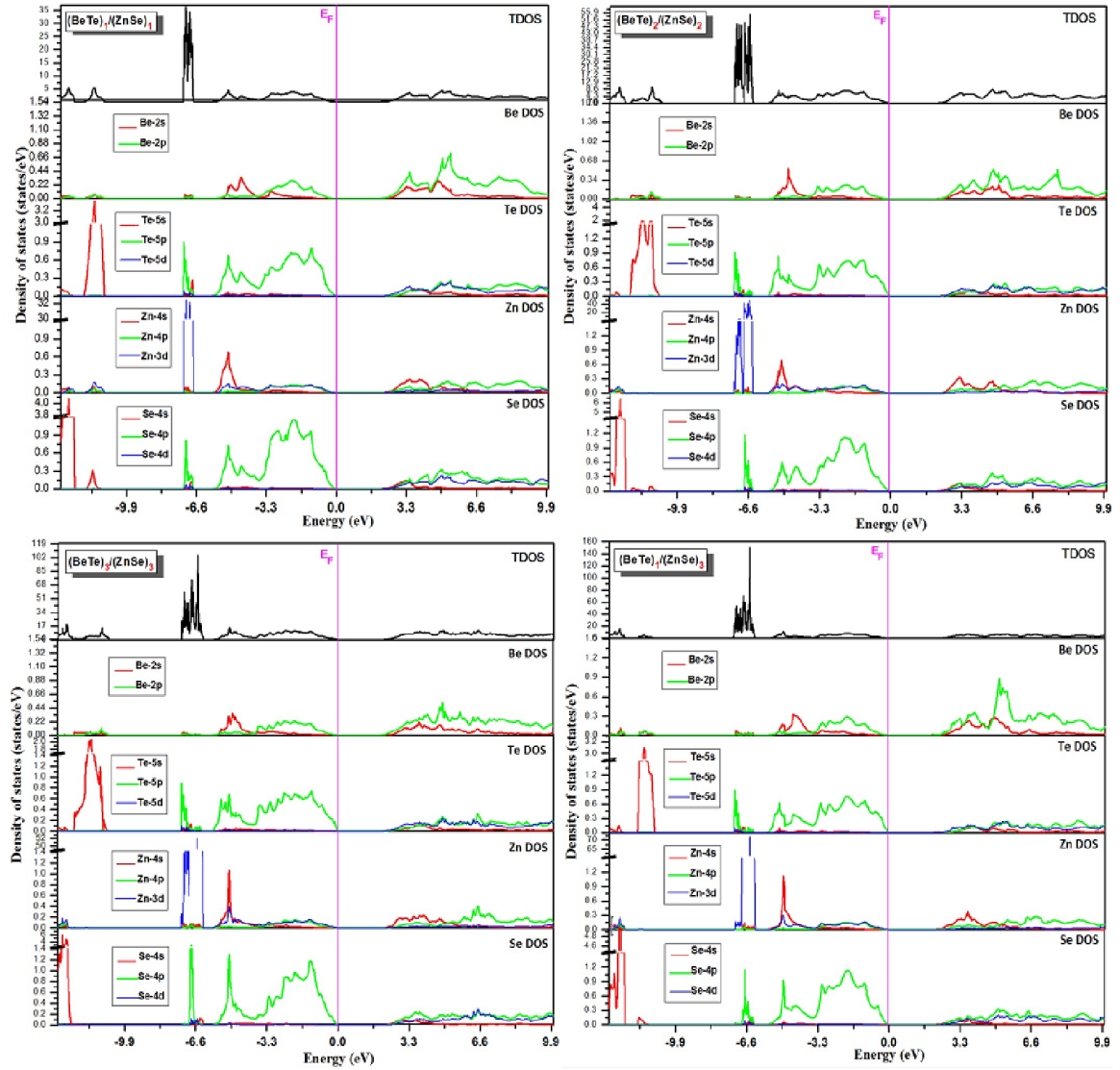


Fig. 4. Total and partial density of states (DOS) for $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices with $n = m = 1, 3$ and $n \neq m$ (1, 3).

