



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

THÈME :

Les propriétés optiques et la masse effective des semi-conducteurs de type ZAs ($Z=B, Al$)

Préparé par : NASRI Lahcene

Soutenu le : 01/07/2018

Devant le jury :

Président :	MOULA Baghdadi	MCB	Université de BBA
Rapporteur 1 :	BENTABET Abdelouahab	Pr.	Université de BBA
Rapporteur 2 :	BOUNAB Sabrina	MCB	Université de M'sila
Examineur :	MECHOUMA Farid	MAA	Université de BBA

Année Universitaire 2017-2018

Dédicace



Je dédie ce travail à ma mère et mon père qui

sont Mes plus chers

Ma grand-mère : Mazai et grand - père : Mohamed

A Mes frères et sœur et leurs familles

A tous qui m'aiment et quand même ; tous qui ne m'aiment

pas, je dédie ce mémoire



«Lahcene nasri»

Remerciements

Nos remerciements vont tout premièrement à Dieu Tout Puissant, pour le Courage, la patience et la santé qu'il nous a accordées durant toutes ces années d'étude en particulier, et de vie en général, pour affronter toutes les difficultés et les obstacles, qui sont hissés au travers de nos chemins.

Ce travail est réalisé à l'université de Bordj Bou Arreridj Faculté des sciences et technologie, Département de SM.

Nous remercions :

*Monsieur **Bentabet Abdelwahab** et Mme Bounab sabrina qui nous font l'honneur d'accepter d'encadrer ce Mémoire pour ses conseils, leur gentillesse soutien et leur patience. Leur aide durant la réalisation de ce mémoire.*

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de Physique pour leurs apports de connaissance durant mes années d'études.

Nous remercions également tous les membres du jury d'avoir accepté de lire ce Manuscrit et d'évaluer ce modeste travail.

Enfin, tous nos remerciements à toutes les personnes qui ont contribué du Près ou du loin à l'aboutissement de ce travail.



Liste des Figures

LISTE DES FIGURES

Figure II.1- Le pseudopotentiels et la pseudo-fonction d'onde	15
Figure III.1 Energie potentielle d'interaction entre un électron et un ion isolée (a) et (b). Energie potentielle d'un électron dans un cristal unidimensionnel (c), (d) modèle de Sommerfeld et (e) modèle de Kronig-Penney	22
Figure III.2 Modèle de Kronig-Penney pour l'énergie potentielle d'un électron dans un cristal unidimensionnel infini	23
Figure III.3 Représentation graphique de la relation de dispersion (III.18).....	26
Figure III.4 $E_n(k)$ en fonction de k dans la première zone de Brillouin. Représentation schématique en fonction de la position x	27
Figure III.5 Bandes d'énergie d'un cristal de longueur finie	29
Figure III.6 Première zone de Brillouin d'un cristal cubique	31
Figure III.7 Exemples de bandes d'énergies	32
Figure IV.1 : Structure cristalline zinc blende (sphères blanc : atome III ; sphères blanc : atome V).....	37
Figure IV.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau réciproque d'un (c.f.c) avec les points de haute symétrie	37
Figure IV.3 : les structures de bandes calculées par la LDA et La GGA de BA s	38
Figure IV.4 : les structures de bandes calculées par la LDA et La GGA d' AlAs	40

Liste des Tableaux

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau IV.1: Paramètre de maille a pour les composés binaires BAs et AlAs en utilisant la LDA et la GGA-PBE.....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau IV.2 : Les énergies de transitions calculées par LDA et la GGA pour le BAs, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau IV.3 : Les énergies de transitions calculées par LDA et la GGA pour l'AlAs, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau IV.4 : La masse effective de l'électron (m_e^*) dans les et alliages BAs AlAs en utilisant la LDA et la GGA comparées avec d'autres travaux disponibles.....</i>	<i>40</i>
<i>Tableau IV.5 : La Constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) de l'alliage BAs.....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau IV.6 : La Constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) de l'alliage AlAs.....</i>	<i>42</i>

Table des matières

LISTE DES TABLEAUX	II
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	4
I.1. INTRODUCTION.....	4
I.2. L’HAMILTONIEN TOTAL DU CRISTAL	4
<i>I.2.1. L’approximation de Born-Oppenheimer</i>	<i>5</i>
<i>I.2.2. L’approximation de Hartree.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.3. L’approximation de Hartree –Fock.....</i>	<i>7</i>
I.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	7
<i>I.3.1 Théorème de Hohenberg-Kohn.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3.2. Théorème de Kohn et Sham</i>	<i>9</i>
<i>I.3.3. Fonctionnelle d’échange et corrélation</i>	<i>10</i>
I.3.3.1. L’approximation de la densité Locale (LDA).....	10
I.3.3.2 L’approximation du Gradient généralisé (GGA).....	11
I.4. REFERENCES	12
CHAPITRE II : LA METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL ET LA BASE DES ONDES PLANES	14
II.1. INTRODUCTION	14
II.2. LA METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL	14
<i>II.2.1 Méthode de Philips et Kleinman</i>	<i>15</i>
<i>II.2.2 Pseudopotentiel à norme conservée</i>	<i>17</i>
II.3.LA BASE DES ONDES PLANES	17
<i>II.3.1 Théorème de Bloch</i>	<i>17</i>
<i>II.3.2 la base d’onde plane</i>	<i>18</i>
II.4 REFERENCES	20
CHAPITRE III : LES PROPRIETES OPTIQUES ELECTRONIQUES ET LA MASSE EFFECTIVE	21
III. 1. INTRODUCTION	21
III.2. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES	21

III.2.1 la structure de bande	21
III.2.1.1 Origine des bandes (orbitales moléculaire__>Solides)	22
III.2.1.2 modelés pour les électrons quasi-libre	22
III.2.2 LA THEORIE DES BANDES A RESEAU UNIDIMENSIONNEL.....	23
III.2.2.1 Modèle de Kronig-Penney d'un cristal unidimensionnel infini.....	23
III.2.2.2 Bandes d'énergie d'un cristal de longueur finie	28
III.2.3 LA THEORIE DES BANDES A RESEAU CRISTALLIN (3D)	30
III.2.3.1. Bandes d'énergie de cristaux à trois dimensions	30
III.2.4. LA MASSE EFFECTIVE DE L'ELECTRON	32
III.3. LES PROPRIETES OPTIQUES	33
III.3.1. Introduction.....	33
III.3.2. INDICE DE REFRACTION	33
III.3.3. Le constant diélectrique	34
III.4. REFERENCES.....	35
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	36
IV. 1. PROCEDURE DE LA SIMULATION.....	36
IV.1.1. INTRODUCTION	36
IV.2. ETUDE DE SEMI-CONDUCTEUR BAS, ALAs.....	36
IV.2.1 Propriétés Structurales	36
IV.2.2 Structure de Bandes	38
IV.2.2.1 Structure de bandes de BAs	38
IV.2.2.2 Structure de Bandes de AlAs	40
IV.2.2.3 masse effective de l'électron	41
IV.2.2.4 indice de réfraction.....	42
IV.2.2.5 Constante diélectrique de haute fréquence	42
IV.3. CONCLUSION	43
IV.4. REFERENCES.....	45
CONCLUSION GENERALE	46

Introduction générale

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans les nouvelles technologies, mais aussi de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés, à l'échelle atomique.[1]

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. [2]

Dans ce contexte, l'objectif général du présent travail est l'étude théorique des alliages **BAs**, **AlAs** qui se cristallisent dans la phase zinc blende afin d'étudier leurs propriétés optiques et électroniques, dans le but de démontrer leurs grandes utilités dans différents domaines de technologie de pointes. Il s'agit donc d'estimer l'influence de l'effet de la concentration en arsenic sur les différentes propriétés physiques de ces alliages.

Les progrès considérable en matière de développement des systèmes de simulations numériques ont permis à rendre l'exploitation accessible de ces matériaux malgré leurs complexités. . Les méthodes de premier principe dites *ab initio* occupent actuellement une place privilégiée et offrent des outils de simulation à la communauté scientifique. En opposition aux méthodes empiriques et semi empiriques, l'avantage de ces méthodes réside dans le fait qu'elles ne tiennent compte d'aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Malgré cela, ces méthodes ne sont pas strictement exactes, car elles s'appuient sur des approximations justifiées selon les cas traités [3].

Notre travail a adopté ce système de simulation numérique dites *ab initio*, en particulier, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), cette théorie qui connaît un essor spectaculaire depuis quelques décennies. Récompensée par un prix Nobel attribué à Walter Kohn en 1998.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à la présentation théorique. Il s'agit d'illustrer les principes sous-entendus d'un calcul *ab initio*, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation. Le deuxième chapitre

nous avons présenté une description de la méthode de calcul des pseudo-potential ainsi un bref aperçu sur le code ABINIT.

Dans le troisième chapitre est consacré pour la compréhension théorique des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs. Dans le quatrième chapitre, nous exposerons les résultats de l'étude ab initio des propriétés électroniques et optiques des alliages **ZAs** (où **Z = B, Al**).

Enfin, l'ensemble des résultats acquis sera résumé dans la conclusion générale.

Références

- [1].B, Baurens, G généralité de pseudo-potentiel atomique des matériaux semi-conducteurs, Bernard Lyon1, 2009-2010.
- [2].S, Abou, Calcul AB-INITIO des propriétés structurales et dynamique des semi-conducteurs GaAl, Bordj, 2012.
- [3]. S. BOUNAB, Thèse de Doctorat, Université A.MIRA-BEJAIA (2017).

Chapitre I
***Théorie de la Fonctionnelle
de la Densité DFT***

<p>Chapitre I</p> <p><i>Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT</i></p>

CHAPITRE I : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	4
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. L'HAMILTONIEN TOTAL DU CRISTAL.....	4
<i>I.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer</i>	<i>5</i>
<i>I.2.2. L'approximation de Hartree.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.3. L'approximation de Hartree –Fock.....</i>	<i>7</i>
I.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	7
<i>I.3.1 Théorème de Hohenberg-Kohn.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3.2. Théorème de Kohn et Sham</i>	<i>9</i>
<i>I.3.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation.....</i>	<i>10</i>
I.3.3.1. L'approximation de la densité Locale (LDA).....	10
I.3.3.2 L'approximation du Gradient généralisé (GGA).....	11
I.4. REFERENCES.....	12

Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1 Introduction

Pour modéliser un système quantique formé de N particules en interaction coulombienne, on utilise des méthodes et des approches théoriques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger ; parmi les méthodes qui existent : les méthodes ab-initio. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique et son énergie d'ionisation. Elles reposent sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

I.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

Les propriétés physiques de la matière peuvent être décrites par le comportement de ses constituants « électrons et noyaux ». Une description rigoureuse de tout système microscopique est basée sur la résolution de l'équation indépendante du temps établie par **Erwin Schrödinger**, et qui s'écrit [1] :

$$H \Psi = E \Psi \quad (I.1)$$

Où H est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

L'hamiltonien total d'un système cristallin constituant d'un très grand nombre de particules en interaction, les électrons « légers » et les noyaux atomiques « lourds », que nous les supposons être aux nombres de et respectivement, s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (I.2)$$

Où T_e et T_n représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux et V_{e-e} , V_{e-n} et V_{n-n} les énergies d'interaction coulombiennes électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau respectivement, qui sont donnés par les équations suivantes :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (I.3)$$

Avec m_e la masse de l'électron

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 \quad (I.4)$$

Avec m_n la masse du noyau

$$V_{e-e} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (I.5)$$

Où les r_i coordonnées des électrons.

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \quad (I.6)$$

Où R_j les coordonnées des noyaux.

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} \quad (I.7)$$

Avec Z_i est la charge d'un noyau.

Les états d'énergie et les fonctions d'onde du système sont donnés par les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$(T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN})\Psi(R_1, R_2, \dots, r_1, r_2, \dots) = E \Psi(R_1, R_2, \dots, r_1, r_2, \dots) \quad (I.8)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} \right) \Psi(R_1, R_2, \dots, r_1, r_2, \dots) = E \Psi(R_1, R_2, \dots, r_1, r_2, \dots) \quad (I.9)$$

Les valeurs propres de l'équation (I.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système poly-électronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [2].

