

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : ADIM Nouredine
Spécialité : Sciences Physiques
Option : Sciences des Nanomatériaux

Intitulée

***Etude des propriétés physiques des super-
réseaux à puits quantique***

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président : M^r. Benkhattou Nour - Eddine

Examineurs : M^r. ABIDRI Boualem

M^r. Bensaid Djillali

M^r. Hiadsi Said

M^r. Rached Habib

Directeur de thèse : M^r. RACHED Djamel

Pr. UDL de Sidi Bel Abbès

Pr. UDL de Sidi Bel Abbès

MC(A), Univ. Témouchent

Pr. UST Oran

MC(A), Univ. Chlef

Pr. UDL de Sidi Bel Abbès

Année universitaire 2020 / 2021

REMERCIEMENTS

Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné la force et le courage nécessaire afin d'accomplir cette thèse.

*Je remercie Monsieur **Djamel Rached**, Professeur à l'université de Sidi Bel abbés, pour les efforts qu'il n'a cessés 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.*

*La présidence du jury a été assurée par Monsieur **Nour-Eddine Benkhattou**, Professeur à l'université de Sidi Bel abbés. Qu'il trouve ici mes meilleurs respects et toute ma reconnaissance.*

*Monsieur **Abidri Boualem**, Professeur à l'université de Sidi Bel abbés. a bien voulu fournir un effort très appréciable en acceptant d'examiner ce travail et d'en être membre de jury. Qu'il trouve ici les expressions les plus significatives de ma profonde reconnaissance.*

*Monsieur **Bensaid Djillali**, Maître de conférences à l'université de Témouchent. Qu'il me soit permis de le remercier profondément pour avoir accepté en acceptant d'examiner ce travail et d'être membre du jury de cette thèse.*

*Monsieur **Hiadsi Said**, Professeur à l'UST d'Oran. Qu'il trouve ici mes meilleurs respects pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury de cette thèse.*

*Monsieur **Rached Habib**, Maître de conférences à l'université de Chlef. Qu'il me soit permis de le remercier profondément pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury de cette thèse.*

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

ADIM Noureddine

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	01
I. généralités sur les semi-conducteurs II–VI et les hétérostructures	06
I.1. Introduction.....	07
I.2. Généralités sur les semi-conducteurs II-VI	07
I.3. Généralités sur les structures À puits quantiques	13
I.4. Puits quantiques	14
I.4.1. Puits quantique type1	14
4.2. Puits quantique de type 2	15
I.5. Structure multi-Puits quantiques (M.P.Q)	15
I.5.1. Définition d'un multi-puits Quantique (M.P.Q)	15
I.5.2. Multi-Puits quantique non couplés (ou indépendants)	16
I.5.3. Multi-Puits quantiques couplés (ou dépendants)	17
I.6. Super-réseaux à Puits Quantiques.....	18
I.6.1. Définition	18
1.6.2. Les avantages liés au super-réseau	19
1.6.3. La résistance négative dans le super-réseau.....	20
1.6.4. Le phénomène de l'autocontrainte	17
1.6.5. Le choix de l'axe de croissance	21
1.6.6. L'effet Stark	21
Références	22
II. Méthodes de calcul	24
II.1. Introduction.....	26
II.2. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT.....	27
II.2.1. Repères Historiques.....	27
II.2.1-1- Approximation de Born-Oppenheimer.....	27
II.2.1.2- Approximation de Hartree-Fock.....	28
II.2.1.3- Approximation de Thomas-Fermi.....	31
II.2.1.4- La méthode $X\alpha$ de Slater.....	31
II.3. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT.....	32
II.3.1- Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation	35

II.3.1 .1 – Approximation de Hedin et Lunqvist.....	35
II.3.1.2 – Approximation de Ceperley et Alder.....	36
II.3-2 – Equations de Kohn et Sham.....	37
II.3.3 – La self-consistance dans les calculs de la DFT.....	38
II.3.4 – Les systèmes à spin polarisé.....	39
II.3.5 – classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT.....	40
II.4. La méthode utilisé “Full Potential Linear Muffin Tin Orbital“ FP-LMTO...	41
II-4-1- Approximation de muffin-tin.....	43
II.4.2 – Instruction de base.....	45
II.4.3 – Fonctions de base.....	45
II.4.3 – 1 – Sphères Muffin-tin.....	46
II.4.3 – 2 – Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....	48
II.5. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions ».....	50
II.5.1 – Propriétés de base.....	50
II.5.2 – Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	52
II.5.3 – Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	53
II.6. Intégrales analytiques de deux centres.....	55
II.7. Développement autour d’un site.....	56
II.8. Augmentation dans la méthode.....	57
II.9. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT).....	58
II.10. La contribution d’échange et de corrélation.....	59
II.11. Les fonctions d’onde.....	54
II.12. Calcul de la densité de charge.....	60
II.13. Harmoniques sphériques.....	60
II.14. Augmentation LAPW et LMTO.....	61
II.15. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	63
Références	66
III.Résultats et discussions.....	65
III.1. Introduction.....	70
III.2. Détail de calcul.....	71
III. 2. Propriétés des matériaux massifs	72
III.2.1. Les propriétés structurales	72

III.2.2. Propriétés électroniques	76
III.3. Super-réseaux	78
III.3.1. Les propriétés structurales	78
III.3.2. Propriétés électroniques et magnétiques.....	81
III.3.2.1. Structures de bande	81
III.3.2.2. Densité d'état	86
III.3.3. Propriétés optiques	91
III.4. Conclusions.....	96
Références	97

LISTE DES TABLEAUX

I-1 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.....	7
I-2 : Paramètres de maille de composés semi-conducteur II-VI.....	9
III.1 : Paramètres utilisés dans les calculs: nombre d'ondes planes (NPW),Energie de coupure (en Rydberg) et le rayon muffin-tin (RMT en unités atomiques).	72
III.2 : Le paramètre du réseau $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivé B'_0 , des composés ZnTe et MnTe au volume d'équilibre par rapport aux données théoriques et expérimentales disponibles, dans la structure Zinc Blende.....	75
III.3 : Les énergies de bandes du ZnTe et MnTe en (eV) dans la structure zinc-blende..	77
III.4 : le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$, sa dérivé B'_0 , des super-réseaux (ZnTe)_m/(MnTe)_n	80
III-5 :Valeurs calculées du gap (E_g) dans la configuration spin up et spin down, et des constantes d'échange $N0\alpha$ et $N0\beta$ (les unités sont en eV) des super-réseaux (ZnTe)_m / (MnTe)_n	82
III-6 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux en magnéton de Bohr (μ_B) pour les super-réseaux (ZnTe)_m/(MnTe)_n	88

LISTE DES FIGURES

I.1 : Comparaison entre les structures Diamant et wurtzite	8
I.2 : : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin	10
I.3 : Transition inter bandes a) directe b) indirecte	11
I.4 : Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour Différents semi-conducteurs	12
I.5 : puits quantique type 1.....	14
I.6 : puits quantique de type 2.....	15
I.7 : Structure à Multi-puits quantiques de type 1	16
I.8 : structure périodique à multi-puits quantiques non couplés de type 1.....	17
I.9 : Structure à multi-puits quantiques couplés de type 1	17
I.10 : Configuration d'un super-réseau.....	18
I.11 : L'allure du potentiel d'un super-réseau.....	19
II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	39
II. 2 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT	41
II.3 : (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion. (b) Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur	44
II.4 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$	51
II.5 : La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.....	54
II.6 : Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie	

comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère63

III.1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnTe.....	74
III.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le MnTe.....	74
III.3: Structure de bande électronique du ZnTe et MnTe dans la phase Zinc-blende.....	76
III.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le (ZnTe)₁/(MnTe)₁	79
III.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le (ZnTe)₃/(MnTe)₁	79
III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le (ZnTe)₂/(MnTe)₂	80
III.7 : Structure de bande du super-réseau (ZnTe)₁/(MnTe)₁ le long des directions De hautes symétries dans la zone de Brillouin.....	83
III.8 : Structure de bande du super-réseau (ZnTe)₂/(MnTe)₂ le long des directions De hautes symétries dans la zone de Brillouin.....	84
III.9 : Structure de bande du super-réseau (ZnTe)₃/(MnTe)₁ le long des directions De hautes symétries dans la zone de Brillouin.....	85
III.10 : Densité d'états totale et partielles du (ZnTe)₁/(ZnTe)₁	88
III.11 : Densité d'états totale et partielles du (ZnTe)₂/(ZnTe)₂	89
III.12 : Densité d'états totale et partielles du (ZnTe)₃/(ZnTe)₁	90
III.13: Les parties réelles des fonctions diélectriques pour (ZnTe)_m/(MnTe)_n Suivant les directions xx et zz.....	93
III.14: Les parties imaginaires des fonctions diélectriques pour (ZnTe)_m/(MnTe)_n Suivant les directions xx et zz.....	94

Introduction générale

Depuis quelques années, un fort engouement s'est développé pour tout ce qui touche aux "nanotechnologies". Historiquement, c'est lors d'un discours devant l'assemblée de l'*American Physical Society* en décembre 1959 que le physicien **Richard Feynmann** a posé les jalons de ce qui était selon lui la prochaine révolution en physique, à savoir, la possibilité de construire des objets atomes par atomes. [1]

Mais c'est à partir des années 90, que la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un progrès considérable grâce aux nouvelles méthodes de synthèse mises en oeuvre, il est actuellement possible d'élaborer diverses architectures (atomiques ou moléculaires) présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules...). L'intérêt croissant accordé à ce type de matériaux se justifie par le fait que ces derniers manifestent des propriétés physico-chimiques inhabituelles [2,3]. Cette particularité a conduit à de nombreuses applications pratiques et par conséquent a ouvert les portes d'un vaste domaine de recherche.

Les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus convoités pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques qui sont fortement influencées par la réduction importante de la taille. La très faible taille des cristallites semi-conductrices induit un confinement de l'énergie et par conséquent une augmentation et une discrétisation des niveaux d'énergie du gap du semi-conducteur nanocristallin. Ces modifications peuvent être ajustées par le contrôle de la taille des cristallites [Alivisatos96] et de la structure cristallographique.

La taille très petite des nanocristallites exige un certain support pour pouvoir les caractériser et étudier leurs propriétés. Différents types de supports ont déjà été utilisés tels que les substrats et les matrices solides amorphes ou cristallines [4]. La taille des nanocristallites est le facteur principal dans la détermination de leurs propriétés.

Cet effet est connu depuis bien longtemps ; mais il fallait attendre *Michael Faraday* qui, en 1856, fût le premier à étudier la dépendance entre la taille des particules et les propriétés physiques de la matière [5,6]. Plusieurs décennies plus tard, en 1926, la première expérience était publiée démontrant cette dépendance entre la taille et les propriétés fondamentales des matériaux et notamment pour les semi-conducteurs [7]. Il fût montré que l'absorption et l'émission du semi-conducteur se déplaçaient vers les faibles longueurs d'onde pour des petits cristaux. Des hypothèses reposant sur l'effet du confinement de l'énergie dans des volumes réduits ont été proposées pour expliquer les variations observées dans les propriétés des nanoparticules.

A cet effet de taille vient s'ajouter un effet de surface, car à l'échelle nanométrique le rapport surface sur volume devient très important et la contribution des effets de surface aux propriétés des nanoparticules devient considérable [8-9]. Pour le cas des nanoparticules dispersées dans des matrices l'interaction entre la nanoparticule et la matrice joue un rôle non négligeable dans la détermination des propriétés des nanomatériaux.

L'incorporation des cristallites de semi-conducteurs dans des matrices à larges bandes interdites tel que : les verres [10-11], le polystyrène [12-13] a permis de disposer de matériaux dont il était possible de contrôler l'absorption par la concentration et la taille des cristallites introduites.

Dans ces nanocristallites, les quasi-particules telles les paires électron- trou, les excitons et les biexcitons se trouvent confinées dans les trois dimensions et paraissent devoir être le siège de non-linéarités géantes. Ces caractéristiques ont été utilisées pour élaborer des matériaux optoélectroniques dont les performances surpasseraient celles des systèmes électroniques disponibles à présent.

Nos travaux portent sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux ZnTe / MnTe en utilisant la méthode (FP-LMTO), dans ce contexte notre but a été double :

- Prouver l'efficacité de la méthode de calcul par la contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de super-réseau ZnTe / MnTe, on a trouvé nos résultats en très bon accord avec les autres études théoriques et même avec les mesures expérimentales.

Notre travail est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre , nous présentons les notions fondamentales liées aux matériaux semi-conducteurs II-VI ainsi que les structures à puits quantiques.

Le deuxième chapitre traite d'une manière plus ou moins détaillée les techniques de calcul de la structure électronique et en particulier la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est l'une des méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.

Dans le troisième chapitre, seront fournis les résultats obtenus suite aux calculs réalisés par la méthode (FP-LMTO) et seront mises en relief les structures électroniques, les propriétés structurales ainsi que les propriétés optiques des binaires ZnTe , MnTe, et leurs super-réseaux ZnTe / MnTe.

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

Références:

- [1] : José Cohelho, thèse de doctorat, Université Paris XI UFR Scientifique, ORSAY (2004).
- [2] : Masayuki Naguami, Kakasumi Nagaska, Etsuro Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [7], (1990).
- [3] : Stephane Pons, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, GRENOBLE 1 (2002).
- [4] : M. Faraday. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London* 147, 145–181 (1857).
- [5] : M. Faraday, *The Royal Institution of Great Britain*, Edited by T. Martin, Bell And Sons, VII, 63, London (1936)
- [6] : A.I. Ekimov, A.L. Efros, and A.A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Comm.* 56, 921–924 (1985).
- [7] : Jaeckel, G. Z. *Tech. Phys.* 6, 301, (1926).
- [8] : P. Joyes, “les agrégats inorganiques élémentaires”, Ed physique, Paris (1983).
- [9] : Xiyang M, Weilin Shi, *Microelectronic Engineering* 66 153–158(2003).
- [10] : A. Ekimov, *Journal of luminescence* 70, elsevier p.1-20, (1996).
- [11] : Xavier Brokmann, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (2004).
- [12] : F. Antolini, M. Pentimalli, T. Di Luccio, R. Terzi, M. Schioppa, L. Mirengi, L. Tapfer *J. of Physics and Chemistry of Solids* xx 1–5 (2005).
- [13] : H. Du, G. Q. Xu, et W. S. Chin, L. Huang and W. Ji, *Chem. Mater*, 14, 4473-4479 (2002).

Chapitre I :

Généralités sur les structures à puits quantiques

Dans ce chapitre, nous allons présenter les généralités sur les semi-conducteurs II–VI et les hétérostructures d’une façon générale en essayant d’approfondir ces connaissances et les discuter en montrant l’intérêt et les avantages de ces systèmes très utilisés dans la technologie moderne.

I.1 Introduction :

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [1,2]. Ces caractéristiques font d’eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière.

Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que les couches et films minces des nanocristaux et nanocomposites, L’ensemble des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux semi-conducteurs sont généralement affectés par le confinement énergétique induit par la taille nanométrique des cristallites. Les nanocristaux des semi-conducteurs II-VI manifestent un changement important de leurs propriétés lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules [3,4].

I.2. Généralités sur les semi-conducteurs II-VI :

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l’association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau I - 1) [5].

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ^{Z=3}	Be⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg⁸⁰	Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴	At ⁸⁵

Tableau I-1 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques
(Colonnes II et VI en gras)

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p . La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément II) et l'anion (élément VI) très électronégatif [6].

Dans ce mémoire de thèse, nous nous intéressons aux ZnTe et MnTe qui seront les constituants de base de nos super-réseaux ZnTe /MnTe .

Les matériaux II-VI offrent de multiples possibilités aussi bien pour la microélectronique rapide que pour l'optoélectronique, de par la grande variété des composés réalisables et l'ouverture qu'ils donnent sur la conception de dispositifs totalement nouveaux par l'ajustement des structures de bandes. Les composés II-VI la présentent le phénomène de polymorphisme [7], c'est-à-dire qu'ils peuvent cristalliser dans deux structures distinctes, zinc blende (ZB) et wurtzite (W) (FigureI-1). Ces deux structures sont assez semblables, seul l'empilement varie : pour la structure ZB, il est de type ABCABC alors que pour la structure W il est de type ABABAB.

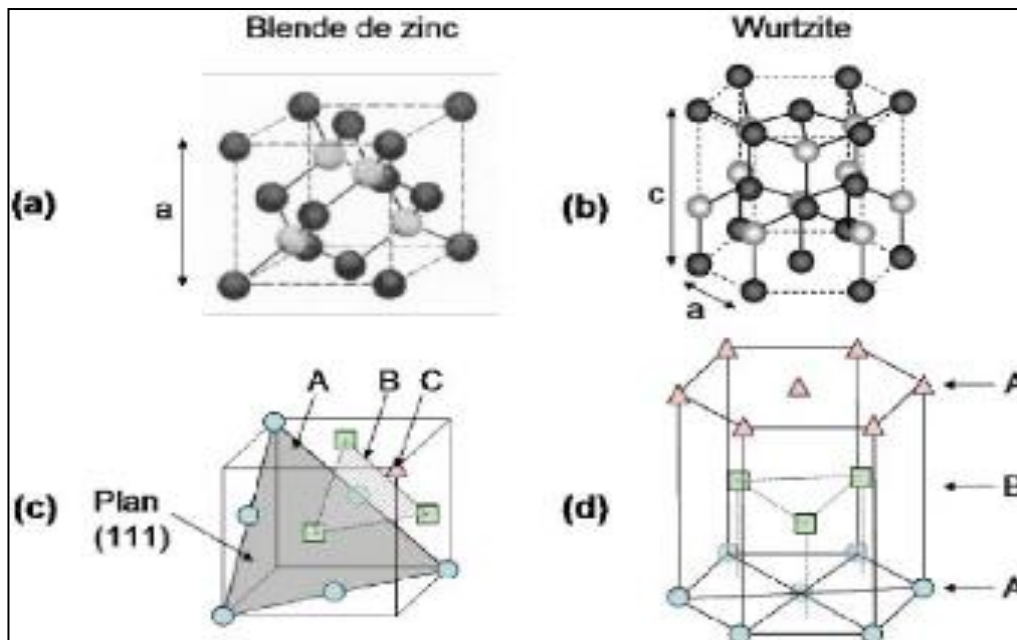


Figure I.1 : Comparaison entre les structures Diamant et wurtzite

Composé	Paramètres de maille		
	Sphalérite	Wurzite	
	a(A°)	A(A°)	c(A°)
ZnO	4,81	3,249	5,206
ZnS	5,414	3,823	6,25
ZnSe	5,573	3,886	6,625
ZnTe	6,101	4,314	7,044
CdS	5,832	4,135	6,749
CdSe	6,050	4,300	6,007
CdTe	6,482	4,583	7,484

Tableau I-2 : Paramètres de maille de composés semi-conducteur II-VI [8]

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [9]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [8].

La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (figure I.2) [10].

Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct.

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante,

particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

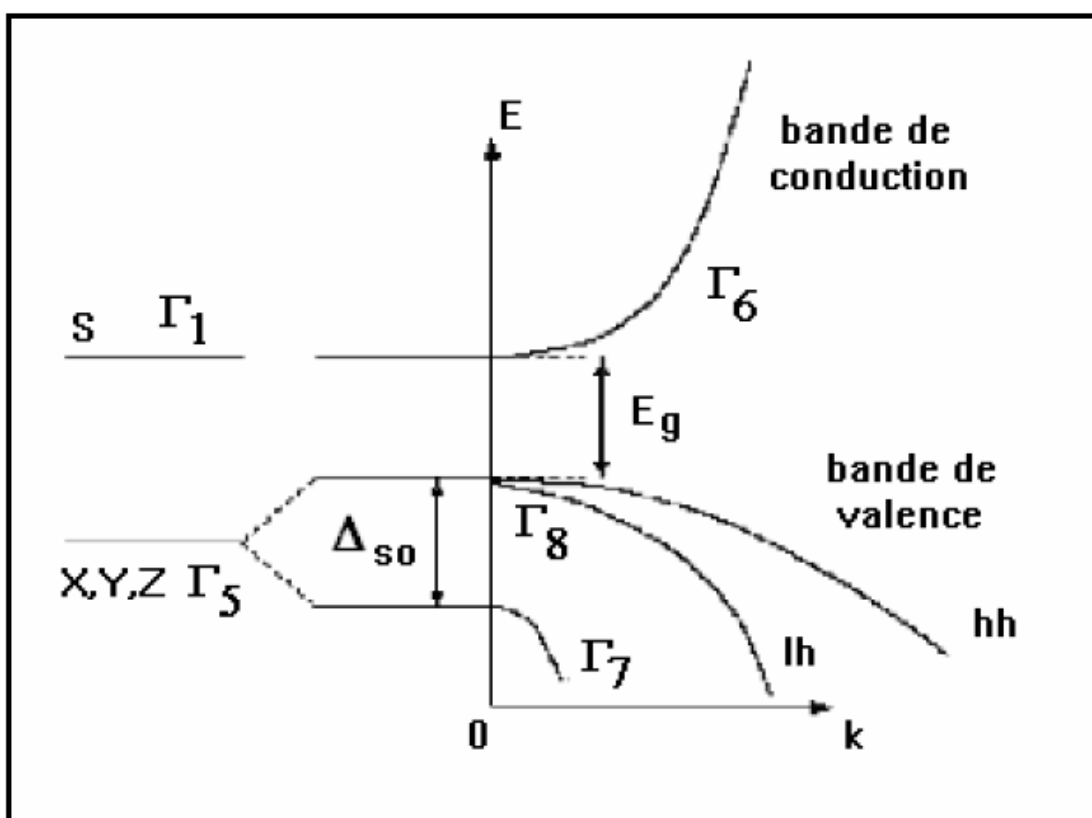


Figure I.2 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [11] :

- les transitions directes ou verticales

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de

\vec{k} que le maximum de la bande de valence (figure I.3.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

- les transitions indirectes

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (fig.I.3.b).

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon.

Si un phonon de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k} \text{ (Photon)} = \vec{k}_c + \vec{K} \sim 0 \quad \text{et}$$

$$h\nu_e - E_p = E_g \text{ (émission de phonon d'énergie } E_p = \hbar\Omega) \text{ ou}$$

$$h\nu_a + E_p = E_g \text{ (absorption de phonon)}$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

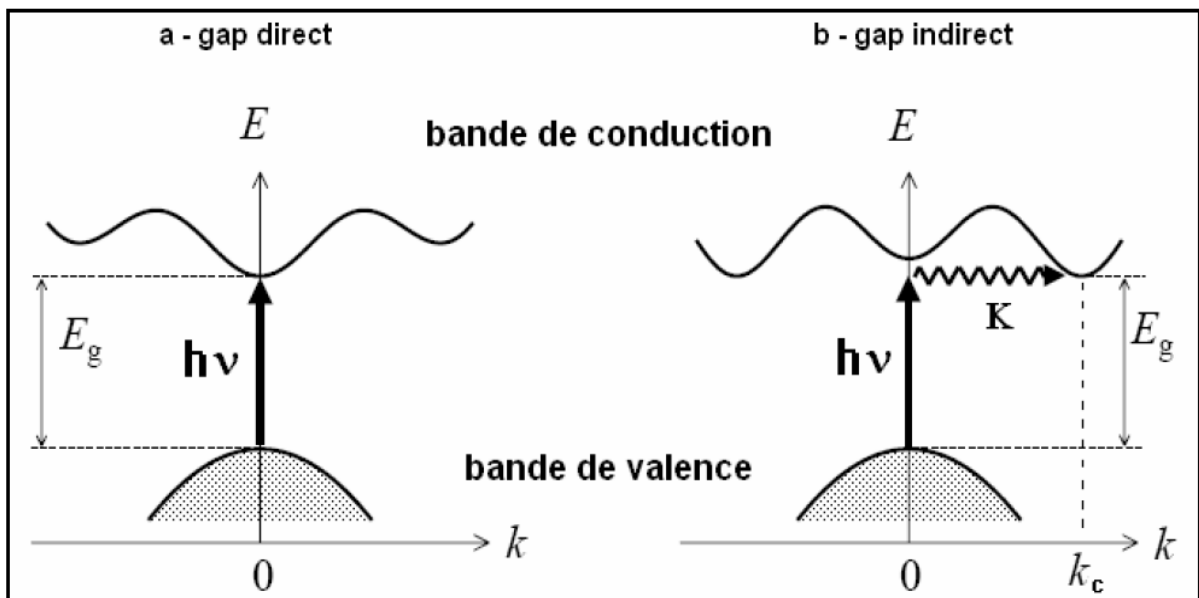


Figure I.3 : Transition inter bandes a) directe b) indirecte

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct [12] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

Ils luminescent (figure I.4) dans l'ultraviolet avec le MgTe, le rouge avec le CdTe, voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-verts à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [11].

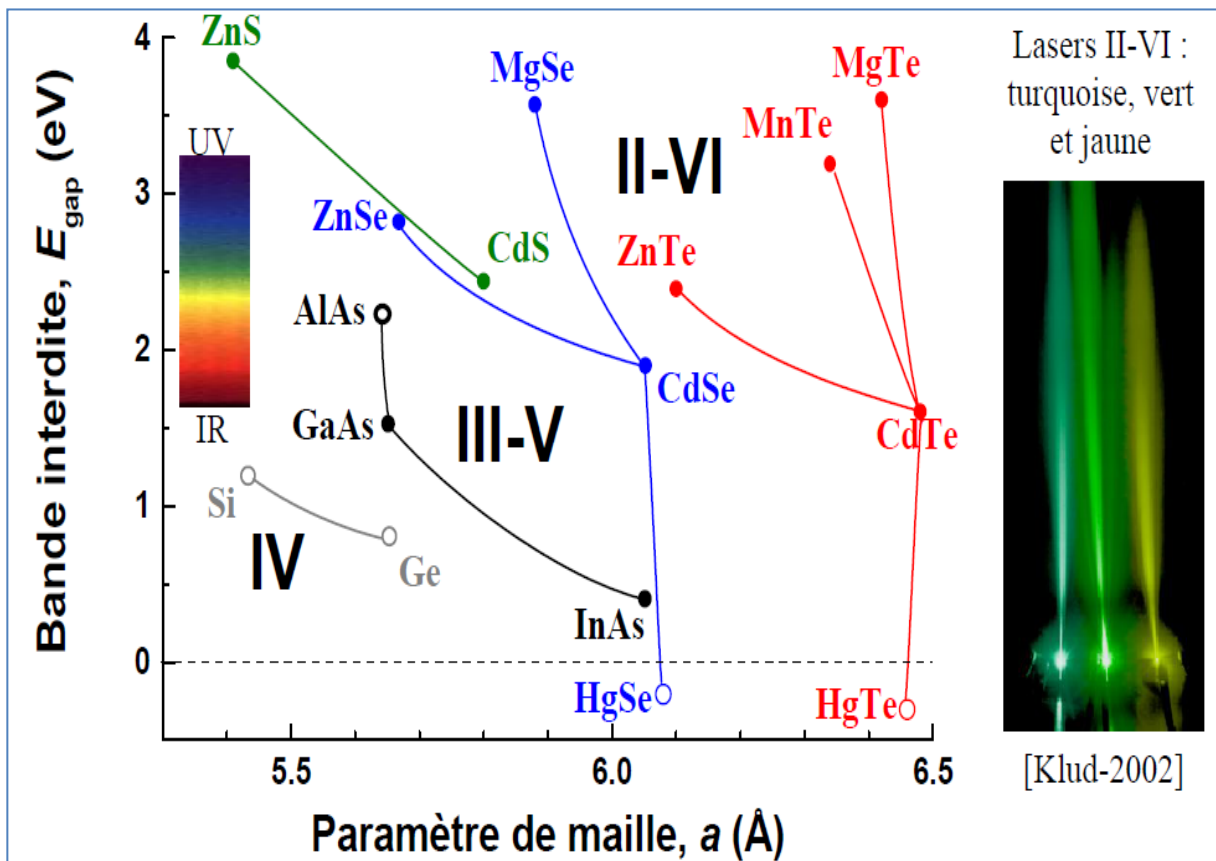


Figure I.4 : Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour Différents semi-conducteurs [10]

I.3. Généralités sur les structures à puits quantiques :

Le développement incessant des différentes techniques de croissance des couches minces: jets moléculaires MBE [13], organométalliques : MOCVD [14], phase gazeuse : CVD [15]) rend aujourd'hui possible la fabrication de puits quantiques PQs ultra-minces c'est-à-dire avec une épaisseur de puits aussi petite qu'une monocouche (quelques Angströms). À cette échelle, le puits statiquement avec l'interface qui va jouer de plus en plus un rôle très important dans la détermination des propriétés optiques et électroniques de l'hétérostructure. Ces structures sont formées de couches de semi-conducteurs avec une maîtrise exceptionnelle de la composition chimique des qualités de cristallographies et de l'épaisseur par dépôt de matériaux sur un substrat convenable choisi couche atomique par couche atomique.