determine its potential usefulness in optoelectronic applications. For this reason, we only chose the materials that showed a direct band gap character in our LDA study. When examining the optical response of the compounds under investigation, it is convenient to take into account the transitions of electrons from the occupied energy bands to the unoccupied energy bands, particularly at the high symmetry points in the Brillouin zone. The real part $\epsilon_1(\omega)$ of the dielectric function can be determined from the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ by the Kramers-Kronig relationship. A fully detailed description of the calculation of the optical properties

was presented previously by Ambrosch-Draxl and Sofo [32].

To calculate the optical spectra of the dielectric function, $\epsilon(\omega)$, a dense mesh of uniformly distributed k -points is required. Hence, the Brillouin zone integration was performed with 400 k -points in the irreducible part of the Brillouin zone for $\text{SL}(1, 1)$, $\text{SL}(2, 2)$, $\text{SL}(3, 3)$, $\text{SL}(1, 3)$, $\text{SL}(2, 4)$, $\text{SL}(4, 2)$, and $\text{SL}(1, 5)$ without broadening. Using the optical relationships described above, we have calculated the real and imaginary components of the frequency dielectric function and then used

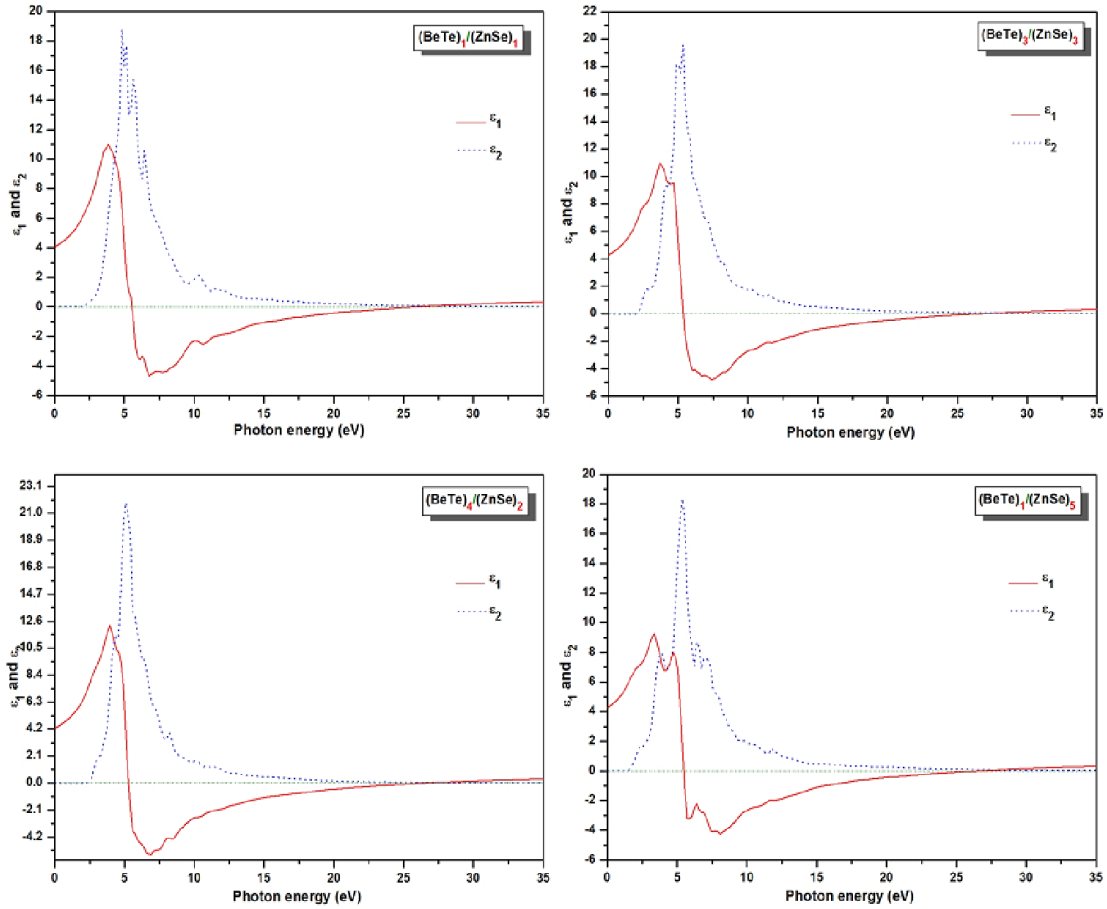


Fig. 5. Calculated dielectric functions (real and imaginary) for $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_n$ superlattices at direct band gap.

these functions to determine the refractive index $n(\omega)$ and reflectivity $R(\omega)$. Due to the similarities of the topology of the optical properties of SLs, in Fig. 5 we only present the real and imaginary parts of $\epsilon(\omega)$ for SL(1, 1), SL(3, 3), SL(4, 2) and SL(1, 5).

