République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

T/540086

Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département des Sciences Exactes
Université 08 mai 1945

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Étude de premiers principes des propriétés électroniques des super-réseaux CdTe/ZnTe (001)

Option : Optique des Couches Minces

Par

M*elle* **Kalarasse Lamia**

جامعة قالمة
قسم العلوم الدقيقة
كلية العلوم والتكنولوجيا

DIRECTEUR DE MEMOIRE **: Dr. B. BENNECER**

Devant le jury:

Président :	**A. BOUFELFEL**	Prof. Université de Guelma
Rapporteur :	**B. BENNECER**	M.C. Université de Guelma
Examinateurs	**H. BELKHIR**	Prof. Université de Annaba
	H. MERADJI	M.C. Université de Annaba
	S. DJEROUD	M.C. Université de Guelma

Résumé

Nous présentons les résultats d'une étude de premiers principes des propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnTe et CdTe, ainsi que leurs super réseaux déformés $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ avec $1 \leq n \leq 4$. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode linéaire de l'onde plane augmentée (LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour les matériaux binaires, les structures de bandes et les densités d'états indiquent que le gap fondamental est direct. Les distributions de charge indiquent la domination du caractère ionique des liaisons dans ces matériaux. Les coefficients de pression sont calculés à partir de la variation des gaps Γ–Γ, Γ–L et Γ–X en fonction de la pression. Les résultats sont en accord avec l'expérience. L'effet de la déformation bidimensionnelle sur les bords de la bande de valence ; trou lourd (HH), trou léger (LH) et le split–off (SO), et la bande de conduction au point Γ est évalué pour les deux composés. L'état HH se trouve au dessus de l'état LH pour CdTe (compression bi-axiale), la situation est inversée pour le ZnTe (dilatation bi–axiale). La structure cristalline des super–réseaux est déterminée à l'aide de la théorie macroscopique de l'élasticité (TME) et la relaxation des positions atomiques en minimisant les forces agissant sur les atomes. De plus, l'optimisation du volume et de la distorsion tétragonale (c/a) pour n=1 et 2 montrent que les paramètres des mailles obtenus par la TME correspondent bien aux structures les plus stables. Le module de compression est presque égal à la moyenne de ceux des matériaux parents. Les structures de bandes ainsi que les densités d'état pour n=1, 2,3 et 4 sont calculées. Les systèmes étudiés ont un gap fondamental direct au point Γ et il est invariant avec l'épaisseur des couches, par contre celui au point Z diminue avec cette dernière. L'interface affect les états d de Cd à l'interface. Les discontinuités des bandes de valence et de conduction (déformées et naturelles) sont calculées. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux mesurés. La déformation change le type de super–réseaux de II à I.

Abstract

First principles calculations of the structural and electronic properties for the binary compounds CdTe and ZnTe and their common anion free standing superlattices $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ with n=1–4 are reported using the linear augmented plane wave method. For the binaries, the calculated band structure and densities of states indicate that the fundamental band gap is direct. The calculated charge densities show the ionic character of the bonds in these compounds. The variation of the Γ-Γ, Γ–L and Γ–X gaps is calculated and the pressure coefficients are determined. The agreement with experiment is satisfactory. The effect of the biaxial strain on the light hole (LH), heavy hole (HH), the split–off (SO) and the conduction band minimum states at the Γ point is evaluated for the two compounds. The HH state is situated above the LH one for CdTe, while the situation is reversed for ZnTe. The crystal structures (tetragonal) for the strained superlattices are determined by using the macroscopic theory of elasticity (MTE) and the relaxation of the atomic positions by minimising the forces. Furthermore, the optimisation of the volume and the tetragonal distortion (c/a) for n=1 and 2 shows that tetragonal unit cells obtained by using the MTE correspond to the stable structures. The calculated bulk modulus is almost equal to the average of those of parent compounds. The band structures and densities of states are calculated for n=1, 2, 3 and 4. These systems have direct fundamental gaps at the Γ point and it is invariant with the layer thicknesses, while the one at Z point decreases. The interface is found to affect the Cd d states. The valence and conduction band offsets (strained and natural or unstrained) are calculated and the obtained results agree well with those measured. The strain changes the superlattice from type II to I.

ملخص

في هذه الرسالة قمنا بدراسة نظرية للخواص البنيوية والالكترونية للمركبين ZnTe و CdTe المنتميين إلى المجموعة (II-VI) وكذا الشبكة المركبة ذات الايونات السالبة المشتركة $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ حيث n=1-4 قمنا بحل معادلات شرودينغر المعروفة بمعادلات كوهن وشام بطريقة التناسق الذاتي. البنية الالكترونية (عصابات الطاقة) و كثافة الحالات للمركبين الثنائيين تبين ان الفاصل الطاقوي الأساسي مباشر. كثافة الشحنة تظهر أن الروابط شاردية في كل من المركبين الثنائيين. نتائج تغيرات الفواصل الطاقوية و معاملات الضغط تظهر توافقا كبيرا مع النتائج التجريبية مقارنة مع نتائج نظرية أخرى. تأثير التشوه الثنائي على الثقوب الخفيفة، الثقوب الثقيلة، النهاية العظمى لعصابة طاقة التكافؤ و النهاية الصغرى لعصابة طاقة التوصيل عند النقطة Γ . مستويات الطاقة للثقوب الثقيلة تقع فوق مستويات الثقوب الخفيفة للمركب CdTe والعكس بالنسبة للمركب ZnTe. تحصلنا على البنية البلورية الرباعية للشبكة المركبة باستعمال نظرية المرونة و استرخاء مواقع الذرات في الشبكة و الحجم البلوري وكذا النسبة c/a من اجل n=1,2 و قد تبين أن الخلية الأساسية المتحصل عليها توافق البنية المتوازنة. ثابت الانضغاط المتحصل عليه يساوي متوسط ثابتي الانضغاط للمركبين الثنائيين. قمنا بتمثيل عصابات الطاقة و كثافة الحالات من اجل $n \leq 4$. هذه البنيات لها فاصل طاقوي مباشر في المبدأ Γ الذي لا يتغير بتغير سمك الطبقات، عكس ما يحدث عند النقطة Z حيث يتناقص. السطح البيني يؤثر على المستويات d لذرة Cd.