Ces nouvelles structures présentent des propriétés électroniques et optiques différentes de celles des matériaux massifs qui les constituent, et sont exploitées avec succès dans la technologie moderne. Par exemple les super-réseaux ont menés à l'invention de la résistance différentielle négative [16,17]. En plus de l'application du laser à puits quantique [18, 19] qui a donné dès le début des coefficients de gain supérieurs à ceux d'un Laser solide à double hétérojonction. Parmi les caractéristiques des super-réseaux par rapport aux massifs au niveau de la structure électronique est la quantification des niveaux [20], c'est à dire, il y'a un passage de l'électron libre ou presque libre au domaine de l'électron lié. Une conséquence directe de cette quantification est la présence des interfaces limitant les puits et les barrières. Les fonctions d'ondes et les courants de probabilités sont continus en ces points, ceci par l'imposition de la mécanique, cela mène à des conditions aux limites analogues à celle de Born-Van Karman, causant directement la discontinuité de l'énergie.

A ce niveau, les structures de puits et barrières sont calculées en faisant la différence des gaps des semi-conducteurs massifs hôtes et en multipliant cette différence par un facteur constant appelé (bandoffset), ce qui va donner la hauteur de barrière de conduction ΔE_C . La hauteur de barrière de valence ΔE_V étant égale à l'énergie restante de la différence des gaps en lui ôtant ΔE_C .

L'autocontrainte ainsi que la contrainte externe influe beaucoup sur les structures de bandes et par conséquent sur les fonctions d'ondes [21,22].

L'autocontrainte peut aussi générer sur un champ piézo-électrique dont l'influence sur le super-réseau est étudiée par l'effet du champ électrique (effet Stark).

I.4. Puits quantiques :

Une hétérostructure est constituée par la juxtaposition de deux couches de semi-conducteurs SC1 et SC2 d'affinités électroniques et de largeurs de gap différentes. La condition nécessaire à la réalisation d'une bonne hétérostructure d'un semi-conducteur SC1 sur un semi-conducteur SC2 est évidemment que les deux matériaux aient d'une part la même structure cristalline et d'autre part des paramètres de maille voisins, le cas GaP/AlP par exemple. Si le désaccord de maille est trop important, l'énergie élastique emmagasinée par le dépôt va conduire à la formation de dislocations.

Considérons une hétérostructure constituée d'une couche de semi-conducteur SC1 entre deux couches de semi-conducteur SC2 tel que $E_{g2} > E_{g1}$. Au niveau des interfaces on aura des discontinuités de gap impliquant l'existence d'un puits quantique. La différence de gap $[\Delta E_g = E_{g2} - E_{g1}]$ est distribuée entre les deux bandes de conduction et de valence, en donnant à l'un des semi-conducteurs le comportement de puits vis-à-vis des porteurs des charges pour lesquelles l'autre forme la barrière. Cette distribution se fait de deux manières différentes suivant les différences des affinités des semi-conducteurs et suivant la bande offset. Nous citerons ci-dessous deux types de puits quantiques.

I.4.1. Puits quantique type 1 :

Les puits quantiques de type 1 sont des puits dont les extrêmes de bande de conduction et de valence sont situés dans le même matériau, les électrons et les trous sont piégés dans le même semi-conducteur, leurs recombinaisons seront importantes.

La figure (I.5) montre le diagramme énergétique de ce type de puits.

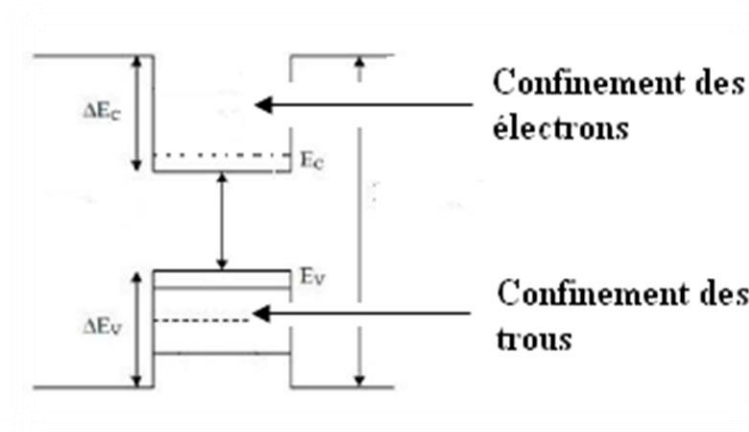


Figure I.5 : puits quantique type 1

I.4.2. Puits quantique de type 2 :

Contrairement au cas précédent, les puits quantiques de type 2, comme représentés dans la figure (I.6), les extrema des bandes de conduction et de valence sont spécialement séparés, les électrons et les trous sont piégés séparément.

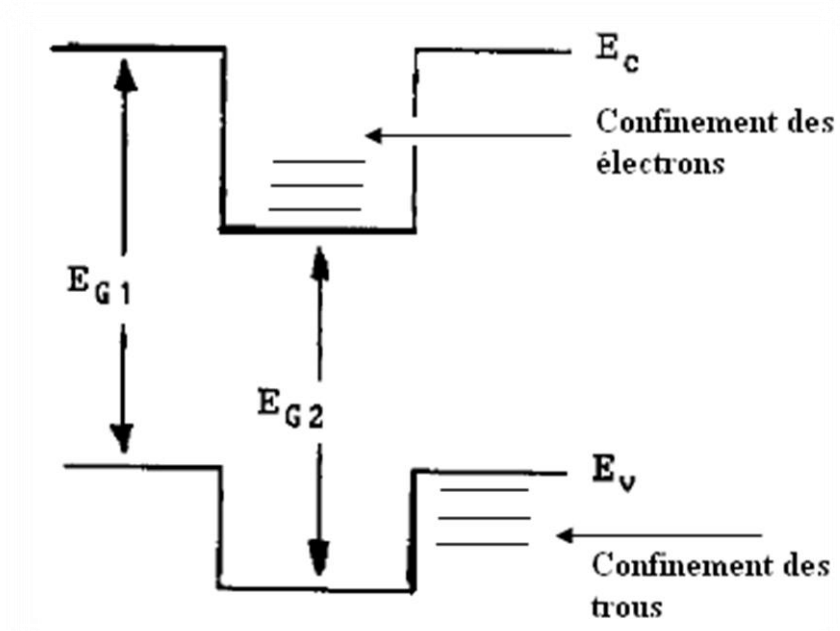


Figure I.6 : puits quantique de type 2

Les deux types de structures présentent bien évidemment des propriétés différentes, telles que les recombinaisons qui sont très importantes dans le type 1 (transition directe) à la différence du type 2 où elles sont moins probables (transition indirecte).

I.5. Structure multi-Puits quantiques (M.P.Q) :

I.5.1. Définition d'un multi-puits Quantique (M.P.Q) :

Considérons une structure résultante de la juxtaposition d'une série de couches alternées d'un semi-conducteur SC1 et un semi-conducteur SC2 formant ainsi une succession de puits quantiques dont le diagramme énergétique est représenté dans la figure (I.7).

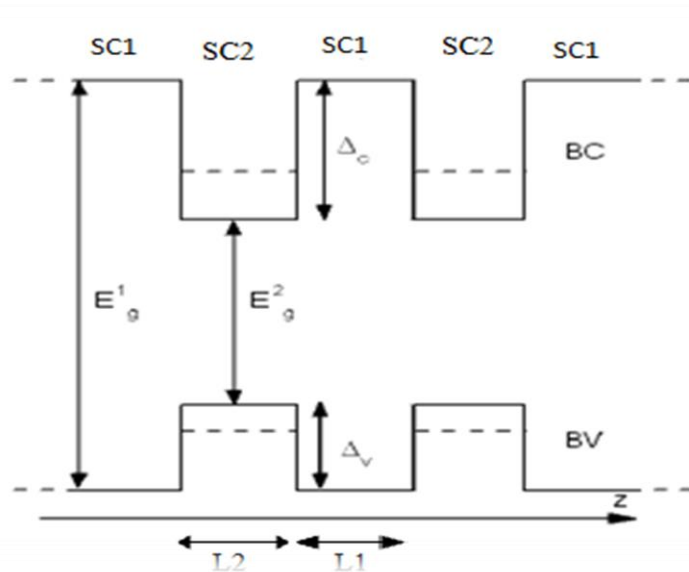


Figure I.7 : Structure à Multi-puits quantiques de type 1 : structure périodique qui consiste à alterner des couches de deux semi-conducteurs SC1 et SC2 à gaps différents (période de la structure $L=L_1+L_2$).

I.5.2. Multi-Puits quantique non couplés (ou indépendants) :

Si l'épaisseur L_1 du SC1 est très faible ($\sim 100\text{\AA}$), les réflexions successives de l'électron entre les deux barrières constituées par le SC2 font que les ondes stationnaires de l'électron ne puissent s'établir que pour certaines valeurs discrètes de la composante du mouvement suivant la direction Z normale au plan de la couche, de ce fait, il en résulte une quantification des états électroniques en sous bandes dans chacun des puits, dont le nombre dépend de la profondeur du puits et de l'épaisseur L_1 de SC1.

Si L_1 augmente, les valeurs possibles des énergies quantifiées seront de plus en plus rapprochées jusqu'à se fondre en un continuum, et l'aspect quantique disparaît progressivement.

Si L_2 de SC2 augmente, (environ $>200\text{\AA}$), les ondes évanescentes en $Z > Z_1 + L_1$ et $Z < Z_1$ s'annulent exponentiellement.

Ceci implique que la possibilité pour qu'un électron transite d'un puits vers un autre puits par effet tunnel est moins probable, dans cette situation, on dit que les puits sont indépendants non couplés (figure (I.8)) et dans chacun des puits la structure de sous bande est identique à celle d'un puits isolé, le mouvement des électrons dans la structure est bidirectionnel, c'est à dire parallèle aux interfaces.

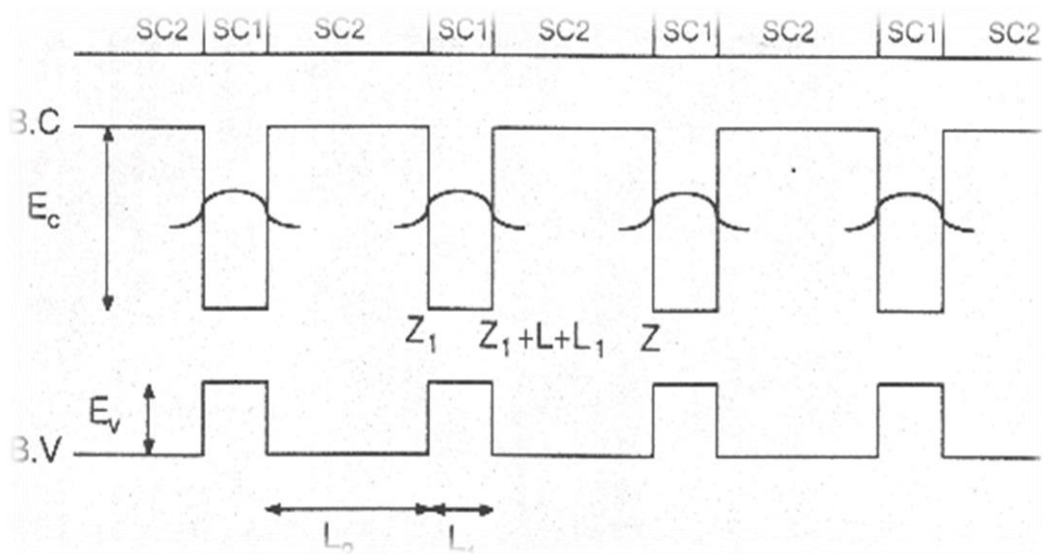


Figure I.8 : structure périodique à multi-puits quantiques non couplés de type 1.

I .5.3- Multi-Puits quantiques couplés (ou dépendants) :

Si on fait diminuer l'épaisseur L_2 de SC2, les fonctions d'ondes sont différentes de 0 en $Z > Z_2$, et le couplage des états associés dans chacun des puits se manifeste et la probabilité de passage de l'électron du puits 1 vers le puits 2 par effet tunnel est non nulle, la réciproque est vraie. Dans cette situation le mouvement des électrons est ramené à 3 dimensions au lieu de deux comme dans le cas du MPQ non couplés.

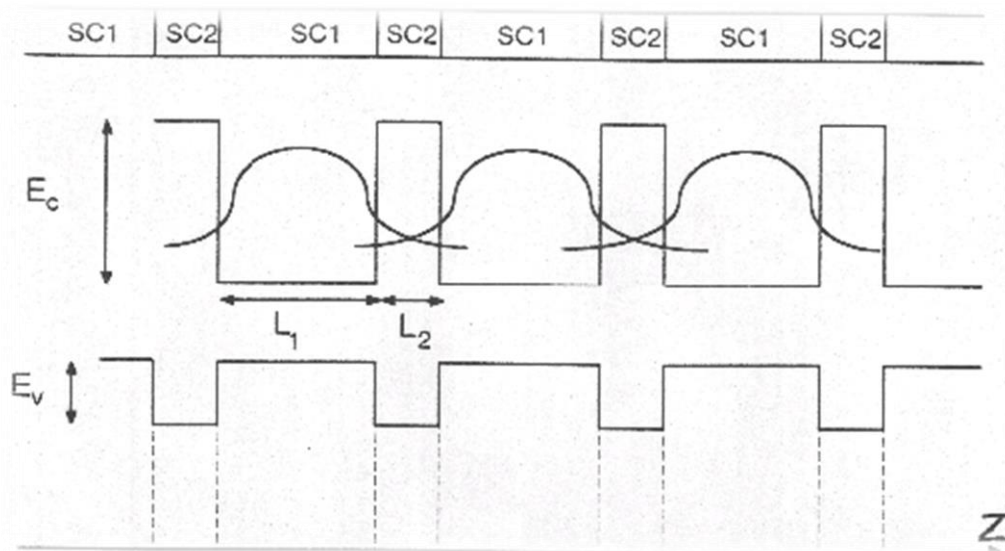


Figure I.9 : Structure à multi-puits quantiques couplés de type 1 ($L = L_1 + L_2$: période du Super- réseau).

I.6. Super-réseaux à Puits Quantiques :

I.6.1. Définition :

Un super-réseau est une structure de multi-puits quantiques dont les états électroniques associés aux puits sont couplés par effet tunnel. Le couplage des états résulte de la combinaison symétrique et antisymétrique des états liés aux puits. Ces matériaux sont fabriqués en déposant côte à côte deux semi-conducteurs massifs A et B alternativement et périodiquement (figure (I.10)).

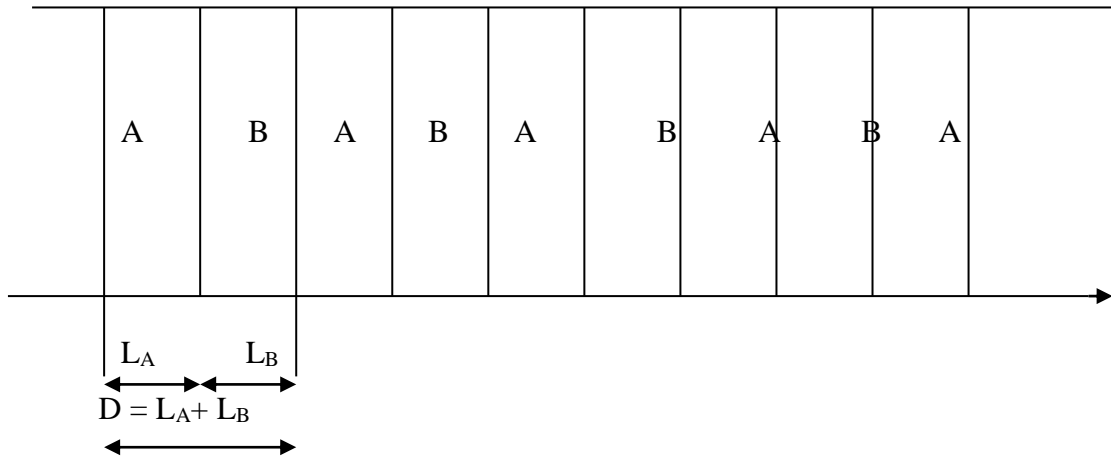


Figure I.10 : Configuration d'un super-réseau. « D » est la période d'un super-réseau, entre chaque massif A et B il y a une interface.

Il y a une différence radicale entre les super-réseaux semi-conducteurs et les semi-conducteurs massifs. Nous allons citer quelques-unes.

- 1- La réduction de la zone de Brillouin dans la direction de croissance. Par exemple si on considère un semi-conducteur massif de période $2\pi/a$, où « a » représente le paramètre du réseau et si on considère un super-réseau contenant « m » plans monoatomiques du massif A et « n » plans monoatomiques du massif B, sa période dans la direction de croissance devient $[2\pi/[(m + n)a/2]]$.
- 2- L'apparition des états confinés et des états résonnants : cette apparition est due à la différence entre les massifs A et B. Cette différence de gaps est distribuée entre la bande de valence de manière à obtenir une structure faite de puits quantiques et de barrières de potentiel (figure (I.10)). Si on considère notre super-réseau GaP/AIP (A=GaP et B=AIP), le GaP joue le rôle de puits quantique où les électrons de conduction sont confinés et le AIP joue le rôle de barrière qui gêne le mouvement de ces mêmes électrons.

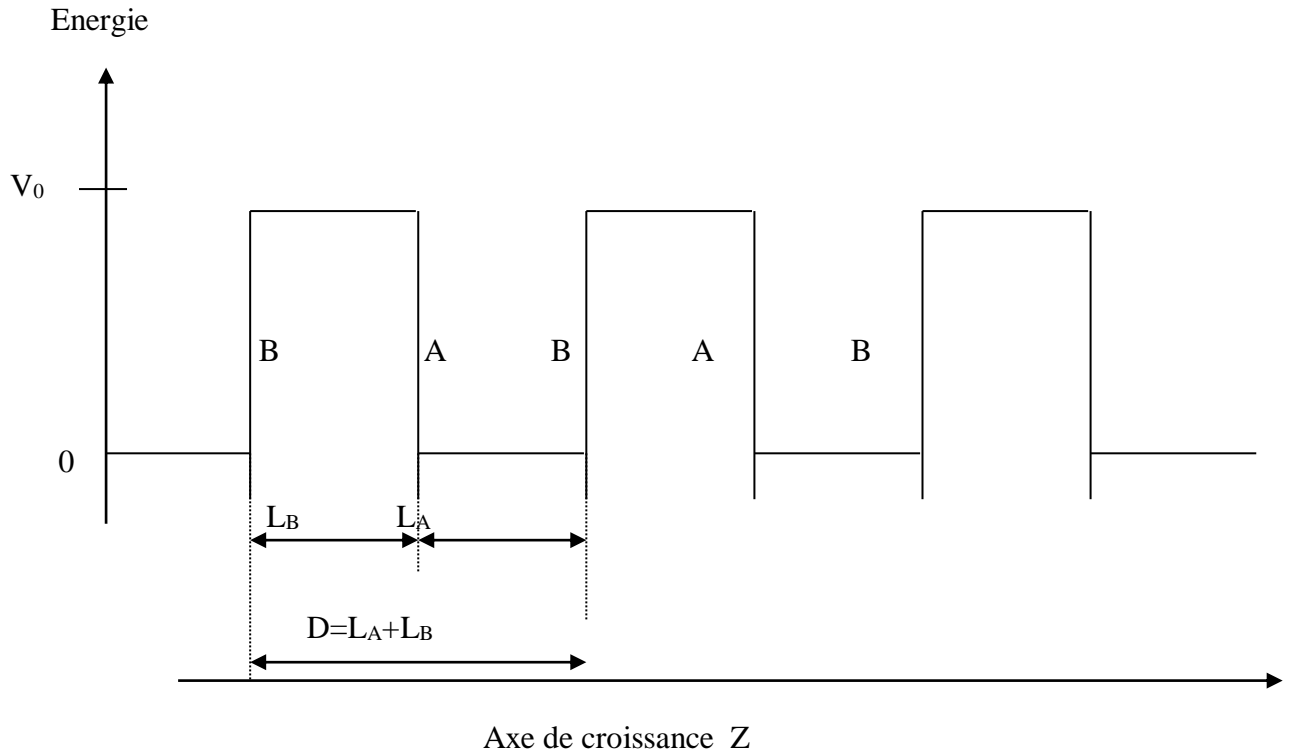


Figure I.11 : L'allure du potentiel du super-réseau A/B.

- 3- La notion de « bandoffset » [23] : ce paramètre est important car c'est lui qui nous informe sur la façon avec laquelle est distribuée la différence des gaps entre A et B. Ce paramètre est responsable du phénomène des états confinés et des états résonnants.
- 4- La présence de l'interface entre les matériaux A et B, qui est responsable de la quantification des états énergétiques. Cette quantification est une conséquence logique de la continuité des fonctions d'onde et du courant de probabilité aux interfaces.

Pratiquement il est impossible de réaliser un super-réseau idéal, avec une infinité de période. Il faut toujours se limiter lors de la croissance à un nombre déterminé de puits quantiques, sinon le risque de cassure augmente à cause de la présence de désaccord de maille entre les matériaux qui constituent les hétérojonctions.

1.6.2. Les avantages liés aux super-réseaux :

- Le réseau représente une maille élémentaire importante $L = L_1 + L_2$.
- Le mouvement des électrons est ramené à trois dimensions.
- La résistance différentielle négative (diminution du courant dans le super-réseau cristallin (oscillations de Bloch)).

1.6.3. La résistance négative dans les super-réseaux :

Quand une différence de potentiel est appliquée à un super-réseau, les mini-bandes de la bande de conduction sont inclinées. Dans un super-réseau les mini-bandes sont très étroites et la probabilité est assez grande pour que les électrons passent du bord inférieur au bord supérieur d'une mini-bande. Arrivés au bord supérieur, ils sont réfléchis parce qu'ils ne peuvent pas aller vers la mini-bande supérieure (la bande interdite qui sépare les mini-bandes les en empêche).

Les électrons subissent plusieurs allers et retours entre les bords supérieurs et inférieurs de la mini-bande accomplissant plusieurs oscillations de Bloch avant d'émettre un phonon, comme la bande est inclinée, cette émission provoque un déplacement du centre de masse des électrons d'une certaine distance Δd . Cette distance Δd décroît quand l'inclinaison augmente, c'est à dire quand la tension appliquée augmente.

Ainsi donc le courant dans un super-réseau diminue quand la tension appliquée augmente. En d'autres termes, le cristal peut présenter une résistance négative donc il peut s'abstenir de consommer de l'énergie comme une résistance pure, mais au contraire il produit de l'énergie dans un oscillant. Un super-réseau peut donc servir d'élément actif dans le circuit oscillant.

1.6.4. Le phénomène de l'autocontrainte :

L'apparition d'une contrainte d'interface est due à la fabrication des super-réseaux à partir de matériaux massifs qui ont des paramètres de maille très différents. Cette différence de mailles limite les possibilités de la technologie en l'empêchant d'obtenir des super-réseaux infinis, par contre elle améliore beaucoup les propriétés optiques et électroniques du super-réseau, tel que, le gain Laser, masses effectives...

Un autre fait à signaler est que l'autocontrainte peut générer des champs électriques internes : on a alors une piézoélectricité. Si la différence de maille ne dépasse pas les 6%, on peut négliger le phénomène de l'autocontrainte sans trop influencer les résultats.

1.6.5. Le choix de l'axe de croissance :

Les semi-conducteurs massifs ne possédant pas les mêmes propriétés dans toutes les directions, il y'a une anisotropie. Par conséquent, cette anisotropie peut influencer sur l'obtention des super-réseaux complètement différents selon que la croissance de ces dernières s'est faite dans une direction ou d'une autre, malgré que les massifs hôtes ne changent pas.

1.6.6. L'effet Stark :

L'effet Stark est incontournable dans la plupart des applications électriques car la plupart du temps, les échantillons étudiés ou utilisés dans les applications courantes sont soumis à des tensions électriques. Il est noter que le champ électrique (ou la tension électrique), brise la symétrie du super-réseau car elle introduit un potentiel variant linéairement. D'autre part, il a été démontré que l'effet Stark lève la dégénérescence des bandes énergétiques, spécialement celles des bandes de valences (dégénérescence de Kramers) [24].

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

Références :

- [1] : Jonathan COULOMBE , thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).
- [2] : Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, "Toute la physique", Dunod, Paris (1999).
- [3] : Brito FERREIRA, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 (2002).
- [4] : Frank TINJOUX dit TINJOD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble
- [5] : P.Baranki, V.Klotchkov, I.Potykévitsh, "Electronique des semi-conducteurs ". 2^{ème} partie, Edition de Moscou (1978).
- [6] : Vincent HUARD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).
- [7] Yeh, C. -Y.; Lu, Z. W.; Froyen, S.; Zunger, A. Zinc-Blende–Wurtzite Polytypism in Semiconductors Phys. Rev. B 1992, 46(16), 10086-10097.
- [8] - P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [9] - A.S. Povarenikh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [10] – F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [11] - C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).
- [12] - P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [13] A.C. Gossard, IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-22**, 1649 (1986)
- [14] W.G. Breiland, vapor phase epitaxy (OMVPE),Materials Science and engineering, **R24**, 241 (1999)
- [15] S.-Tong Lee, Materials Science and Engineering **25**, 123 (1999).
- [16] R. Tsu, L. Esaki, Appl. Phys. Lett. **22**, 562 (1973).
- [17] L. L. Chang, L. Esaki, R. Tsu, Appl. Phys. Lett. **24**, 593 (1974).
- [18] N. K. Dutta, J. Appl. Phys. **53**, 7211 (1982).
- [19] D. Nichols, M. Sherwin, G. Munns, J. Pamulapati, J. Loehr, J. Singh, P. Bhattacharya, M. Ludowise, IEEE Quant Elect **28**, 1239 (1992).
- [20] N. Sekkal, thèse de doctorat d'état « Electron et positron dans les super-réseaux bidimensionels » (1997).

[21] P. Lefebvre, B. Gil, J. Allègre, H. Mathieu, Y. Chen, C. Raisin, Phys. Rev.

B **35**, 1230 (1987).

[22] A. Baldreshi, S. Baroni, R. Resta, Phys. Rev. Lett **61**, 734 (1988).

[23] G. Chris, Van De Walle, R. M. Martin, Phys. Rev. B **35**, 8154 (1987).

[24] G. Bastard, J. A. Brum, IEEE Quant Elect **22**, 1625 (1986).

Chapitre II : Méthodes de calcul

L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes, c'est l'expérience des théoriciens.

La physique 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 binaires ZnTe, et MnTe et leurs super-réseaux ZnTe/MnTe et 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, l'approximation de Fermi-Thomas, la méthode $X\alpha$ de Slater, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ainsi que d'autres approximations, seront mentionnées dans ce chapitre. Puisqu'on va travailler principalement avec la méthode FP-LMTO. On va consacrer une grande partie de ce chapitre à la description de cette méthode.