To illustrate a minor difference in the description of these properties, the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ exhibits a structure that varies depending on the composition of the superlattice; thus, we can see that the $\epsilon_2(\omega)$ peaks depend on the ZnSe compound layers. The threshold for direct optical transitions for the Γ - Γ band gap is between the valence band maximum and the conduction band minimum. Beyond these thresholds, the $\epsilon_2(\omega)$ curve rises rapidly because the number of the points contributing to $\epsilon_2(\omega)$ increases abruptly. The main peaks in the spectra are located

between 4.82 and 5.73 eV. The real part $\epsilon_1(\omega)$ of the frequency-dependent dielectric function was obtained according to the Kramers-Kronig dispersion relation and is displayed in Fig. 5. We note that peak intensities in these spectra typically occur between 3.86 and 3.96 eV, i.e. between the peaks of the binary compounds located at 3.334 and 4.38 eV for ZnSe and BeTe, respectively. Subsequently, $\epsilon_1(\omega)$ becomes negative between 6.75 and 8.06 eV, depending on the superlattice configuration.

In Fig. 6 and Fig. 7, the refractive index $n(\omega)$ and the reflectivity spectrum $R(\omega)$ are plotted for several different superlattices (SL(1, 1), SL(3, 3), SL(4, 2) and SL(1, 5)). The optical spectra of the superlattices are similar. From our examination of the reflectivity spectra of the superlattices, we note that $R(\omega)$ increases by up to 70 % and then starts