I.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Vu que les électrons ont une masse très faible devant celle des noyaux $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$ et une vitesse largement plus grande, la résolution des équations se fait en considérant les noyaux immobiles. Cette approximation, dite adiabatique, a pour but de simplifier l'équation Schrödinger [2]. La fonction d'onde totale est séparée en deux parties, la partie électronique (les électrons) et la partie nucléaire (les noyaux) :

$$H_{elec} = T_e + T_{n-e} + V_{e-e} \quad \text{Et} \quad H_{noyaux} = T_n + T_{n-n} \simeq V_{n-n} \quad (I.10)$$

Cette approximation adiabatique réduit le problème à plusieurs corps ; cependant les électrons ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres car il existe de fortes interactions électrons-électrons. Donc, une autre approximation est nécessaire.

I.2.2 L'approximation de Hartree

Cette approximation, dite de champ moyen, consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à particules au problème à un seul électron [3, 4]. Ce qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique [5] telle que :

$$\Psi_e(r_1, r_2 \dots \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (I.11)$$

Et l'énergie de système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les systèmes.

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (I.12)$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux. L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \\ \hat{H}_e = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + V_{\text{ext}}(r_i) + \hat{V}_i(r_i) \end{array} \right. \quad (I.13)$$

V_{ext} représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux- noyaux et celles des autres électrons noyaux dans le système.

$$\hat{V}_i(r_i) = \int d^3r' \frac{\rho_i(r')}{|r-r'|} \quad (I.14)$$

Est le potentiel de Hartree pour le 1^{ème} électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(r)$ dans l'équation (I.13) est donnée par :

$$\rho_i(r) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\Psi_j(r)|^2 \quad (I.15)$$

En substituant les équations (I.14), (I.15) dans (I.13), on trouve l'équation de Hartree pour un système mono électronique :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{ext}}(r_i) \right] \Psi_i(r_i) + \left[\sum_{j \neq i} \int d^3r' \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \right] \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (I.16)$$

Cette équation, dite de Hartree .est une équation integro-différentielle dont la solution ne peut être trouvée par approximation successives. [6]

I.2.3 L'approximation de Hartree –Fock

Pour pallier aux carences de l'approximation de Hartree, Vladimir Fock en 1930 [5], a montré que la fonction d'onde de Hartree (I-11) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il a corrigé ce défaut en remplaçant la fonction d'onde de Hartree par « un déterminant de Slater » [7] :

$$\Psi_e = \Psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (I.17)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Ce déterminant nous conduit à une nouvelle équation dites de Hartree-Fock d'un système à une particule qui s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{Ne} \int d^3r' \frac{|\psi_j(r')|}{|r-r'|} \right] \Psi_i(r) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{Ne} \int d^3r' \frac{|\psi_j^*(r')\psi_i(r)|}{|r-r'|} \Psi_j(r') = E_i \Psi_i(r) \quad (I.18)$$

On voit alors apparaître un terme purement quantique appelé terme d'échange de Fock (dernier terme à gauche de l'équation (I-18)) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position.

Dans Cette approche le calcul devient fastidieux, d'autant plus, qu'il n'est pas exact. En effet, l'approximation de Hartree-Fock néglige une interaction quantique importante qui est l'énergie de corrélations entre électrons de spins opposés : la probabilité de présence d'un électron en \mathbf{r} dépend de celle des autres électrons en \mathbf{r}' . En conséquence, l'énergie obtenue E_{HF} est toujours surestimée. Une alternative très efficace et prometteuse, survient afin de pallier à ces difficultés, c'est la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT [8].

I.3 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE(DFT)

Contrairement aux méthodes précédentes, qui se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**, sigle pour *Density Functional Theory*) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les populations de spin « up » et « down ») en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en

tant que variable fondamentale pour les calculs. Cette théorie permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (I-1). D'où, les N_e électrons ($3N_e$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales.

Historiquement parlant, La DFT trouve ses origines dans les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] à la fin des années 1920. Néanmoins, au milieu des années 1960, Hohenberg, Kohn et Sham [11, 12] établissaient le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

I.3.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

Pour un système à N_e électrons interagissant mutuellement l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = T + V_{ee} + V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(r_i) \quad (I.19)$$

Où T est l'énergie cinétique, V_{ee} la répulsion coulombienne électron-électron et V_{en} l'interaction avec le potentiel extérieur. Dans leurs démonstrations, Hohenberg et Kohn [11] proposent deux postulats :

1- 1^{er} postulat : Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ donné. L'énergie en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \rho(r) = F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \rho(r) \quad (I.19)$$

D'où cette fonctionnelle peut être définie par :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.20)$$

II- 2^{eme} postulat : Le minimum de l'énergie total du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

Cette fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas du potentiel externe provenant des noyaux. Ainsi, une seule fonctionnelle permet de décrire le système électronique de tous les matériaux. La dépendance sur la configuration des noyaux est complètement incluse dans le terme correspondant à l'application d'un potentiel externe local. Donc, en connaissant $F[\rho]$ on peut calculer les propriétés électroniques de tous les systèmes en minimisant l'énergie totale en fonction de la densité électronique. Jusqu'ici la DFT reformule le problème, mais elle ne permet pas de le résoudre, en raison que la fonctionnelle $F[\rho]$ définie dans l'équation (I-20) est inconnue.

I.3.2 Théorème de Kohn et Sham

Le mouvement des électrons, c'est-à-dire la partie cinétique de leur énergie, est particulièrement difficile à décrire à partir de leur densité. En effet, le principe de Pauli rend les choses beaucoup plus complexes à cause des différents états à considérer. A cet effet, Kohn et Sham [8] en 1965 ont proposé une approche qui permet de contourner ce problème en introduisant un système auxiliaire d'électrons indépendants (non interagissant) soumis à un potentiel extérieur effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange- corrélation $E_{xc}[\rho]$ tout en prenant en compte le principe de Pauli :

$$E_{KS} = F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (I.20)$$

Où T_s est l'énergie cinétique des électrons indépendants, on peut l'écrire sur une base d'états électroniques à un corps (Ψ_i) :

$$T_s = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \Psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \Psi_i \rangle \quad (I.21)$$

E_H Est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (I.22)$$

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} définie par :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (I.23)$$

L'application du principe variationnelle [13] à l'équation (I-19) donne :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} \quad (I.24)$$

Sous la contrainte de conservation de l'ortho-normalisation $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$, on obtient les équations dites de Kohn-Sham :

$$H_{KS} \Psi_i(\mathbf{r}) = \left(T_s + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (I.25)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\Psi_i(r)|^2 \quad (I.26)$$

Où $V_{eff}(\mathbf{r})$ est le potentiel effectif constitue de la somme des trois termes

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (I.27)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (I.28)$$

Le terme : $V_{XC} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}$ est appelé potentiel d'échange-corrélation.

A ce stade le terme d'échange-corrélation porté dans l'approche de Kohn et Sham a pu résoudre la marge d'erreur qui est en réalité que de petites contributions à l'énergie totale du système, ce terme ne peut être déterminé que par l'introduction de certaines approximations.

I.3.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Le défaut majeur de l'approche de Kohn et Sham (KS) est l'ambiguïté du terme d'échange-corrélation E_{xc} . La complexité formelle de Ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins, Cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou quasi-local de la densité. On peut écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r [\rho] \varepsilon_{xc}([\rho], r) \quad (I.29)$$

ε_{xc} Est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , $([\rho], r)$ signifie que ce terme dépend uniquement de la densité électronique à proximité du point r .

La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation, est toujours d'actualité, à cet effet, on se limite à des fonctionnelles utilisées dans le cadre de cette mémoire.

I.3.3.1. L'approximation de la densité Locale (LDA)

Afin de résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation, Kohn et Sham proposaient l'approximation de la densité locale (Local Density theory, LDA) qui consiste à souligner que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. A cet effet, on peut choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int [\rho] \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho], r) d^3 r \quad (I.30)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}([\rho], r) = \varepsilon_x([\rho], r) + \varepsilon_c([\rho], r) \quad (I.31)$$

La contribution d'échange est donnée par la formule de Dirac [14] pour le gaz homogène :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (I.32)$$

Pour la contribution de corrélation qui est difficile à évaluer, est généralement déterminée à partir des simulations quantiques de Monte-Carlo par Ceperley et Alder (CA) [15] et ensuite paramétrée en différentes formes, nous citons par exemple celle de Vosko et Wilk [16], de Teter et Pade [17] et de Perdew et Zunger [18] que nous avons utilisés dans ce travail.

I.3.3.2. L'approximation du Gradient généralisé (GGA)

L'approximation LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Ce qui a donné naissance au concept de l'approximation de gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation GGA*), parfois aussi appelées méthodes non locales, qui consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $\nabla\rho$ (c'est-à-dire sa dérivée première). Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int [\rho] \varepsilon_{xc}([\rho], |\nabla\rho|) d^3r \quad (I.34)$$

I.4.Références

- [1] P. Kireev, la physique des semiconducteurs, (1975), 2ième édition Mir Moscou.
- [2] M. Born, R. J. Oppenheimer, « Zur Quant en théorie der Molekeln ». Ann. Phys. 84, (1927), 457.
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] D. R. Hartree, the Calculation of Atomic Structures, p 376 (Wiley, New.
- [5] V. Fock, Z. Physik. 61, 126 (1930).
- [6]: Paul Sand MOUSSOUNDA, 2006. Thèse de doctorat, l'Université Louis Pasteur (Strasbourg I).
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 210 (1930).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [9] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [10] E. Fermi, Z. Physik. 5, 2466 (1927).
- [11] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964).
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [13] A. Benmakhlouf, Thèse de doctorat « Simulation des propriétés optiques, Électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi -conducteurs et/ou Métalliques », (Université A. MIRA Bejaïa, 2017).
- [14] P. A. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).
- [15] S. Goedecker, M. Teter, and J Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).
- [16] J.P.Perdew and A.Zunger, Phys.Rev.B 23, 5048 (1981).
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [19] A. BECHIRI, « Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les Alliages semi-conducteurs III-V ». Thèse Doctorat. Université Mentouri-Constantine (2006).

- [20] : P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [21] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64, (1992) 1045.
- [22] J. C. Phillips and L. Kleinman Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [23] Volker Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970).
- [24] M. T. Yin and L. Marvin. Cohen, Phys. Rev. B 24, 6121 (1981).
- [25] A. Benmakhlouf, Thèse de doctorat « Simulation des propriétés optiques, Électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi -conducteurs et/ou Métalliques », (Université A. MIRA Bejaïa, 2017).
- [26] D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1981).
- [27]: J. C. Phillips and L. Kleinman. Phys. Rev. 116-287, (1959).

Chapitre II

*Les méthodes Ondes Planes et
Pseudopotentiels*

Chapitre II
LA METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL ET LA
BASE DES ONDES PLANES

CHAPITRE II : LA METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL ET LA BASE DES ONDES PLANES	14
II.1. INTRODUCTION.....	14
II.2. LA METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL	14
<i>II.2.1 Méthode de Philips et Kleinman</i>	<i>15</i>
<i>II.2.2 Pseudopotentiel à norme conservée</i>	<i>17</i>
II.3.LA BASE DES ONDES PLANES.....	17
<i>II.3.1 Théorème de bloch</i>	<i>17</i>
<i>II.3.2 la base d'onde plane</i>	<i>18</i>
II.4 REFERENCES.....	20

Chapitre II. La méthode du pseudopotentiel et la base des ondes planes

II.1.Introduction

La résolution des équations de Kohn-Sham pour des atomes de N électrons n'est pas possible numériquement. Les variations des fonctions d'ondes proches des noyaux, sont trop rapides pour être représentées avec une taille de base d'ondes planes raisonnable.

Pour contourner cet obstacle, on utilise la notion de pseudo-potentiel [1], qui est basé sur le fait qu'une grande partie des propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent du comportement des seuls électrons de valence. Les électrons de l'atome sont séparés en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence interviennent dans la liaison chimique, et les électrons de cœur liés au noyau atomique, sont très localisés, donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome ; on les considère comme cœurs gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence. Les dernières véritables fonctions d'onde sont remplacées par des pseudo fonctions d'onde.

II.2. La méthode du pseudopotentiel

La résolution de l'équation de Kohn et Sham revient à déterminer le potentiel effectif, ce potentiel est exprimé à l'aide de l'approximation du pseudopotentiel. L'idée du pseudopotentiel a été développée par Phillips et Kleinman à la fin des années 1950 [2] et par Heine et Cohen 1970 [3] et Yin et Cohen 1982 [4]. Cette idée consiste à remplacer le vrai potentiel ionique provenant des noyaux et des électrons de cœur par un potentiel effectif peu profond, agissant seulement sur les électrons de valence (l'effet d'électrons de cœur est remplacé par un pseudopotentiel effectif). Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel.