II.1. Introduction :

On peut voir un solide formé de noyaux et d'électrons provenant des atomes qui le constituent. Désignons les coordonnées des électrons par r_1, r_2, \dots et par R_1, R_2, \dots celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

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

où H est l'hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal (sa valeur propre). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent

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

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 :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

2) l'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{II.4})$$

ou M_α 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 :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} \quad (\text{II.5})$$

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

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

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

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

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

$$V = V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

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

$$\begin{aligned} H &= T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \\ H\Psi &= E\Psi \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules, cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais aussi à une impossibilité de fait, car dans 1cm^3 d'un solide cristallin on trouve près de 5.10^{22} atomes, ce qui mène à un nombre important de variables de l'ordre de 10^{24} . En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations par le recours à des approximations. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929 [2], "tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation aussi précises que possible".

II.2. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT:

II.2.1. Repères Historiques:

II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique [3] tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes) est fort différent. Cependant, comme la masse des électrons est très faible devant

celle des noyaux ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$), les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et on peut faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux. Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation de Schrödinger. L'hamiltonien du cristal peut alors être scindé en une partie électronique $H_e (H_e = T_e + U_e + U_{en} + U_n)$ et une partie nucléaire $H_n (H_n = T_n + E(R))$, ce qui permet de présenter la fonction d'onde du cristal $\psi(r, R)$ sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux $\chi(R)$ et celle des électrons $\psi_e(r, R)$:

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R) \chi(R) \quad (\text{II.10})$$

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 :

$$[T_e + U_e + U_{en} + U_n] \psi_e(r, R) = E(R) \psi_e(r, R) \quad (\text{II.11})$$

$$[T_n + E(R)] \chi(R) = E \chi(R) \quad (\text{II.12})$$

où $E(R)$ est la fonctionnelle* d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer. L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2.1.2.Approximation de Hartree-Fock :

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer réduisent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à celui du comportement des électrons.

En 1928, Hartree [4] fut le premier à proposer une méthode où il suppose qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants. Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion du champ self-consistent. Dans ce dernier, le mouvement d'un électron donné dépend du mouvement de tous les autres électrons, tout en influant à son tour sur leur mouvement ; donc ces mouvements sont self-consistents. Dès lors, on peut faire usage d'une grandeur Ω_i représentant l'énergie de l'électron i dans le champ produit par tous les autres électrons. Compte tenu de son influence sur le mouvement de ces électrons, le

*Une fonctionnelle est une fonction de fonction. L'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées est la transformée de Fourier dans le traitement du signal.

champ Ω_i est appelé champ self-consistent. Nous pourrions mettre l'hamiltonien H_e sous la forme :

$$H_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i \left(\sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_i H_i \quad (\text{II.13})$$

où l'hamiltonien correspondant à l'électron i vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II.14})$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons, et $U_i(r_i)$ son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal. Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est, par conséquent, égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i)$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.15})$$

avec

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i$$

Donc, la mise en œuvre de la notion du champ self-consistent permet de :

- réduire le système d'équation décrivant les électrons à un système d'équations se rapportant à un seul électron.
- considérer les électrons comme des particules indépendantes.

La forme sous laquelle se trouve $\Omega_i(r_i)$ est donnée par l'équation de Hartree :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + U_i(r, R_1, R_2, \dots) \Psi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r)$$

donc (II.16)

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} d\tau_j$$

Le sens physique de cette dernière équation est le suivant : $(e|\Psi_j(r_j)|)^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnée r_j ; le produit

$(e|\psi_j(r_j)|)^2 d\tau_j$ est l'élément de la charge électrique qui détermine le potentiel au point r_i . En intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron i avec l'électron j « diffus dans l'espace ».

En 1930, Fock [5] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.16) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde $\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde monoélectroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, il est donné par :

$$\Psi_e(q_1, q_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \dots \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (\text{II.17})$$

où N est le nombre d'électrons et q_i représente une combinaison de quatre variables x_i, y_i, z_i, s_i . L'expression définissant l'énergie E_i est donnée par l'équation de Hartree-Fock :

$$E_i = \int \Psi_e(q_1, q_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_1, \dots, R_1, R_2, \dots) \right] \Psi_e dq_e + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \Psi_e^*(q_1, q_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(q_1, q_2, \dots) dq_e \quad (\text{II.18})$$

dq_e représente un élément de volume dans l'espace de configuration du système d'électrons comprenant la variable spin électronique ; une intégration par rapport à dq_e représente donc une intégration par rapport aux coordonnées et une sommation par rapport aux spin variables de tous les électrons. L'approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Cependant, elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie et ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation: c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à une fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La, méthode de Hartree-Fock reste donc un point de repère indispensable.

II.2.1.3. Approximation de Thomas-Fermi :

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas et Fermi [6-7] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(r)$. La méthode Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportionnelle à $[\rho(r)]^{5/3}$). Un peu plus tard, Dirac [8] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas.

II.2.1.4. La méthode $X\alpha$ de Slater:

La méthode $X\alpha$ de Slater formulée en 1951 [9] est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de Hartree-Fock. Dans cette méthode, l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)\int\rho^{4/3}(r)d^3r \quad (\text{II.19})$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [10-12] et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ [13].

Avec la méthode $X\alpha$, Slater [9] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(r)$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham- Gáspár [13]) est donné par :

$$V_x(r) = \frac{2}{3}6\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho(r)\right]^{1/3} \quad (\text{II.20})$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est local. Deuxièmement, il a été démontré [14] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode Hartree-Fock. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70.

Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT que nous allons présenter maintenant.

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

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 exact. 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 [15] et Lu Sham [16] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

En 1964, Hohenberg et Kohn [15] 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 :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II.21})$$

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 :

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.22})$$

$T[\rho(r)]$: 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.22) $E_{xc}[\rho(r)]$. 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 *ab initio*. 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 :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (\text{II.23})$$

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) [16] 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:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)V(r)d^3r \quad (\text{II.24})$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{II.25})$$

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.

*Le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale.

II.3.1. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \mathcal{E}_{xc}^{LDA}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{II.26})$$

La fonction \mathcal{E}_{xc}^{LDA} est alors la densité d'énergie d'échange et de corrélations d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ [17]. Par construction, cette approximation est d'autant plus précise que la densité $\rho(r)$ varie lentement.

Une généralisation naturelle de cette approximation est obtenue en écrivant que la densité d'énergie d'échange-corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale, mais aussi de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) \quad (\text{II.27})$$

C'est l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette approximation devrait être moins critique que la LDA dans les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Notons que l'approximation de la GGA est moins universelle que la LDA dans le sens où il existe une définition unique de \mathcal{E}_{xc}^{LDA} .

II.3.1 .1. Approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de Hedin et Lunqvist [18] est plus utilisée pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Ainsi, le terme d'échange est donné par :

$$\mathcal{E}_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{II.28})$$

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

$$\frac{4\pi}{3}(r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho(r)} \quad (\text{II.29})$$

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

$$V_x(r_s) = \mathcal{E}_x(r_s) - \frac{d\mathcal{E}_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3}\mathcal{E}_s(r_s) \quad (\text{II.30})$$

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

$$\mathcal{E}_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II.31})$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \mathcal{E}_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\mathcal{E}_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (\text{II.32})$$

II.3.1.2. Approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_x[\rho(r)]$ 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 :

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

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [19] par l'estimation exacte de Monte-Carlo.

ainsi en posant : $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)}\right)^{1/3}$ on a :

1. pour $r_s < 1$:

$$V_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \quad (\text{II.36})$$

2. pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{II.37})$$

II.3.2. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et *Sham* [16] 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 :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.38})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II.39})$$

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 :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (\text{II.40})$$

et

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.41})$$

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

La puissance du théorème de *Hohenberg et Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II.39) [20], et la densité de charge de la $(i+1)$ ^{ième} itération a la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (\text{II.42})$$

où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit, les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unitaire augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [21] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II.1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{ent}(r)$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de *Kohn et Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête ; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II.42) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

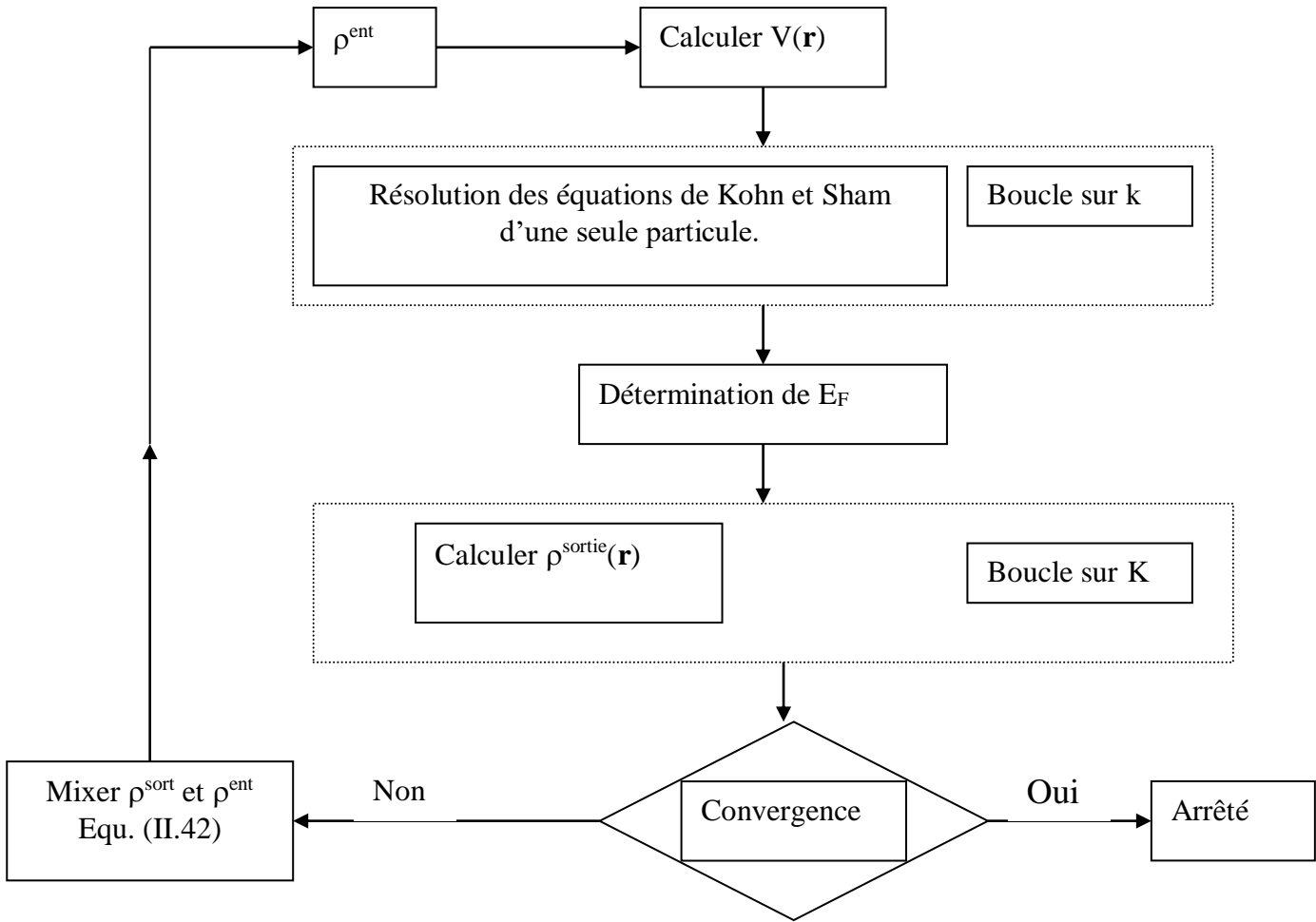


Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.3.4. Les systèmes à spin polarisé :

Dans la généralisation de la DFT pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge $\rho(r)$ est décomposée en deux densités de spin haut et bas :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II.43})$$

L'énergie totale devient une fonctionnelle variationnelle des deux densités de spin :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{II.44})$$

L'énergie est décomposée comme dans l'équation (II.25). Le terme de Coulomb reste une fonctionnelle de la densité totale, mais les énergies cinétiques T_s et E_{xc} deviennent fonctionnelles des deux densités de spin.

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r)\} \varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.45})$$

Où σ est l'indice du spin et :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \Phi_{i\sigma}^*(r) \Phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.46})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(r)} \quad (\text{II.47})$$

L'expression de l'énergie totale devient alors:

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) d^3r - \int \left(\rho_{\uparrow}(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) V_{xc,\downarrow}(r) \right) d^3r \quad (\text{II.48})$$

Ces équations sont résolues d'une manière self consistante comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Les différences sont :

- La densité consiste en deux densités de spin,
- Il y a séparation des orbitales de KS des deux composantes de spin et deux ensembles d'équations à une particule doivent d'être résolus pour les obtenir.

La décomposition de la densité électronique en deux densités se ramène toujours à la même résolution des équations de Kohn et Sham comme dans le cas de spins non polarisés.

II.3.5. 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.

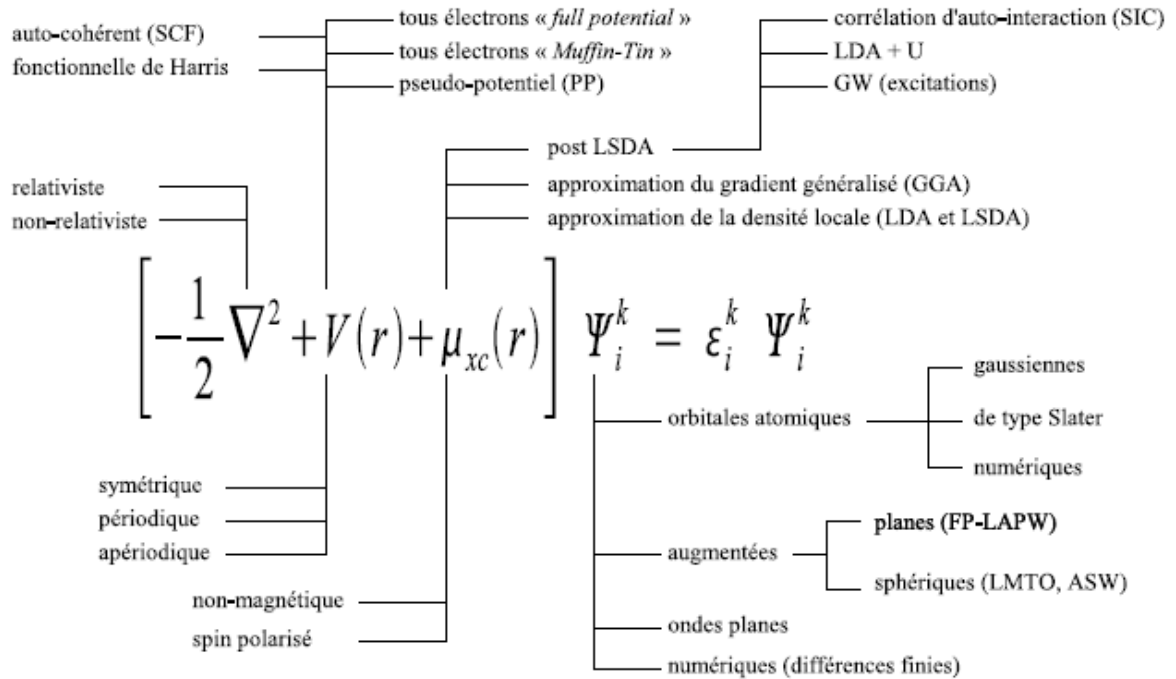


Figure II. 2 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

II.4. La méthode utilisée “Full Potential Linear Muffin Tin Orbital“

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 local (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) [23-30] 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 développé [31-36], parmi lesquels 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. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre est sans aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique (ASA) est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) 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 [34] 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 [37] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

Les généralisations de FP à ASA – LMTO ont été utilisés avec succès pour le calcul de diverses propriétés des solides : structure d'équilibre [38,39], dynamique du réseau [40-44], interaction d'électron-phonon [45,46], magnétisme [47-50], réponse diélectrique [50], et topologie de la surface du Fermi [51].

II.4.1. Approximation de muffin-tin :

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à coté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) [51] qui, malgré sa grande précision, reste très coûteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

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

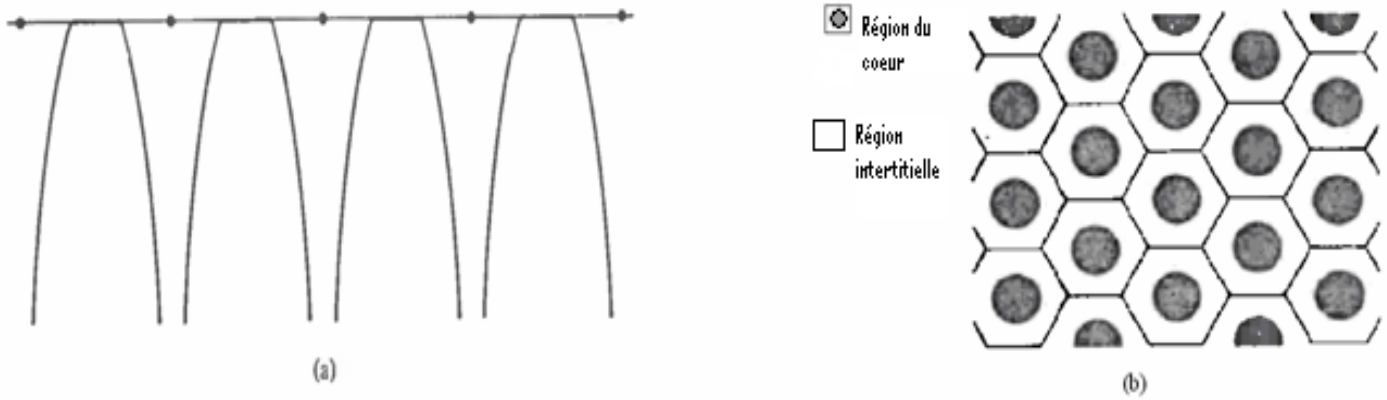


Figure II.3 : (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion. (b) Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de coeur [51].

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

$$\begin{aligned}
 U(r) &= V(|r - R|), & \text{lorsque } |r - R| < r_0 & \quad (\text{région de coeur ou atomique}) \\
 &= V(r_0) = 0, & \text{lorsque } |r - R| > r_0 & \quad (\text{région interstitielle})
 \end{aligned}
 \tag{II.49}$$

où r_0 est plus petit que la moitié de la distance entre proche voisin ; autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de Wigner-Seitz. Dans ce cas, il y a quelques complications techniques mineurs qu'on évite en imposant à r_0 d'être plus petit que cette distance.

Si nous acceptons que la fonction $V(r)$ s'annule lorsque son argument dépasse r_0 , alors nous pouvons écrire $U(r)$ très simplement comme

$$U(r) = \sum_R V(|r - R|)
 \tag{II.50}$$

Dans ce qui suit, nous allons exposer les développements de la méthode FP-LMTO puis on va montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode FP-LAPW.

II.4.2. Instruction de base :

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II.51})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II.52})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.53})$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II.54})$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.55})$$

II.4.3. Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_V . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \mathcal{E})f(r, \mathcal{E}) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_V = K_V^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $K_V^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (Full Potential), plusieurs ensembles de base Kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (Full Potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation Tight-Binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques. De ce fait, est développée la technique LR-LMTO (Linear-Response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau < S_\tau \quad (\text{II.56})$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau > S_\tau \quad (\text{II.57})$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.4.3.1. Sphères Muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) \quad (\text{II.58})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.59})$$

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

alors la relation (II.58) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.60})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.61})$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.62})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (\text{II.63})$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (\text{II.64})$$

où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II.65})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II.66})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II.67})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II.68})$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficient $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\dot{\phi}_{lk\tau}$. Les

propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II.69})$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II.70})$$

II.4.3.2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R \langle s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL} . La représentation du pseudo LMTO $\left| \tilde{\chi}_{kRL} \right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{\mathbf{H}}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G) e^{i(K+G)r} \quad (\text{II.71})$$

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kL}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{lk}(r)$ doit être remplacée à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [52], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} et la dérivée de son énergie J_{kL} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kL}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [53]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3) !!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [32]. Par contre S. Savrasov [37] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [54]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r \langle s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{kL}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{s} \right)^l e^{-r^2 \eta^2 + k^2 / \eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.72})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$. Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r \gg s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kl}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi} (2l-1)!!} \mathbf{r}^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2 \xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi. \quad (\text{II.73})$$

quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)^{1/4} \eta^2}}{k^2 - K^2}. \quad (\text{II.74})$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRl}(\mathbf{r})$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de

Fourier $\tilde{\chi}_{kRl}(k+G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{s_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|k+G|^l}{|k+G|^2 - K^2} \times e^{(K^2 - |k+G|^2)^{1/4} \eta_R^2} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (\text{II.75})$$

où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire

$\tilde{H}_{kl}(S_R) / \tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

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

II.5. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

II.5.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [55,56] peut être prise de la figure II.4 Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

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

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands

rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

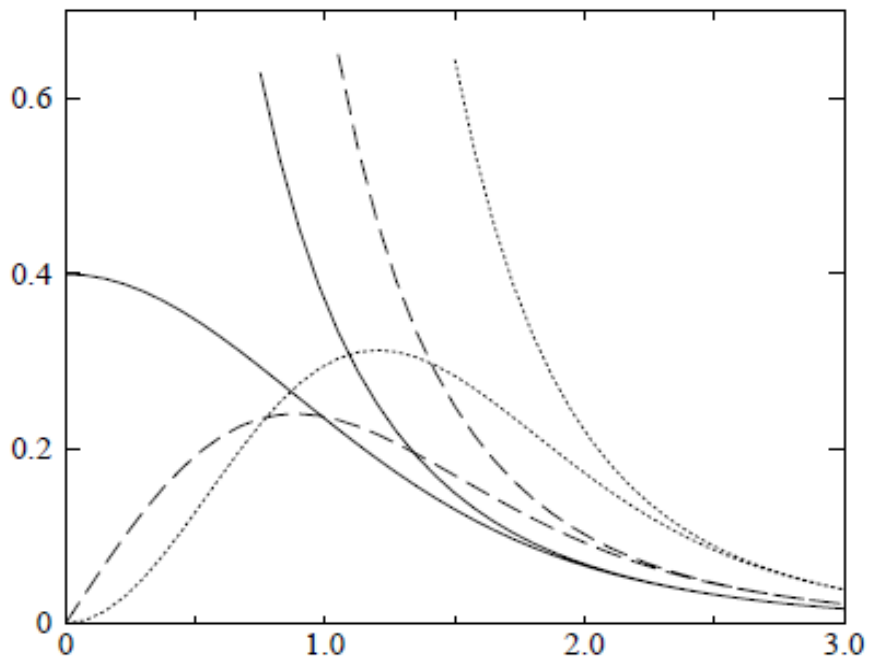


Figure II.4 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -l$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r) = e^{-kr}$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi \delta(r) \quad (\text{II.76})$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II.77})$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(-\frac{r^2}{R_{sm}^2})$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x , y et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II.78})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [56].

II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

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

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure II.5, les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

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

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II.79})$$

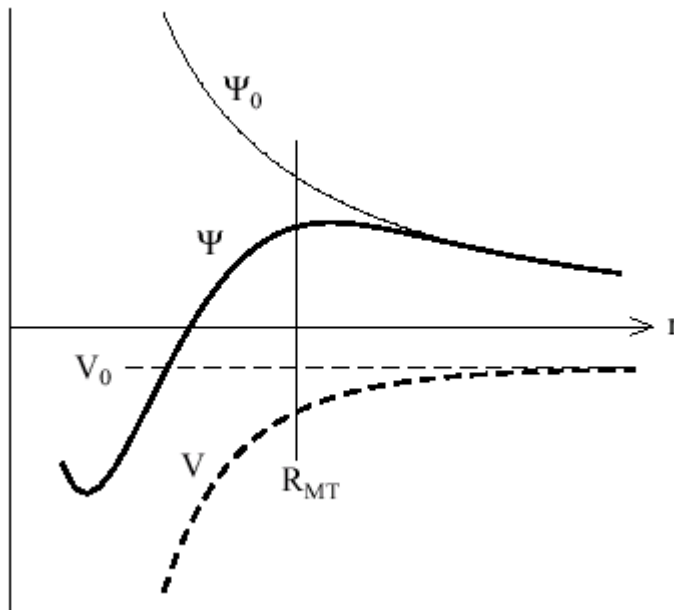


Figure II.5 : La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes

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

II.6. Intégrales analytiques de deux centres :

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\int \hat{f}_1(r)^* \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}_1^*(q) \hat{f}_2(q) dq \quad (\text{II.80})$$

et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iq.R} \quad (\text{II.81})$$

où $\gamma = R_{sm}^2 / 4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de

base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq)y_L^*(-iq)$. Ainsi le facteur de phase est $\exp[iq(R_1 - R_2)]$, le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions $\Delta H_L, \Delta^2 H_L, \dots$ sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

II.7. Développement autour d'un site :

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connu pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{kL}(r)$ en appliquant des

opérateurs différentielles à la fonction $g_0(r) = C \exp\left(\frac{-r}{R_{sm}^2}\right)$:

$$G_{kL}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (\text{II.82})$$

il faut construire des polynômes biorthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes $P_{kL}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{kL}(r) P_{k'L'}(r) dr = \delta_{kk'} \delta_{LL'} \quad (\text{II.83})$$

En fait, il s'avère que $P_{KL}(r)$ est juste $G_{KL}(r)$ divisé par $g_0(r)$ multiplier par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(\mathbf{r})$ comme une somme de P_{KL} , chaque coefficient doit être calculer par l'intégral de $f(\mathbf{r})$ avec le gaussien correspondant :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{KL} A_{KL} P_{KL}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.84})$$

où

$$A_{KL} = \int f(\mathbf{r}) G_{KL}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.85})$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de \mathbf{k} , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(\mathbf{r})$ dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(r)$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure p_{\max} pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre p_{\max} . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte est déterminée en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussiennes G_{KL} . Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de p_{\max} . Choisisant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin.

II.8. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudopotentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudopotentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces

dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [25], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [57] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudopotentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudopotentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.9. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.86})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.87})$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II.88})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left\| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II.89})$$

II.10. La contribution d'échange et de corrélation :

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^L Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.90})$$

alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II.91})$$

où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad (\text{II.92})$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^L Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad (\text{II.93})$$

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

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

II.11. Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation **II.54** est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.94})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.95})$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.96})$$

II.12. Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L^*} \rho_{L^*\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{l^*} Y_{L^*}(\hat{\mathbf{r}}_\tau) \quad (\text{II.97})$$

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

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.98})$$

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

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l' m_2 k}^{\tau(i)} U_{mm_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.99})$$

II.13. Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.100})$$

qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II.101})$$

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

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II.102})$$

où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.103})$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l'' = |l-l'|, |l-l'|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m''} = C_{l''m''l'm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m''} \quad (\text{II.104})$$

II.14. Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le

module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaire. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(\mathbf{r}) = h_l(k \mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure II.6.