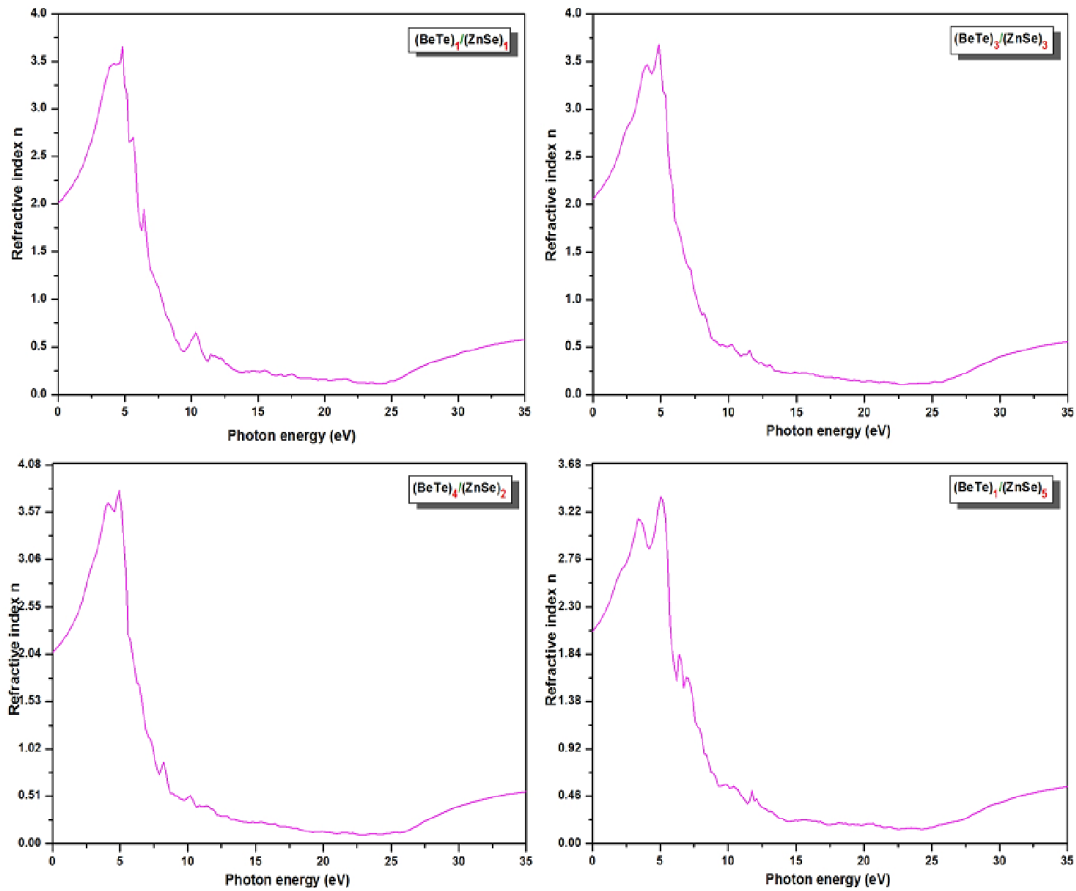


Fig. 6. Calculated refractive index $n(\omega)$ for $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_n$ superlattices at direct band gap.

to decrease at approximately 26 eV. This result suggests that these superlattices behave like semiconductors. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ is given by the low energy limit of $\epsilon_1(\omega)$. Note that we do not include the phonon contributions to dielectric screening, and $\epsilon_1(0)$ corresponds to the static dielectric constant of ~ 2.01 . To our knowledge, there are no available experimental or theoretical results for the optical properties of these superlattices, so the present work can be considered to be a predictive study.

4. Conclusions

We have performed detailed investigation on the structural, elastic, electronic, and optical properties of $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattices using the full-potential linear muffin-tin orbital method within the Perdew-Wang LDA. The calculated

ground-state properties of binary compounds are in good agreement with the available experimental data. Our results for band structure and DOS show that our superlattices are semiconductors, but their band gaps change from direct to indirect (Γ - Γ to Γ -R) depending on the configuration of the layers. The results obtained for the energy band gaps using LDA show a strong dependence on the number of layers used. The imaginary and real parts of the dielectric function were investigated and analyzed to identify the optical transitions. The static dielectric constants $\epsilon(0)$ and refractivity $R(\omega)$ were calculated. Finally, because the maximum reflectivities of the $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_m$ superlattice compounds are in the ultra-violet region, these materials can potentially be used in ultra-violet radiation shielding.

Acknowledgements

The authors (Khenata and Bin-Omran) acknowledge the financial support provided by the Deanship of the Scientific