قمنا بحساب الفرق بين عصابات التكافؤ الطبيعي والمضطرب ، النتائج المتحصل عليها تتوافق مع النتائج التجريبية. التشوه يغير صنف الشبكة المركبة من الصنف الثاني الى الصنف الأول.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique à Guelma (LPG) sous la direction du professeur Mr **A. BOUFELFEL** que je tiens à remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadreur Mr **B. BENNECER**, maître de conférence à l'université de Guelma.

Je tiens également à remercier Mr **A. BOUFELFEL**, professeur à l'Université de Guelma, qui a accepté de présider le jury de ce travail.

Je tiens à exprimer également mon profond respect et ma reconnaissance à Mr **H. BELKHIR**, professeur à l'université de Annaba et **H. MERADJI**, Maître de conférence à l'Université de Annaba, qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement Madame **S. DJEROUD** d'avoir bien voulu accepter d'être membre de ce jury.

Je tiens aussi à remercier Mr A. R. BEZZAZI qui m'a aidé dans la recherche bibliographique.

Je remercie tous mes collègues à l'Université de Guelma pour leurs conseils et leur aide tout au long de la réalisation de ce travail.

A mes parents

A ma famille

A mes amis

Table des matières

Introduction générale 1

1 Généralités sur les hétéro–structures 3
- 1.1 Introduction . . . 3
- 1.2 Les hétérojonctions et le désaccord de maille . . . 4
- 1.3 Les super–réseaux déformés. . . . 6
- 1.4 Les discontinuités de bande . . . 8

2 La thèorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* 11
- 2.1 Introduction . . . 11
  - 2.1.1 L'approximation de Hartree . . . 13
  - 2.1.2 L'approximation de Hartree–Fock . . . 13
- 2.2 La thèorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* . . . 14
  - 2.2.1 Les équations de Kohn-Sham . . . 16
  - 2.2.2 Approximation de la densité locale . . . 18
  - 2.2.3 Approximation du gradient généralisé . . . 19
  - 2.2.4 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham . . . 19
- 2.3 Méthodes de résolution des équations de Kohn–Sham . . . 20
  - 2.3.1 La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (les liaisons fortes LCAO) . . . 20
  - 2.3.2 La méthode des ondes planes augmentées . . . 22
  - 2.3.3 La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO) . . . 27

3 La méthode linéaire de l'onde plane augmentée 28
- 3.1 Introduction . . . 28
- 3.2 Principe de la méthode FP-LAPW . . . 29
- 3.3 Le rôle des énergies de linéarisation E_ℓ . . . 29
- 3.4 Détermination des fonctions de base . . . 30
  - 3.4.1 Les fonctions radiales non relativistes . . . 30
  - 3.4.2 Les fonctions radiales relativistes . . . 32
  - 3.4.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} . . . 37
- 3.5 Représentation de la densité de charge et du potentiel . . . 38
  - 3.5.1 La construction des étoiles (Stars) . . . 39
  - 3.5.2 La construction des harmoniques du réseau . . . 41

3.6 Le potentiel coulombien 43
3.7 Le potentiel d'échange et de corrélation 45
3.8 Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement 47
3.9 Traitement des effets spin-orbite 48
3.10 La structure du code WIEN2K 48

4 Resultats et discussions **53**
4.1 Détail de calcul 53
4.2 Les matériaux binaires CdTe et ZnTe 55
4.2.1 Propriétés structurales 55
4.2.2 Structures de bandes et densités d'états 60
4.2.3 Densité de charge et caractère ionique 64
4.2.4 L'effet de la pression sur les bandes d'énergies 66
4.3 Les super–réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ 68
4.3.1 Effet de la déformation bidimensionnelle 68
4.3.2 Propriétés structurales des super-réseaux 70
4.3.3 Structures de bandes et densités d'états des super réseaux 74
4.3.4 La discontinuité des bandes de valence 78

Conclusion générale **82**
Bibliographie 84

Liste des tableaux

4.1 Les propriétés structurales, le paramètre de maille, a (Å), le module de compression, B (GPa), et sa dérivée B', pour ZnTe. 56
4.2 La même chose que dans le tableau 4.1, mais pour CdTe. 57
4.3 Valeurs experimentales et théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour ZnTe. 60
4.4 La même chose que dans le tableau 4.3, mais pour CdTe. 61
4.5 Les coefficient de pression et de volume. 67
4.6 Les paramètres de l'ajustement des énergies propres aux polynomes d'ordre 3 (equations 4.7a–4.7d). 69
4.7 Les constantes élastiques et les paramètres G et D dans la direction $\langle 001 \rangle$ pour CdTe et ZnTe. 71
4.8 Les positions atomiques avant est après la relaxation pour les super-réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ avec n=1 et 2. 72
4.9 Les propriétés structurales des super–réseaux. 72
4.10 Les gaps d'énergie au point Γ pour les super–réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ pour $(1 \leq n \leq 4)$. 75
4.11 Les discontnuités des bandes de valence, $\Delta E_v^{(CdTe/ZnTe)}$, naturelle (zinc–blende) et déformée (tétragonale). 79

Table des figures

1.1 Jonction semi–conductrice. 4
1.2 Les hétérostructures : (a) hétérostructure, (b) double hétérostructure, (c) multiple hétérostructures, (d) super-réseau. 5
1.3 Les gaps et les paramètres de maille de plusieurs semi-conducteurs. 6
1.4 Schéma des couches A et B isolés (non–déformés) (a) et assemblés pour formés un super–réseau déformés (b). 7
1.5 Les différents types des hétérojonctions. 10

2.1 Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de *Kohn-Sham* . . . 20
2.2 Le potentiel muffin-tin. 22

3.1 Construction des étoiles. 41
3.2 La construction des harmoniques du réseau. 43
3.3 La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge. . . 44
3.4 le potentiel d'échange et corrélation. 46
3.5 L'organigramme du code WIEN. 52