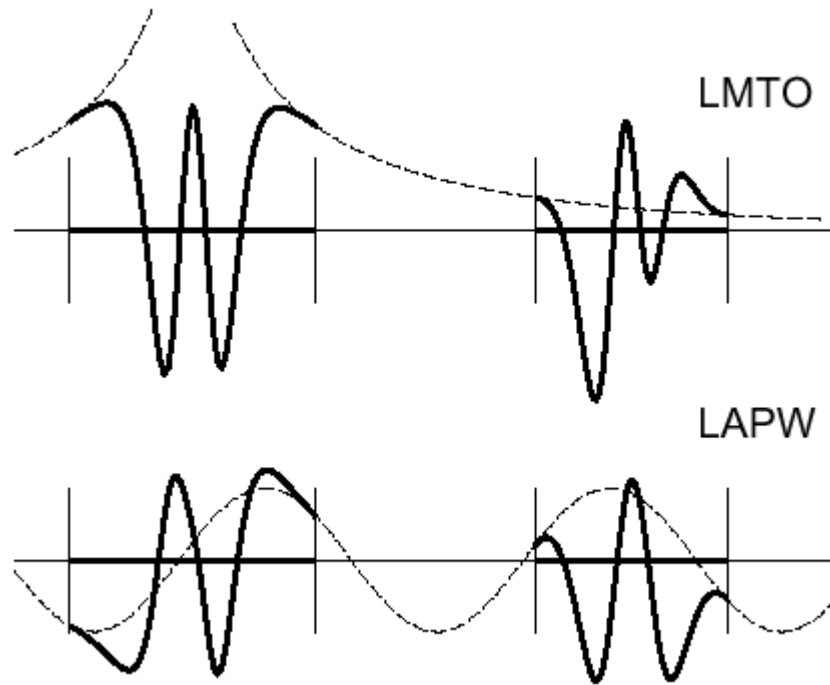


Figure II.6 : Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

II.15. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable 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 rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome - orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudopotentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

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

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

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

References :

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**, 1049 (1926).
- [2] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (Londres), **123**, 714 (1929).
- [3] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.**87**, 457 (1927).
- [4] D .R. Hartree. Proc. Cambridge Philos. Soc., **24**, 89 (1928).
- [5] V. Fock. Z. Phys., **61**, 126, (1930).
- [6] L.H . THOMAS . Proc. Cambridge Philos . Soc **23**, 542 (1928).
- [7] E. FERM I . **Z. Phys .**, **48**, 73 (1928) .
- [8] P.A .M . DIRAC . Proc . Cambridge Philos. Soc., **26**, 376 (1930).
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev., **81**, 385 (1951).
- [10] K. Schwarz Phys. Rev. B, **5**, 2466 (1972).
- [11] J.M. Seminario et P. Politzer, Theoretical and computational chemistry vol.2: Modern Density functional Theory, a tool for chemistry, édité par le Département de chimie de l'Université de la Nouvelle-Orléans (1995).
- [12] W. Kohn et P. Vashista, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).
- [13] R. Gáspár, Acta Phys. Hung., 3 263-85 (1954).
- [14] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, Magnetism and electronic structure of Crystals, édité par Springer-Verlag (1992).
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **864**, 136 (1964).
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., **45**, 566 (1980).
- [18] Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [20] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. B**34**, 8391 (1986).
- [21] C. G. Broyden. Math. Comp, **19**, 577 (1965).
- [22] 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).
- [23] O.K. Andersen, Solid State Commun. **13**, 133 (1973).
- [24] O.K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys. **26**, 905 (1973).

- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [26] A.R. William, J. Kübler, and C.D. Gelatt, Phys. Rev. B **19**, 6094 (1979).
- [27] H.L. Skriver, The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [28] O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- [29] O.K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzl, in Highlights of Condensed-Matter Theory , edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North Holland, New York, 1985).
- [30] W.R.L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **34**, 2439(1986).
- [31] G.W. Fernando, B.R. Cooper, M.V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys.Rev. Lett. **56**, 2299 (1986).
- [32] J.M. Wills and B.R. Cooper, Phys. Rev. B **36**, 3809(19 87).
- [33] M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem. Phys. **87**, 7125 (1987).
- [34] M. Methfessel, Phys. Rev. B **38**, 1537 (1988).
- [35] M. Methfessel, C.O. Rodriguez, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **40**, 2009 (1989).
- [36] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B **46**, 12181 (1992).
- [37] S. Y. Savrasov Phys. Rev. B **54** 16470 (1996).
- [38] B. P. Burton, J. E. Osburn and A. Pasturel Phys. Rev. B **45** 7677 (1992)
- [39] V. Fiorentini, M. Methfessel and M. Scheffler Phys. Rev. B **47** 13 353 (1993)
- [40] K. H. Weyrich Phys. Rev. B **37** 10 269 (1987).
- [41] K. H. Weyrich, L. Brey and N. E. Christensen Phys. Rev. B **38** 1392 (1988)
- [42] C.O. Rodriguez, R. A. Casali, E. L. Peltzer, O. M. Capannini and M. Methfessel Phys. Rev. B **40** 3975 (1989)
- [43] S. Y. Savrasov Phys. Rev. Lett. **69** 2819 (1992).
- [44] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov and O. K. Andersen Phys. Rev. Lett. **72** 372 (1994).
- [45] K. Hummler and M. Fähnle Phys. Rev. B **53** 3272 (1996)
- [46] Hummler K and M. Fähnle Phys. Rev. B **53** 3290 (1996)
- [47] P. Uebele, K. Hummler and M. Fähnle Phys. Rev. B **53** 3296 (1996)
- [48] Ahuja R, Auluck S, Wills J M, Alouani M, Johansson B and Eriksson O Phys.Rev. B **55** 4999 (1997)
- [49] R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills, O. Eriksson, P. Söderlind and Johansson B Phys. Rev. B **50** 18 003 (1994).

- [50] WIEN 2K, développé par l'Institut de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Technologie de Vienne (Autriche).
P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Wien 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Edité par karlheinz Schwarz, Techn. Universität (Autriche), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [51] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, solid state physics, Copyright © by harcourt, Inc (1976).
- [52] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B 37, 10269 (1987).
- [53] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [54] M. Methfessel, Mark van Shilfgraade, and R. A. Casali, "A full-potential LMTO method based on smooth functions", lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [55] M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986)
- [56] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [57] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Récemment, des recherches dans le domaine des nanotechnologies des matériaux semi-conducteurs II-VI ont attiré beaucoup d'attention des universitaires et les communautés industrielles, en raison de leurs nouveaux horizons incroyables qu'ils ont fourni à l'humanité des diverses applications. Parmi ces semi-conducteurs, on cite le **ZnTe** qui possède une bande interdite directe avec la propriété émettant de la lumière à température ambiante, ce qui le rend parfaitement adapté à de nombreuses applications, telles que les dispositifs laser à semi-conducteurs, les dispositifs photovoltaïques, cellules solaires, systèmes de télécommande, les films minces, etc. [1].

Les dispositifs électroniques à semi-conducteurs utilisent la charge des électrons et les trous pour traiter les données, tandis que les appareils magnétiques utilisent le spin électronique pour stocker les données [2]. Afin d'obtenir du matériel contenant à la fois le traitement des données et le stockage des propriétés, les matériaux semi-conducteurs et magnétiques doit être combiné dans la même brique élémentaire, et pour cela, il est nécessaire pour créer une hétérojonction entre les matériaux semi-conducteurs et matériaux magnétiques. La réalisation de l'hétérojonction se fait par la croissance cristalline, en respectant les propriétés cristallines voisines [3–6].

Pour cette raison, nous utilisons le **MnTe** comme matériau magnétique en raison de ses propriétés qui sont bien adaptées aux propriétés **ZnTe** pour former une hétérojonction. Le **MnTe** en vrac cristallise dans la structure **NiAs**; cependant, il peut être forcé de prendre forme dans la structure cubique de zinc-blende (ZB) en le combinant avec un composé non magnétique tel que **ZnTe** ou **CdTe** [7]. Il est donc possible de réaliser les hétérojonctions **ZnTe/MnTe**, et les super-réseaux **ZnTe/MnTe** que nous étudierons dans ce travail. Les super-réseaux (SLs) sont des structures composées de deux types de matériaux, un agissant comme un puits quantique et l'autre agissant comme une barrière quantique [8].

Actuellement les systèmes **ZnTe / MnTe** font partie du système magnétique multicouche structures semi-conductrices, la large bande interdite des super-réseaux **ZnTe / MnTe** est actuellement très important en raison de ses applications potentielles.

Les composés magnétiques et semi-conducteurs II-VI sont développés comme structures épitaxiales monocristallines par épitaxie par jet moléculaire (MBE), et ils présentent un certain nombre de phénomènes magnétiques uniques associés à leur structure cristalline et à leurs interactions d'échange [9-13].

Les super-réseaux **ZnTe/MnTe** ont été étudiés expérimentalement, tels que S.Durbin et al. [14], N. Pelekanos et al. [15], T.M.Giebultowicz et al. [16], Stumpe et al. [17] et J.J.Rhyne et al. [18]. Dans notre travail, nous avons adopté la méthode full-potential linear muffin-tin orbitals (FPLMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour la fonction d'échange-corrélation en considérant l'effet du spin polarisé et le paramètre Hubbard effectif $U_{\text{eff}} = U - J$, où U est l'interaction de Coulomb et J est le paramètre d'échange, afin de voir l'effet des couches sur les propriétés structurales, propriétés électroniques, magnétiques et optiques des super-réseaux **(ZnTe) m /(MnTe) n** ($m-n$: 1-1, 2-2 et 3-1).

III.2. Détail de calcul :

Dans ce travail, la méthode FP-LMTO implémentée dans le code LmtART [19,20], a été appliqué pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des super-réseaux **(ZnTe) m / (MnTe) n** ($m-n$: 1-1, 2-2 et 3-1). Cette méthode est basée sur la DFT qui est une approche mécanique universelle de la mécanique quantique pour de nombreux problèmes des interactions corporels d'électrons et de noyaux. Dans cette approche, le problème quantique à plusieurs corps d'un gaz d'électrons est appliqué exactement sur un ensemble de particules simples se déplaçant dans un potentiel local efficace avec la même densité que le système réel et les équations d'un électron obtenues sont appelées équations de Kohn-Sham [21,22].

Dans la méthode FP-LMTO, l'espace cristallin est subdivisé en sphères muffin-tin (MTS) non superposées centrées sur les sites atomiques, et une région interstitielle (IR). Dans la région IR, les fonctions de base sont représentées par la série de Fourier.

À l'intérieur des sphères MT, les fonctions de base sont étendues dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques. La description de cette méthode se trouve dans la réf. [19]. L'échange et les effets de corrélation ont été traités par l'approximation du gradient généralisé de Perdew et al. (GGA) [23]. De plus, pour les structures électronique et propriétés magnétiques, l'interaction Coulomb U_{eff} sur les états localisés Mn-3d ont été appliqués [24-27].

Puisqu'il n'y a pas des études expérimentales sur les valeurs du gap d'énergie des super-réseaux **(ZnTe) m /(MnTe) n** , nous avons utilisé la valeur du moment magnétique afin d'ajuster le paramètre U_{eff} . Nous avons défini $U_{\text{eff}} = 5.14$ eV pour 3d-Mn. Les détails du calcul sont comme

suit: la densité de charge et le potentiel à l'intérieur des MTS sont représentés par harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\max} = 6$. L'intégration k sur la zone de Brillouin est réalisée selon la méthode du tétraèdre [28]. Pour parvenir à une bonne compréhension du comportement électronique et ensuite les propriétés optiques, nous avons analysé les structures électronique des composés ZnTe et MnTe et leurs super-réseaux par le calcul des structures de bandes électroniques et la densité d'états totale et partielle (TDOS, PDOS). Nous avons remarqué que L'effet d'interaction de Coulomb U_{eff} est bien clair sur structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires; à $U_{\text{eff}} = 0$ eV les composés sont métalliques, sinon, pour $U_{\text{eff}} = 5,14$ eV, l'effet des états $3d$ -Mn à provoquer l'apparition d'une bande interdite pour les spins majoritaire et minoritaires.

Les valeurs des rayons de sphère (MTS) et du nombre d'ondes planes(NPLW) utilisé dans notre calcul sont indiquées dans le tableau III-1.

Composé	NPLW (Total)	E_{cut} (Ryd)	MTS (a.u)		
			Zn	Mn	Te
ZnTe	5064	89.13356	2.249	-	2.640
MnTe	5064	98.52388	-	2.186	2.465
(ZnTe)1/(MnTe)1	32614	191.9575	2.284	2.284	2.624
(ZnTe)2/(MnTe)2	68940	173.9648	2.415	2.495	2.769
(ZnTe)3/(MnTe)1	68940	183.7981	2.349	2.377	2.744

Tableau III.1 : Paramètres utilisés dans les calculs: nombre d'ondes planes (NPLW), Energie de coupure (en Rydberg) et le rayon muffin-tin (RMT en unités atomiques).

III. 2. Propriétés des matériaux massifs :

III.2.1. Les propriétés structurales :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés structurales des binaires ZnTe, et MnTe dans la phase zinc- blend , ces propriétés nous permettent d'avoir des informations sur les propriétés des matériaux du point de vue microscopique. Les figures (III.1, III.2) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour les deux binaires ZnTe et MnTe, respectivement.

Les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité (B_0), sa dérivée (B_0') et l'énergie totale sont obtenues par l'équation d'état proposée par Birch[29] :

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

avec :

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.

Tandis que N représente l'ordre d'ajustement. Pour un ajustement du second ordre ($N = 2$), il est évident qu'expérimentalement $B_0' = 4$, dont la valeur est considérée habituellement entre 3 et 5.

La constante du réseau d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$, concernant le module de compressibilité B_0 , ce dernier 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. La valeur $B_0(V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$:

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

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 déterminée par l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

Dans cette phase plusieurs études théoriques ont été effectuées sur ces binaires et des résultats sont obtenus par l'utilisation de différentes méthodes.

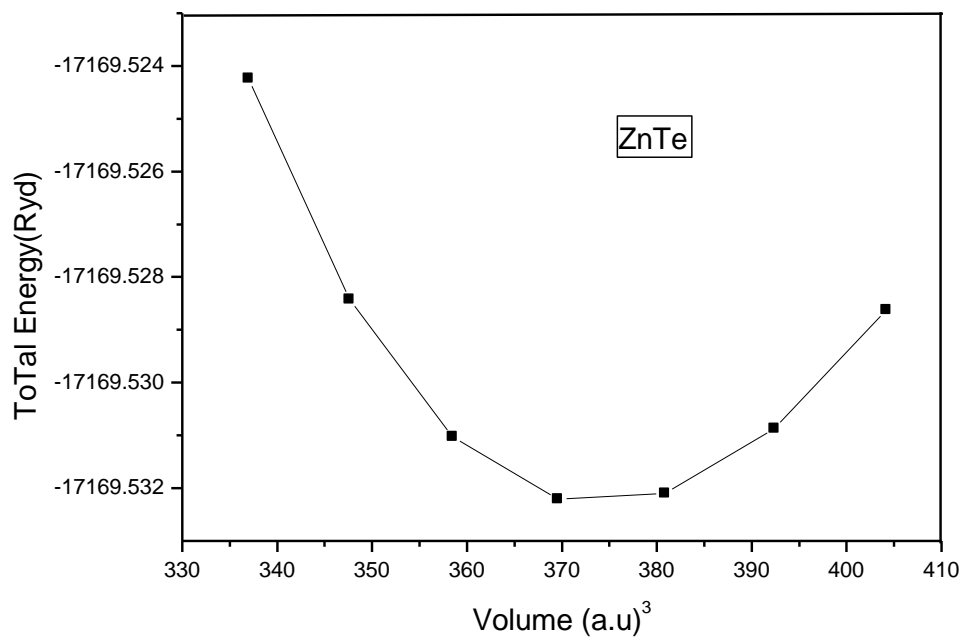


Figure III.1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le *ZnTe*.

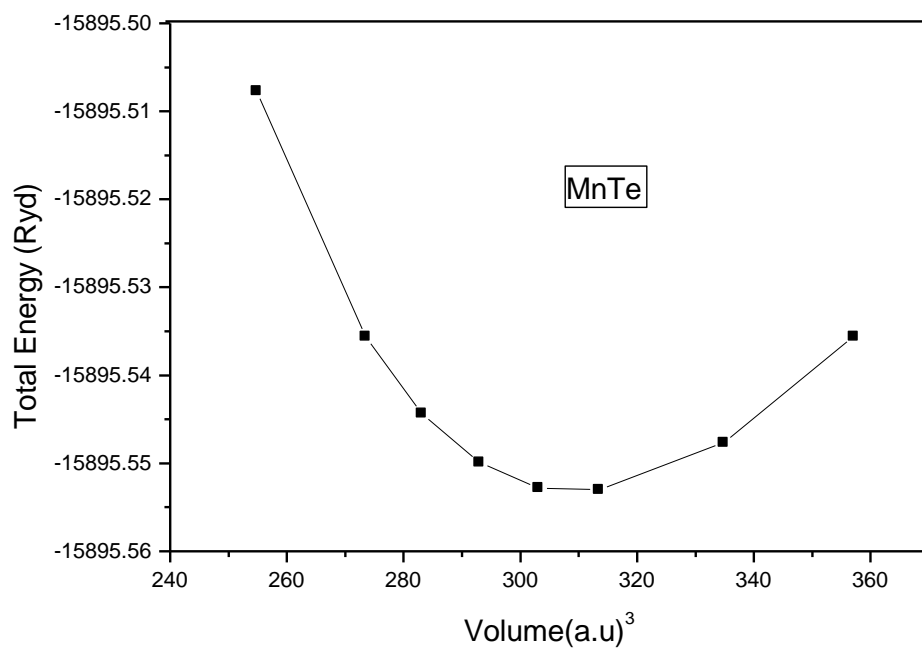


Figure III.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le *MnTe*.

Le tableau (III.2) montre les résultats structuraux obtenus pour les binaires **ZnTe** et **MnTe** qui sont très proche des autres valeurs théoriques et ils sont restés en bon accord avec les valeurs expérimentales avec une différence de + 2,35% pour **ZnTe** et -7,68% pour **MnTe**, ce qui garantit la fiabilité des présents calculs des premiers principes. Nous avons remarqué que le calcul du module de compressibilité et ses dérivées (B_0 et B'_0) de pression pour **ZnTe** sont respectivement, 9,49% et 6,81% de moins que les valeurs expérimentales. Quant à **MnTe**, le module de compressibilité calculé est 59,87% plus grand que la valeur expérimentale. Pour chaque structure, les énergies totales ont été calculées pour différents volumes dans un intervalle de $\pm 10\%$ autour leur valeur d'équilibre.

Composés	$a(\text{\AA})$			$B_0(\text{GPa})$			B'_0		
	Notre présent travail	Expt.	Calculs théoriques	Notre présent travail	Expt.	Calculs théoriques	Notre présent travail	Expt.	Calculs théoriques
ZnTe	6.150	6.009 [22]	6.01[23]	46.16	51 [22]	47[28]	4.38	4.70 [22]	4.26[25]
			6.03[24]			54.03[23]			4.70[28]
			6.17[25]			52[29]			4.18[30]
			6.18[26]			47.70[30]			4.90[31]
			6.15[27]			46.16[27]			4.38[27]
MnTe	5.850	6.337 [32]	5.65[33] 6.303[34]	92.17	37 [34]	91.47[33] 50[34]	4.77	-	5.62 [33]

Tableau III.2: Le paramètre du réseau $a(\text{\AA})$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivé B'_0 , des composés **ZnTe** et **MnTe** au volume d'équilibre par rapport aux données théoriques et expérimentales disponibles, dans la structure Zinc Blende.

III.2.2. Propriétés électroniques

Les structures de bandes le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour les binaires sont calculées aux paramètres de mailles d'équilibre et sont représentées dans la figure III.3.

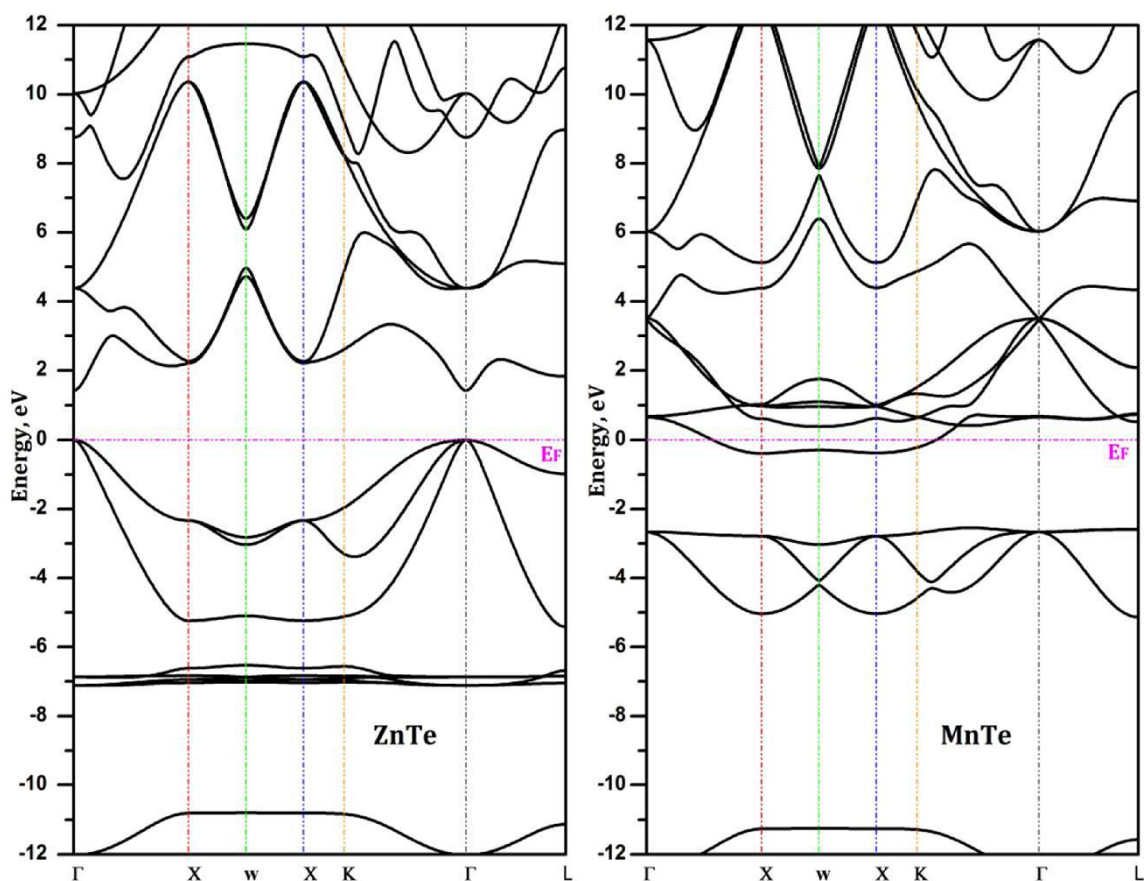


Figure III.3: Structure de bande électronique du ZnTe et MnTe dans la phase Zinc-blende.

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 le tableau (III-3). Il est intéressant de noter que **MnTe** a une largeur de bande indirecte avec le maximum de la bande de valence à Γ et la bande de conduction minimum à X, où, comme **ZnTe** a un effet gap direct avec le maximum de bande de valence (MBV) et la bande de conduction minimale (MBC) en Γ . Les valeurs du gap d'énergies calculées sont en meilleur accord avec les résultats théoriques disponibles.

Les valeurs du gap d'énergies calculées des deux binaires dans la phase Zinc-blende sont récapitulées dans le Tableau III-3.

	ZnTe			MnTe		
	Notre présent travail	Expérimentale	Calculs théoriques	Notre présent travail	Expérimentale	Calculs Théoriques
E_g	1.09 (Γ - Γ)	2.38[43]	1.09[35] 1.00[44] 1.24[45] 1.33[46] 1.16[47] 1.32[48]	3.64(Γ -X dn)	3.2[49]	2.14[30] 2.7[50]

Tableau III.3 : Les valeurs du gap d'énergies du **ZnTe** et **MnTe** en (eV) dans la structure zinc-blende .

III.3. Super-réseaux:

Pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux $(\text{ZnTe})_m / (\text{MnTe})_n$ pour les trois configurations (m-n: 1-1, 2-2 et 3-1), nous avons utilisé la même méthode employée pour les binaires, C'est la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec potentiel total (FP-LMTO), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation GGA.

III.3.1. Les propriétés structurales :

Les super-réseaux SLs(m-n) sont constitués d'une séquence de couches alternées de m **ZnTe**, n **MnTe** pour le SLs(m-n) respectivement suivant une direction déterminée de croissance. Dans notre cas, nous avons choisi l'axe [001] comme axe de croissance. Les binaires massifs ont une structure zinc-blend et les super-réseaux SLs (m,n) ont une symétrie tétragonale (m et n sont les nombres de monocouches). Le volume de la cellule élémentaire V_{SL} du SL(m,n) est $[(m + n) / 2]$ fois le volume massif (bulk) V_b pour le même (m + n) et les vecteurs de translation de la primitive du super-réseau SLs(m-n) sont données par:

$$a_1 = \frac{a_0}{2}(1, 1, 0), \quad a_2 = \frac{a_0}{2}(-1, 1, 0), \quad a_3 = \frac{a_0}{2}(0, 0, n) \quad (\text{III. 4})$$

Où a_0 est le paramètre de maille, et la période du SL (n, n) est $n \times a_0$.

Dans notre travail, nous avons effectué un calcul self consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau. Le module de compressibilité et sa dérivée sont déterminés par un ajustement de l'énergie totale obtenue $E_{\text{Total}}(V)$ en utilisant l'équation d'état de Birch, qui est donnée par l'équation (III.1). La constante d'équilibre du réseau est donnée par le minimum de la courbe $E(v)$, le module de compressibilité est déterminé par l'équation (III.3) et sa dérivée par l'asymétrie de la courbe $E(V)$. Les figures **III.4**, **III.5**, et **III.6** représentent la variation d'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour SLs(m-n) pour les trois configurations SL(1,1), SL(2,2) et SL(3,1) respectivement et les figures **III.7**, **III.8** et **III.9** représentent la variation d'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour SLs(m-n) pour les trois configurations SL(1, 1), SL(2, 2) et SL(3, 1) respectivement.