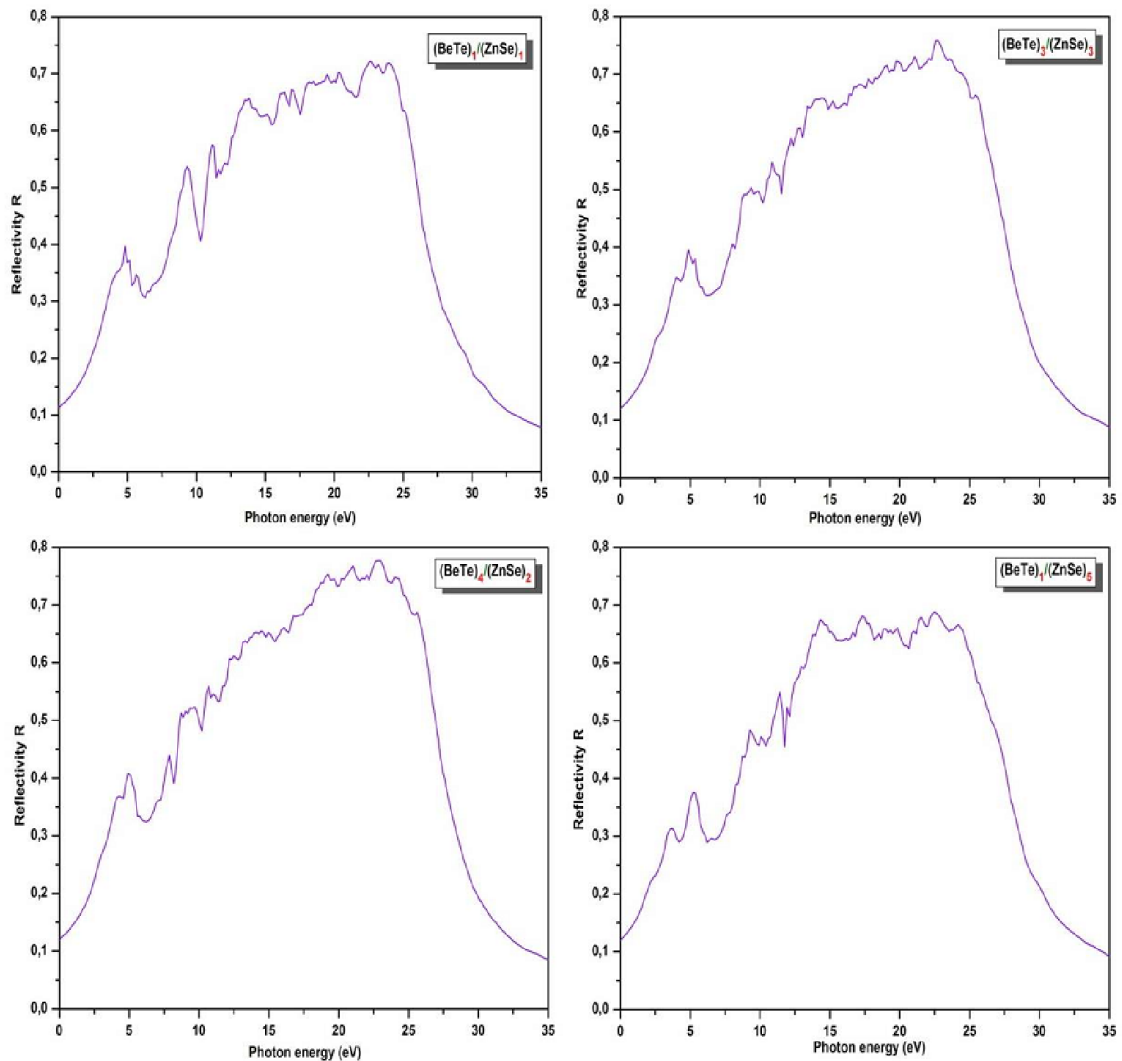


Fig. 7. Calculated reflectivity $R(w)$ for $(\text{BeTe})_n/(\text{ZnSe})_n$ superlattices at direct band gap.

Research at the King Saud University for funding this work through Research Group Project No.: RPG-VPP-088.