L'approximation du pseudopotentiel consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en union de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Cette approximation permet de développer les fonctions d'ondes de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble des pseudo fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence.

Le potentiel ionique $V_{e-n}(\mathbf{r})$ provenant des noyaux et des électrons de cœur est remplacé par un pseudopotentiel $V_{ps}(\mathbf{r})$, qui agit sur un ensemble des pseudo-fonctions d'ondes $\Psi_{ps}(\mathbf{r})$ qui remplacent les vraies fonctions d'ondes $\Psi(\mathbf{r})$, et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Kohn et Sham. Au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition :

$$\begin{cases} V_{ps} = V(\mathbf{r}) \\ \Psi_{ps} = \Psi(\mathbf{r}) \end{cases} \text{ pour } \|\mathbf{r}\| > r_c \quad (\text{II.1})$$

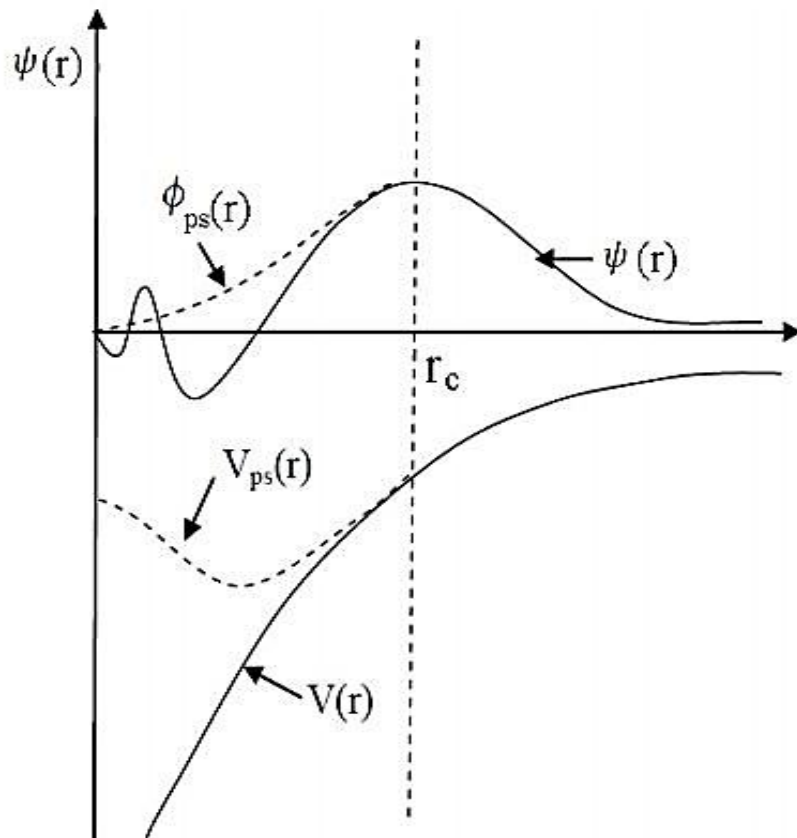


Figure II.1- Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde.

II.2.1. Méthode de Philips et Kleinman

Le développement de la méthode ondes planes orthogonalisées O.P.W [5] a donné naissance à la méthode des pseudopotentiels développée par Philips et Kleinman [6] et qui est considéré comme une extension de cette dernière, dans cette méthode, comme dans la méthode O.P.W, on utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction

avec les états du cœur, la fonction d'onde de valence est donnée par la somme d'ondes planes φ_V et des états atomiques occupés du cœur φ_{ci} :

$$\Psi_v = \varphi_v - \sum_i \langle \varphi_{ci} | \varphi_v \rangle \varphi_{ci} \quad (\text{II.2})$$

La fonction de valence exacte Ψ_v est une solution de l'équation de Schrödinger pour la valeur propre ε_v donc :

$$H\Psi_v = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \Psi_v = \varepsilon_v \Psi_v \quad (\text{II.3})$$

En substituant l'expression (II-2) dans l'équation (II-3), on obtient :

$$H\varphi_v - \sum_i \langle \varphi_{ci} | \varphi_v \rangle H \varphi_{ci} = \varepsilon_v (\varphi_v - \sum_i \langle \varphi_{ci} | \varphi_v \rangle \varphi_{ci}) \quad (\text{II.4})$$

On sait que :

$$H \varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c \quad (\text{II.5})$$

Où ε_c représente les valeurs propres des fonctions de cœur, donc l'équation (II.4) devient :

$$H\varphi_v + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) \langle \varphi_{ci} | \varphi_v \rangle \varphi_{ci} = \varepsilon_c \varphi_v \quad (\text{II.6})$$

L'équation (II-6) peut être écrite d'une façon condensée :

$$(H + V_R) \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Avec } : V_R = \sum_i ((\varepsilon_v - \varepsilon_{ci})) | \varphi_{ci} \rangle \langle \varphi_{ci} | \quad (\text{II.8})$$

D'où on définit le pseudopotentiel V_{ps} comme la somme du potentiel cristallin périodique V_{eff} et V_R comme suite :

$$V_{ps} = V_{eff} + V_R = V_{eff} + \sum_i ((\varepsilon_v - \varepsilon_{ci})) | \varphi_{ci} \rangle \langle \varphi_{ci} | \quad (\text{II.9})$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur $(\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) > 0$, V_R représentent alors un potentiel de répulsion, rendant le pseudopotentiel beaucoup plus faible que le vrai potentiel à proximité du cœur. Tout cela implique que les pseudo-fonctions d'onde seront lisses et n'oscilleront pas dans la région du cœur, comme désiré. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ps} \right) \varphi_v = \varepsilon_v \quad (\text{II.10})$$

L'expression (II-8) montre bien que V_R par suite V_{ps} ne dépendent pas uniquement de la position \mathbf{r} mais aussi de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dites non-locaux. La résolution de l'équation mono-électronique (II-3) est donc remplacée par la résolution de l'équation (II.-10).

II.2.2. Pseudopotentiel à norme conservée

Pendant très longtemps, la construction de PHILIPS KLEINMAN, basé sur le concept d'ondes planes orthogonales (OPW) a servi de fondement théorique pour l'application de la technique des pseudopotentiels à l'étude des structures électroniques.

L'efficacité du pseudopotentiel a évolué considérablement depuis cette construction. Cette évolution a été motivée par les buts suivants:

- Le pseudopotentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude. [7].

II.3. La base des ondes planes

II.3.1. Théorème de Bloch

Bloch démontra un important théorème [8] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(r)$ qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \mathbf{u}_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) \exp(i\mathbf{k}^{\rightarrow} \mathbf{r}^{\rightarrow}) \quad (\text{II.11})$$

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \mathbf{u}_i(\mathbf{r}^{\rightarrow} + \mathbf{R}^{\rightarrow}) \quad (\text{II.12})$$

\mathbf{K} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \mathbf{R}^{\rightarrow} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $\mathbf{u}_i(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ on peut toujours écrire :

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \sum_G \mathbf{C}_{iG} \exp(i\mathbf{G}^{\rightarrow} \mathbf{r}^{\rightarrow}) \quad (\text{II.13})$$

Où : \mathbf{G}^{\rightarrow} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\mathbf{G}^{\rightarrow} \cdot \mathbf{R}^{\rightarrow} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $\mathbf{u}_i(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{i,\mathbf{k}^{\rightarrow}+\mathbf{G}^{\rightarrow}} \mathbf{e}^{i(\mathbf{k}^{\rightarrow}+\mathbf{G}^{\rightarrow})\mathbf{r}^{\rightarrow}} \quad (\text{II.14})$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points \mathbf{k} déterminé par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points \mathbf{k} , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point \mathbf{k} . Les états occupés à chaque point \mathbf{k} contribuent dans le calcul de la densité $\rho(\mathbf{r})$ et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points \mathbf{k} , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ($\rho(\mathbf{r})$, $\mathbf{V}(\mathbf{r})$, \mathbf{E}).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points \mathbf{k} identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace \mathbf{k} par une fonction d'onde en un seul point \mathbf{k} . Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points \mathbf{k} .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux \mathbf{k} dans la zone de Brillouin.

Suite à l'insuffisance de points \mathbf{k} , l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points \mathbf{K} .

II.3.2. La base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point \mathbf{k} peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $\mathbf{C}_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{G}}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [9]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur Critique "cutoff energy" \mathbf{E}_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que

l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d'Echut détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn –Sham doivent être orthogonales entre elle induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisées avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

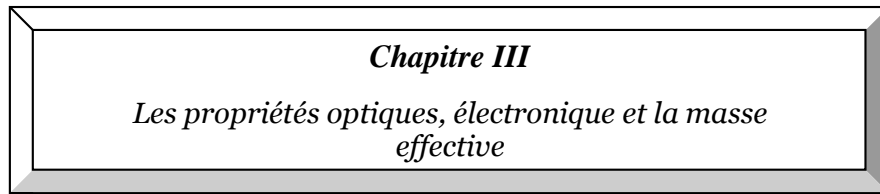
Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé " Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudopotentiel.

II.4.Références

- [1] A. BECHIRI, « Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les Alliages semi-conducteurs III-V ». Thèse Doctorat. Université Mentouri-Constantine (2006).
- [2] : P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [3] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64, (1992) 1045.
- [4] J. C. Phillips and L. Kleinman Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [5] Volker Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970).
- [6] M. T. Yin and L. Marvin. Cohen, Phys. Rev. B 24, 6121 (1981).
- [7] A. Benmakhlouf, Thèse de doctorat « Simulation des propriétés optiques, Électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi -conducteurs et/ou Métalliques », (Université A. MIRA Bejaïa, 2017).
- [8] D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1981).
- [9]: J. C. Phillips and L. Kleinman. Phys. Rev. 116-287, (1959).

Chapitre III

*Les propriétés optiques,
électroniques et la masse
effective*



CHAPITRE III : LES PROPPRIETES OPTIQUES ELECTRONIQUES ET LA MASSE EFFECTIVE21

III. 1. INTRODUCTION	21
III.2. LES PROPREITES ELECTRONIQUES	21
<i>III.2.1 la structure de bande</i>	21
<i>III.2.1.1 Origine des bandes (orbitales moléculaire __>Solides)</i>	22
<i>III.2.1.2 modelés pour les électrons quasi-libre</i>	22
III.2.2 LA THEORIE DES BANDES A RESEAU UNIDIMENSIONNEL.....	23
III.2.2.1 <i>Modèle de Kronig-Penney d'un cristal unidimensionnel infini</i>	23
III.2.2.2 <i>Bandes d'énergie d'un cristal de longueur finie</i>	28
III.2.3 LA THEORIE DES BANDES A RESEAU CRISTALLIN (3D)	30
III.2.3.1. <i>Bandes d'énergie de cristaux à trois dimensions</i>	30
III.2.4. LA MASSE EFFECTIVE DE L'ELECTRON	32
III.3. LES PROPRIETES OPTIQUES	33
III.3.1. <i>Introduction</i>	33
III.3.2. <i>INDICE DE REFRACTION</i>	33
III.3.3. <i>Le constant diélectrique</i>	34
III.4. REFERENCES.....	35

Chapitre III : Les propriétés optiques, électronique et la masse effective

III.1. Introduction

Les propriétés des matériaux sont souvent les limites de performances des systèmes conçus. La connaissance de ces propriétés s'avère primordiale mais il faut nécessairement savoir que ces propriétés macroscopiques sont très liées aux structures élémentaires de ces matériaux, c.à.d. descendre jusqu'à l'échelle atomique.

Le silicium fut découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède. C'est, après le carbone, l'élément le plus abondant de la terre, Le germanium est découvert par le savant allemand Clemens Winkler en 1886, il peut être trouvé dans beaucoup d'endroits, mais en concentrations faibles.

Actuellement les technologies de circuits intégrés utilisent encore le silicium et le germanium comme matériau semi-conducteur de base de largeur de bande interdite moyenne s'adaptant aux contraintes imposées par les applications à des températures normales, soit de 0 à 100°C. La performance de ces technologies se dégrade progressivement à de plus hautes températures. [1]

En électronique rapide ou optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités, transitions indirectes.....), dans de telles applications, d'autres composés semi-conducteurs sont préférables.