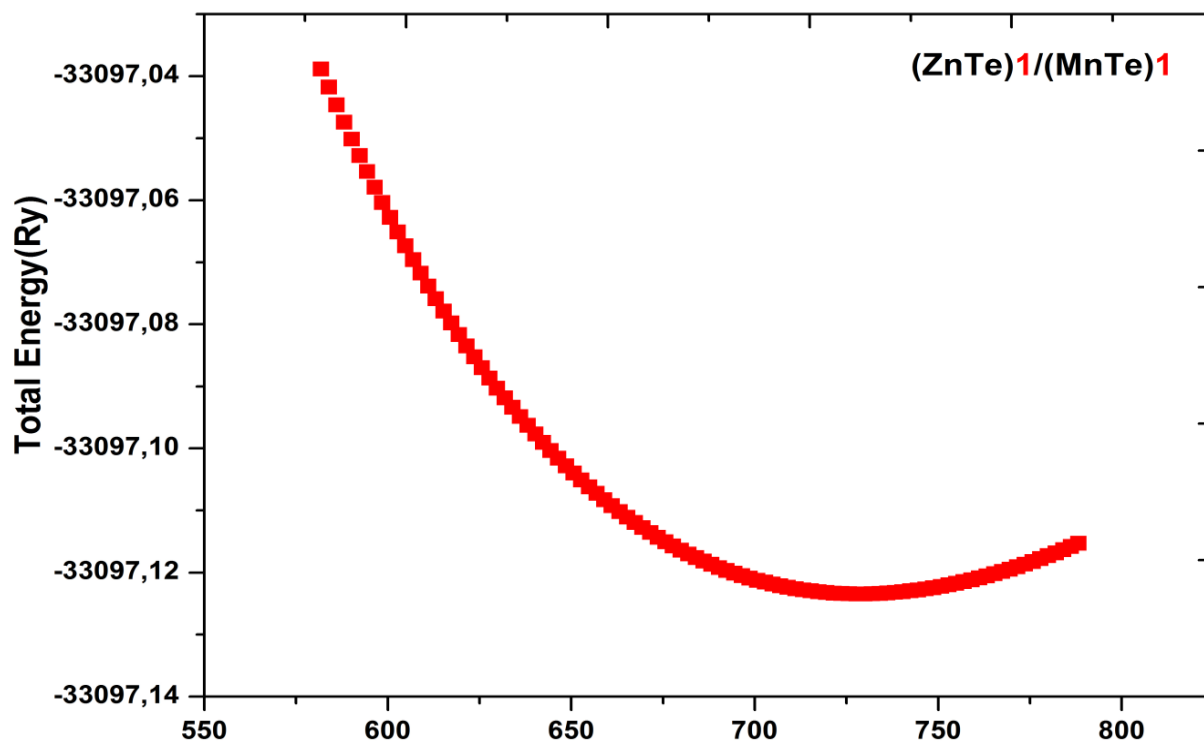


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le $(\text{ZnTe})_1/(\text{MnTe})_1$

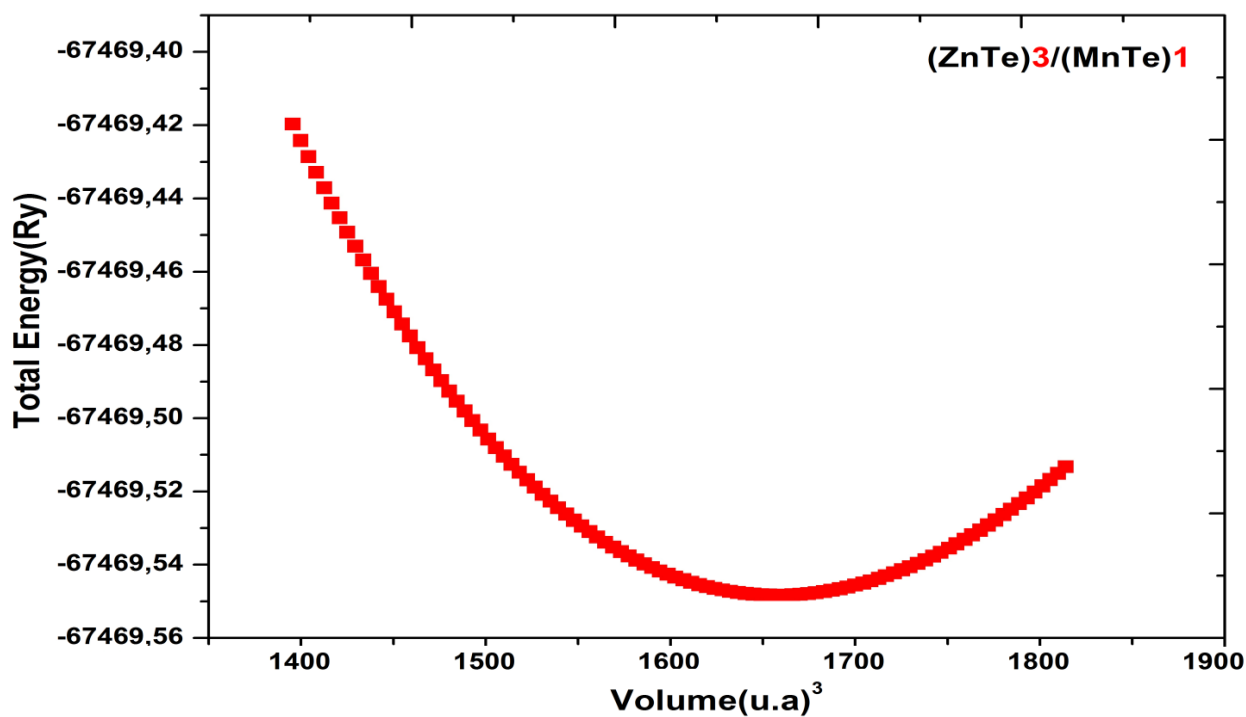


Figure III.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le $(\text{ZnTe})_3/(\text{MnTe})_1$

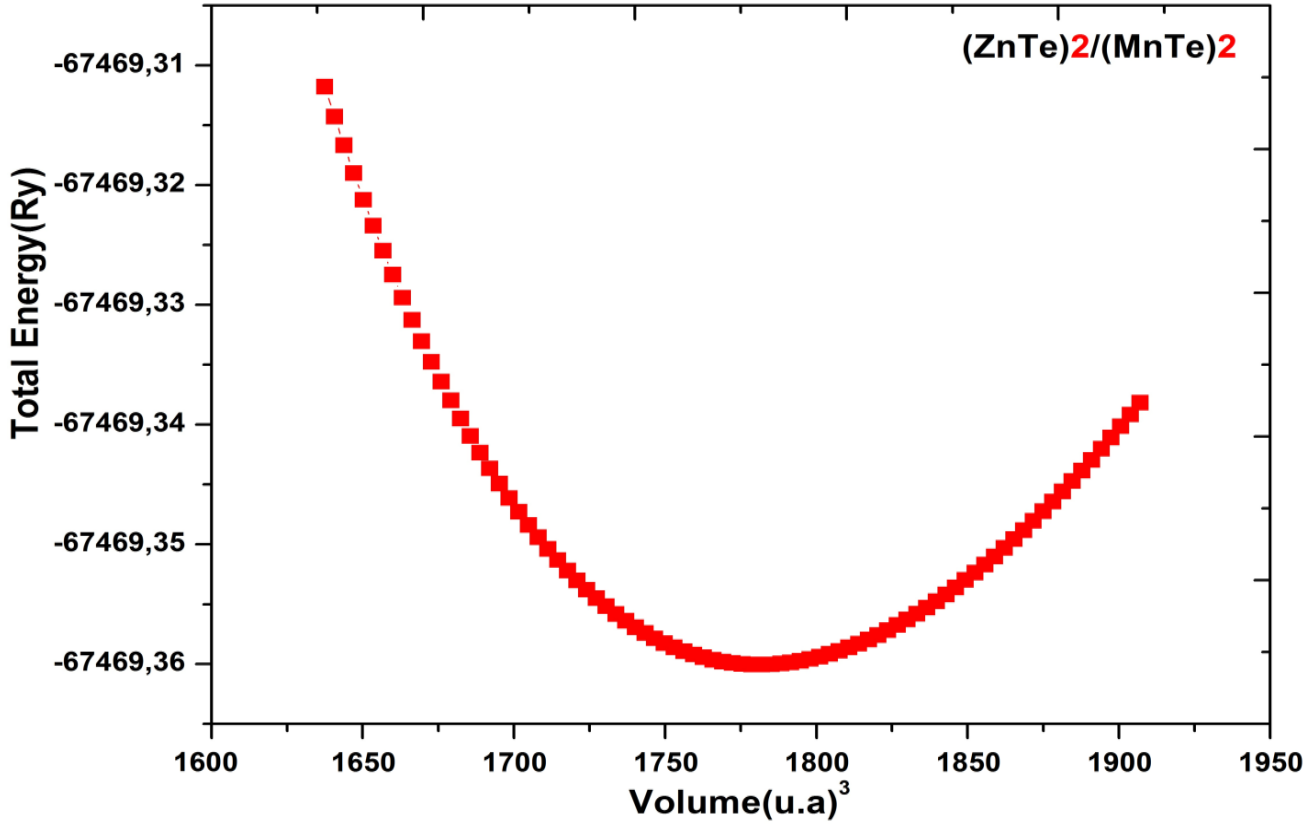


Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le $(\text{ZnTe})_2/(\text{MnTe})_2$

Le tableau III.4 montre les résultats structuraux obtenus pour nos super-réseaux $(\text{ZnTe})_m / (\text{MnTe})_n$ pour les trois configurations (m-n: 1-1, 2-2 et 3-1).

Compounds	$a(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
(ZnTe)₁/(MnTe)₁	5.998	56.30	4.16
(ZnTe)₂/(MnTe)₂	12.830	51.89	4.12
(ZnTe)₃/(MnTe)₁	12.510	42.63	4.23

Tableau III.4 : Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$, Sa dérivé B'_0 , des super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$.

Les résultats obtenus des différents paramètres structurales de $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ super-réseaux sont regroupés dans le tableau **III.4**. D'après l'analyse du tableau **III.4**, nous avons constaté que le paramètre de réseau a_{1-1} est équivalent à $[a_0(\text{ZnTe}) + a_0(\text{MnTe})] / 2$, ainsi que a_{2-2} et a_{3-1} sont environ deux fois plus grand que a_{1-1} . Nous avons également remarqué que le module de compressibilité pour les super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ diminue avec le nombre croissant de monocouches m . La comparaison n'a pas été possible pour les paramètres structuraux (a_0 , B_0 et B'_0) de $(\text{ZnTe})_m / (\text{MnTe})_n$ super-réseaux en raison du manque de données théoriques.

III.3.2. Propriétés électroniques et magnétiques:

III.3.2.1. Structures de bande :

Les structures de bandes le long des directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin pour Les super-réseaux ferromagnétiques $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ pour les trois configurations (m-n: 1-1, 2-2 et 3-1) sont calculées aux paramètres de mailles d'équilibre et sont représentées dans les figures **III.7- III.8 et III.9**, respectivement.

Si on commence par le $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ (**Fig. III.7–III.8–III.9**), Dans le cas des super-réseaux SL(2,2) et SL(1,3), les minimums de la bande de valence (MBC) et le maximums de la bande de conduction (MBC) sont situés au point Γ , donc ces matériaux auront des gaps directs au point (Γ) et sont classés comme des semi-conducteurs dans les conditions normales. Les valeurs du gap direct calculées, sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Cette différence de valeur du gap par rapport à l'expérimental est expliquée par l'incapacité de reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation. Pour SL(1-1) le gap est indirect (Γ -R). Les valeurs de bande interdite calculées de SL (m-n) pour les Bandes de spin majoritaires et minoritaires sont récapitulées dans le Tableau **III-5**.

Nous avons également remarqué que les valeurs d'écart des bandes d'énergies dépendent des couches et surtout sur les couches **ZnTe**. Nous pouvons voir à partir de l'analyse du tableau **III-5**, que, notre valeurs du splitting de spin des bords de bande de valence (ΔE_v) et de conduction (ΔE_c) les bords de bande et les constantes d'échange $N_0\alpha$ diminuent avec l'augmentation du nombre de monocouches m (ZnTe), cependant, les valeurs d'écart des bandes d'énergies diminuent avec l'augmentation du nombre de monocouches m et n .

Pour étudier la nature de l'attraction et l'apport de la valence et les bandes de conduction dans le processus d'échange et de division de la structure de la bande électronique au point de symétrie Γ , nous avons calculé les constantes d'échange s-d ($N_0\alpha$) (bande de conduction) et l'échange p-d constante($N_0\beta$)(bande de valence)en utilisant les interactions Kondo habituelles[51].

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad \text{et} \quad N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle}$$

où N_0 est la concentration en cations, ΔE_c et ΔE_v sont la conduction et la division au bord de la bande de valence, x est la concentration de Mn et $\langle S \rangle$ est l' aimantation moyenne par atome de Mn. Nos valeurs calculées de ΔE_c , ΔE_v , $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ sont résumés dans le tableau **III-5**.

D'après l'analyse du tableau **III-5**, on voit clairement que $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ diminuent avec l'augmentation de m , ce qui confirme la nature magnétique de ces super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$.

Compounds	$E_g(\text{eV})$	ΔE_c	ΔE_v	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
(ZnTe)1/(MnTe)1	1.354 (Γ-Γ up) 1.891 (Γ-R dn)	-0.760	-1.296	-1.216	-2.074
(ZnTe)2/(MnTe)2	0.640 (Γ-Γ up) 1.412 (Γ-Γ dn)	-0.042	-0.812	-0.067	-1.299
(ZnTe)3/(MnTe)1	0.980 (Γ-Γ up) 1.430 (Γ-Γ dn)	0.016	-0.435	0.051	-1.392

Les signes négatifs des valeurs $N_0\beta$ indiquent qu'il y a un échange antiparallèle et le potentiel effectif est plus attractif pour le spin-down que pour le cas spin-up [53].

Tableau III.5 : Valeurs calculées du gap (E_g) dans la configuration spin up et spin down, et des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ (les unités sont en eV) des super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$

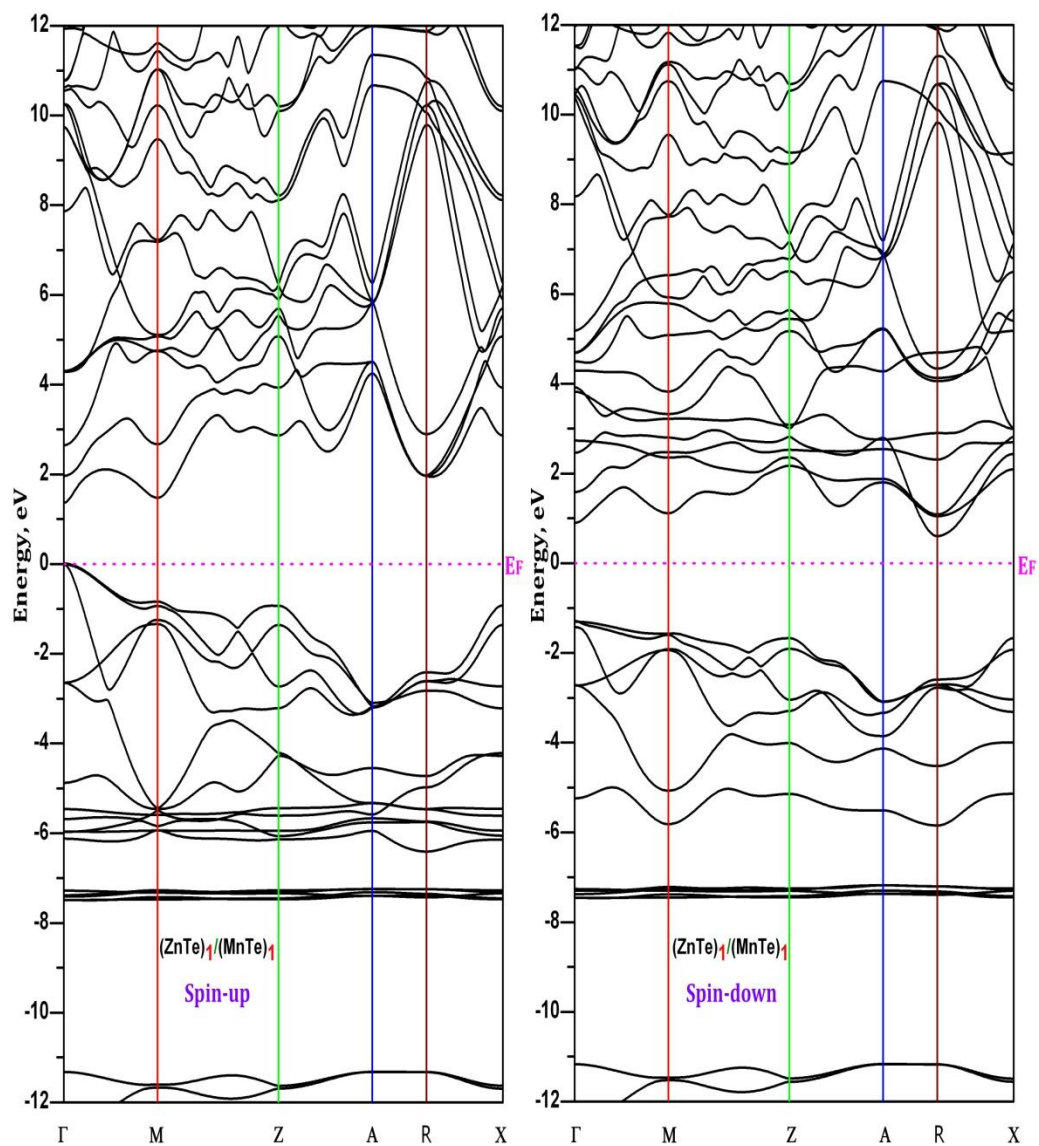


Figure III.7 : Structure de bande du super-réseau $(\text{ZnTe})_1/(\text{MnTe})_1$ le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

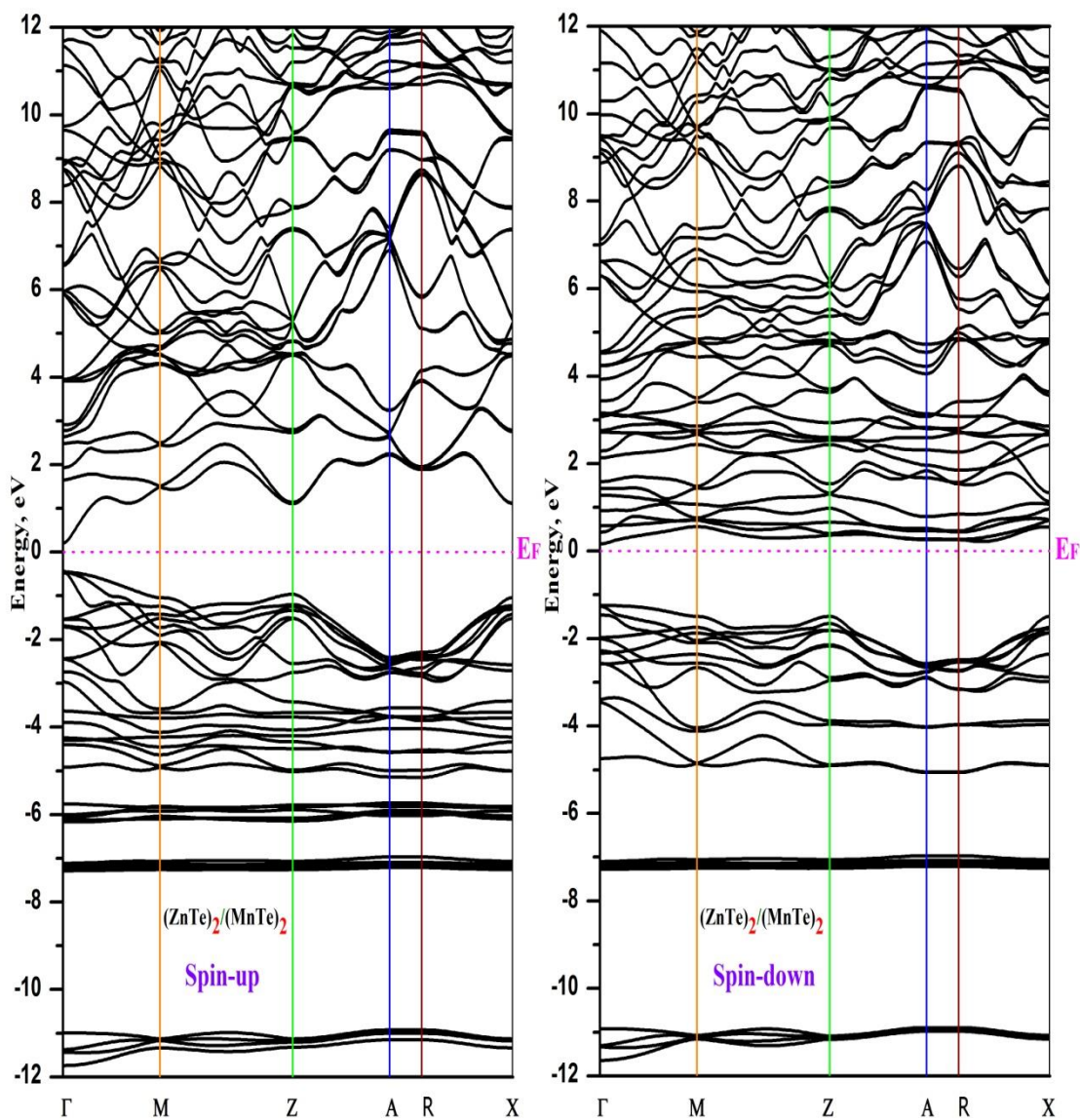


Figure III.8 : Structure de bande du super-réseau $(\text{ZnTe})_2/(\text{MnTe})_2$ le long des directions de hautes symétrie dans la zone de Brillouin.

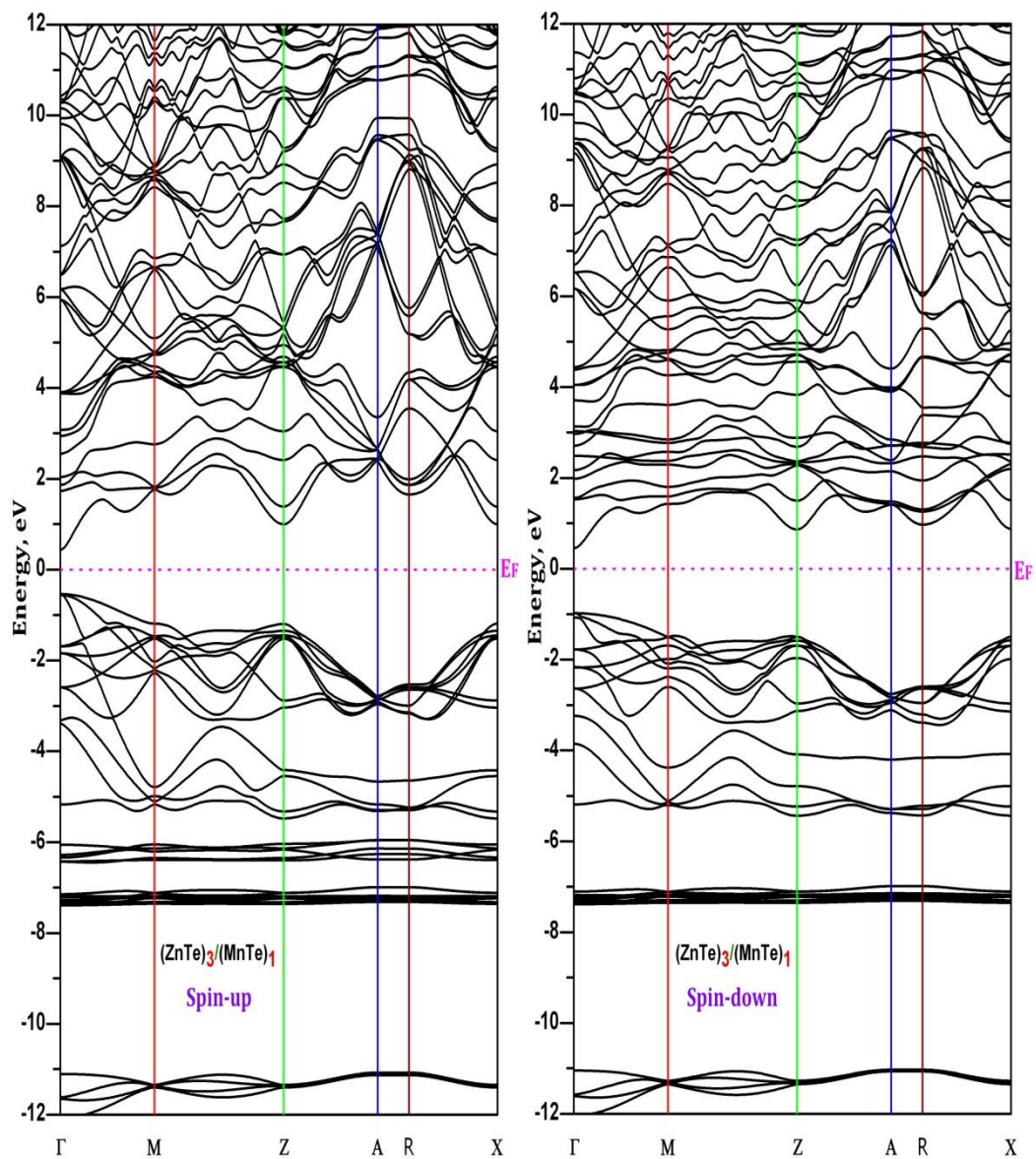


Figure III.9 : Structure de bande du super-réseau $(\text{ZnTe})_3/(\text{MnTe})_1$ le long des directions de hautes symétrie dans la zone de Brillouin.

III.3.2.2. Densité d'états :

La densité d'états DOS (Density Of States) apparaît dans de nombreux domaines de la physique. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport ou encore le spectre de photoémission des solides qui exigent la connaissance de DOS. Du point de vue théorique, la densité d'état contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes de mécanique quantique comme par exemple l'énergie électronique totale du solide et la position du niveau de Fermi. Ces phénomènes réclament des calculs détaillés de la densité d'états électronique.

Pour l'élucidation de la nature structurale des bandes électroniques, nous avons calculé la densité d'états (DOS). Les calculs de la densité d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) obtenus par la méthode (FP-LMTO) dans l'approximation (GGA+U) sont montrés sur les figures (III-10,III-11,III-12) pour les trois configurations (m-n: 1-1, 2-2 et 3-1) respectivement. La densité totale et partielle des états pour SL (1-1), SL(2-2) et SL(3-1), sont représentés sur les Fig.(III-10,III-11,III-12) L'analyse de ces figures confirment le comportement semi-conducteur de ces composés. Nous avons également remarqué que la première région de -12 à -11 eV, dans La bande de valence pour les trois configurations est principalement due à la contribution des états Te-5s avec une légère contribution de Zn-4s/4p/3d.

La deuxième région entre $\sim -7,5$ et -7 eV due à la contribution des états Zn-3d avec une légère contribution Zn-4s et Te-5s/5p/5d. La troisième région entre $\sim -6,5$ eV et le niveau de Fermi sont dominés par des états 3d-Mn avec une légère contribution Zn-4s/4p/3d et Te-5p.

Les états Mn-3d sont séparés des états t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) triplement dégénérés, et doublement dégénéré des états e_g (d_z^2 et $d_x^2-d_y^2$). Pour le spin minoritaire, mêmes contributions sont remarqués à l'exception de l'absence de DOS au niveau de Fermi. Les bandes de conduction des super-réseaux ont la même contribution dans la densité totale des états et ces contributions sont formées par une hybridation des états Zn-4p et Te-5d. Il est nécessaire de comprendre le mécanisme ferromagnétique de notre (ZnTe)m/(MnTe)n super-réseaux. Les états doublement dégénérés ont moins d'énergie que les états t_{2g} triplement dégénérés. Le moment magnétique de ces composés provient principalement des états doublement dégénérés, pour l'atome Mn. Les états Te-5p sont couplés avec du Mn- t_{2g} triplement dégénéré. Cela conduit au couplage ferromagnétique.

Pour les super-réseaux **(ZnTe)*m*/(MnTe)*n*** : nous pouvons remarquer qu'il y a une ressemblance entre les densités d'états totales des trois configurations SL(1,1), SL(2,2) et SL(3,1) avec quelques différences dans les détails. On peut constater que la contribution est proportionnelle au nombre de monocouche des super-réseaux. Les densités d'états de la bande de valence et la bande de conduction des trois configurations SL(1,1), SL(2,2) et SL(3,3) sont caractérisées par deux régions séparées par un gap. Dans la bande de conduction, nous remarquons que les trois super-réseaux possèdent la même contribution dans la densité d'état totale et ces contributions sont formées par une hybridation de l'état *s*, *p* et *d* des trois atomes.

Les moments magnétiques totaux et locaux pour les super-réseaux SL (*m*-*n*) dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels sont donnés en Tableau III-6. D'après l'analyse du tableau III-6, nous observons que les deux non magnétiques atomes Zn et Te ont un petit site de moments magnétiques locaux, et nous pouvons également voir que le moment magnétique total des super-réseaux est égal $\approx 5\mu\text{B}$ (μB est le magnéton de Bohr) pour $n = 1$ et égal $\approx 10\mu\text{B}$ pour $n = 2$. Ces valeurs sont dues à l'occupation partielle du niveau Mn-3*d*. On note qu'il existe une forte hybridation entre Mn-3*d* (t_{2g}) et 5*p*-Les états qui conservent le total des moments entiers.

Compounds	M^{Zn}	M^{Te}	M^{Mn}	$M^{interstitial}$	M^{Total}
(ZnTe)1/(MnTe)1	0.039	0.020	4.493	0.438	5.011
(ZnTe)2/(MnTe)2	0.016	0.017	4.648	0.707	9.993
(ZnTe)3/(MnTe)1	0.015	0.010	4.608	0.365	5.014

Tableau III-6: Les Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux en magnéton de Bohr (μB) pour les super-réseaux **(ZnTe)*m*/(MnTe)*n***.