4.1 La variation de l'énergie totale en fonction des paramètres Nkpt et RKmax pour ZnTe. 54
4.2 La même chose que dans la figure 4.1, mais pour CdTe. 54
4.3 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CdTe et ZnTe. 58
4.4 L'équation d'état P(V) pour les composés CdTe et ZnTe. 59
4.5 La structure de bandes de ZnTe, sans spin–orbite (a gauche) et avec spin–orbite (a droite). 61
4.6 La même chose que dans la figure 4.5, mais pour CdTe. 62
4.7 Densités d'états totale et partielles de ZnTe, sans spin–orbite (a gauche) et avec spin–orbite (a droite). 63
4.8 La même chose que dans la figure 4.7, mais pour CdTe. 64
4.9 Contours de la densité de charge de valence dans le plan $(1\bar{1}0)$ pour ZnTe et CdTe. 65
4.10 Profils de la densité de charge de valence dans la direction $\langle 111 \rangle$ pour ZnTe et CdTe. 66
4.11 La variation des gaps Γ–Γ, Γ–L et Γ–X en fonction de la pression. 68

4.12 La variation d'énergie du minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence (HH, LH et SO) sous l'effet de la déformation bidimensionnelle. 70
4.13 La structure tétragonale du super–réseau $(CdTe)_3/(ZnTe)_3$. 71
4.14 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour n=1 et 2. . . . 73
4.15 La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $c/a_{\parallel}$ pour n=1 et 2. 73
4.16 La zone de Brillouin d'un réseau tétragonal. 74
4.17 Les densités d'états totales pour n=2 et 4. 75
4.18 La structure de bandes des super–réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ pour $1 \leq n \leq 4$. 76
4.19 Les couches atomiques dans le super–réseau $(CdTe)_3/(ZnTe)_3$. 77
4.20 Comparaison des PDOS des atomes à l'interface et dans le massif pour n=3. 77
4.21 La variation des gaps d'énergie aux points Γ, M, X et Z en fonction de n. . 78
4.22 La structure de bandes d'énergie suivant la ligne Γ–Z pour $1 \leq n \leq 4$. . . . 78
4.23 La variation des discontinuités des bandes de valence et de conduction en fonction de l'épaisseur des couches (n). 80
4.24 Diagramme de l'alignement des bandes à l'interface pour la discontinuité naturelle (zinc–blende). 80
4.25 Diagramme de l'alignement des bandes à l'interface pour la discontinuité déformée (tétragonale). 81

Introduction générale

Les semi–conducteurs forment la brique de base de la technologie qui joue un rôle principal dans notre vie quotidienne [1, 2]. Après l'invention du transistor par Bardeen, Brattain et Shokley en 1948, les semi-conducteurs ont attiré beaucoup d'attentions. Après avoir bien maîtrisé les systèmes massifs (3D), l'attention des chercheurs dans le monde de la physique des semi–conducteurs s'est tournée vers l'étude des systèmes à basses dimensionnalités (puits quantiques, super–réseaux et boites quantiques) afin d'améliorer les performances des composantes électroniques [3, 4, 5].

Aujourd'hui, les applications optiques des puits quantiques sont nombreuses et importantes : les diodes électroluminescentes, les sources laser semiconductrices pour les télécommunications sur fibres optiques, les sources laser semiconductrices de puissance pour le pompage des lasers solides, pour le micro-usinage et pour la réalisation des lidars semi-conducteurs. Enfin, les détecteurs à multipuits quantiques vont permettre la bande 8 à 12 μm destinés à la vision nocturne et au contrôle en ligne des processus industriels [6].

Les semi–conducteurs à large bande interdite tel que les nitrures du groupe III (GaN et AlN) et les semi-conducteurs du groupe II-VI (CdTe, ZnTe, ...etc.) sont d'extrême importance dans la fabrication des diodes laser bleu et vert. Récemment, les hétéro-structures basées sur les composés II–VI ont attirés beaucoup d'attentions. Dans ces systèmes, l'adaptation de la largeur de la bande interdite et la valeur de la discontinuité de bande de valence peut être effectué en variant des paramètres simples, comme les épaisseurs des couches (déformations) [7, 8], le matériau du substrat et la direction de croissance. En particulier, la variation du gap de 1.43 eV (CdTe) à 2.26 eV (ZnTe), offre la possibilité d'utiliser ces

matériaux et leurs alliages dans les diodes lasers rouge, jaune et vert [2].

Plusieurs méthodes ont été utilisées dans l'étude des propriétés des super réseaux CdTe/ZnTe, Wei et Zunger [9] ont utilisé la méthode linéaire de l'onde plane augmentée (LAPW) pour déterminer les discontinuités naturelles de bandes de valence pour plusieurs semi–conducteurs à anion commun, incluant le systéme CdTe/ZnTe. Quiroga et al. [10] ont étudié les propriétés électroniques et optiques des super–réseaux déformés en utilisant la méthode empirique des liaisons fortes. Allegre et al. [11] ont identifier les sous bandes de valence en utilisant la spectroscopie différentielle. Boiron et al. [12] ont étudié les structures de bandes et les densités d'états, ainsi que les la variation du gap d'énergie en fonction de l'épaisseur des couches en utilisant la méthode empirique des liaisons fortes. Les transitions de phase sous l'effet d'une pression hydrostatique à été étudier par Dunstan et al. [13] en utilisant la photoluminescence. La seule étude des super–réseaux déformés basée sur un potentiel total est celle effectué par Continenza et Massida [14] en utilisant la méthode LAPW pour étudier les propriétés électroniques pour plusieurs conditions de croissance.

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnTe et CdTe ainsi que leurs super réseaux déformés CdTe/ZnTe. Pour achever ce but on a effectué des calculs auto–cohérents en utilisant la méthode LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en traitant les termes d'échange et de corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA).

Ce mémoire comprend quatre chapitres, dans le premier, nous rappelons quelques notions de base des hétéro-structures. Dans le deuxième, nous décrivons les concepts de base de la DFT, le quatrième chapitre est consacré à la méthode LAPW suivi d'une description du code WIEN2k (utilisé dans cette étude). Et enfin, les résultats obtenus et leurs interprétations sont donnés dans le dernier chapitre suivi d'une conclusion générale.