III.2. Les propriétés électronique

III.2.1. La structure de bande [2]

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Il est issu de la théorie des orbitales moléculaires.

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomique.

Les solides ont une structure de bandes ; on distingue les bandes d'énergie permises, et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à **0 K**, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré.

On met alors en évidence la bande de valence et la bande de conduction.

III.2.1.1. Origine des bandes (orbitales moléculaire → Solides)

Pour un atome isolé dans l'espace, les niveaux d'énergie de ses différents électrons sont parfaitement déterminés par les nombres quantiques (n, l, m) . Chaque niveau peut être occupé par deux électrons seulement, de spins opposés, conformément au principe d'exclusion de Pauli.

III.2.1.2 Modelés pour les 'électrons quasi-libres

L'énergie potentielle d'interaction entre un électron de charge $(-q)$ et un ion de charge $(+zq)$ est donnée par $v = -\frac{zq^2}{4\pi\epsilon|x|}$

ϵ Étant la permittivité du milieu et $|x|$ la distance entre l'électron et l'ion [Figure III.1(a)]
On pourrait, pour simplifier l'étude des niveaux d'énergie de l'électron, utiliser l'approximation d'un puits de potentiel constant [Figure III.1(b)].

Pour une chaîne linéaire d'atomes de longueur finie, le potentiel $V(x)$ d'un 'électron résulte de la superposition des interactions avec chaque ion et avec les autres 'électrons [Figure III.1(c)]. Ce potentiel est négatif dans le cristal et s'annule graduellement aux extrémités du cristal. Un électron d'énergie négative, mais supérieure aux barrières de potentiel séparant les ions, se comporte pratiquement comme une particule libre à l'intérieur du cristal. Par contre, pour une 'énergie inférieure aux barrières, l'électron est quasi-libre ; ses propriétés seront étudiées par la suite :

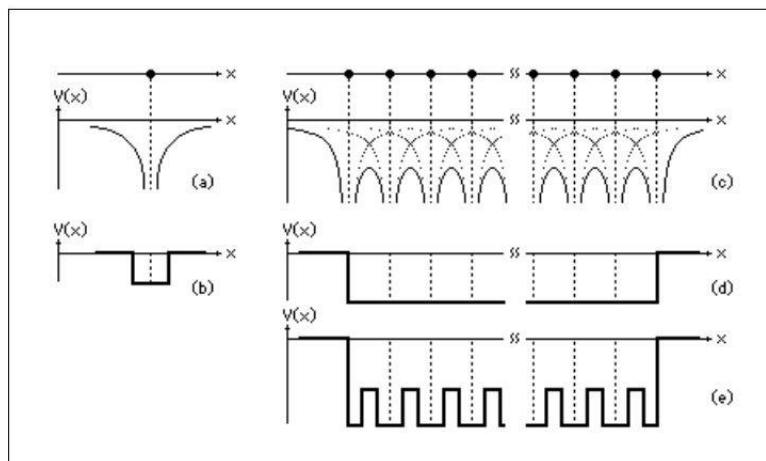


Figure III.1 Energie potentielle d'interaction entre un électron et un ion isolée (a) et (b). Energie potentielle d'un électron dans un cristal unidimensionnel (c), (d) modèle de Sommerfeld et (e) modèle de Kronig-Penney.

La forme exacte du potentiel $V(x)$ dépend de la structure cristalline. Pour simplifier la forme de $V(x)$ on peut considérer l'approximation de Sommerfeld (1928), qui assimile globalement le potentiel à un puits de potentiel constant, ou l'approximation de Kronig-Penney (1930)

III.2.2. La théorie des bandes à réseau unidimensionnel [2]

III.2.2.1. Modèle de Kronig-Penney d'un cristal unidimensionnel infini

Considérons un électron de masse m dans un cristal unidimensionnel infini et assimilons l'énergie potentielle de l'électron à un potentiel crénelé périodique (modèle de Kronig-Penney) (Figure III.2)

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & (V_0 > 0) \text{ pour } 0 \leq x \leq a \\ +V_1 & \text{pour } -b \leq x \leq 0 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

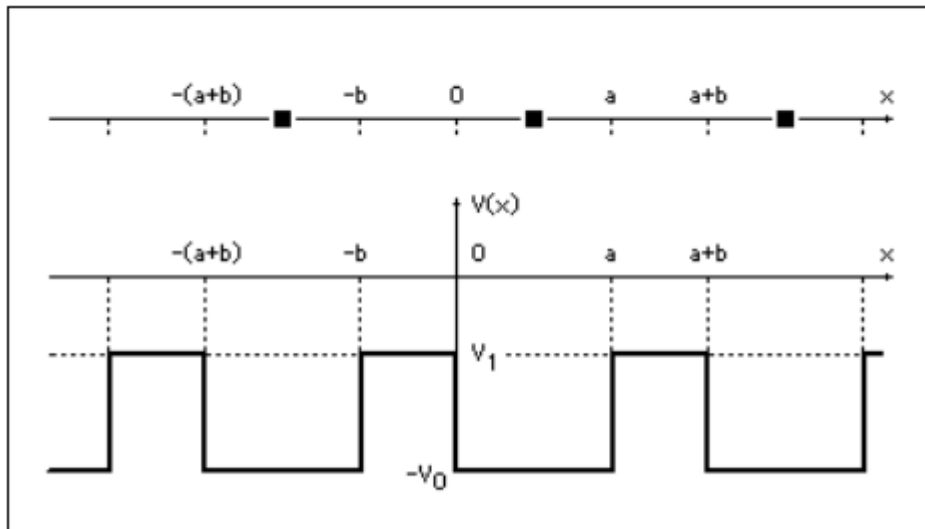


Figure III.2 Modèle de Kronig-Penney pour l'énergie potentielle d'un électron dans un cristal unidimensionnel infini.

Nous voulons déterminer les niveaux d'énergie d'un électron quasi libre ayant une énergie totale E ($-V_0 \leq E < V_1$). Une particule au repos en dehors du cristal possède par définition une énergie totale nulle. L'équation de Schrödinger indépendante du temps, appliquée au modèle de Kronig-Penney, devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} - V_0\varphi(x) = E\varphi(x) \quad \text{pour } 0 \leq x \leq a \quad (\text{III.2})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} - V_1\varphi(x) = E\varphi(x) \quad \text{pour } -b \leq x \leq 0 \quad (\text{III.3})$$

$$\text{En posant} \quad \alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)} \quad \alpha \geq 0 \quad (\text{III.4})$$

$$\beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_1 + E)} \quad \beta \geq 0 \quad (\text{III.4})$$

On obtient (**A**, **B**, **C** et **D** sont des constantes d'intégration)

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \alpha^2\varphi = 0, \quad \varphi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq a \quad (\text{III.5})$$

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \beta^2\varphi = 0, \quad \varphi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \quad \text{pour} \quad -b \leq x \leq 0 \quad (\text{III.6})$$

Pour $(-V_0 \leq E < V_1)$ l'électron se comporte comme une particule libre dans l'intervalle $(0, a)$ et traverse la région $(-b, 0)$ par effet tunnel. On remarque les termes de propagation vers la droite et vers la gauche dans l'expression de la fonction d'onde de l'électron.

Puisque le potentiel $V(x)$ est périodique de période $(a + b)$, la solution de l'équation de Schrödinger est a priori une fonction de Bloch (symétrie de translation) :

$$\varphi(x) = \begin{cases} e^{ikx} u_{a,k}(x), & 0 \leq x \leq a \\ e^{ikx} u_{b,k}(x), & -b \leq x \leq 0 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Pour que la fonction d'onde garde une valeur finie, lorsque x tend vers $+\infty$ ou vers $-\infty$, le nombre d'onde k doit être réel. On sait également que $u_k(x)$ dépend du nombre k et possède la périodicité du potentiel : $u_k(x + a + b) = u_k(x)$. Il en résulte que la fonction d'onde possède les propriétés caractéristiques suivantes :

$$\varphi(x + a + b) = e^{ik(a+b)} \cdot \varphi(x), \quad |\varphi(x + a + b)|^2 = |\varphi(x)|^2 \quad (\text{III.8})$$

Revenons à l'expression de la fonction d'onde $\varphi(x)$ par identification à partir de (III.7) on obtient :

$$u_{a,k}(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq a \quad (\text{III.9})$$

$$u_{b,k}(x) = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x} \quad \text{pour} \quad -b \leq x \leq 0 \quad (\text{III.9})$$

En imposant la continuité $\varphi(x)$ et de $d\varphi(x)/dx$ au point $x=0$, on trouve les conditions

$$u_{a,k}(0) = u_{b,k}(0), \quad \left(\frac{du_{a,k}}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{du_{b,k}}{dx}\right)_{x=0} \quad (\text{III.10})$$

La périodicité de u_k impose deux conditions supplémentaires :

$$u_{a,k}(a) = u_{b,k}(-b), \quad \left(\frac{du_{a,k}}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{du_{b,k}}{dx}\right)_{x=-b} \quad (\text{III.11})$$

Au total on obtient ainsi quatre équations, linéaires et homogènes en **A**, **B**, **C** et **D**,

$$\mathbf{A+B=C+D} \quad (\text{III.12})$$

$$\mathbf{i}(\alpha - \mathbf{k})\mathbf{A} - \mathbf{i}(\alpha + \mathbf{k})\mathbf{B} = \mathbf{i}(\beta - \mathbf{k})\mathbf{C} - \mathbf{i}(\beta + \mathbf{k})\mathbf{D} \quad (\text{III.13})$$

$$\mathbf{A}e^{i(\alpha - \mathbf{k})a} + \mathbf{B}e^{-i(\alpha + \mathbf{k})a} = \mathbf{C}e^{-(\beta - i\mathbf{k})b} + \mathbf{D}e^{(\beta + i\mathbf{k})b} \quad (\text{III.14})$$

$$\mathbf{i}(\alpha - \mathbf{k})\mathbf{A}e^{i(\alpha - \mathbf{k})a} - \mathbf{i}(\alpha + \mathbf{k})\mathbf{B}e^{-i(\alpha + \mathbf{k})a} = \mathbf{i}(\beta - \mathbf{k})\mathbf{C}e^{-(\beta - i\mathbf{k})b} - \mathbf{i}(\beta + \mathbf{k})\mathbf{D}e^{(\beta + i\mathbf{k})b} \quad (\text{III.15})$$

Ce système d'équations en \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} et \mathbf{D} ne possède de solutions non nulles que si son déterminant est nul, on obtient ainsi la condition :

$$\cos[\mathbf{k}(a + b)] = \cos(\alpha a) \cosh(\beta b) + \frac{b(\beta^2 - \alpha^2)}{2\alpha} + \sin(\alpha a) \frac{\sinh(\beta b)}{\beta b} \quad (\text{III.16})$$

Ceci est la relation de dispersion recherchée entre \mathbf{k} , α et β (et les paramètres a et b du modèle). En effet (III.16), sur base de (III.4), lie l'énergie \mathbf{E} au nombre d'onde réel (et aux paramètres a , b , \mathbf{V}_0 , \mathbf{V}_1) et détermine ainsi les bandes d'énergie permise $\mathbf{E}(\mathbf{k})$. A chaque couple $\{\mathbf{E}, \mathbf{k}\}$.

Permis correspond une solution $\{\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{D}\}$ du système linéaire et une fonction de Bloch particulière, représentant la fonction d'onde de l'électron. La constante multiplicative du système linéaire est déterminée par une condition de normalisation de la fonction d'onde.