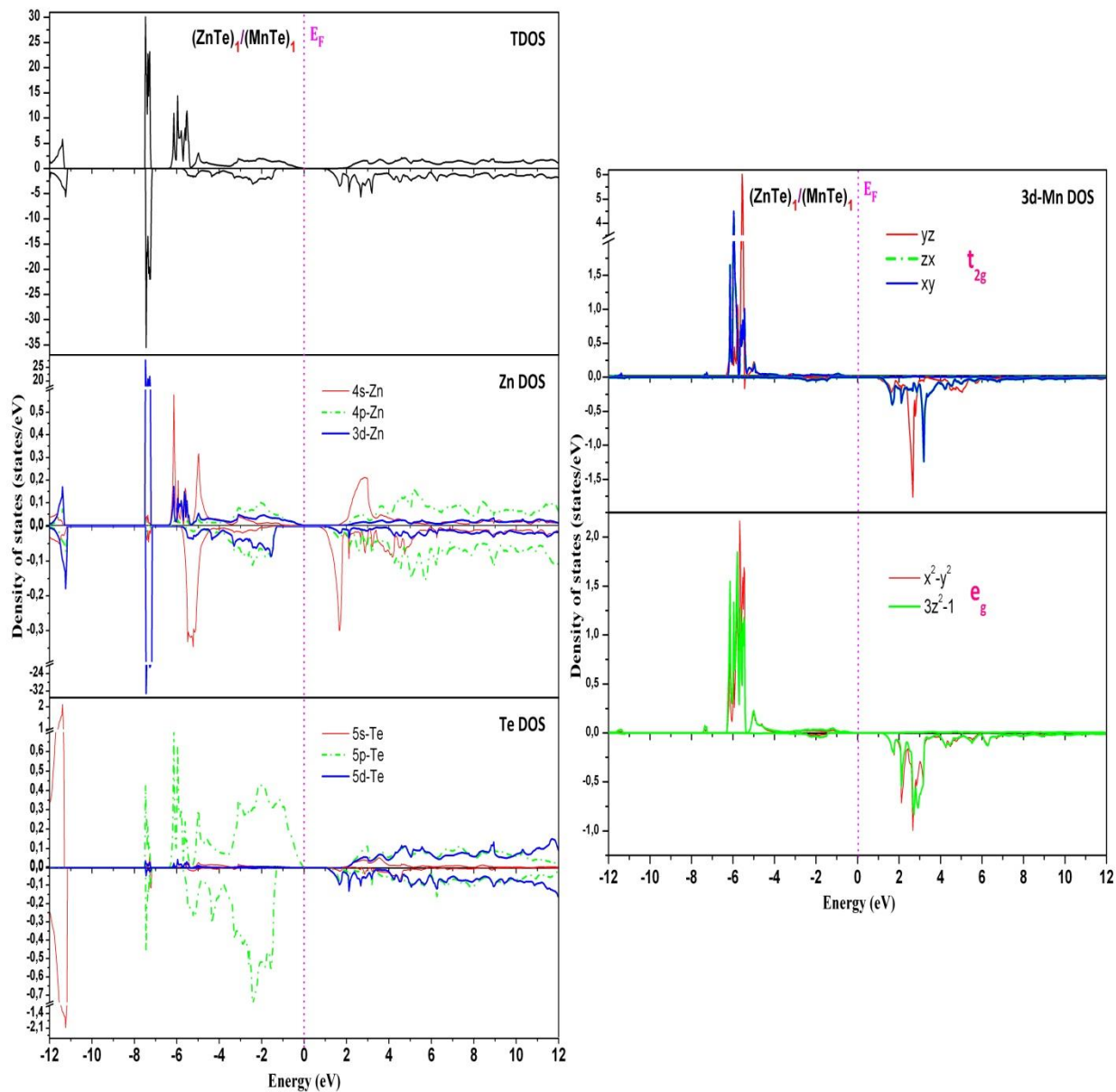


Figure III.10 : Densité d'états totale et partielles du $(\text{ZnTe})_1/(\text{MnTe})_1$.

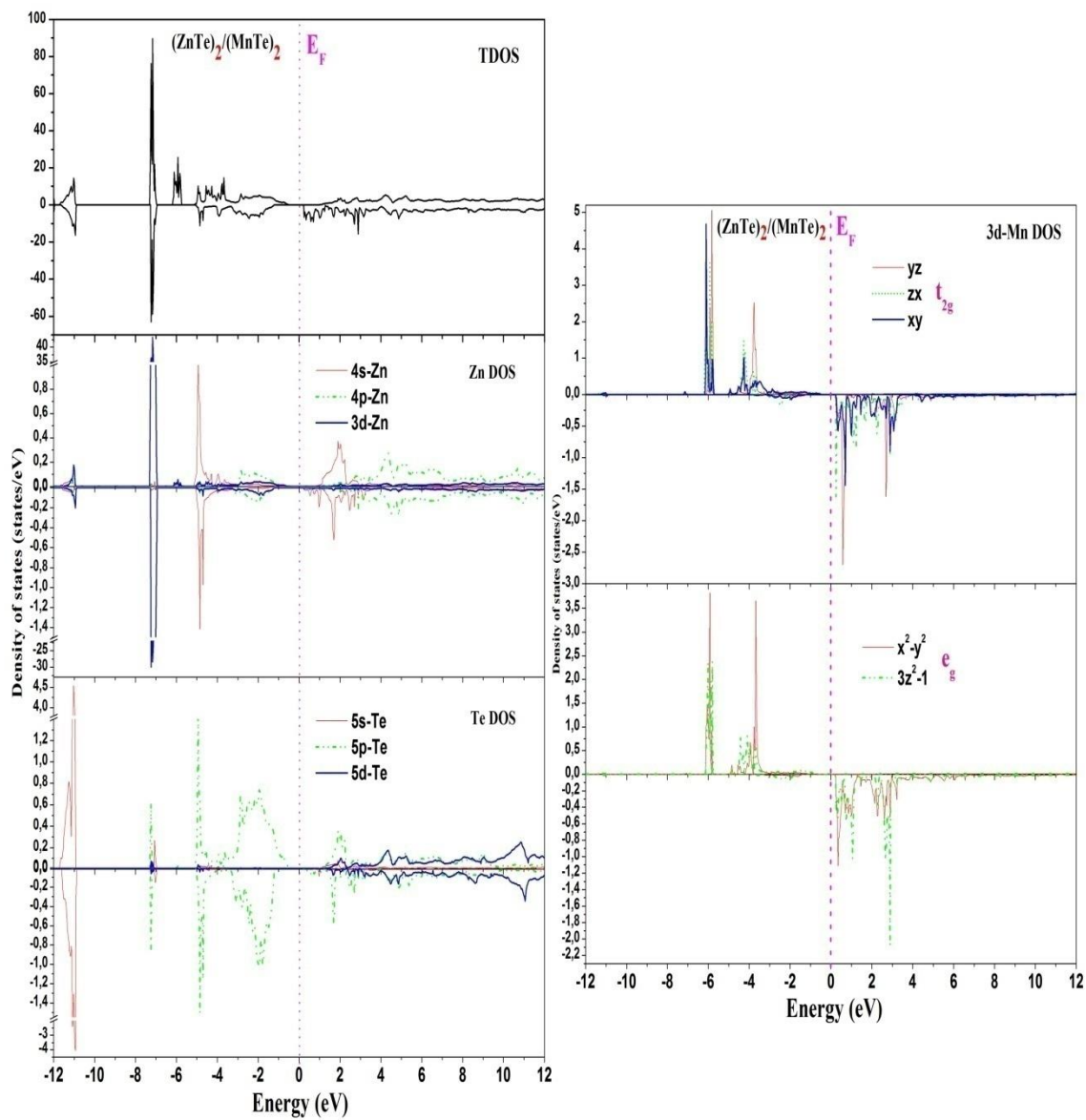


Figure III.11 : Densité d'états totale et partielles du $(\text{ZnTe})_2/(\text{MnTe})_2$.

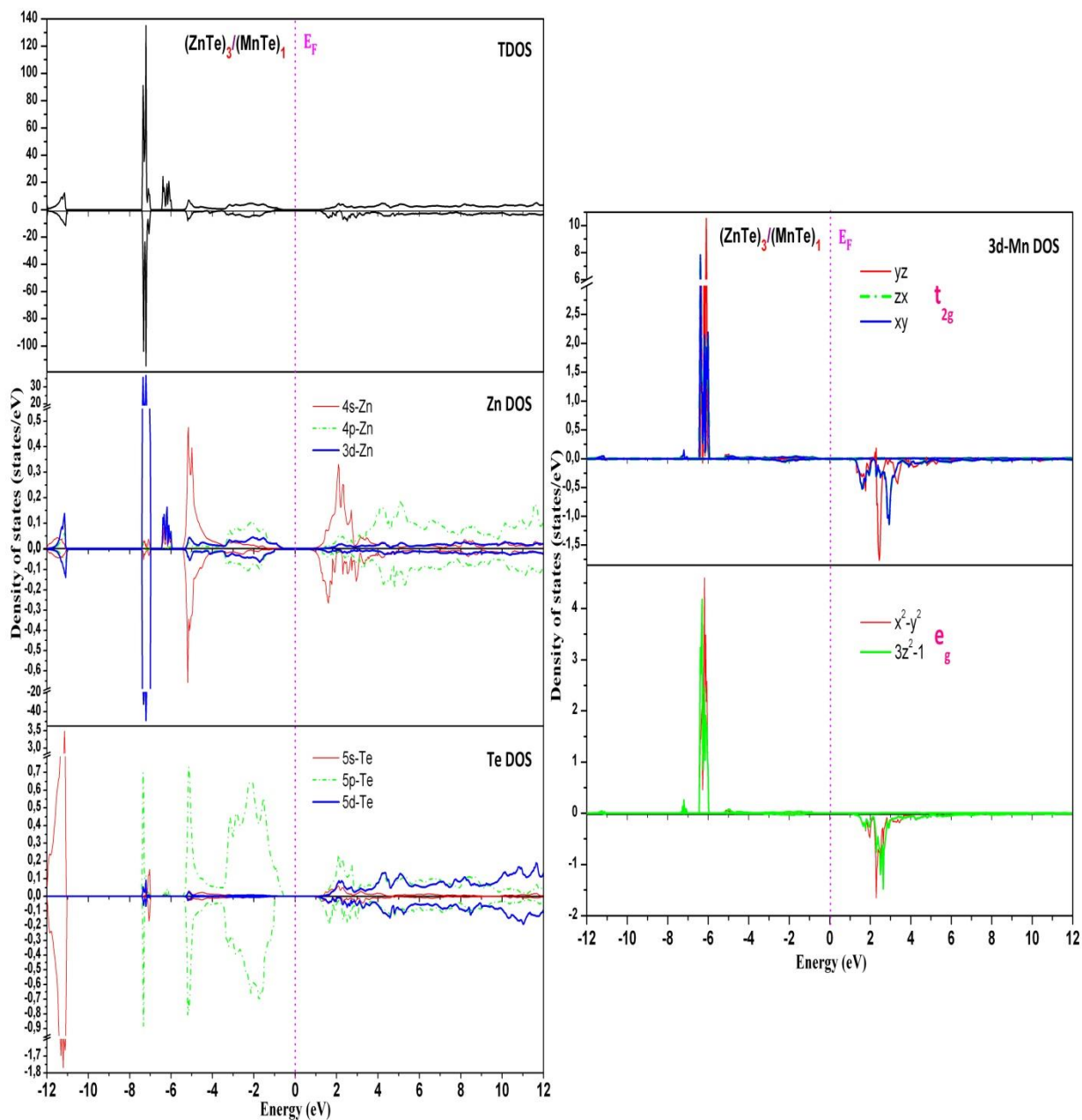


Figure III.12 : Densité d'états totale et partielles du $(\text{ZnTe})_3/(\text{MnTe})_1$.

III.3.3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des solides constituent un thème majeur aussi bien dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à Albert Einstein de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète qu'on appelle aujourd'hui les photons. Plus récemment, il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale. En effet, on arrive à exploiter les propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques lesquels servent à la fabrication de détecteurs de lumière, de diodes émettrices de lumière et de cellules solaires. Plusieurs propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont reliées à la structure de bande de cristal. La plupart de ces propriétés peuvent dériver de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ par des relations appropriées.

Pour le calcul des propriétés optiques, nous avons adopté l'approximation du dipôle, c'est à dire, le transfert du moment de l'état initial à l'état final est négligé. La fonction diélectrique est calculée dans la représentation du moment, qui fait appel aux éléments de la matrice P de dipôle entre les états occupés et inoccupés.

Ainsi, les éléments de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{Vm^2\omega^2} \sum_{kn'} \langle kn | p_i | kn' \rangle \langle kn' | p_j | kn \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (\text{III.5})$$

où e et m est la charge et la masse de l'électron, respectivement, ω est la fréquence de la radiation électromagnétique incidente, V est le volume de la cellule unité, i et j sont respectivement les états initiaux et finaux, $P = (P_x, P_y, P_z)$ est l'opérateur du moment, $|kn\rangle$ est la fonction d'onde du cristal, correspondant à la valeur propre E_{kn} avec le moment du cristal k . Finalement, f_{kn} est la fonction de distribution de Fermi assurant seulement les transitions des

états occupés et inoccupés qui sont calculés et $\delta (E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega)$ est la condition pour la conservation de l'énergie totale.

L'évaluation des éléments de la matrice dans l'équation (III.5) entraîne une intégration dans l'espace réel. Cette intégration est faite sur les sphères muffin-tin et la région interstitielle séparément. A l'intérieur des sphères muffin-tin, il est naturel d'utiliser les coordonnées sphériques pour l'intégration. L'intégrale peut être exprimée comme une fonction radiale multipliée par l'intégrale angulaire. L'intégration sur les coordonnées angulaires dans l'espace réel, en supposant l'approximation du dipôle électrique, donne l'élaboration des règles de sélection du dipôle électrique, c'est à dire, la nullité de certaines intégrales angulaires. Les intégrales angulaires non nulles peuvent être exprimées exactement en utilisant les coefficients de Gaunt et les harmoniques sphériques. L'intégrale radiale est intrinsèquement numérique et elle est évaluée en faisant une différenciation numérique, suivie par une intégration. L'intégrale de volume dans la région interstitielle peut être réécrite en une intégrale de surface sur les sphères muffin-tin en utilisant les formules de Green [54].

La sommation sur la zone de Brillouin est calculée en utilisant une interpolation linéaire sur la maille des points distribués uniformément, c'est à dire la méthode du tétraèdre. La partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique, c'est à dire $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue par la transformation de Kramers-Kronig[55, 56] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.6})$$

où P représente la valeur principale de l'intégrale. La détermination des deux parties de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité, la conductivité et le spectre de la perte d'énergie d'électron (EELS).

Les parties imaginaires et réelles des fonctions diélectriques suivant les directions [100] et [001] (l'axe de croissance) pour les super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ sont montrées dans les figures III.13–III.14 .

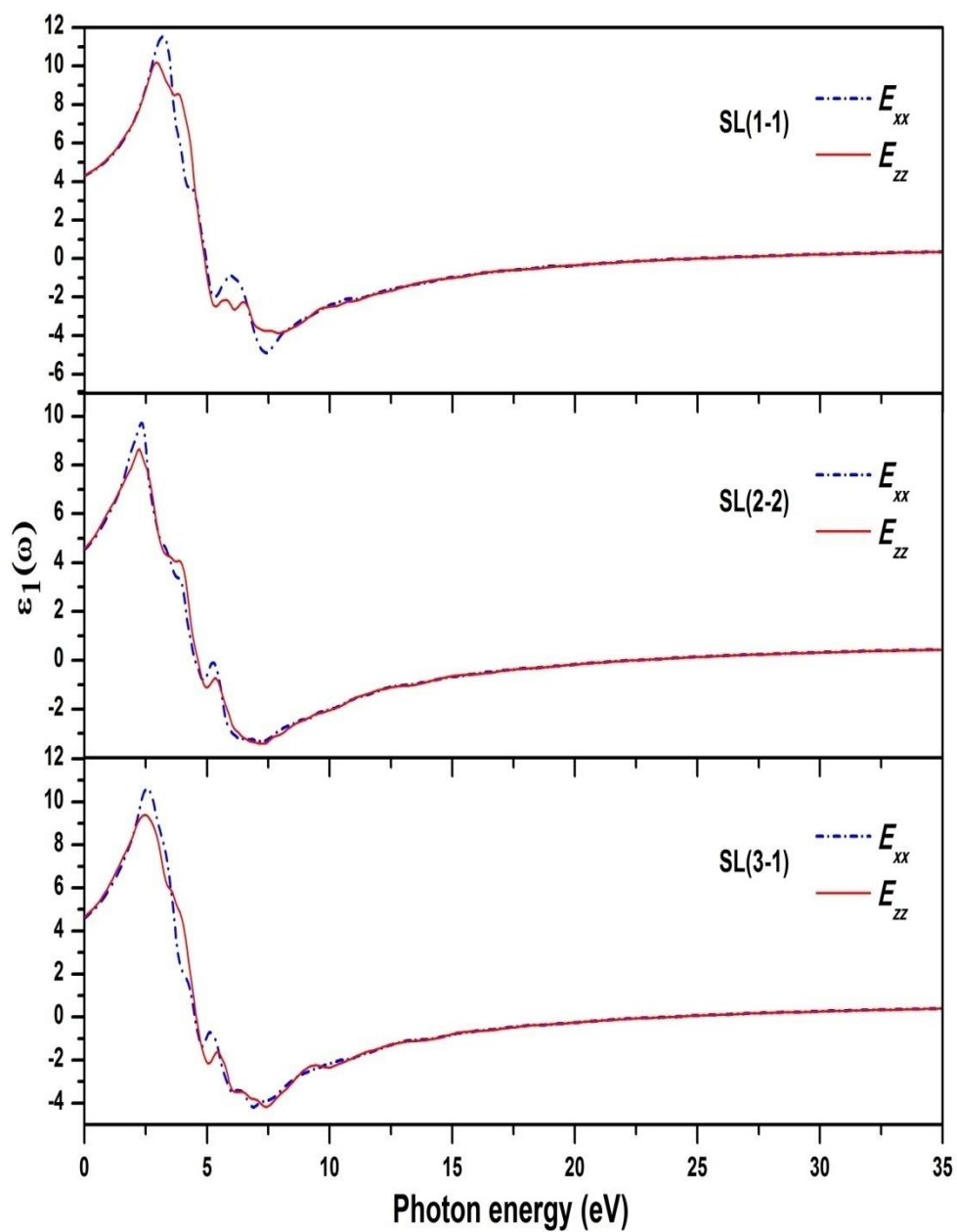


Figure III.13: Les parties réelles des fonctions diélectriques pour $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ suivant les directions xx et zz.

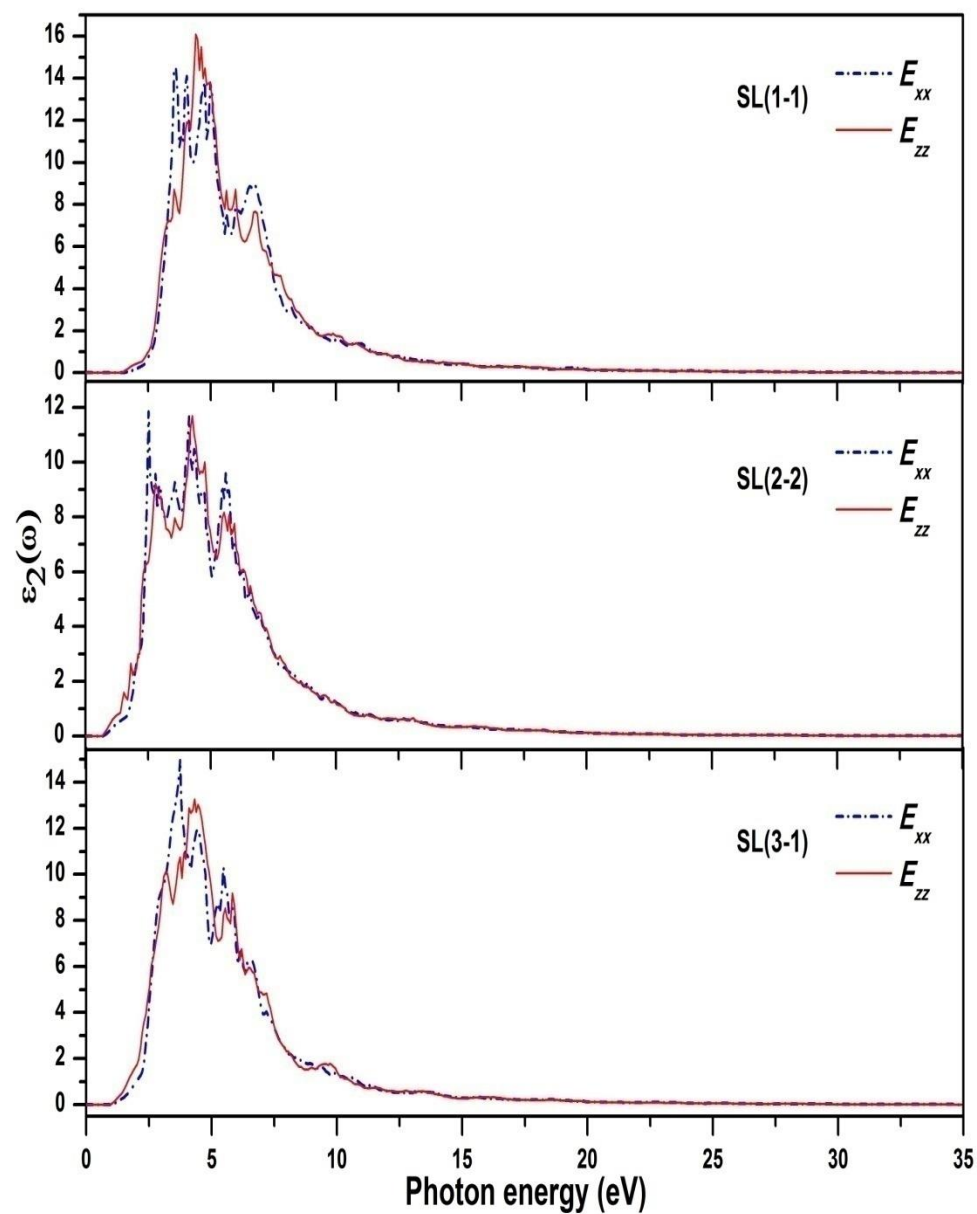


Figure III.14: Les parties imaginaires des fonctions diélectriques pour $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ suivant les directions xx et zz.

Dans notre calcul des deux parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique, nous avons utilisé 1200 k points dans l'intégration de la zone irréductible de Brillouin en utilisant la méthode tétraédrique modifiée pour les super-réseaux **(ZnTe) m /(MnTe) n** .

Les propriétés optiques ont été déterminées par le biais de la fréquence de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la Relation Kramers-Kronig. Une description détaillée des calculs des propriétés optiques a été présentée précédemment par Ambrosch-Draxl et Sofo [57]. Pour calculer les spectres optiques de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, un maillage dense de points k uniformément répartis est requis. Dépendant de la fréquence partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ des composés SL (m - n) avec des polarisations parallèles (E_{xx}) et perpendiculaires (E_{zz}) du vecteur de champ électrique dans la longue limite de longueur d'onde est représenté dans les figures **III.13–III.14**, respectivement.

Du point de vue quantitatif, les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique suivant chaque direction sont similaires pour les trois configurations de chaque super-réseau. Si nous examinons les parties réelles de la fonction diélectrique, nous pouvons voir clairement que le passage de la partie réelle de la fonction diélectrique par le niveau zéro $\varepsilon_1(0)$ pour les trois configurations du **SLs(m,n)** sont de 4.29, 4.53 et 4.60 eV pour les SL(1,1), SL(2,2) et SL(3,1) respectivement suivant la direction E_{xx} et 4.31, 4.57, 4.66 suivant la direction E_{zz} .

En outre, $\varepsilon_1(\omega)$ pour les directions parallèles E_{xx} et perpendiculaires E_{zz} atteint la valeur zéro à 4,94 et 4,88 eV, à 4,51 et 4,60 eV et à 4,48 et 4,56 eV en SL (1-1), SL (2-2) et SL (3-1), respectivement; Le minimum de ces spectres se trouve aux énergies 7,41 et 7,92 eV, 7,21 et 7,28 eV et 6,84 et 7,42 eV pour les composés SL (1-1), SL (2-2) et SL (3-1), suivant les directions parallèles E_{xx} et perpendiculaires E_{zz} respectivement. Fig. **III.14**.

Nous nous tournons maintenant vers l'analyse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, pour les deux super-réseaux on voit que ε_2 est similaire pour les trois configurations. Une caractéristique principale c'est le pic large avec un maximum autour de 1,37, 0,70 et 1,01 eV pour les directions E_{xx} et autour de 1,37, 0,70 et 0,94 eV pour les directions E_{zz} pour les SL (1-1), SL (2-2) et SL (3-1), respectivement. Les principaux pics du spectre sont situés entre 2,52 et 4,39 eV pour SL (m - n).

III.4. Conclusions :

Dans ce travail, nous avons effectué un calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ (m - n : 1-1, 2-2 et 3-1), en utilisant la méthode FP-LMTO basée sur la DFT, dans le cadre de GGA+U. Les résultats les plus pertinents sont résumés comme suit:

- Les propriétés structurales, telle que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont calculées. Nous avons remarqué que le module de compressibilité pour les super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ diminue avec le nombre croissant de monocouches m .
- Les calculs des structures de bandes des super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ ont donné des semi-conducteurs à gap direct (Γ - Γ up et dn), sauf pour $(\text{ZnTe})_1/(\text{MnTe})_1$ où le gap est indirecte (Γ - Γ dn).
- Les valeurs ΔE_c , ΔE_v , $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ sont calculées, on voit clairement que $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ diminuent avec l'augmentation de m .
- Nous avons également étudié les propriétés optiques des trois configurations de ces super-réseaux afin de déterminer la partie réelle qui nous aide à donner la constante diélectrique statique et la partie imaginaire de la fonction diélectrique qui nous renseigne sur les différentes transitions optiques.

Références :

- [1] C. Soykan, S. Ozdemir Kart, T. Cagin, Arch. Mater. Sci. Eng. 46 (2010) 115.
- [2] M. Merabet, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, N. Bettahar, H. Righi, H. Baltache, F. Soyalp, M. Labair, Superlattices Microstruct. 65 (2014) 195.
- [3] M. Caid, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, S. Bin Omrn, D. Vashney, B. Abidri, N. Benkhattou, A. Chahed, O. Benhellel, Mater. Sci.-Poland 34 (2016) 115.
- [4] R. Belacel, L. Djoudi, M. Merabet, S. Benalia, M. Boucharef, M. Caid, D. Rached, R. Haroun, Comput. Condens. Matter 16 (2018) e00344.
- [5] R. Belacel, S. Benalia, M. Merabet, L. Djoudi, D. Rached, Optik - Int. J. Light Electron Optics 178 (2019) 243.
- [6] F. Zami, L. Djoudi, M. Merabet, S. Benalia, M. Boucharef, R. Belacel, D. Rached, Optik – Int. J. Light Electron Optics 180 (2019) 873.
- [7] L. Stumpe, J.J. Rhyne, H. Kaiser, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6460.
- [8] M. Merabet, D. Rached, R. Khenata, S. Benalia, B. Abidri, N. Bettahar, S. Bin Omran, Phys. B 406 (2011) 3247.
- [9] D.D. Awschalom, J.M. Hong, L.L. Chang, G. Grinstein, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2438.
- [10] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna, J.J. Rhyne, Phys. Rev. 48 (1993) 12817.
- [11] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.J. Rhyne, J.K. Furdyna, Phys. Rev. B 42 (1990) 2582.
- [12] N. Samarth, P. Klosowski, H. Luo, T.M. Giebultowicz, J.K. Furdyna, J.J. Rhyne, B.E. Larson, N. Otsuka, Phys. Rev. B 44 (1991) 4701.
- [13] J. Lin, J.J. Rhyne, J.K. Furdyna, T.M. Giebultowicz, J. APP. Phys. 83 (1998) 6554.
- [14] S. Durbin, M. Kobayashi, Q. Fu, N. Pelekanos, R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko, Surf. Sci. 228 (1990) 33.
- [15] N. Pelekanos, J. Ding, Q. Fu, A.V. Nurmikko, S.M. Durbin, M. Kobayashi, R.L. Gunshor, Phys. Rev. B 43 (1991) 9354.
- [16] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna, J.J. Rhyne, Phys. Rev. B 48 (1993) 12817.
- [17] J.J. Rhyne, H. Kaiser, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6460.