Chapitre 1

Généralités sur les hétéro–structures

1.1 Introduction

Grâce aux travaux amorcés dans les années 70 par Tsu et Esaki [3, 4], les physiciens des semi-conducteurs explorent les systèmes de basses dimensionnalités depuis une trentaine d'années. En particulier, les super-réseaux que l'on obtient par croissance d'une couche d'un semi–conducteur sur un autre sont primordiaux en électronique. L'un des meilleurs exemples en est le concept de confinement des porteurs dans les puits quantiques, qui a conduit aux améliorations considérables des performances des émetteurs laser semi–conducteurs, omniprésents dans nos lecteurs de disque compact et dans les transmissions par fibre optique.

Avant 1982 on croyait qu'un petit désaccord de maille à l'interface des hétéro–structures peut diminuer leurs qualités et leurs stabilités, ce qui les rend indésirables pour la plupart des applications technologiques. Dans cette époque, les hétéro–structures basées sur les matériaux III-V et leurs dispositifs ont été fabriqués principalement par la technique de l'épitaxie en phase liquide (LPE). Ces structures contiennent des couches épaisses dont tout désaccord de maille peut causer des défauts de dislocation, ce qui dégrade la mobilité des porteurs de charge et fournissent des sites, non désirés, de recombinaison des paires électron-trou. Mais, ce désaccord de maille peut être accommodé entirement par une déformation élastique du réseau (sans aucune dislocation) quand la couche déformée est suffisamment mince (son épaisseur est au dessous d'un certain épaisseur critique).

Avec les progrès réalisés dans la maîtrise de la croissance couche par couche, il devient possible d'épitaxiées des couches très fines. Cela a entraîné le renouvellement total des études de physique fondamentale et des applications dans le domaine des semi–conducteurs. Qui a conduit au développement d'une véritable ingénierie quantique des composants, appelée "ingénierie de la bande interdite". En effet, après le travail d'Osbourn en 1982 [5], la déformation a ajouté un degré de liberté supplémentaire pour modifier les propriétés électroniques des super–réseaux. Par ailleurs, les super-réseaux déformés peuvent être utilisés pour fabriquer de nouveaux substrats.

1.2 Les hétérojonctions et le désaccord de maille

Chaque solide est borné par une surface. Un semi–conducteur de surfaces clivées peut être représenté par deux espaces semi infinis, l'un des deux est rempli par le matériau et le second est vide. Si ce dernier est aussi rempli par un autre semi-conducteur on aura donc ce qu'on appelle jonction. La figure 1.1 montre une hétérojonction : pour $z < 0$ on a le premier matériau et pour $z > 0$ on trouve le deuxième, le plan $z = 0$ représente l'interface. La figure 1.2 représente quelques exemples d'hétéro–structures, le terme super-réseau est

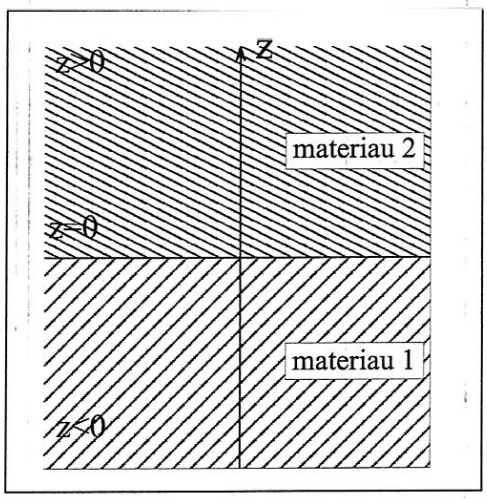

FIG. 1.1: Jonction semi–conductrice.

utilisé si l'épaisseur des couches alternées est mince.

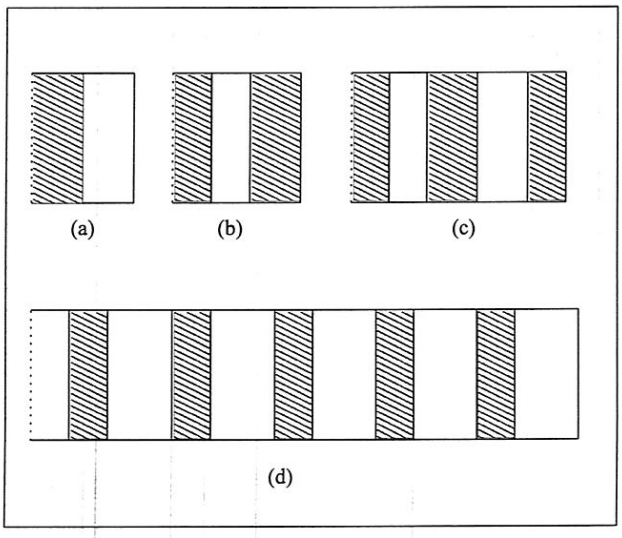

FIG. 1.2: Les hétérostructures : (a) hétérostructure, (b) double hétérostructure, (c) multiple hétérostructures, (d) super-réseau.

Pour des couples de semi-conducteurs sélectionnés avec soin, il est possible d'avoir une croissance dite épitaxiale dans laquelle les structures cristallines des deux matériaux sont identiques à tel point que la transition entre les deux matériaux peut être presque abrupt : les positions des atomes du deuxième matériau forment pratiquement une continuation parfaite du réseau de substrat. Les possibilités sont principalement limitées par le nombre de matériaux disponibles et par l'exigence de faire croître de manière épitaxiale les couples de semi-conducteurs. Il s'avère que la déviation relative entre les paramètres de maille des deux matériaux, $f = (a_1 - a_2)/a_2$, appelée le désaccord de maille est une grandeur importante dans le choix des matériaux. Si f est grand le second semi-conducteur déposé sur le premier développe une grande énergie élastique de déformation qui ne peut être supportée que si la deuxième couche est très fine. Au-delà d'une épaisseur critique les contraintes sont relâchées par la formation de dislocations détruisant ainsi la cristallinité parfaite. Par exemple, seules une à deux couches atomiques de InAs peuvent être épitaxiées couche à couche sur GaAs. Afin de trouver les combinaisons possibles des matériaux qui peuvent être utilisés ensemble pour construire une hétéro-structure avec de nouvelles propriétés, le digramme illustré sur la figure 1.3 est très utile. Ce diagramme représente

les gaps d'énergie en fonction des paramètres de maille pour les semi-conducteurs des groupes IV, III–V et II–VI, qui se cristallise dans une structure de type zinc-blende, les lignes reliant deux composée indiquent les valeurs des gaps de leurs alliages.