Pour mieux visualiser le lien entre l'énergie \mathbf{E} et le nombre d'onde \mathbf{k} , nous considérons un cas limite suggérée par Kronig-Penney. Supposons que les barrières de potentiel entre atomes soient très hautes ($\mathbf{V}_1 \rightarrow \infty$) et très étroites ($b \rightarrow 0$), mais que le produit ($\mathbf{V}_1 b$) reste cependant fini. Ce dernier caractérise la transparence de chaque barrière de potentiel, c'est-à-dire la facilité avec laquelle les électrons peuvent la traverser par effet tunnel. Dans ces conditions on peut vérifier que

$$\beta b \rightarrow 0, \beta^2 b \rightarrow \frac{2mV_1}{h^2} \quad (\text{III.17})$$

La relation de dispersion (III.16) se simplifie et devient :

$$\cos(\mathbf{k}a) = \cos(\alpha a) + p \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \quad \text{si } p = \frac{mV_1 ab}{h^2} \quad (\text{III.18})$$

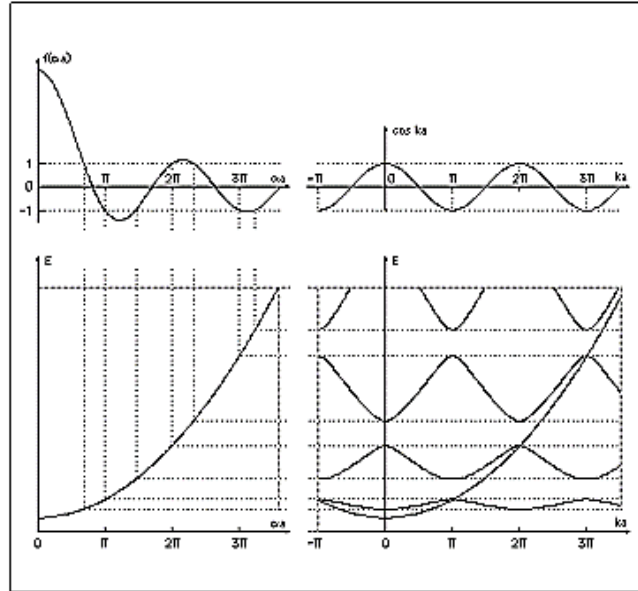


Figure III.3 Représentation graphique de la relation de dispersion (III.18).

L'interprétation de (III.18) se fait à l'aide de la Figure III.3. Nous savons par (III.4) que :

$$E = -V_0 + \frac{(\alpha h)^2}{2m} = -V_0 + \frac{(\alpha a)^2 h^2}{2ma^2} \quad (\text{III.19})$$

(III.18) et (III.19) déterminent, de manière implicite, les bandes d'énergie permise $\mathbf{E}(\mathbf{k})$. A la Figure 1.3 on a représenté le premier membre $\cos(\mathbf{k}\mathbf{a})$ de (III.18) en fonction de $\mathbf{k}\mathbf{a}$, ainsi que la fonction du second membre $f(\alpha a) = \cos(\alpha a) + P[\sin(\alpha a)]/(\alpha a)$ en fonction de αa .

Puisque $\cos(\mathbf{k}\mathbf{a})$ est compris entre $+1$ et -1 , l'égalité (III.18) n'est assurée que pour des valeurs particulières de αa . En reportant ces valeurs permises dans (III.19) (et la Figure III.3), on obtient le lien entre \mathbf{E} et \mathbf{k} (ou $\mathbf{k}\mathbf{a}$).

Chaque valeur de \mathbf{k} donne lieu à une valeur de $\cos(\mathbf{k}\mathbf{a})$ et a plusieurs valeurs permises de αa et donc de l'énergie \mathbf{E} ; nous notons cette relation par $\mathbf{E}_n(\mathbf{k})$ ($n=1, 2, 3, \dots$). L'échelle d'énergie \mathbf{E} des électrons quasi-libres d'un cristal est donc composée de bandes d'énergie permise, séparées par des bandes d'énergie interdite.

La Figure III.3 indique également, que la relation de dispersion $\mathbf{E}_n(\mathbf{k})$ est une fonction périodique de \mathbf{k} de période $2\pi/a$; ceci est une conséquence de la périodicité du potentiel cristallin $\mathbf{V}(\mathbf{x})$. Pour caractériser $\mathbf{E}_n(\mathbf{k})$ il suffit, par conséquent, de prendre l'intervalle réduit du nombre d'onde ($-\pi/a < \mathbf{k} \leq +\pi/a$), c'est-à-dire la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal (Figure III.4).

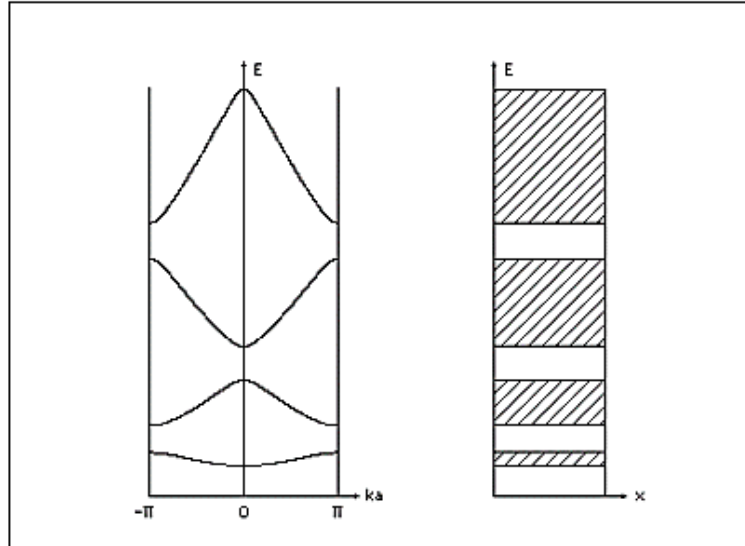


Figure III.4 $E_n(k)$ en fonction de k dans la première zone de Brillouin. Représentation schématique en fonction de la position x .

A chaque couple $[\mathbf{k}, \mathbf{E}_n(\mathbf{k})]$ correspond une fonction d'onde totale

$$\Psi(x, t) = \mathbf{u}_k(x) e^{i[kx - \frac{E_n(k)t}{\hbar}]} \quad , \quad \left(-\frac{\pi}{a} < k \leq +\frac{\pi}{a}\right) \quad (\text{III.20})$$

Représentant un état dynamique particulier de l'électron quasi-libre. Il est important de remarquer la symétrie d'inversion (Figure III.4).

$$E_n(-k) = E_n(k) \quad (\text{III.21})$$

On peut démontrer que cette symétrie existe quel que soit le potentiel périodique $\mathbf{V}(\mathbf{x})$. Puisque la fonction $\mathbf{f}(\alpha a)$ de la Figure III.3 décroît en moyenne pour des valeurs croissantes de αa , la largeur des bandes permises croît avec \mathbf{E} .

La largeur d'une bande particulière $\mathbf{E}_n(\mathbf{k})$ est, en plus, une fonction décroissante du paramètre $\mathbf{P} (\geq 0)$, défini par (III.18) et caractérisant la transparence des barrières de potentiel. Considérons deux cas limites.

♦ Pour de très faibles valeurs de $\mathbf{P} (\rightarrow 0)$ les barrières sont totalement transparentes et la relation de dispersion (III.18) se réduit à :

$$\cos(ka) = \cos(\alpha a) \quad , \quad \alpha \geq 0 \quad (\text{III.22})$$

Dont la solution est $\alpha = |\mathbf{k}|$. Toutes les énergies $\mathbf{E} (\geq -V_0)$ sont permises dans ce cas

$$E = -V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{III.23})$$

$\mathbf{P} = \mathbf{0}$ correspond, en fait, au cas d'un cristal infini décrit par le modèle de Sommerfeld. L'électron est soumis à un potentiel constant ($-V_0$), se comporte comme une particule libre et possède donc un spectre continu d'énergie donnée par (III.23), ce cas limite est illustré à la Figure III.3. On constate que le modèle n'est valable que près du minimum de la première bande permise ; la notion de bande d'énergie interdite est absente dans le modèle de Sommerfeld.

♦ Par contre, pour de très grandes valeurs de \mathbf{P} ($\rightarrow \infty$) les barrières de potentiel sont difficilement franchissables, même par effet tunnel, la relation de dispersion (III.18) devient :

$$\frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} = 0 \quad , \quad \alpha \geq 0 \quad (\text{III.24})$$

Et par conséquent $\alpha a = n\pi$ ($n=1, 2, 3, \dots$). Les bandes d'énergie permise se réduisent dans ce cas à des niveaux discrets de valeurs

$$E_n = -V_0 + \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{III.25})$$

Ce sont les niveaux d'énergie d'un électron isolé plongé dans un puits de potentiel de profondeur V_0 et de largeur a , c'est-à-dire un électron lié à un ion particulier du cristal.

En conclusion on constate que la structure de bandes d'énergie de la Figure III.3, composée de bandes d'énergie permise séparées par des bandes d'énergie interdite, correspond pour les électrons d'un cristal infini au cas intermédiaire entre l'énergie continue des électrons libres ($\mathbf{P} = \mathbf{0}$) et l'énergie discrète des électrons rigidement liés aux ions du cristal ($\mathbf{P} \rightarrow \infty$).

En pratique on utilise souvent la représentation schématique, indiquée à droite de la Figure III.4. On fait abstraction du lien entre l'énergie E et le nombre d'onde de l'électron et on représente les bandes d'énergie permise en fonction d'une position x de l'électron dans le cristal infini.

III.2.2.2. Bandes d'énergie d'un cristal de longueur finie

Pour un cristal infini, les niveaux d'énergie électronique sont groupés en bandes ; on parle de la quantification de l'énergie à grande échelle. Nous verrons que les dimensions finies d'un cristal réel vont cependant entraîner une quantification de l'énergie, à petite échelle, à l'intérieur des bandes d'énergie permise.

Comment tenir compte des limites géométriques d'un cristal fini, sans perdre les résultats du paragraphe précédent, obtenus essentiellement en se basant sur la périodicité propre à un cristal infini.

Soit $L = a \cdot N$ la longueur d'un cristal unidimensionnel, a étant la longueur de la maille élémentaire et N le nombre de mailles. En juxtaposant au cristal réel une infinité de cristaux identiques au premier, on obtient artificiellement un cristal infini ayant un potentiel cristallin parfaitement périodique. Dans ce dernier cas, l'état dynamique d'un électron est représenté par la fonction d'onde (III.20) de Bloch :

$$\Psi(x, t) = u_k(x) e^{i[kx - E_n(k)t/\hbar]} \quad , \quad \left(-\frac{\pi}{a} < k \leq +\frac{\pi}{a}\right) \quad (\text{III.26})$$

Puisque tous les cristaux juxtaposés sont identiques, il est cependant logique d'imposer la condition particulière suivante :

$$\Psi(x + L, t) = \Psi(x, t) \quad (\text{III.27})$$

Qui porte le nom de condition cyclique de Born-Von Karman. Sur base de la relation caractéristique de la fonction d'onde $u_k(x + Na) = u_k(x)$, on obtient par (III.26) et (III.27)

$$e^{ikNa} = 1 \quad \text{soit } k = \frac{2\pi n}{aN} \quad , \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \dots \quad (\text{III.28})$$

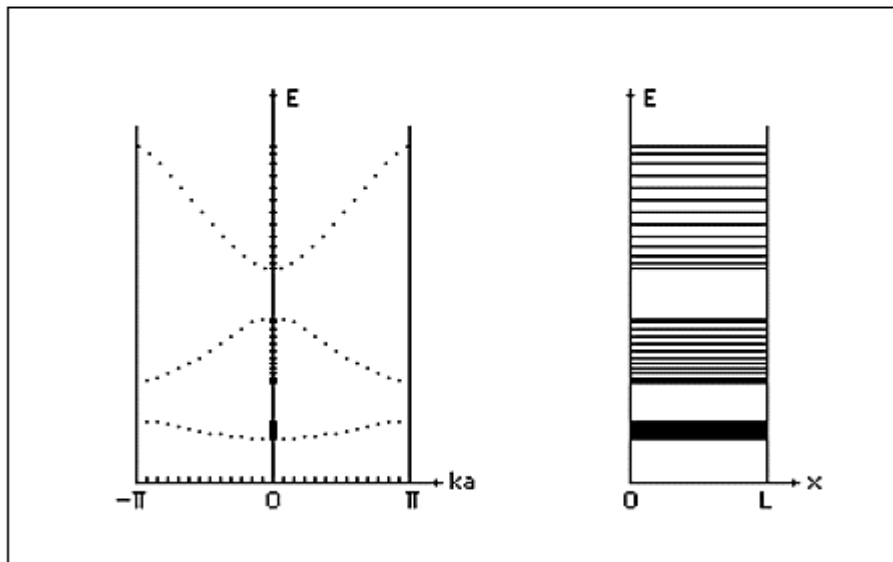


Figure III.5 Bandes d'énergie d'un cristal de longueur finie.

Pour l'étude des bandes d'énergie on peut cependant se limiter aux nombres d'onde de la première zone de Brillouin ; les valeurs à considérer sont donc :

$$k = \frac{2\pi n}{aN} \quad , \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \dots \pm \frac{N-1}{2}, \pm \frac{N}{2} \quad (\text{III.29})$$

La valeur $k = -\pi/a$ est équivalente à $k = +\pi/a$ dans la zone de Brillouin et peut-être omise dans (III.29). On dénombre ainsi au total N valeurs permises du nombre d'onde k dans la première

zone de Brillouin, c'est-à-dire autant de nombre d'onde \mathbf{k} permis qu'il y a de mailles élémentaires dans le cristal de longueur $L=N\mathbf{a}$ (Figure III.5).