- [18] J.J. Rhyne, L.E. Stumpe, H. Kaiser, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna, *J. Magn. Magn. Mater.* 226 (2001) 1808.
- [19] S. Savrasov, D. Savrasov, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12181.
- [20] S.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 6470. [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [24] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Liechtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 67.
- [25] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R5467.
- [26] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Il-Las, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 035115.
- [27] M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, S. Benalia, R. Khenata, Z.E. Biskri, Binomran, *Mater. Sci.-Poland* 34 (2016) 85.
- [28] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [29] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1947) 244.
- [30] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductor*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England (2005).
- [31] M. Côte, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13025.
- [32] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5405.
- [33] S.K. Gupta, S. Kumar, S. Auluck, *Phys. B* 404 (2009) 3789.
- [34] N.E. Christensen, O.B. Christensen, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4739.
- [35] M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B. Abidri, N. Benkhetou, *Superlattices Microstruct.* 75 (2014) 818.
- [36] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Recio, R. Pandey, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195208.
- [37] K.H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Bornstein, (Eds.), *Semiconductors Physics of Group IV Elements and III–V Compounds*, New Series, Group III, Springer, Berlin, 1982.
- [38] M.B. Kanoun, A.E. Merad, H. Aourag, J. Cibert, G. Merad, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1211.
- [39] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 333.
- [40] K. Hellwege, O. Madelung (Eds.), *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, Group III, Springer-Verlag, New York, 1982.
- [41] N. Benkhetou, D. Bensaid, *Open Condensed Matter Phys. J.* 1 (2008) 29.

- [42] P. Djemia, Y. Roussigné, A. Stashkevich, et al., *Acta Physica Polonica* 106 (2004) 239.
- [43] M. Lidner, G.F. Schätz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, *J. Phys.:Condens. Matter* 4 (1992) 4601.
- [44] D. Vogel, P. Kruger, P. Pollmann, *J. Phys. Rev. B* 54 (1996) 5495.
- [45] H. Rozale, A. Lazreg, A. Chahed, P. Ruterana, *Superlattices Microstruct.* 46 (2009)554.
- [46] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blasé, et al., *Phys. Rev. B* 50 (1994) 10780.
- [47] O. Akıncı, H.H. Gürel, H. Ünlü, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2431.
- [48] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J.M. Langlois, W.A. Goddard, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1377.
- [49] R. Gunshor, A. Nurmikko, L. Kodziejwski, M. Kobayashi, N. Otsuka, *Crystal Growth*101 (1990) 14.
- [50] A. Fleszar, M. Potthoffm, W. Hanke, *Phys. Status Solidi* 4 (9) (2008) 3270.
- [51] J.A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, *Solid State Commun.* 29 (1984) 861.
- [52] Rashid Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. JavadHashemifar, HadiAkbarzadeh, *Physica B* 403, 1876
- [53]B. Bouhafs, H. Aourag, M. Cartier, *J. Phys. Condens. Matter*, **11**, 5781 (1999).
- [54]Ahuja R, Auluck S, Wills J M, Alouani M, Johansson B and Eriksson O *Phys.Rev. B* **55**,4999 (1997).
- [55] M. Paumellec, R. Micuy, and C. Dupafe, Dunod, Paris. (1987).
- [56] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, (1972).
- [57] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.*175 (2006) .

مختصر

في هذا العمل ، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والبصرية للمواد ذات الشبكة الممتازة $(\text{ZnTe})_m / (\text{MnTe})_n$ من أجل التكوينات الثلاثة (2-2, 1-3, 1-1) (m-n). هذا العمل نظري تم تنفيذه باستخدام النظرية الدالية للكثافة (DFT) مع الطريقة الخطية للمدارات (FP-LMTO) muffin-tin المدرجة في البرنامج الحسابي LmtART. لقد استخدمنا (GGA + U) لمعالجة طاقة التبادل والارتباط. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها وجود علاقة ارتباط قوية بين الخواص الإلكترونية والمغناطيسية والبصرية للمواد ذات الشبكة الممتازة $(\text{ZnTe})_m / (\text{MnTe})_n$ وخصائصها البنيوية. من بين النتائج المهمة التي حصلنا عليها هي أن : طول الشبكة التناظرية $a_{2,2}$ و $a_{3,3}$ يبلغان ضعف حجم a_{1-1} في كلتا الشبكتين، في حالة الشبكات الممتازة $SL(2,2)$ و $SL(1,3)$ تم الحصول على عصابة طاوقية مانعة مباشرة $(\Gamma-\Gamma)$ (gap direct) و تصنف على أنها أشباه الموصلات في الظروف العادية، باستثناء الشبكة الممتازة $SL(1-1)$ التي تحتوي على عصابة طاوقية مانعة غير مباشرة $(\Gamma-R)$ (gap indirect) . وتجدر الإشارة إلى أن العصابة الطاوقية المانعة المباشرة في التكوينين $SL(2,2)$ و $SL(1,3)$ لها أهمية كبيرة لعمليات الانتقال الضوئية ويمكن أن تكون مفيدة لتصميم الليزر ذو الأبار الطاوقية المكعبة.

بالإضافة إلى ذلك، ولمزيد من التفاصيل حول سلوك المواد ذات الشبكة الممتازة $(\text{ZnTe})_m / (\text{MnTe})_n$ ، لقد تم حساب و تحليل كثافة الحالة (DOS و PDOS)، ثابت التبادل $s-d(N_0\alpha)$ و ثابت التبادل $p-d(N_0\beta)$ و تم كذلك حساب وظيفة العزل $\varepsilon(\omega)$ لطاقت الإشعاع حتى 35eV. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن ثابت العزل الكهربائي الساكن يزداد بشكل ملحوظ مع زيادة عدد الطبقات أحادية البعد.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des super-réseaux $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ (m - n : 1-1, 2-2 et 3-1). Ce travail est purement théorique, il était effectué en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec potentiel total (FP-LMTO), mise en œuvre dans le code de calcul LmtART. Nous avons adopté l'approche GGA+U pour le potentiel d'échange et corrélation.

Les résultats obtenus démontrent l'existence d'une forte corrélation entre les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des super-réseaux $(\text{ZnTe})_m / (\text{MnTe})_n$ et leurs propriétés structurales.

Parmi les principaux résultats trouvés, nous avons trouvé que : Le a_{2-2} et a_{3-1} sont environ deux fois plus grand que a_{1-1} . pour les deux super-réseaux. Dans le cas des super-réseaux SL(2,2)et SL(1,3), on a obtenu un gap direct (Γ - Γ) et sont classés comme des semi-conducteurs dans les conditions normales. sauf pour SL (1-1) qui a un gap indirecte (Γ -R), Le calcul des structures des bandes montrent que les super-réseaux possèdent un gap directe , On peut souligner que le caractère du gap direct des super-réseaux SL(2,2)et SL(1,3) a une grande importance pour les transitions optiques et pourrait être utile pour la conception des lasers à puits quantique.

De plus, et pour plus de détails sur le comportement de ces systèmes nanostructures, la densité d'états (DOS et PDOS), la constante d'échange s - $d(N_0\alpha)$ et la constante d'échange p - $d(N_0\beta)$ ont été calculées et analysées. La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ a été calculée pour des énergies de rayonnement jusqu'à 35 eV. Les résultats obtenus montrent que la constante diélectrique statique augmente significativement avec l'augmentation du nombre de monocouches m .

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic, magnetic, and optical properties of $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ superlattices (m - n : 1-1, 2-2, and 3-1). This work is purely theoretical and it was performed using the functional density theory (DFT) with the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method implemented in the LmtART calculation code. We adopted the GGA + U formalism for the exchange-correlation potential.

The obtained results demonstrate the existence of a strong correlation between the electronic, magnetic and optical properties of $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ superlattices and their structural properties.

Among the main results, we found that: The a_{2-2} and a_{3-1} are twice as large as a_{1-1} for the two superlattices. In the case of the SL (2,2) and SL (1,3) superlattices, a direct gap (Γ - Γ) was obtained and are classified as semiconductors under normal conditions, except for SL (1,1) which has an indirect gap (Γ -R). The calculation of the band structures show that the superlattices have a direct gap, the direct gap character of the SL (2,2) and SL (1,3) superlattices is of great importance for optical transitions and could be useful for the design of quantum well lasers.

In addition, and for more details on the behavior of these nanostructure systems, the density of states (DOS and PDOS), the s - d exchange constant ($N_0\alpha$) and the p - d exchange constant ($N_0\beta$) were calculated and analyzed. The dielectric function $\varepsilon(\omega)$ was calculated for radiation energies up to 35 eV. The obtained results show that the static dielectric constant increases significantly with the increase in the number of monolayers m .



Computational study of structural, electronic, magnetic and optical properties of $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ superlattices

N. Adim, M. Caid*, D. Rached, O. Cheref

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



ARTICLE INFO

Keywords:
Superlattices
DFT
Electronic structure
Magnetic properties

ABSTRACT

In this paper, we studied the structural, electronic, magnetic, and optical properties of $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ superlattices with very small size layers (m - n : 1-1, 2-2, and 3-1). This work is purely theoretical and it's performed using the functional density theory (DFT) with the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method implemented in the LmtART calculation code. We adopted the GGA + U formalism for the exchange-correlation potential. The obtained results demonstrate the existence of a strong correlation between the electronic, magnetic and optical properties of $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ superlattices and their structural properties. In addition, and for more details on the behavior of these nanostructure systems, the density of states (DOS and PDOS), the s - d exchange constant ($N_0\alpha$) and the p - d exchange constant ($N_0\beta$) are calculated and analyzed. The dielectric function $\varepsilon(\omega)$ is calculated for radiation energies up to 35 eV. The obtained results show that the static dielectric constant increases significantly with the increase in the number of monolayers m .

1. Introduction

Recently, research in the nanotechnology field of II-VI semiconductor compounds has attracted much attention from academic and industrial communities, because of their incredible new horizons that they have provided to humanity in various applications. Among these semiconductors, we quote the ZnTe which possess a direct band gap with the emitting light property at room temperature, and that makes it perfectly suitable for many applications, such as solid state laser devices, photovoltaic devices, solar cells, remote control systems, thin films, etc. [1].

Electronic semiconductor devices use the charge of electrons and holes to process data, while the magnetic devices use electron spin to store data [2]. In order to obtain materials containing both data processing and storing properties, the semiconductor and magnetic materials must be combined in the same elemental brick, and for that, it is necessary to create a heterojunction between semiconductor materials and magnetic materials. The realization of heterojunction is made by the crystalline growth, respecting the neighboring crystalline properties [3–6]. For this reason, we use MnTe as a magnetic material because of its properties which are well adapted to ZnTe properties to form a heterojunction. Bulk MnTe crystallizes in the NiAs structure; however, it can be forced to take shape in the cubic zinc-blende (ZB) structure by combining it with a non-magnetic compound such as ZnTe or CdTe [7].

So it is possible to realize the ZnTe/MnTe heterojunctions, and the ZnTe/MnTe superlattices that we will be studied in this work. The superlattices (SL) are structures made up of two types of materials, one acting as a quantum well and the other acting as a quantum barrier [8].

The ZnTe/MnTe systems are a part of the multi-layered magnetic semiconductor structures, the wide bandgap of ZnTe/MnTe superlattices is currently very important because of its potential applications. The II-VI magnetic and semiconductor compounds are developed as monocrystalline epitaxial structures by the molecular beam epitaxy (MBE) technique, and they exhibit a number of unique magnetic phenomena associated with their crystal structure and their exchange interactions [9–13]. ZnTe/MnTe superlattices were studied experimentally, such as, S. Durbin et al. [14], N. Pelekanos et al. [15], T.M. Giebultowicz et al. [16], Lin et al. [13], Stumpe et al. [17], and J.J. Rhyne et al. [18]. In our work, we have adopted the first-principles full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method based on the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation functional by considering the effect of polarized spin, and the effective Hubbard parameter $U_{\text{eff}} = U - J$, where U is the Coulomb interaction and J is the exchange parameter, in order to see the effect of layers on the structural, electronic, magnetic and optical properties of $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$ (m - n : 1-1, 2-2 and 3-1) superlattices.

* Corresponding author.

E-mail address: caidmessa@yahoo.fr (M. Caid).

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166314>

Received 15 January 2019; Received in revised form 5 October 2019; Accepted 16 December 2019

Available online 18 December 2019

0304-8853/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1

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

Compounds	NPLW (Total)	E_{cut} (Ryd)	MTS (a.u)		
			Zn	Mn	Te
ZnTe	5064	89.13356	2.249	–	2.640
MnTe	5064	98.52388	–	2.186	2.465
(ZnTe)1/(MnTe)1	32,614	191.9575	2.284	2.284	2.624
(ZnTe)2/(MnTe)2	68,940	173.9648	2.415	2.495	2.769
(ZnTe)3/(MnTe)1	68,940	183.7981	2.349	2.377	2.744

2. Calculation methodology

In this work, the FP-LMTO method implemented in the LmtART computer code [19,20], has been applied to perform first-principles calculations on the structural, electronic, magnetic and optical properties of (ZnTe) m /(MnTe) n (m - n : 1-1, 2-2 and 3-1) superlattices. This method is based on the DFT which is a universal quantum mechanical approach for many body problems of electrons and nuclei interactions. 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 is real, and the obtained one electron equations are called Kohn-Sham equations [21,22]. In the FP-LMTO method, the crystalline space is divided into non-overlapping muffin-tin spheres (MTSs) centered at the atomic sites, and an interstitial region (IR). In the IR region, the basis functions are represented by Fourier series. Inside the MT spheres, the basis functions are expanded in combinations of spherical harmonic functions. A description of this method can be found in Ref. [19]. The exchange and correlation effects were treated by the generalized gradient approximation of Perdew et al. (GGA) [23]. In addition, for the electronic band structures and magnetic properties, the Coulomb interaction U_{eff} on the localized Mn-3d states was applied [24–27]. Since there are no experimental studies for the (ZnTe) m /(MnTe) n superlattices gap values to adjust our U_{eff} , we have used the magnetic moment value to adjust it. We have defined $U_{\text{eff}} = 5.14$ eV for 3d-Mn. The calculation details are as follows: the charge density and potential inside the MTSs are represented by spherical harmonics up to $l_{\text{max}} = 6$. The k integration over the Brillouin zone is performed using the tetrahedron method [28]. The values of the sphere radii (MTS) and the number of plane waves (NPLW) used in our calculation are listed in Table 1.

Table 2

Calculated lattice parameter a (Å), bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B_0' for zinc blende ZnTe and MnTe compounds at equilibrium volume compared to the available theoretical and experimental data.

Compounds	Lattice constant a (Å)			Bulk modulus B_0 (GPa)			Dérivé modulus B_0'		
	Present	Expt.	Theoretical calculations	Present	Expt.	Theoretical calculations	Present	Expt.	Theoretical Calculations
ZnTe	6.150	6.009 [30]	6.01 [31]	46.16	51 [30]	54.03 [31]	4.38	4.70 [30]	4.26 [33]
			6.03 [32]			46.16 [35]			4.38 [35]
			6.17 [33]			47 [36]			4.70 [36]
			6.18 [34]			52 [37]			4.18 [38]
			6.15 [35]			47.70 [38]			4.90 [39]
MnTe	5.850	6.337 [40]	5.65 [41]	92.17	37 [42]	91.47 [41]	4.77	–	5.62 [41]
			6.303 [42]			50 [42]			

Table 3

The calculated equilibrium constant a (Å), bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B_0' for superlattices (ZnTe) m /(MnTe) n .

Compounds	a (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
(ZnTe)1/(MnTe)1	5.998	56.30	4.16
(ZnTe)2/(MnTe)2	12.830	51.89	4.12
(ZnTe)3/(MnTe)1	12.510	42.63	4.23

Table 4

Calculated energy band gaps for ZnTe and MnTe in (B3) structure.

Compounds	E_g (eV)		
	Present	Expt.	Theoretical calculations
ZnTe	1.09	2.38 [43]	1.09 [35]
			1.00 [44]
			1.24 [45]
			1.33 [46]
			1.16 [47]
			1.32 [48]
MnTe	3.64	3.2 [49]	2.14 [30]
			2.7 [50]

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

As a first step, we have calculated the equilibrium structural parameters, the lattice constant a_0 , the bulk modulus B_0 and its first derivative B_0' of the ZnTe and MnTe binary compounds in their zinc blende phase (F-43 m). Then, we have studied the (ZnTe) m /(MnTe) n superlattices, where we have chosen the [1 0 0] as the growth axis. The SLs (m - n) has a tetragonal symmetry (P-4m2), where m is the number of ZnTe monolayers, and n is the number of MnTe monolayers. The calculated total energies in terms of cell volume are optimized by an adjustment using the fitting Birch Murnaghan's equation of state (EOS) [29]. For each compound, the total energies in terms of cell volume were calculated for different volumes in an interval of $\pm 10\%$ around their equilibrium value. The lattice mismatch for ZnTe/MnTe superlattices is 5.18% between its both bulk semiconductor constituents. The quantities a_0 , B_0 and B_0' for the binary compounds are presented in Table 2. The obtained results for ZnTe and MnTe binary compounds are very close to other theoretical values and they stayed in good

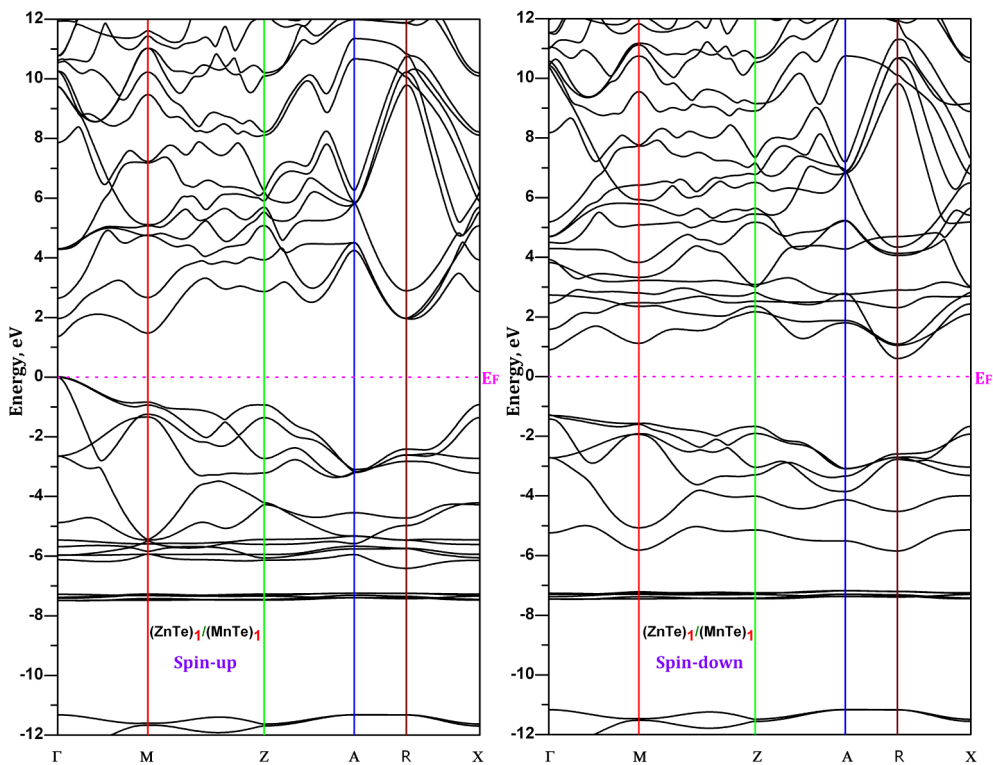


Fig. 1. Spin-dependent band structures of (ZnTe)1/(MnTe)1.

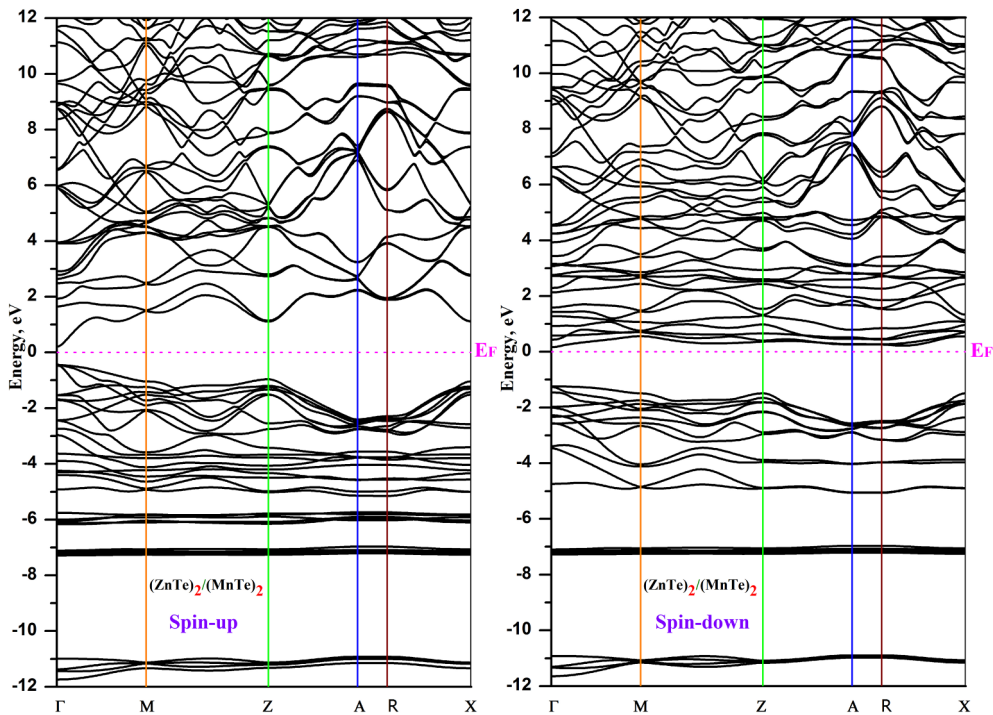


Fig. 2. Spin-dependent band structure of (ZnTe)2/(MnTe)2.

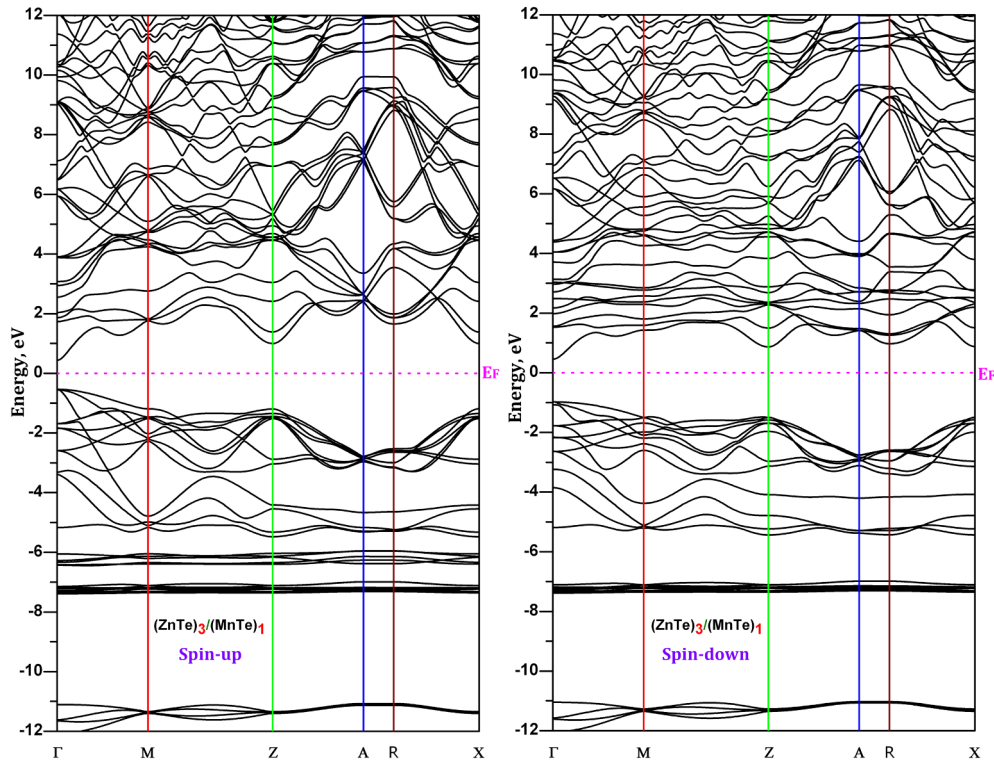


Fig. 3. Spin-dependent band structure of (ZnTe)₃/(MnTe)₁.

Table 5

Calculated energy gap E_g in semiconducting spin channel, the exchange spin splitting at the conduction (ΔE_c) and valence (ΔE_v) band edges and the exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ (units are in eV) for superlattices (ZnTe) $_m$ /(MnTe) $_n$.

Compounds	E_g (eV)	ΔE_c	ΔE_v	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
(ZnTe)1/(MnTe)1	1.354 (Γ - Γ up)	-0.760	-1.296	-1.216	-2.074
	1.891 (Γ -R dn)				
(ZnTe)2/(MnTe)2	0.640 (Γ - Γ up)	-0.042	-0.812	-0.067	-1.299
	1.412 (Γ - Γ dn)				
(ZnTe)3/(MnTe)1	0.980 (Γ - Γ up)	0.016	-0.435	0.051	-1.392
	1.430 (Γ - Γ dn)				

agreement with experimental ones with a difference of +2.35% for ZnTe and -7.68% for MnTe, which ensures the reliability of the present first-principles calculations. We have noticed that the calculated bulk modulus and its pressure derivatives for ZnTe are respectively, 9.49% and 6.81% lower than the experimental values. As for MnTe, the calculated bulk modulus is 59.87% bigger than the experimental value. The obtained results of the different structural parameters of (ZnTe) $_m$ /(MnTe) $_n$ superlattices are grouped in the Table 3.

From Table 3 analysis, we have found that the a_{1-1} lattice parameter is equivalent to $[a_0(\text{ZnTe}) + a_0(\text{MnTe})]/2$, as well as a_{2-2} and a_{3-1} are about twice larger than a_{1-1} . We have noticed also that, the bulk modulus for the (ZnTe) $_m$ /(MnTe) $_n$ superlattices decreases with

increasing number of monolayers m . The comparison was not possible for structural parameters (a_0 , B_0 and B_0') of (ZnTe) $_m$ /(MnTe) $_n$ superlattices due to lack of data in the literature.

3.2. Electronic and magnetic properties

To reach a good understanding of the electronic behavior and afterward the optical properties, we have analyzed the electronic structures of ZnTe and MnTe compounds and their superlattices through the calculation of the electronic band structures and the total and partial density of states (TDOS, PDOS). We have noticed that the Coulomb interaction effect U_{eff} is clear on both majority and minority spin band structures; at $U_{\text{eff}} = 0$ eV the compounds are metallic, otherwise, for $U_{\text{eff}} = 5.14$ eV, the effect of 3d-Mn states is clear for the majority and minority spin with the appearance of band gap.