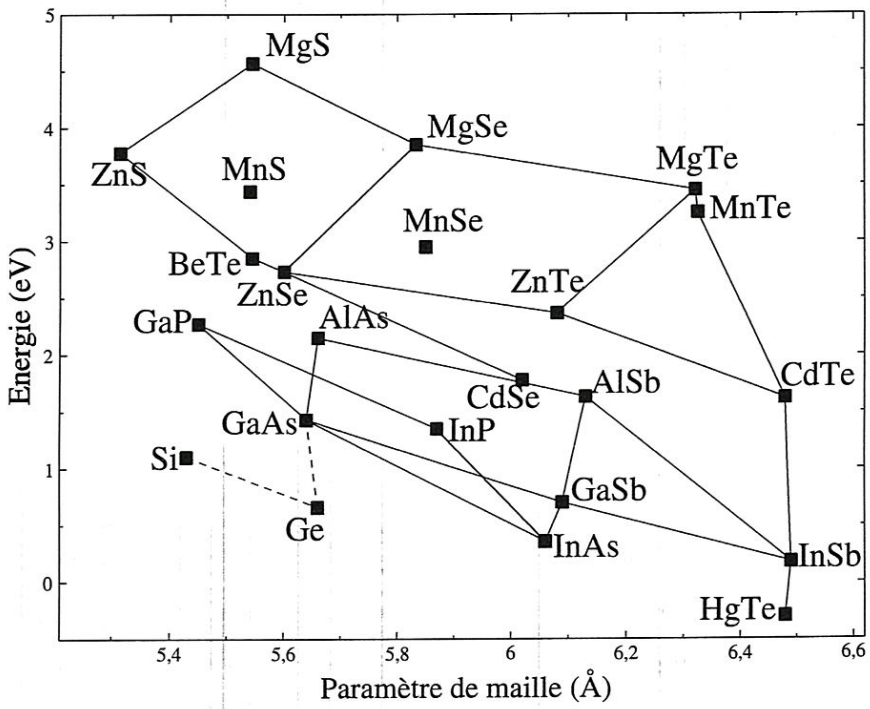

FIG. 1.3: Les gaps et les paramètres de maille de plusieurs semi-conducteurs.

1.3 Les super–réseaux déformés.

Pour de petite valeur de f l'effet du désaccord de maille est négligeable, dans ce cas on a un super-réseau non déformé (lattice matched super–lattice), autrement on aura un super–réseau déformé (strained layer super lattice). Ce dernier type de système dont le désaccord de maille peut atteindre 7% [15] est réalisable avec les nouvelles méthodes de synthèse des matériaux.

Pour un super–réseau déformé et au-dessous de l'épaisseur critique le désaccord de maille est complètement accommodé par une déformation de réseau. Le paramètre du réseau parallèle à l'interface, $a_{\|}$, s'ajuste de telle sorte qu'un accord parfait entre les deux matériaux est obtenu. Par conséquent, le paramètre perpendiculaire à l'interface $a_{\perp i}$ (selon la direc-

tion de croissance) change par l'effet de Poisson. Cet effet est envisagé sur la figure 1.4. Alors dans un super–réseau déformé les matériaux qui constituent les couches subissent des déformations bidimensionnelles.

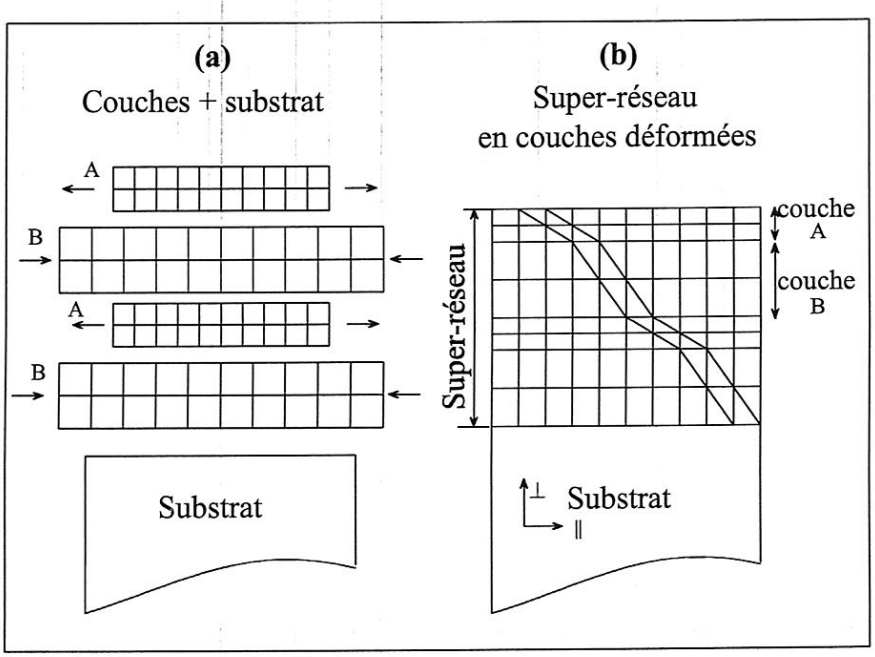

FIG. 1.4: Schéma des couches A et B isolés (non–déformés) (a) et assemblés pour formés un super–réseau déformés (b).