Les valeurs permises du nombre d'onde k forment un spectre discret (III.29). A l'intérieur de chaque bande $E_n(\mathbf{k})$ ($n=1, 2, 3, \dots$), il y a au total N niveaux d'énergie permise (quantification à petite échelle). Ces N niveaux ne correspondent, en fait, qu'à $N/2$ valeurs différentes de l'énergie à cause de la relation de symétrie (III.21).

A chaque nombre d'onde \mathbf{k} permis correspond un état dynamique de l'électron, caractérisé par la fonction d'onde (III.26). D'après le principe d'exclusion de Pauli un même état quantique ne peut être occupé, au maximum, que par deux électrons de spins opposés. Chaque Bande $E_n(\mathbf{k})$ d'énergie permise peut donc contenir au maximum $2N$ électrons, le double du nombre de mailles élémentaires du cristal.

Pour un cristal unidimensionnel de longueur $L=N\mathbf{a}$, la première zone de Brillouin est de longueur $2\pi/a$ et contient N nombres d'onde permis. La densité d'états \mathbf{k} permis vaut donc

$$n(k) = \frac{aN}{2\pi} = \frac{L}{2\pi} \quad (\text{III.30})$$

III.2.3. La théorie des bandes à réseau cristallin (3D)

III.2.3.1. Bandes d'énergie de cristaux à trois dimensions [2]

Les résultats essentiels, obtenus dans le cas du cristal unidimensionnel, subsistent pour les cristaux à trois dimensions. L'étude mathématique est cependant plus difficile. Nous résumons ici les résultats importants.

L'échelle d'énergie des électrons est divisée en bandes d'énergie permise $E_n(\mathbf{k}^{\rightarrow})$, séparées par des régions d'énergie interdite. L'énergie E dépend du vecteur d'onde \mathbf{k} , qui caractérise la fonction d'onde de l'électron :

$$\Psi(\mathbf{r}^{\rightarrow}, t) = \mathbf{u}_{\mathbf{k}^{\rightarrow}}(\mathbf{r}^{\rightarrow}) e^{i\left[\mathbf{k}^{\rightarrow} \cdot \mathbf{r}^{\rightarrow} - \frac{E_n(\mathbf{k}^{\rightarrow})t}{\hbar}\right]} \quad (\text{III.31})$$

\mathbf{r}^{\rightarrow} Étant le vecteur de position de l'électron

La relation de symétrie d'inversion suivante subsiste :

$$E_n(-\mathbf{k}^{\rightarrow}) = E_n(\mathbf{k}^{\rightarrow}) \quad (\text{III.32})$$

On peut limiter l'étude à la première zone de Brillouin, puisque $E_n(\mathbf{k}^{\rightarrow})$ est une fonction périodique de \mathbf{k} . Pour un cristal de volume V , composée de N mailles élémentaires, il y a au total N vecteurs \mathbf{k} permis. Chaque bande $E_n(\mathbf{k}^{\rightarrow})$ peut contenir au maximum $2N$ électrons, car Chaque état permis d'une bande est occupée au maximum par deux électrons de spins opposés.

Puisque le volume de la zone de Brillouin vaut $\frac{8\pi^3 N}{V}$, la densité d'états \mathbf{k} permis d'un cristal de volume V est donnée par :

$$n(\mathbf{k}^{\rightarrow}) = \frac{V}{8\pi^3} \quad (\text{III.33})$$

Pour représenter graphiquement l'énergie, on trace $E_n(|\mathbf{K}^{\rightarrow}|)$ en obligeant le vecteur \mathbf{k} à demeurer dans une direction remarquable de l'espace \mathbf{k} , c'est-à-dire une direction cristallographique particulière.

Ces directions portent des noms bien définis et sont représentées sur La Figure III.6, qui représente la première zone de Brillouin d'un cristal cubique. Le point Γ est le centre de la zone Δ , Λ , Σ sont respectivement les directions $[100]$, $[111]$, $[110]$. Les points X , L , K sont sur les bords de la zone dans les directions $[100]$, $[111]$, $[110]$.

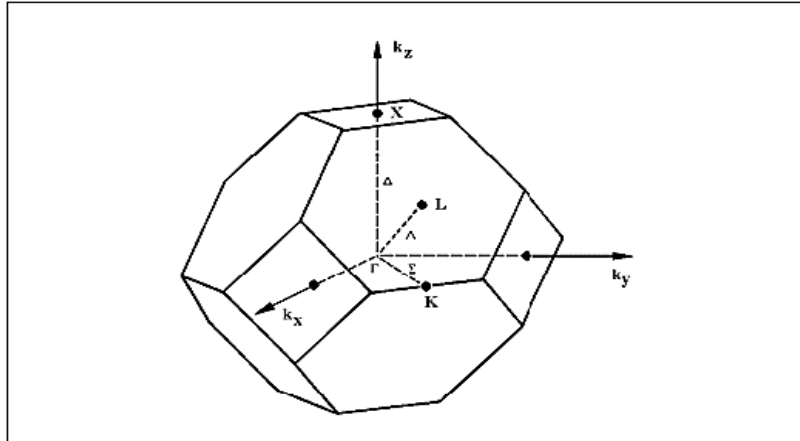


Figure III.6 Première zone de Brillouin d'un cristal cubique.

La Figure III.7 montre un exemple de courbes d'énergie pour deux directions cristallographiques. On ne constate que les courbes $E_n(|\mathbf{K}^{\rightarrow}|)$ dépendent fortement de la direction choisie, les minima ou maxima peuvent se présenter entre le point central $|\mathbf{k}|=0$ et les limites de la zone de Brillouin.

Un chevauchement ou recouvrement de bandes d'énergie peut exister. L'énergie peut en effet être dégénérée en certains points \mathbf{k}^{\rightarrow} (premier cas de la Figure III.7) : une même énergie

est obtenue pour plusieurs bandes $E_n(\mathbf{k}^{\rightarrow})$ pour le même vecteur \mathbf{k}^{\rightarrow} . Le second exemple de La Figure III.7 montre un autre cas de chevauchement ; deux bandes se recouvrent en énergie pour des valeurs différentes de \mathbf{k}^{\rightarrow} et provoquent la disparition d'une région d'énergie interdite.

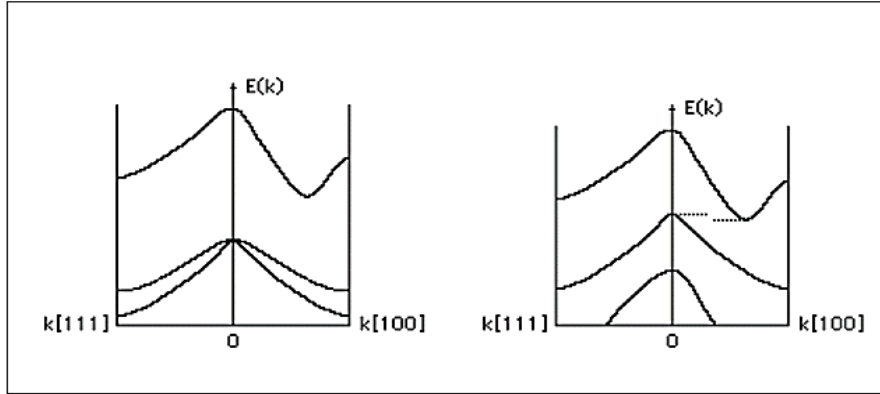


Figure III.7 Exemples de bandes d'énergies.

L'étude e des bandes d'énergie de cristaux à trois dimensions démontre que des situations de chevauchement de bandes d'énergies sont très fréquentes.

III.2.4. La masse effective

La structure des bandes électroniques nous permet de déterminer la masse Effective des électrons des alliages considérés. Ce dernier est un paramètre très important dans les propriétés de transfert des semi –conducteurs [3].

La masse effective théorique s'avère en général être un tenseur avec neuf Composants m_{ij} définies comme [4].

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{III.34})$$

Cependant, l'espace peut être centré pour obtenir un cas simple et idéal où $E(\mathbf{k})$ est approximé à une parabole au point de haute symétrie Γ ($\mathbf{k}=\mathbf{0}$), et donc tous les éléments du tenseur hors diagonal seront nuls, et la masse effective de l'électron devient un scalaire. A cet effet, nous avons utilisé l'approximation des bandes paraboliques, dans nos calculs, en connaissant le minimum de la bande de conduction et les énergies $E(\mathbf{k})$ au voisinage de ce minimum, en suite nous ajustons la relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ par une loi parabolique :

$$E = \frac{hk^2}{2m^*} \quad (\text{III.35})$$

III.3. Les propriétés optiques

III.3.1. Introduction

L'optique est la science de la lumière. Aucune partie de la physique n'a suscitée autant d'intérêt que l'optique à la fois théorique (compréhension de la nature de la lumière et son interaction avec la matière) et pratique (conception d'instruments d'observation et de mesure, de fibres optique, de lasers, de photographie, etc.).[5]

La lumière est une onde électromagnétique (E, B) traversable, de fréquence ν indépendante du milieu, et de longueur d'onde dans le vide

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu} \quad (\text{III.36})$$

III.3.2. Indice de Réfraction

L'indice de réfraction des matériaux semi-conducteurs représente un aspect physique fondamental caractérisant leurs propriétés optiques [6]. En outre, des dispositifs tels que des cristaux photoniques, des guides d'onde, des cellules solaires et des détecteurs nécessitent une connaissance préalable de l'indice de réfraction. A cet effet, on a calculé l'indice de réfraction des alliages étudiés en utilisant divers modèles empiriques [7 9] reliant l'indice de réfraction au gap énergétique fondamental calculé précédemment utilisant l'approximation LDA. Nous avons utilisé les modèles suivants :

- La formule de Moss [7] basée sur le modèle atomique :

$$n^4 E_g = k \quad (\text{III.37})$$

K est une constante a la valeur de 95.

- La relation proposée par Ravindra et ses collaborateurs [8] :

$$n = \alpha - \beta E_g \quad (\text{III.38})$$

- La relation empirique de Herve et Vandamme [9] donnée par :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (\text{III.39})$$

III.3.3. Le constant diélectrique

La connaissance de l'indice de réfraction nous permet de calculer la constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_{∞}) qui est considérée comme un paramètre crucial dans la conception des dispositifs optiques. A cet effet, la constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_{∞}) est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \quad (\text{III.40})$$

III.4. Références

- [1] Francis Lévy, «physique et technologie des semiconducteurs », édition première, 1995, lauzanne.
- [2] Volker Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970).
- [3] D.L. Rode, Semiconductors and Semimetals, Ed. By R.K. Willardson, A.C. Beer, p. 1. (Academic Press, New York, 1975).
- [4] W. Nakwaski, Physica B 210, 1 (1995).
- [5] Optique.géométrique.T.Béche-rraway ; Bibliothèque national, paris : Javier 2006, Bibliothèque royale de Belgique : 2006/0074/11 ; p.7.
- [6] N.M. Ravindra, P. Ganapathy and J. Choi, Infrared Phys. Technol. 50, 21 (2007).
- [7] T.S. Moss, Phys. Stat. Sol. B 131, 415 (1985).
- [8] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, Phys. Status Solidi B 93, k155 (1979).
- [9] P.J.L. Herve and L.K.J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35, 609 (1994).