The calculated band gaps of ZnTe and MnTe compounds at the equilibrium volume are compared with the available experimental data and other theoretical prediction (Table 4). The spin-polarized band structures of ferromagnetic superlattices (ZnTe) $_m$ /(MnTe) $_n$ are calculated at the equilibrium lattice constants. The spin-polarized band structures of the majority and minority spinchannels of superlattices SL(1-1), SL(2-2) and SL(3-1) are presented in the Figs. 1-3, respectively. The analysis of those figures showed that the valence band maximums and the conduction band minimums are situated at Γ point, except SL(1-1) minority spin has an indirect gap (Γ -R). The calculated band gap values

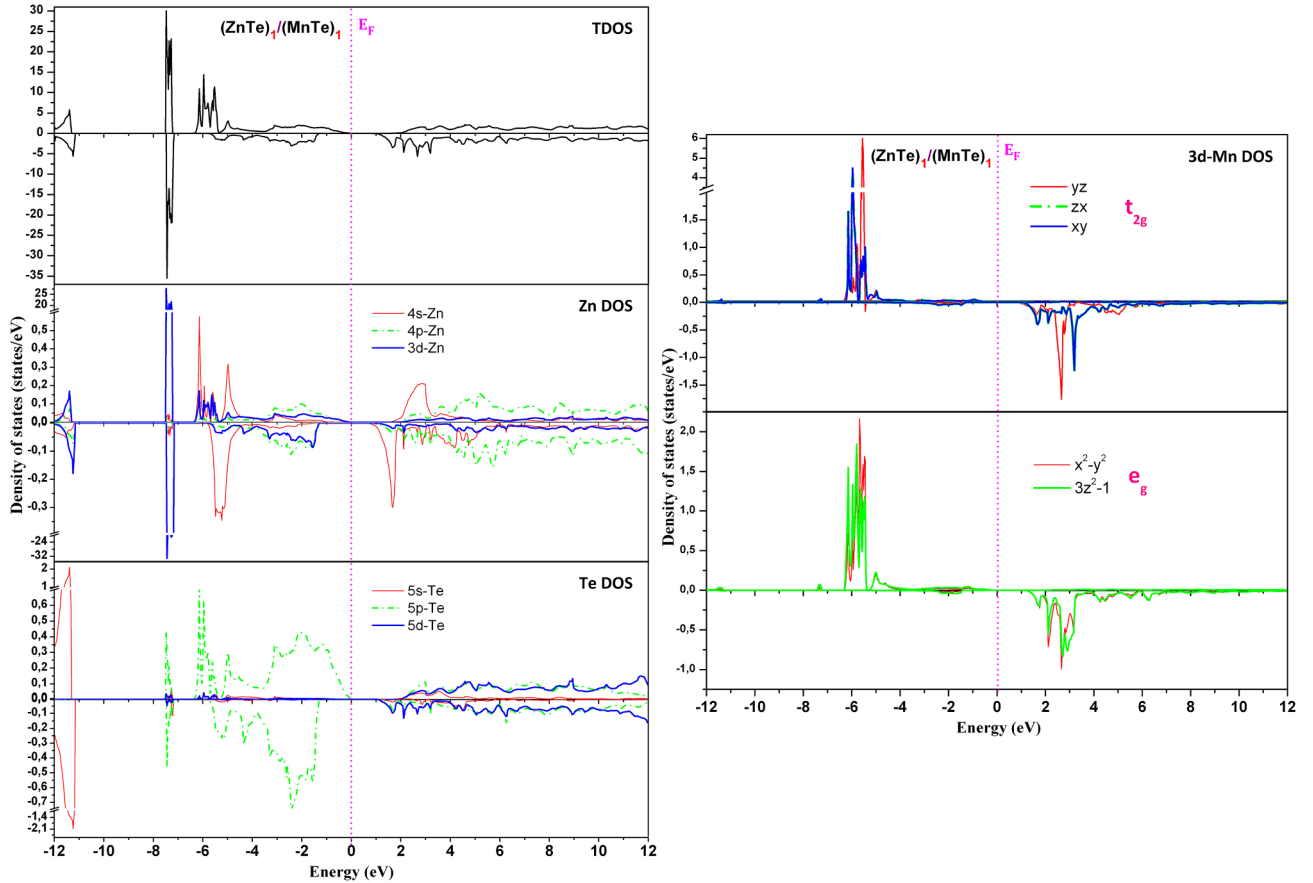


Fig. 4. Spin-dependent total and partial DOSs of (ZnTe)1/(MnTe)1.

of $SL(m-n)$ for the majority and minority spin canals are listed in Table 5. We have also noticed that the gap values depend on the layers and especially on the ZnTe layers. We can see from Table 5 analysis that, our exchange spin splitting values at the conduction (ΔE_c), valence (ΔE_v) band edges and the exchange constants $N_0\alpha$ decrease with the increasing of the number of monolayer m (ZnTe), however, energy band gap values decrease with the increasing of the number of monolayer m and n .

The total and partial density of states (TDOS and PDOS) for $SL(1-1)$, $SL(2-2)$ and $SL(3-1)$, are shown in Figs. 4–6 respectively. The analysis of those figures confirms the semiconductor behavior of these compounds. We have also remarked that the first region from -12 to -11 eV, in the valence bands, for the majority spin canals mainly formed by the 5 s-Te states with slight contribution of 4 s/4p/3d-Zn states. The second region between ~ -7.5 and -7 eV originate from 3d-Zn states with few contributions 4s-Zn and 5s/5p/5d-Te states. The third region between ~ -6.5 eV and the Fermi level are dominated by 3d-Mn sates with few contributions 4s/4p/3d-Zn and 5p-Te sates. The 3d-Mn sates are split into triply degenerate t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz}) states, and doubly degenerate e_g ($d_x^2 - y^2$ and $d_z^2 - 1$) states. For the minority-spin, same contributions are noticed with the exception of the absence of DOS at Fermi level. The

conduction bands of the superlattices have the same contribution in the total density of states and these contributions are formed by a hybridization of 4p-Zn and 5d-Te states.

It is necessary to understand the ferromagnetic mechanism in our $(ZnTe)_m/(MnTe)_n$ superlattices. The doubly degenerate states e_g are lower in energy than triply degenerate t_{2g} states. The magnetic moment of these compounds originates mainly from doubly degenerate e_g states of the Mn atom. The 5p-Te states are coupled with triply degenerate t_{2g} -Mn ones and this leads to the ferromagnetic coupling.

To study the nature of attraction and the contribution of the valence and conduction bands in the exchange and splitting process of the electronic band structure at the Γ symmetry point, we have calculated the s - d exchange constants ($N_0\alpha$) (conduction band) and p - d exchange constant ($N_0\beta$) (valence band) using the usual Kondo interactions [51].

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle S \rangle} \quad \text{and} \quad N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle S \rangle}$$

where N_0 is the cations concentration, ΔE_c and ΔE_v are the conduction and valence band edge splitting; x is the concentration of Mn and $\langle S \rangle$ is the average magnetization per Mn atom. Our calculated values of ΔE_c , ΔE_v , $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ are summarized in Table 5. From Table 5 analysis, we

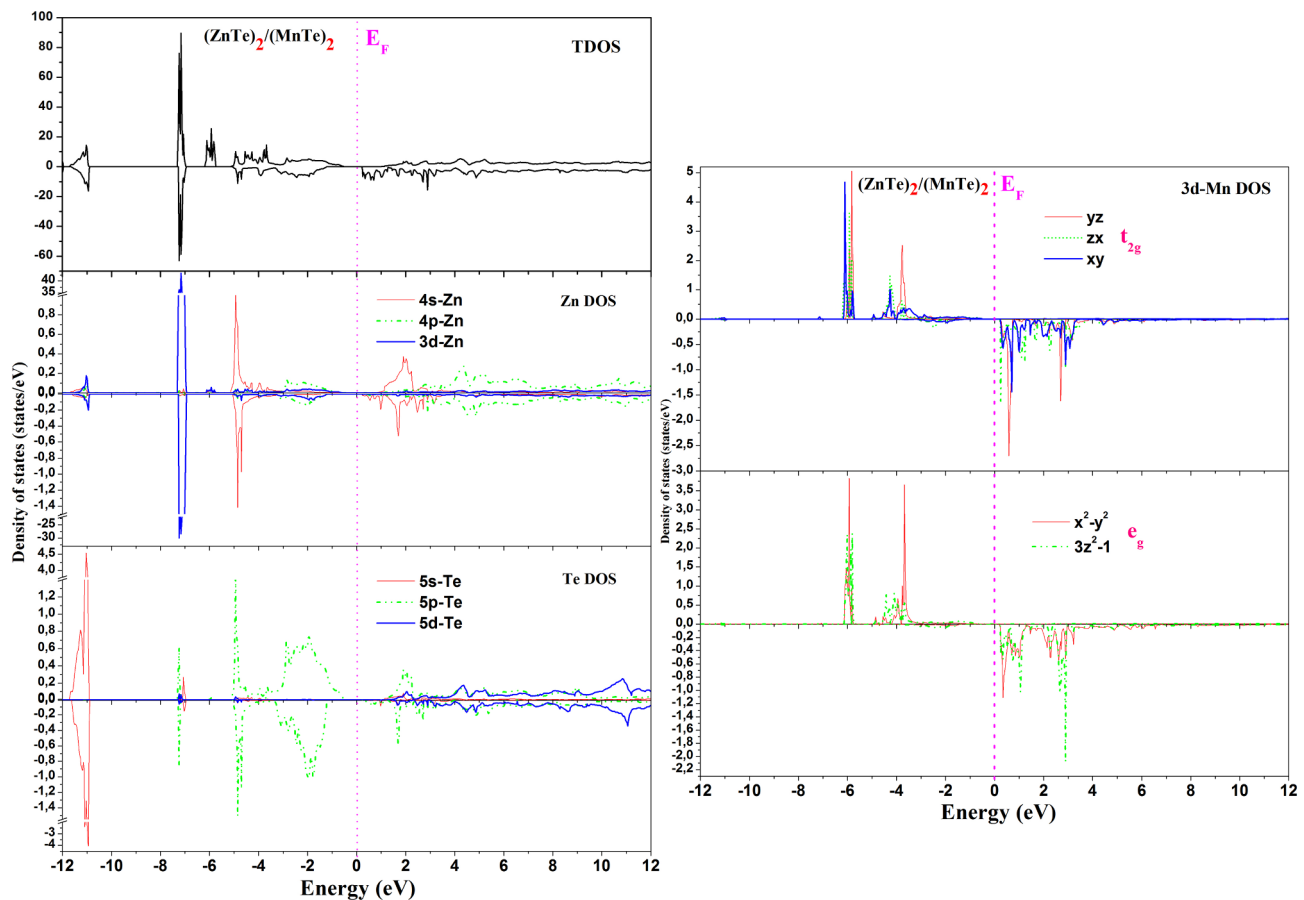


Fig. 5. Spin-dependent total and partial DOSs of $(\text{ZnTe})_2/(\text{MnTe})_2$.

can clearly see that $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ decrease with the increasing of m , which confirms the magnetic nature of these superlattices $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$. The negative signs of the $N_{0\beta}$ values indicate that the p - d exchange interacts antiferromagnetically and the effective potential is more attractive for the spin-down than the spin-up case [52].

The total and local magnetic moments for superlattices $\text{SL}(m-n)$ within muffin-tin spheres and in the interstitial sites are given in Table 6. From the Table 6 analysis, we observe that the two non-magnetic atoms Zn and Te have a small local magnetic moments sites, and we can also see that, the total magnetic moment of superlattices is equal $\approx 5\mu_B$ (μ_B is the Bohr magneton) for $n = 1$ and equal $\approx 10\mu_B$ for $n = 2$. These values are due to the partially occupied of 3d-Mn level. We note that there is strong hybridization between 3d-Mn (t_{2g}) and 5p-Te states which preserves the total integer moments.

3.3. Optical properties

The optical properties were determined through the frequency-dependent dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ using the Kramers-Kronig relationship. A fully detailed description of the calculation of the

optical properties was presented previously by Ambrosch-Draxl and Sofo [53]. To calculate the optical spectra of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$, a dense mesh of uniformly distributed k -points are required. Hence, the Brillouin zone integration was performed with 1200 k -points in the irreducible part of the Brillouin zone for $\text{SL}(m-n)$. The frequency-dependent real part $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of $\text{SL}(m-n)$ compounds with parallel (E_{xx}) and perpendicular (E_{zz}) polarizations of the electric field vector in the long wavelength limit are depicted in Figs. 7 and 8, respectively.

The values of the static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ obtained are 4.29, 4.53 and 4.60 for E_{xx} polarization (4.31, 4.57 and 4.66 for E_{zz} polarization) in $\text{SL}(1-1)$, $\text{SL}(2-2)$, and $\text{SL}(3-1)$, respectively. Furthermore, $\varepsilon_1(\omega)$ for parallel E_{xx} and perpendicular E_{zz} polarizations attains zero value at 4.94 and 4.88 eV, at 4.51 and 4.60 eV and at 4.48 and 4.56 eV in $\text{SL}(1-1)$, $\text{SL}(2-2)$ and $\text{SL}(3-1)$, respectively; then, it decreases to a negative minimum value at about 7.41 and 7.92 eV, 7.21 and 7.28 eV and 6.84 and 7.42 eV for $\text{SL}(1-1)$, $\text{SL}(2-2)$ and $\text{SL}(3-1)$ compounds, in parallel (E_{xx}) and perpendicular (E_{zz}) polarizations, respectively. Fig. 8 analysis show the variation of the imaginary (absorption) part in parallel (E_{xx}) and perpendicular (E_{zz}) polarizations for $\text{SL}(m-n)$. We can

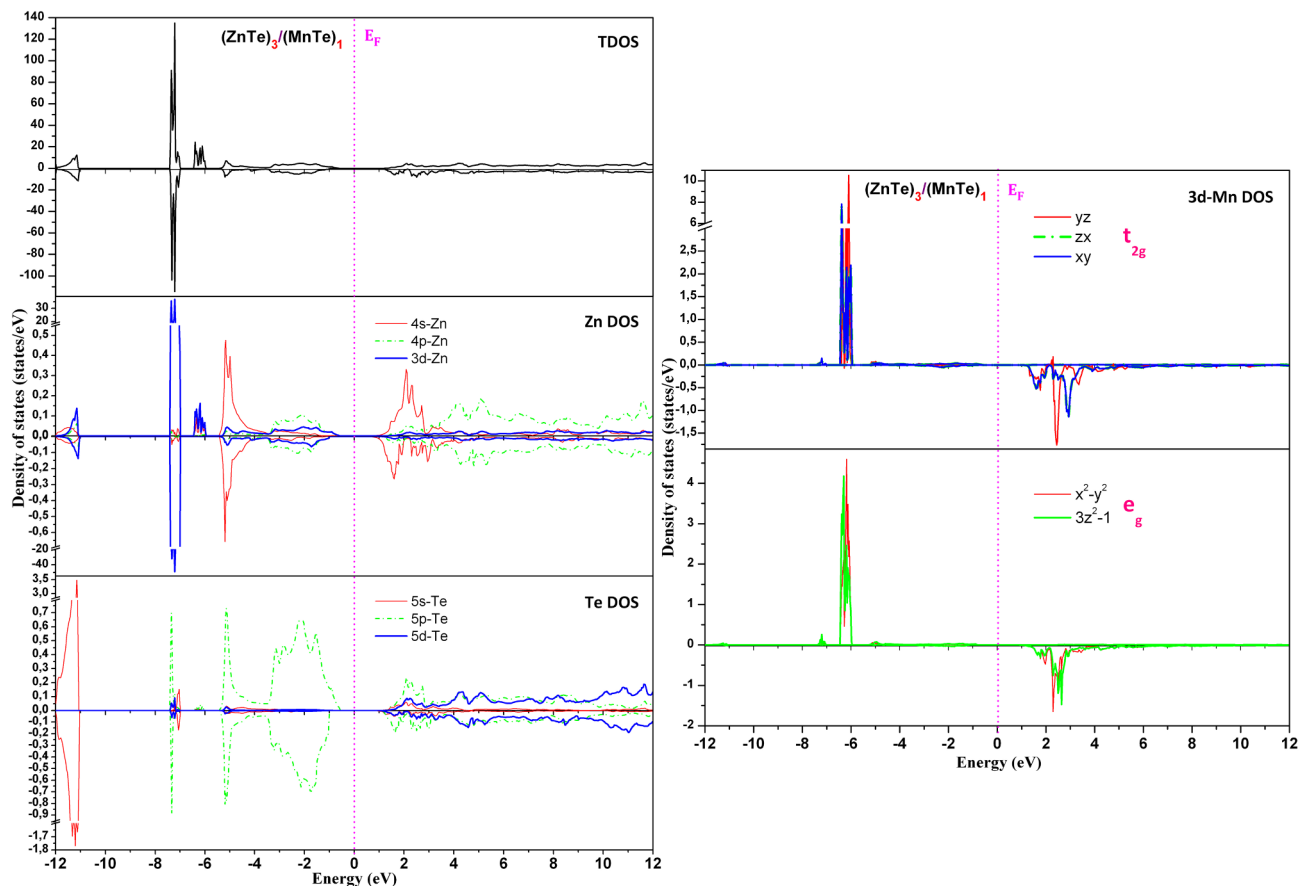


Fig. 6. Spin-dependent total and partial DOSs of (ZnTe)₃/(MnTe)₁.

Table 6

Calculated total, interstitial and local magnetic moments (in μ_B) for superlattices (ZnTe)_m/(MnTe)_n.

Compounds	M^{Zn}	M^{Te}	M^{Mn}	$M^{interstitial}$	M^{Total}
(ZnTe) ₁ /(MnTe) ₁	0.039	0.020	4.493	0.438	5.011
(ZnTe) ₂ /(MnTe) ₂	0.016	0.017	4.648	0.707	9.993
(ZnTe) ₃ /(MnTe) ₁	0.015	0.010	4.608	0.365	5.014

locate peaks energy threshold at 1.37, 0.70 and 1.01 eV for E_{xx} polarization (1.37, 0.70 and 0.94 eV for E_{zz} polarization) in SL(1-1), SL(2-2) and SL(3-1), respectively. The main peaks in the spectra are located between 2.52 and 4.39 eV for SL(*m-n*).

4. Conclusions

In our work, we have used the FP-LMTO method in order to investigate the structural, electronic, magnetic and optical properties of the (ZnTe)_m/(MnTe)_n superlattices (*m-n*: 1-1, 2-2 and 3-1). The calculated band structures show that the superlattices possess a direct band gap (Γ - Γ) except SL(1-1) which has an indirect band gap (Γ -R), we have noticed also that the exchange spin ΔE_c , ΔE_v and $N_0\alpha$ decreases with the increasing of the number of layers *m*. Additionally, the Hubbard parameter induces a displacement of the Mn-3d states, causing *p-d* hybridization of 3d-Mn (t_{2g}) states and 5p-Te states by reducing the Mn magnetic moment values and creates the local magnetic moments on the non-magnetic sites Zn and Te. The static dielectric constant significantly increases with the increasing of the number of monolayer *m*.

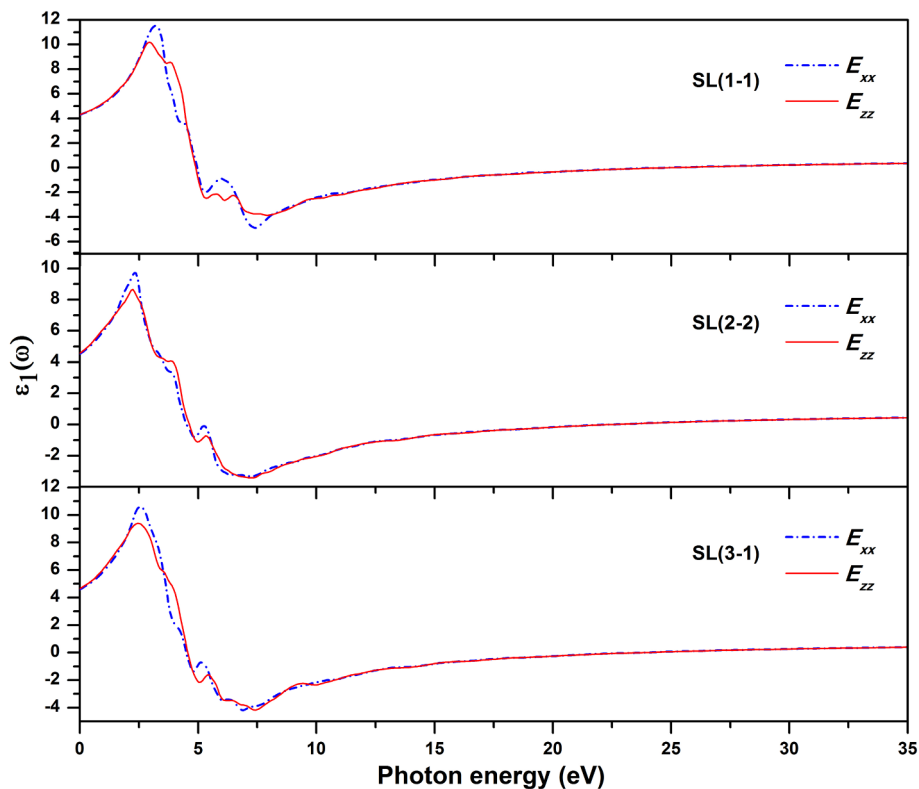


Fig. 7. Real part of the dielectric function of $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$.

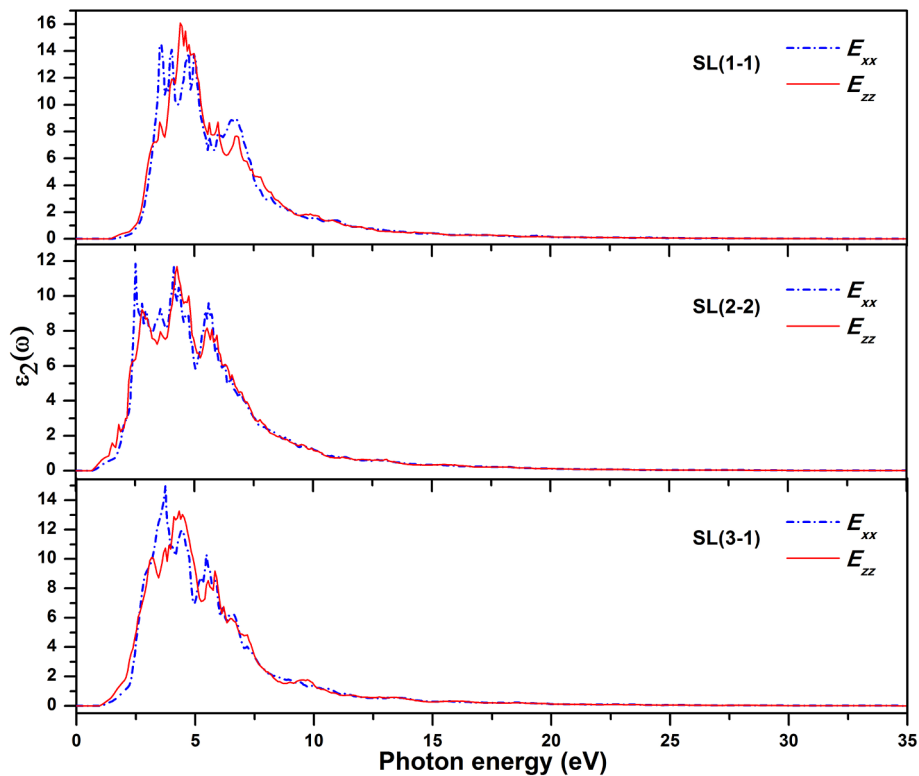


Fig. 8. Imaginary part of the dielectric function of $(\text{ZnTe})_m/(\text{MnTe})_n$.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] C. Soykan, S. Ozdemir Kart, T. Cagin, Arch. Mater. Sci. Eng. 46 (2010) 115.
- [2] M. Merabet, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, N. Bettahar, H. Righi, H. Baltache, F. Soyalp, M. Labair, Superlattices Microstruct. 65 (2014) 195.
- [3] M. Caid, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, S. Bin Omrn, D. Vashney, B. Abidri, N. Benkhetto, A. Chahed, O. Benhellel, Mater. Sci.-Poland 34 (2016) 115.
- [4] R. Belacel, L. Djoudi, M. Merabet, S. Benalia, M. Boucharef, M. Caid, D. Rached, R. Haroun, Comput. Condens. Matter 16 (2018) e00344.
- [5] R. Belacel, S. Benalia, M. Merabet, L. Djoudi, D. Rached, Optik – Int. J. Light Electron Optics 178 (2019) 243.
- [6] F. Zami, L. Djoudi, M. Merabet, S. Benalia, M. Boucharef, R. Belacel, D. Rached, Optik – Int. J. Light Electron Optics 180 (2019) 873.
- [7] L. Stumpe, J.J. Rhyne, H. Kaiser, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6460.
- [8] M. Merabet, D. Rached, R. Khenata, S. Benalia, B. Abidri, N. Bettahar, S. Bin Omran, Phys. B 406 (2011) 3247.
- [9] D.D. Awschalom, J.M. Hong, L.L. Chang, G. Grinstein, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2438.
- [10] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna, J.J. Rhyne, Phys. Rev. 48 (1993) 12817.
- [11] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.J. Rhyne, J.K. Furdyna, Phys. Rev. B 42 (1990) 2582.
- [12] N. Samarth, P. Klosowski, H. Luo, T.M. Giebultowicz, J.K. Furdyna, J.J. Rhyne, B.E. Larson, N. Otsuka, Phys. Rev. B 44 (1991) 4701.
- [13] J. Lin, J.J. Rhyne, J.K. Furdyna, T.M. Giebultowicz, J. APP. Phys. 83 (1998) 6554.
- [14] S. Durbin, M. Kobayashi, Q. Fu, N. Pelekanos, R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko, Surf. Sci. 228 (1990) 33.
- [15] N. Pelekanos, J. Ding, Q. Fu, A.V. Nurmikko, S.M. Durbin, M. Kobayashi, R.L. Gunshor, Phys. Rev. B 43 (1991) 9354.
- [16] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna, J.J. Rhyne, Phys. Rev. B 48 (1993) 12817.
- [17] J.J. Rhyne, H. Kaiser, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6460.
- [18] J.J. Rhyne, L.E. Stumpe, H. Kaiser, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna, J. Magn. Magn. Mater. 226 (2001) 1808.
- [19] S. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B 46 (1992) 12181.
- [20] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 6470.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [24] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Liechtenstein, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 67.
- [25] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Phys. Rev. B 52 (1995) R5467.
- [26] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Il-Las, Phys. Rev. B 75 (2007) 035115.
- [27] M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, S. Benalia, R. Khenata, Z.E. Biskri, S. Binomran, Mater. Sci.-Poland 34 (2016) 85.
- [28] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [29] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1947) 244.
- [30] S. Adachi, Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductor, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England (2005).
- [31] M. Côte, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55 (1997) 13025.
- [32] S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 60 (1999) 5405.
- [33] S.K. Gupta, S. Kumar, S. Auluck, Phys. B 404 (2009) 3789.
- [34] N.E. Christensen, O.B. Christensen, Phys. Rev. B 33 (1986) 4739.
- [35] M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B. Abidri, N. Benkhetto, Superlattices Microstruct. 75 (2014) 818.
- [36] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Recio, R. Pandey, Phys. Rev. B 68 (2003) 195208.
- [37] K.H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Bornstein, (Eds.), Semiconductors Physics of Group IV Elements and III–V Compounds, New Series, Group III, Springer, Berlin, 1982.
- [38] M.B. Kanoun, A.E. Merad, H. Aourag, J. Cibert, G. Merad, Solid State Sci. 5 (2003) 1211.
- [39] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Mater. Chem. Phys. 92 (2005) 333.
- [40] K. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Springer-Verlag, New York, 1982.
- [41] N. Benkhetto, D. Bensaid, Open Condensed Matter Phys. J. 1 (2008) 29.
- [42] P. Djemia, Y. Roussigné, A. Stashkevich, et al., Acta Physica Polonica 106 (2004) 239.
- [43] M. Lidner, G.F. Schätz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 4601.
- [44] D. Vogel, P. Kruger, P. Pollmann, J. Phys. Rev. B 54 (1996) 5495.
- [45] H. Rozale, A. Lazreg, A. Chahed, P. Ruterana, Superlattices Microstruct. 46 (2009) 554.
- [46] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blasé, et al., Phys. Rev. B 50 (1994) 10780.
- [47] O. Akıncı, H.H. Gürel, H. Ünlü, Thin Solid Films 517 (2009) 2431.
- [48] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J.M. Langlois, W.A. Goddard, Phys. Rev. B 53 (1996) 1377.
- [49] R. Gunshor, A. Nurmikko, L. Kodziejewski, M. Kobayashi, N. Otsuka, Crystal Growth 101 (1990) 14.
- [50] A. Fleszar, M. Potthoff, W. Hanke, Phys. Status Solidi 4 (9) (2008) 3270.
- [51] J.A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, Solid State Commun. 29 (1984) 861.
- [52] V.L. Morozzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York, 1978.
- [53] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.