References

- [1] MASCARENHAS A., ALONSO R.G., HORNER G.S., FROYEN S., HSIEH K.C., CHENG K.Y., *Phys. Rev. B*, 48 (1993), 4907.
- [2] MERABET M., RACHED D., KHENATA R., BENALIA S., ABIDRI B., BETTAHAR N., BIN OMRAN S., *Physica B*, 406 (2011), 3247.
- [3] CAPASSO F., MARGARITONODO G. (Eds.), *Heterojunctions Band Discontinuities. Physics and Devices Applications*, Amsterdam, North-Holland, 1987.
- [4] ANGUS C., HAYMAN C.C., *Science*, 241 (1988), 877.
- [5] ZAITSEV S.V., YAKOVLEV D.R., WAAG A., *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, 43 (2009), 224.
- [6] SAVRASOV S., SAVRASOV D., *Phys. Rev. B*, 46 (1992), 12181.
- [7] SAVRASOV S.Y., *Phys. Rev. B*, 54 (1996), 6470.
- [8] HOHENBERG P., KOHN W., *Phys. Rev. B*, 136 (1964), 864.
- [9] KOHN W., SHAM L.J., *Phys. Rev. A*, 140 (1965), 1133.
- [10] PERDEW J.P., WANG Y., *Phys. Rev. B*, 46 (1992), 12947.
- [11] BLOCH P., JEPSSEN O., ANDERSEN O.K., *Phys. Rev. B*, 49 (1994), 16223.
- [12] BIRCH F., *J. Geophys. Res.*, 83 (1978), 1257.
- [13] LUO H., GHANDEHAIR K., GEENE R.G., RUOFF A.L., TRAIL S.S., DI SALVO F.J., *Phys. Rev. B*, 52 (1995), 7058.
- [14] KHENATA R., BOUHEMADOU A., HICHOIR M., BAL-TACHE H., RACHED D., RÉRAT M., *Solid-State Electron.*, 50 (2006), 1382.
- [15] SRIVASTAVA G.P., TÛTÛNCÛ H.M., GÛNHAN N., *Phys. Rev. B*, 70 (2004), 085206.
- [16] GONZALEZ-DIAZ M., RODRIGUEZ-HERNANDEZ P., MUNOZ A., *Phys. Rev. B*, 55 (1997), 14043.

- [17] CHAKRABARTI A., *Phys. Rev. B*, 62 (2000), 1806.
- [18] MUNOZ A., RODRIGUEZ-HERNANDEZ P., MURILLO A., *Phys. Rev. B*, 54 (1996), 11861.
- [19] EL HAJ HASSAN F., AKBARZADEH H., *Comp. Mater. Sci.*, 35 (2006), 423.
- [20] YIM W.M., DISMUKES J.P., STOFKO E.J., POFF R.J., *J. Phys. Chem. Solids*, 33 (1972), 501.
- [21] LEE B.H., *J. Appl. Phys.*, 41 (1970), 2988.
- [22] MC MAHON M.I., NELMES R.J., ALLAN D.R., BELMONTE S.A., BOVOMRATANARAKS T., *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), 5564.
- [23] KHENATA R., BOUHEMADOU A., SAHNOUN M., RESSHAK A.H., BALTACHE H., RABAH M., *Comp. Mater. Sci.*, 38 (2006), 29.
- [24] CASALI R.A., CHRISTENSEN N.E., *Solid State Commun.*, 108 (1998), 793.
- [25] GANGADHARAN R., JAYALAKSHMI V., KALAISELVI J., MOHAN S., MURUGAN R., PALANIVEL B., *J. Alloy. Compd.*, 5 (2003), 22.
- [26] SMELYANSKY V.I., TSE J.S., *Phys. Rev. B*, 52 (1995), 4658.
- [27] OKOYE C.M.I., *Physica B*, 337 (2003), 1.
- [28] RABAH M., ABBAR B., AL-DOURI Y., BOUHAFS B., SAHRAOUI B., *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, 100 (2003), 163.
- [29] VENGHAUS H., *Phys. Rev. B*, 19 (1979), 3071.
- [30] EL HAJ HASSAN F., AMRANI B., BAHSOUN F., *Physica B*, 391 (2007), 365.
- [31] WANG C.S., KLEIN B.M., *Phys. Rev. B*, 24 (1981), 3393.
- [32] AMBROSCH-DRAXL C., SOFO J.O., *Comput. Phys. Commun.*, 175 (2006), 1.

Received 2015-07-16

Accepted 2015-11-07