Chapitre IV
Resultats et discussions

<p><i>Chapitre IV</i></p> <p><i>Resultats et discussions</i></p>
--

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	36
IV. 1. PROCEDURE DE LA SIMULATION.....	36
IV.1.1. <i>INTRODUCTION</i>	36
IV.2. ETUDE DE SEMI-CONDUCTEUR BAS, ALAS.....	36
IV.2.1 <i>Propriétés Structurales</i>	36
IV.2.2 <i>Structure de Bandes</i>	38
IV.2.2.1 Structure de bandes de BAs	38
IV.2.2.2 Structure de Bandes de AlAs	40
IV.2.2.3 masse effective de l’electron	41
IV.2.2.4 indice de réfraction.....	42
IV.2.2.5 Constante diélectrique de haute fréquence	42
IV.3. CONCLUSION	43
IV.4. REFERENCES.....	44

Chapitre IV. Résultats et discussions

IV.1. Procédure de la simulation

IV.1.1. Introduction

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs numériques dits ab-initio à l'aide de la DFT dont le simulateur est « **ABINIT** ». Ce dernier est un code utilisé pour simuler les propriétés physique des matériaux. L'open source de ce code est régit sous la licence GNU General Public License (GPL) [1, 2]. Sa gratuité a permis non seulement une large diffusion, mais aussi dans son développement au fil de temps de la part de la communauté scientifique internationale. Ce code ne cesse à se développer, ce qui a lui permis une grande fonctionnalité dans le cadre de la recherche scientifique notamment en physique des matériaux. Ce qui nous a rendus possible dans ce mémoire d'utiliser la version « **Abinit-7.10.5** ». Ce code implémente la DFT dont la résolution est faite dans une base d'ondes planes. Une bonne efficacité calculatoire est obtenue par l'utilisation de transformées de Fourier rapides [3] et de pseudo-potentiels pour décrire les électrons de cœur. Cela permet d'effectuer des optimisations de structure et de la dynamique moléculaire ab-initio.

IV.2. Etude du semi-conducteur Bas, AlAs.

IV.2.1. Propriétés Structurales

Dans les conditions normales de température et de pression, les semi-conducteurs **ZAs** (avec **Z=B, Al**) se cristallisent dans la structure sphalérite dite zinc blende. En effet dans cette phase, la maille primitive comporte deux atomes, un cation d'un élément **III (B, Al)** et un anion d'un élément **V (As)** en occupant les positions $(0, 0, 0)$. Chacun des atomes est entouré de quatre atomes voisins, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende, comme tout le monde sache, peut être vue comme une superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrés (**c.f.c**), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale. La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la figure **IV.1** Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (**c.c**). La figure **IV.2** représente un schéma descriptif de la première zone de Brillouin du réseau associé à la structure zinc blende avec des points de hautes symétries correspondantes.

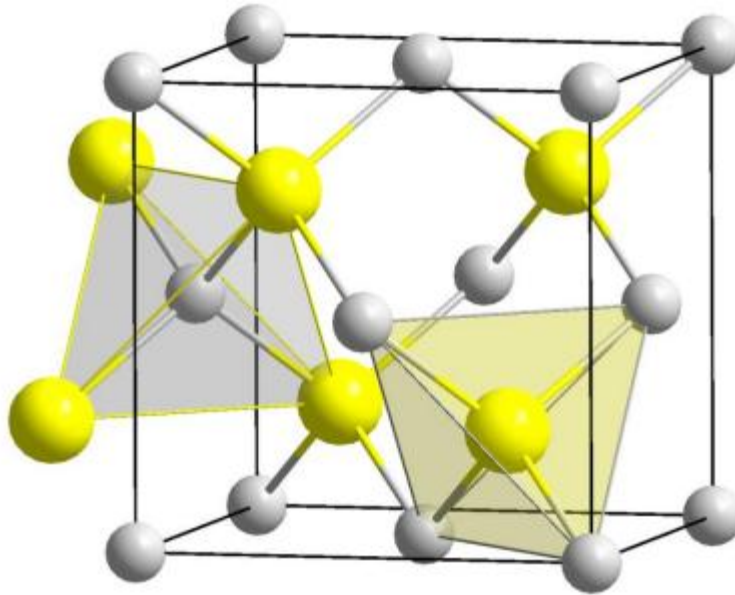


Figure IV.1 : Structure cristalline zinc blende (sphères blanc : atome III ; sphères blanc : atome V)

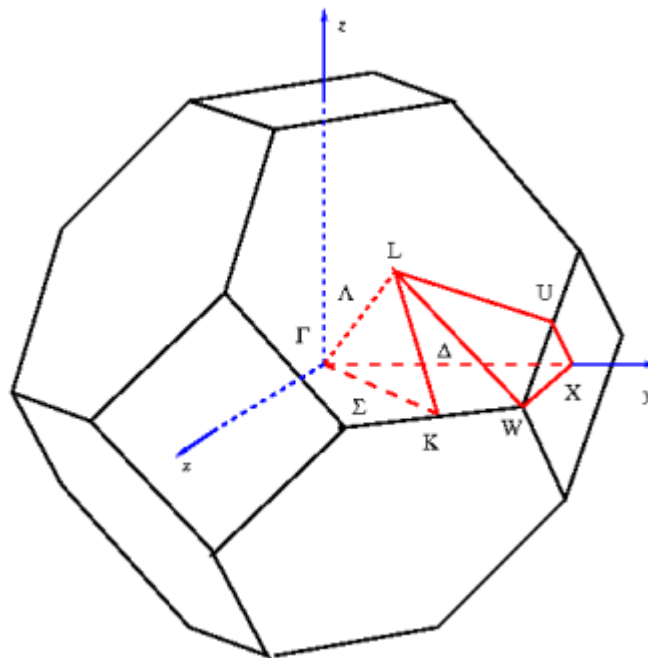


Figure IV.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau réciproque d'un (c.f.c) avec les points de haute symétrie.

La détermination des propriétés structurales à savoir le paramètre de maille est le premier pas important précédant tout calcul pour optimiser les propriétés physiques d'un matériau donné. Dans ce contexte et avant de présenter les résultats pour les alliages **BA**s ,**AlAs** considérés; nous commençons nos calculs par une étude préliminaire des composés binaires constituants à partir des composés **ZAs** (avec **Z=B ,Al**) Le tableau **IV.1** regroupe les

résultats calculés par la LDA et la GGA -PBE du paramètre de maille à l'état fondamental comparés avec ceux de la littérature. Un très bon accord peut être constaté entre nos résultats et ceux expérimentaux soit en utilisant la LDA où la GGA dont les erreurs relatives en utilisant la LDA(GGA) sont : 1.19 % (0.69%), 0.9%(1.18%), respectivement.

En outre, nous constatons également que les paramètres de réseau calculés par la GGA sont surestimés par rapport aux résultats expérimentaux. Tandis que ceux calculés par la LDA sont sous-estimés. Ce constat est en bon accord avec ce que nous trouvons dans les calculs à base de DFT.

Tableau IV.1: Paramètre de maille a pour les composés binaires **BAs** et **AlAs** en utilisant la LDA et la GGA-PBE

Matériaux	a (Å)			Expérience
	Nos calculs		Théorie	
	LDA	GGA-PBE		
BAs	4.72	4.81	4.814 ¹ ; 4.728 ²	4.777 ⁵
AlAs	5.61	5.728	5.678 ³ , 5.60 ⁴	5.661 ⁶

¹ Réf. [4], ² Réf. [5], ³Réf. [6], ⁴Réf. [7], ⁵ Réf. [8], ⁶ Réf. [9]

I.IV.2.2. Structure de Bandes

Dans le présent travail, les structures de bandes de la zone de Brillouin des composés **ZAs** (avec $Z=B, Al$), en utilisant les deux approximations : la LDA et la GGA-PBE.

IV.2.2.1. Structure de bandes de BAs

La figure IV.3 les structures de bandes calculées par la LDA et La GGA-PBE de **BAs** ($x=1$)

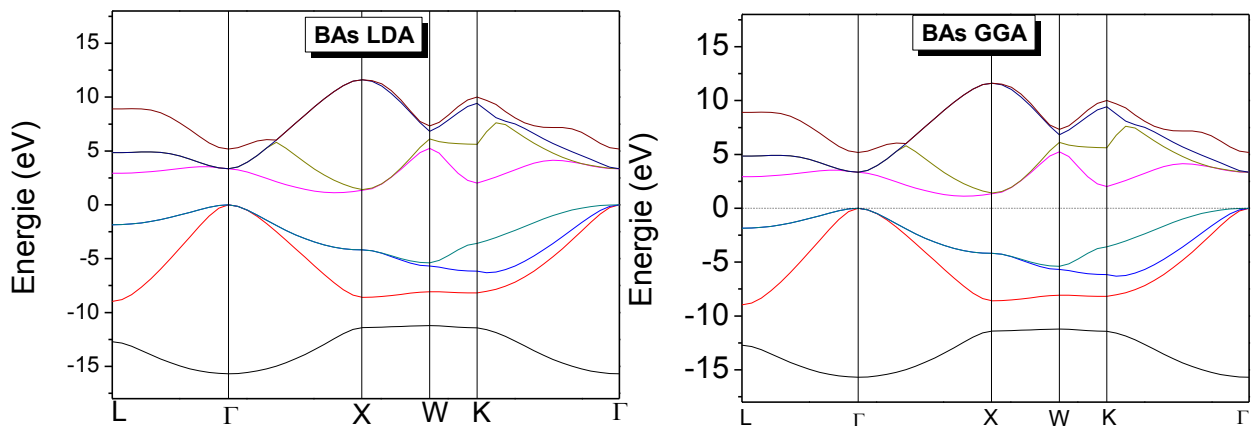


Figure IV.3 : les structures de bandes calculées par la LDA et La GGA de **BAs**.

On constate que l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ , tandis que, l'énergie minimale de la bande de conduction se situe au point X par conséquent ces matériaux sont des semi-conducteurs à gap indirect suivant la direction (Γ - X), avec une largeur de la bande interdite (gap fondamental) de 1.34eV(1.45eV) pour le **BA**s, en utilisant la LDA(GGA) respectivement. Notons également que la structure de bandes pour ces matériaux représente un aspect moins dispersé pour les bandes de valence que les bandes de conduction. Ceci revient au fait que les électrons de conduction sont délocalisés. Un autre caractère qu'on peut l'observer de ces spectres énergétiques, c'est le gap entre la première et la deuxième bande de valence au point X nommé le gap antisymétrique. Unger et Neumann [10] ont proposé une relation simple mesurant l'ionicité d'un matériau défini par le rapport entre le gap antisymétrique et la largeur de la bande de valence où les valeurs de ce rapport pour **BA**s, en utilisant la LDA(GGA) sont respectivement 0.178(0.184).

Les structures de bandes obtenues pour chaque matériau en utilisant la LDA et la GGA ont presque la même allure ce qui montre que, l'approximation utilisée n'affecte pas la nature des bandes. Tableau IV.2 récapitule nos résultats des valeurs des principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie suivant les principales directions Γ - Γ , Γ - X et Γ - L des composés binaires parents le **BA**s comparés avec les données expérimentales et d'autres études théoriques.

Tableau IV.2 : Les énergies de transitions calculées par LDA et la GGA pour le **BA**s, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Matériaux	LDA	GGA-PBE	Autres Calculs	Expérience
BA s				
$E_g(\Gamma - \Gamma)$	3,344	3.254	-	-
$E_g(\Gamma - X)$	1.34 1.206 ¹	1.451	-	1.45 ³ 1.46 ⁴
$E_g(\Gamma - L)$	2,924	2.553	-	-

¹Réf. [4], ³Réf. [11], ⁴Réf. [12]

On remarque que nos calculs des gaps fondamentaux $E_g(\Gamma - X)$ pour le **BA**s sont en bon accord avec les valeurs expérimentales avec des erreurs relatives de 7.6% (0.61%) utilisant les deux approximations LDA (GGA-PBE) respectivement.

IV.2.2.2. Structure de Bandes de AIs

La figure IV.4 représente les structures de bandes, selon les chemins comportant des points de haute symétrie de la zone de Brillouin calculées par la LDA et La GGA-PBE d'AIs. Le AIs sont des semi-conducteurs à gap indirect suivant la direction $\Gamma - X$ que ce soit en utilisant l'approximation LDA ou GGA, avec des gaps fondamentaux de l'ordre de 1.327eV (1.488eV) en utilisant la LDA(et GGA) respectivement. La largeur de la bande de valence est de 12.05 eV (11.67eV) pour le AIs en utilisant la LDA (GGA) respectivement. Notons également que la structure de bandes de ces matériaux représente un aspect moins dispersé pour les bandes de valence que les bandes de conduction. Ceci revient au fait que les électrons de conduction sont délocalisés. Les rapports entre ce gap et la largeur de la bande de valence pour le AIs, en utilisant la LDA (GGA) sont respectivement 0.386(0.387).