Selon la théorie macroscopique d'élasticité [16] les déformations dans les couches des super–réseaux peuvent être déterminées en minimisant l'énergie élastique macroscopique sous la contrainte de la conservation de la même valeur pour $a_{\parallel}$ à travers toute la structure. Dans cette théorie les paramètres $a_{\parallel}$ et $a_{\perp i}$ sont donnés par :

$$a_{\parallel} = \frac{a_1 h_1 G_1 + a_2 h_2 G_2}{h_1 G_1 + h_2 G_2} \tag{1.1}$$

$$a_{\perp i} = a_i \left[1 - D_i^{hkl} \left(\frac{a_{\parallel}}{a_i} - 1 \right) \right] \tag{1.2}$$

où

i : désigne le matériau (1 ou 2),

a_i : est le paramètre de maille de chaque matériau,

h_i : est l'épaisseur de la couche,

G_i : est le module de cisaillement,

D^{hkl} : est une constante.

Le module de cisaillement est donné par :

$$G^i = 2\left(C^i_{11} + 2C^i_{12}\right)\left(1 - D^{hkl}_i/2\right) \tag{1.3}$$

et a l'aide des constantes élastiques les D^{hkl} sont données par :

$$D^{001} = 2\left(C_{12}/C_{11}\right) \tag{1.4a}$$

$$D^{110} = \left(C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44}\right)/\left(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}\right) \tag{1.4b}$$

$$D^{111} = 2\left(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}\right)/\left(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}\right) \tag{1.4c}$$

pour les différentes orientations.

Les rapports $a_{\|}/a_i$ et $a_{\perp i}/a_i$ déterminent les composantes des tenseurs de déformations paralléle et perpendiculaire à l'interface :

$$\varepsilon_{\|} = \frac{a_{\|}}{a_i} - 1 \tag{1.5}$$

$$\varepsilon_{\perp i} = \frac{a_{\perp i}}{a_i} - 1 \tag{1.6}$$

1.4 Les discontinuités de bande

Loin de l'hétérojonction, dans le cœur des deux différents matériaux, les électrons sont soumis au potentiel volumique du matériau qui présente donc les propriétés électroniques (le gap et les bandes) caractéristiques de ce semiconducteur. Proche de l'hétérojonction, le potentiel cristallin change brutalement d'un matériau à l'autre. Ainsi sur quelques couches atomiques proches de l'interface, il y a un transfert de charges électriques. Ce transfert crée un dipôle interfacial, et par conséquent un saut de potentiel électrostatique d'un coté à l'autre de l'interface, qui se superpose aux potentiels cristallin. Hors de cette zone transitoire dont l'épaisseur est de l'ordre d'une distance interatomique, les électrons épousent les caractéristiques de chacun des deux semiconducteurs (gap, masse effective, ...etc), mais la position en énergie relative des bandes de valence est déterminée par ce

transfert de charge. A une échelle plus macroscopique, l'hétérojonction présente donc une discontinuité des bandes de valence.

Les méthodes théoriques utilisées dans les calculs de la structure électronique des solides massifs sont aussi convenables pour les microstructures semi-conductrices artificielles. Il existe plusieurs modèles pour calculer la discontinuité de la bande de valence [17, 18, 19, 20, 21], dont lesquels le niveau de référence d'énergie pour le super-réseau est déterminé à partir de ceux définis pour chaque semiconducteur isolé. Ces approches ne fournissent pas une description complète de la distribution électronique à l'interface. Par contre, le modèle proposé par Wei et Zunger [22], qui utilise des calculs de premiers principes et par conséquent, tient compte de tous les effets causés par l'interface. Ce modèle est l'équivalent théorique de la procédure utilisée dans la spectroscopie de la photo émission (XPS).

Dans ce modèle la discontinuité de la bande de valence ΔE_v et donnée par :

$$\Delta E_v\,(AX/BY) = \Delta E_{v,C'}^{BY} - \Delta E_{v,C}^{AX} + \Delta E_{C,C'}^{AX/BY} \tag{1.7}$$

où :

$$\begin{aligned} \Delta E_{v,C}^{AX} &= E_v^{AX} - E_C^{AX}, \\ \Delta E_{v,C'}^{BY} &= E_v^{BY} - E_{C'}^{BY} \end{aligned} \tag{1.8}$$

sont les séparations d'énergies entre les niveaux du cœur (C et C') et les maximum des bandes de valences pour les composés purs AX et BY. Le troisième terme dans l'équation (1.7) :

$$\Delta E_{C,C'}^{AX/BY} = E_{C'}^{BY} - E_C^{AX} \tag{1.9}$$

est la différence d'énergie de liaison de niveau du cœur entre les deux composés dans l'hétérojonction AX/BY. Pour calculer ΔE_v *naturelle* (non déformée) [22], $\Delta E_{v,C}^{AX}$ et $\Delta E_{v,C'}^{BY}$ sont calculées pour AX et BY en phase cubique avec leurs paramètres de réseaux d'équilibre. Par contre, ΔE_v déformée est obtenue en utilisant des structures tétragonales (déformée) [23] pour évaluer $\Delta E_{v,C}^{AX}$ et $\Delta E_{v,C'}^{BY}$. La différence entre les niveaux du cœur $\Delta E_{C,C'}^{AX/BY}$ est obtenue à partir du calculs effectués pour $(AX)_n/(BY)_n$. La periode n doit être large ($n \geq 3$).

Une fois la discontinuité des bandes de valence est connue, la discontinuité entre les bandes