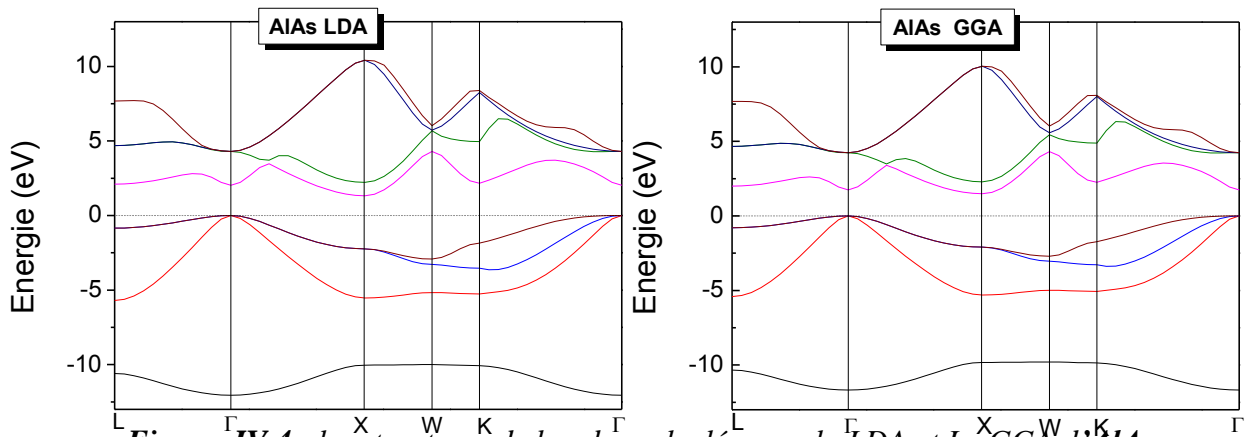


Figure IV.4 : les structures de bandes calculées par la LDA et La GGA d'AIs.

Nos calculs des principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie suivant les principales directions $\Gamma-\Gamma$, $\Gamma-X$ et $\Gamma-L$ des composés binaires parents le AIs, sont reportés dans le Tableau IV.3, comparés avec les données expérimentales et d'autres études théoriques.

Tableau IV.3 : Les énergies de transitions calculées par LDA et la GGA pour l'AIs, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Matériaux	LDA	GGA-PBE	Autres Calculs	Expérience
AIs				
$E_g(\Gamma - \Gamma)$	2.047	1.744	-	-
$E_g(\Gamma - X)$	1.327	1.488	2.202 ¹ ; 2.10 ²	2.17 ⁴
		1.50 ¹		
$E_g(\Gamma - L)$	2.112	1.998	-	-

¹Réf. [13], ²Réf. [6], ⁴Réf. [9]

Nos calculs des gaps fondamentaux pour les composés binaires l'*AIAs* sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales avec des erreurs relatives de 38%(25%), en utilisant les deux approximations LDA (ou la GGA). Sachant que la DFT + LDA (voir GGA) sous-estime le gap d'énergie en arrivant jusqu'à 100%. On note également que nos valeurs calculées par la GGA sont améliorées par rapport à ceux obtenues par la LDA.

IV.2.2.3. Masse effective de l'électron

Le Tableau IV.4 regroupe nos résultats calculés utilisant l'approximation LDA, comparés aux valeurs expérimentales et théoriques disponibles. On peut déduire qu'un accord raisonnable est observé dans le cas du *AIAs* de valeur de $0.169m_0$ - $0.177m_0$ ($0.15m_0$ [15]) par rapport à ceux recommandés dans la référence [14], où représente la masse de l'électron libre. Cependant, le désaccord pour le reste des composés binaires est dû aux calculs LDA, qui sous-estiment non seulement le gap énergétique, mais aussi les masses effectives des électrons. Pour les alliages ternaires, et dans l'absence des résultats théoriques et expérimentaux, nos résultats restent prédictifs et obéissent aux expressions suivantes :

$$BAs : \frac{m_e^* LAD}{m_0} = 0.339 \quad (IV.2)$$

$$AIAs : \frac{m_e^* LAD}{m_0} = 0.169 \quad (IV.3)$$

Nous constatons que la concentration de l'Arsenic augmente au fur et à mesure dans les alliages étudiés *ZAs* ($Z = B, Al$). C'est -à-dire, la masse effective des électrons diminue en allant à *ZAs*. On peut déduire ainsi que la mobilité des électrons augmente avec l'augmentation de la concentration x en Arsenic.

Tableau IV.4 : La masse effective de l'électron (m_e^*) dans les composés *BAs*, *AIAs* en utilisant la LDA et la GGA comparées avec d'autres travaux disponibles.

Matériaux	m_e^*/m_0	
	Nos Calculs	Autres Travaux
<i>BAs</i>	LDA 0339	
<i>AIAs</i>	0.169	0.15 ^b

^b Ref.[15]

IV.2.2.4. Indice de Réfraction

Nous avons utilisé les modèles suivants :

- La formule de Moss [16] basée sur le modèle atomique :

$$n^4 E_g = k \quad (\text{IV.4})$$

K est une constante a la valeur de 95.

- La relation proposée par Ravindra et ses collaborateurs [17] :

$$n = 4.084 - 0.62E_g \quad (\text{IV.5})$$

- La relation empirique de Herve et Vandamme [18] donnée par :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{13.6}{E_g + 3.4}\right)^2} \quad (\text{IV.6})$$

IV.2.2.5 Constante diélectrique de haute fréquence

Nos calculs de la constante diélectrique de haute fréquence pour les alliages *BA*s, *Al*As sont représentés dans le tableaux suivant :

Nos résultats calculés sont en accord raisonnable avec les données expérimentales disponibles données par Tripathy [19].

Tableau IV.5 : La Constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) de composé *BA*s.

Matériaux	Relation de Moss	Relation de Ravindra et al.	Relation Hervé et Vandamme	Expeience
<i>BA</i>s	8.967	10.571	9.222	-

Tableau IV.6 : La Constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) de composé *Al*As.

Matériaux	Relation de Moss	Relation de Ravindra et al.	Relation Hervé et Vandamme	Expeience
<i>Al</i>As	8,461	10,636	9,278	10.2 ^a

^a data Experimental cité dans la référence [20]

IV.3.Conclusion

Pour les paramètres des mailles, nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales. Une dépendance non linéaire a été observée de la constante de réseau en fonction de la composition en arsenic dans tous nos alliages étudiés.

Les énergies de transition direct et indirecte $\Gamma - \Gamma$, $\Gamma - X$, et $\Gamma - L$ sont déterminés pour les alliages considérés pour des concentrations x en arsenic variant de 0 à 1 avec un pas de 0.1. Les résultats obtenus pour les gaps fondamentaux des composés binaires **AlAs**, sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales, pour les deux approximations LDA et GGA-PBE avec des erreurs relatives entre 25% et 100%. Cette sous-estimation est dû à l'effet de l'auto interaction.

En revanche, nous avons trouvé un bon accord avec les données expérimentales du gap fondamental de **BAs** utilisant la GGA-PBE.

On a constaté également que la LDA décrit mieux les propriétés électroniques dans les alliages étudiés.

En outre, les masses effectives des électrons représentent une violation de la loi de Vegard dans la dépendance de la masse effective de l'électron des composés **BAs**, **AlAs**

Nous avons constatés que la mobilité des électrons augmente avec la concentration de l'Arsenic dans tous les composés étudiés **ZAs** ($z = B, Al$).

En plus, nous avons calculé l'indice de réfraction et la constante diélectrique à haute fréquence. Nous avons constaté également que pour toutes les méthodes utilisées, l'indice de réfraction et la constante diélectrique à haute fréquence varient d'une façon non linéaire en fonction de la concentration en arsenic. Toutefois et en absence des données expérimentales et théoriques concernant ses alliages, nos résultats restent prédictifs.

IV.4. Références

- [1] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah and J.W. Zwanziger, *Computer Phys. Comm.* 180, 2582 (2009).
- [2] X.Gonze, J.-M.Beuken, R.Caracas, F.Detraux, M.Fuchs, G.-M.Rignanese, L. Sindic, M.Verstraete, G.Zerah, F.Jollet, M.Torrent, A.Roy, M.Mikami, Ph. Ghosez,J.-Y.Raty and D.C.Allan, *Comput.Mater.Sci.*25, 478 (2002).
- [3] S. Goedecker, *SIAM J. Sci. Comput.* 18, 1605 (1997).
- [4] F. El Haj Hassan, *Phys. Status Solidi B* 242, 3129 (2005).
- [5] B. Bouhafs, H. Aourag and M. Certier, *J. Phys. Condens. Matter.* 12, 5656 (2000).
- [6] F. El Haj Hassan, A. Breidi, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji and O. Pagès, *J. Alloys Compd.* 499, 80 (2010).
- [7] A. Belabbes, A. Zaoui and M. Ferhat, *Mater. Sci.Eng. B* 137, 210 (2007).
- [8] T. L. Chu and A. E. Hyslop, *J. electrochem. Soc* 121, 412 (1974).
- [9] S. Hussain, S. Dalui, R.K. Roy, and A.K. Pal, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 2053 (2006).
- [10] K. Unger and H. Neumann, *Phys. Status Solidi B* 64, 117 (1974).
- [11] L. J. Sham and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888 (1983).
- [12] O. Madelung, *Semiconductors Basic Data*, 2nd edn. (Springer, Berlin, 1996), pp.71172.
- [13] S. Kacimi, H. Mehnane and A. Zaoui, *J. Alloys Compd.* 587, 451 (2014).
- [14] I.Vurgaftman, J.R Meyer and L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001) and references cited therein.
- [15] I.Vurgaftman, J.R Meyer and L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001) and references cited therein.
- [16] T.S. Moss, *Phys. Stat. Sol. B* 131, 415 (1985).

- [17] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, *Phys. Status Solidi B* 93, k155 (1979).
- [18] P.J.L. Herve and L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35, 609 (1994).
- [19] S.K. Tripathy, *Opt. Mater.*46, 244 (2015).
- [20] S.K. Tripathy, *Opt. Mater.*46, 244 (2015).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le présent travail de mémoire représente une étude sur des propriétés physiques des différents semiconducteurs **BA**s et **AlA**s en utilisant le code (ABINIT). Ce dernier est un code de calcul ab initio implémente numériquement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide d'une base d'ondes planes et de pseudopotentiels. L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont été utilisées pour déterminer le terme d'échange et de corrélation.

En effet, nous avons étudié les propriétés optiques et électroniques **BA**s et **AlA**s qui se cristallisent dans la structure zinc-blende tout en utilisation l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisée introduite par *Perdew-Burke-Ernzerhof* (GGA-PBE). Les paramètres des mailles obtenus sont en très bon accord avec les données expérimentales et théoriques.

Les résultats obtenus pour les gaps fondamentaux des composés binaires **BA**s et **AlA**s sont en bon accord les résultats théoriques mais ils sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales via les deux approximations la LDA et la GGA-PBE. Et pour le **BA**s en utilisant la GGA-PBE.

Nous avons calculé l'indice de réfraction et la constante diélectrique à haute fréquence dont nos résultats sont en accord avec les données disponible.

Résumé

Le but de ce mémoire est d'étudier par voie de simulation les propriétés optiques et électroniques (en particulier la masse effective) des semi-conducteurs **BA**s et **AlAs** en utilisant le code de calcul ab initio « ABINIT ». En effet on a calculé le paramètre de maille de la structure cristalline (Zinc blende), le gap, la bande énergétique, la masse effective et la constante diélectrique de ces matériaux. Un bon accord entre nos résultats et ceux de la littérature.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو محاكاة الخصائص الفيزيائية لأنصاف النواقل الثنائية **BA**s، **AlAs** . للقيام بذلك استخدمنا برنامج أيبينيت ضمن نظرية التابغ للكثافة DFT وطريقة شبه الكمون. حيث قمنا بحساب ومناقشة عدة كميات فيزيائية مثل ثابتة الشبكة، فجوات الطاقة، والكثمة الفعالة للإلكترون، ومعامل انكسار، ثابت العزل الكهربائي البصري. لأنصاف النواقل **BA**s، **AlAs**. النتائج المتحصل عليها في اتفاق جيد مع العديد من البيانات التجريبية والنظرية.

Abstract

This thesis presents a simulating study of the physical properties optical and electronic (In particular effective mass) of semiconductor **BA**s and **AlAs**. To do this, we used the ABINIT code which combines the pseudo-potential method with the (DFT). Several physical quantities, namely: the lattice constant, the energy gaps, the effective mass of the electron, the refractive index the optical dielectric constant, of semiconductor **BA**s and **AlAs**. The results obtained are in good agreement with many experimental and theoretical data.