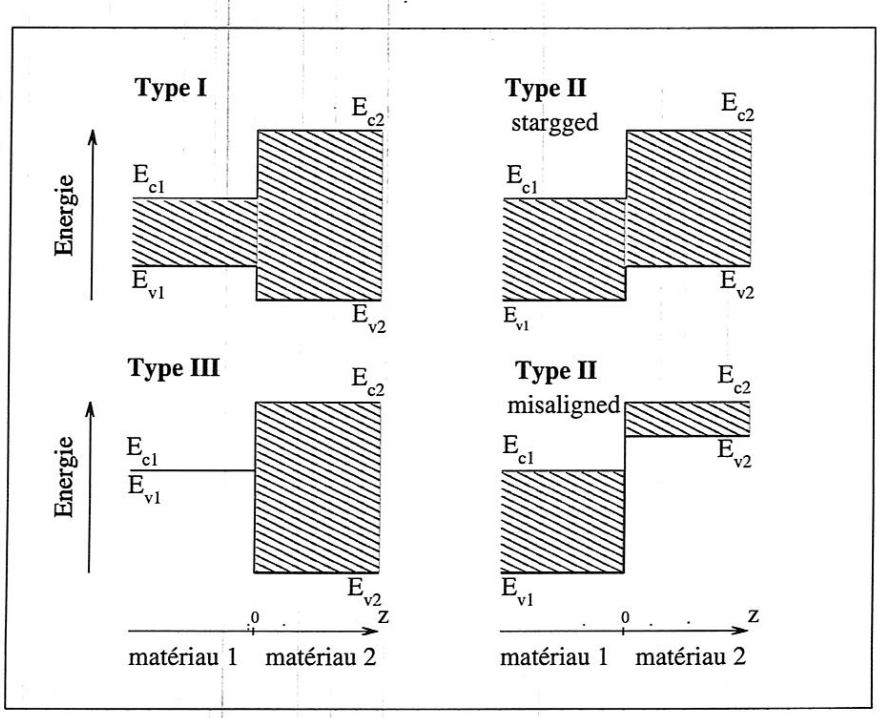

FIG. 1.5: Les différents types des hétérojonctions.

de conduction ΔE_c se déduit trivialement de la connaissance des gaps des matériaux. Elle est donnée par :

$$\Delta E_c^{AX/BY} = \Delta E_v^{AX/BY} + \Delta E_g, \tag{1.10}$$

avec $\Delta E_g = E_g^{AX} - E_g^{BY}$.

Selon les valeurs des gaps et la valeur de la discontinuité de la bande de valence, seuls trois types de structures sont possibles (figure 1.5) : (i) si le plus petit gap est entièrement inclus à l'intérieur du gap de l'autre semiconducteur l'hétérostructure est de type I, (ii) si une des discontinuités est plus grande que la différence des gaps mais plus petite que le grand gap l'hétérostructure est de type II (stargged) ou enfin (iii) une des discontinuités est plus grande que le grand gap on aura le type III.

Chapitre 2

La thèorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*

2.1 Introduction

Les solides sont des systèmes formés d'un assemblage d'atomes, chaque atome est constitué d'un noyau chargé positivement entouré par des électrons [24]. Il est indispensable de développer un formalisme valide et capable de décrire toutes les interactions dans ces systèmes. Les noyaux et les électrons forment un problème à plusieurs particules donc l'appel à la mécanique quantique est indispensable. En mécanique quantique l'étude d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha), \tag{2.1}$$

où

H : l'Hamiltonien exact de N corps,

Ψ : la fonction d'onde en fonction des coordonnées de tous les ions et les électrons,

r_i : le vecteur de position de l'électron i,

R_α : le vecteur de position de l'ion α,

E : est l'énergie du système.

avec

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2}{\sum_{\alpha,\beta}}' \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}, \tag{2.2}$$

où

p_i : la quantité de mouvement de l'électron i.

P_α : la quantité de mouvement de l'ion α.

m : la masse de l'électron.

M_α : la masse de l'ion α.

Z_α : la charge de l'ion α.

La sommation sur i et j s'effectue sur tous les électrons et la sommation sur α et β s'effectue sur tous les ions.

Les termes de cette équation représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des ions, l'énergie potentielle Coulombienne répulsive entre les électrons, celle entre les ions et l'énergie potentielle Coulombienne attractive entre les électrons et les ions.

L'équation de Schrödinger contient toutes les informations du système. Mais malheureusement, la résolution de cette équation devient de plus en plus difficile lorsque le nombre de particules augmente et pratiquement impossible pour un solide (le nombre de particule est de l'ordre de 10^{24}), donc il faut faire des approximations. Une simplification à ce problème est achevée en utilisant l'approximation de Born–Oppenheimer dont les noyaux sont considérés comme des charges ponctuelles fixes. Cela permet d'écrire la fonction d'onde Ψ comme le produit de deux fonctions, ϕ pour les electrons est ψ pour les ions. Dans cette approximation l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\left[\sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{e^2}{\mid r_i - r_j \mid} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{\mid r_i - R_\alpha \mid}\right] \varphi_n = E_n \varphi_n, \tag{2.3}$$

où R_α sont seulement des paramètres (ne sont pas des variables).

Depuis la formulation quantique dans les années 1920, deux majeures approximations ont été utilisées pour étudier les propriétés des atomes, molécules et solides : la théorie de Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [25]. La théorie de HF est beaucoup plus utilisée par la communauté de la chimie quantique, tandis que la DFT est la théorie dominante dans les calculs des solides. Dans ce chapitre en va discuter les concepts de base de la DFT. On va commencer par décrire les approximations de Hartree et de Hartree–Fock brièvement.

2.1.1 L'approximation de Hartree

Pour résoudre l'équation (2.3) on adopte une approche basée sur un principe variationnel.

Supposons que la fonction d'onde global du système à n particules φ peut être écrite sous forme d'un produit de fonctions d'onde individuel ϕ_i de toutes les particules constituants le système.

$$\varphi\left[(r_i)\right] = \phi_1(r_1)\,\phi_2(r_2)\cdots\phi_n(r_n) \tag{2.4}$$

Puis, on minimise l'énergie du système dans l'équation (2.3) par rapport à la variation des fonctions ϕ_i, ce qui donne une équation de Schrödinger effective pour chaque ϕ_i.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + e^2\sum_{j\neq i}\int\frac{|\,\phi_j(r)\,|^2}{|\,r_i - r\,|}dr - e^2\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{|\,r_i - R_\alpha\,|}\right]\phi_i(r_i) = \varepsilon\phi_i(r_i)\,, \tag{2.5}$$

- le premier terme représente l'énergie cinétique,
- le deuxième terme représente le potentiel Coulombien généré par tous les autres électrons,
- le troisième est le potentiel d'attraction Coulombien généré par les ions.

L'utilisation du produit des fonctions d'onde qui mène à l'équation effective de Schrödinger (2.5) est connue comme l'approximation de Hartree. L'évident inconvénient de cette approximation est que la fonction d'onde ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. De plus excès de chevauchement des fonctions d'onde dans les régions du potentiel Coulombien répulsif réduit la tendance à la cohésion dans cette approximation et prédit qu'il n'y a plus de cohésion dans les métaux.

Pour améliorer l'approximation de Hartree il faut incorporer le spin dans la fonction d'onde ; ce qui est l'approximation de Hartree–Fock.

2.1.2 L'approximation de Hartree–Fock

Dans cette approximation la fonction d'onde est un déterminant de Slater [26] formé par les fonctions mono–électroniques ϕ_i. Dans ce cas la fonction d'onde est antisymétrique

par rapport à l'inter-change des particules :

$$\varphi\left(\{r_i\}\right)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{pmatrix}\phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_n)\\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \vdots\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \phi_n(r_1) & \cdots & \cdots & \phi_n(r_n)\end{pmatrix} \tag{2.6}$$

La minimisation de l'énergie de l'Hamiltonien (2.3) par rapport à la variation des ϕ_i nous donne un Hamiltonien effectif peut différent de (2.5) :

$$\begin{aligned}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+e^2\sum_j\int\frac{\mid\phi_j(r_j)\mid^2}{\mid r_i-r_j\mid}dr_j-e^2\sum_\alpha\frac{Z_\alpha}{\mid r_i-r_\alpha\mid}\right].\phi_i(r_i)\\ -e^2\sum_\alpha\int\frac{\phi_j^*(r_i)\,\phi_j(r_i)\,\phi_i(r)}{\mid r_i-r_j\mid}dr_j=\varepsilon\phi_i(r_i)\end{aligned}, \tag{2.7}$$

les troix premiers termes sont les mêmes que dans l'approximation de Hartree, le quatrième terme est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien, ce dernier est appelé le terme d'échange.

Malgré que l'approximation de Hartree–Fock introduit le terme d'échange, la cohésion reste toujours sous-estimée, à ce moment on peut définir l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie obtenue par l'approximation de Hartree–Fock.

2.2 La thèorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité de charge ρ.
Hohenberg et Kohn [25] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie et que toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité. Pour un système d'électrons en interaction de spins non polarisés, l'énergie est donnée par :

$$E=E[\rho(r)] \tag{2.8}$$

et que l'énergie de l'état fondamental qui minimise cette fonctionelle est :

$$\frac{\partial E(\rho)}{\partial\rho}\mid_{\rho_0}=0; \tag{2.9}$$

ρ_0 est la densitè électronique exacte de l'état fondamental de N corps .

Cela donne une énorme simplification pour résoudre l'équation de Schrödinger (2.2) car le nombre de degré de liberté de $3N$ ($N \simeq 10^{24}$) se réduit à un degré de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à 3 dimensions.

Ce sont Thomas et Fermi [27, 28, 29] qui ont eu l'idée d'utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale dans la théorie quantique des atomes et molécules.

Par exemple : les propriétés d'un gaz ideal d'électrons (énergie, potentiel chimique, compréssibilité ... etc) sont tous déterminées complètement par la densité. Dans le cas où la densité est déterminée aussi par les positions des ions, l'équation (2.8) s'écrit :

$$E = E\left[\rho\left(r, R_\alpha\right)\right] \tag{2.10}$$

où R_α sont toujours des paramètres (pas des degrée de liberté), puisque le théorème s'applique pour chaque ensemble de cœurs ioniques dont les positions sont fixes. L'équation (2.10) est la base de la DFT.

L'idée de base de Hohenberg pour résoudre l'équation (2.3) est de considérer que chaque électron se déplace dans un potentiel effectif moyen V_{eff} généré par les autres électrons et ions. Ce potentiel doit être trouvé d'une manière auto–cohérente (self–consistent), puisque la fonction d'onde de chaque électron est inclue dans le potentiel effectif v_{eff} des autres électrons. Notons que les életrons sont remplacés par des électrons effectifs avec la même densité total qui se déplace comme des particules indépendantes dans un potentiel effectif.

L'équation de Schrödinger qui détermine les fonctions d'onde des électrons effectifs est sous la forme générale suivante :

$$[\frac{-\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + V_{eff}]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \tag{2.11}$$

où ψ_i reproduit la densité de charge exacte suivante :

$$\rho\left(r\right) = \sum_i n_i \mid \psi_i\left(r\right) \mid^2, \tag{2.12}$$

n_i : est le nombre d'occupation ($n_i = 0$ où $n_i = 1$) pour la $i^{ème}$ état.

ψ_i : les ψ_i ne représentent pas des quasi–particules, elles constituent seulement une approche pour représenter la densité de charge totale.

Dans la DFT, l'énergie totale se décompose en :

$$E = T + e^2 \int \frac{\rho(r)\,\rho(r')}{\mid r - r' \mid} dr dr' - e^2 \sum_{\alpha} \int \frac{Z_\alpha \rho(r)}{\mid R_\alpha - r \mid} + E_{xc}[\rho] \tag{2.13}$$

Les termes les plus simples à comprendre sont le second et le troisième : le second decrit la répulsion coulombienne entre les électrons et le troisième represente l'attraction entre les électrons et les ions ; tout ces termes sont essentiellement d'origine classique. Le terme T est la somme des énegies cinétiques de tous les électrons effectifs qui se déplaçent indépendamment dans un potentiel effectif. Les fonctions d'ondes de ces particules sont données par l'équation (2.12), T est donnée par :

$$T = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i n_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i(r)\, dr \tag{2.14}$$

Comme ce terme décrit le déplacement indépendant de ces électrons (libre), les correlations dynamiques sont exclues automatiquement.
Le dernier terme de (2.13) inclu toutes les contributions d'échange et de correlation.
L'énergie d'échange tend à réduire la répulsion coulombienne entre les électrons de spins parallèles (comme dans l'approximation de Hartree–Fock). D'autre part l'énergie de correlation est due au même effet mais pour les électrons de spins antiparallèles, de plus cette énergie est le resultat de la correlation dynamique entre les életrons.

2.2.1 Les équations de Kohn-Sham

Etant donné l'éxpression (2.13) pour l'énergie, on a besoin d'une procédure pour implémenter la DFT dans les calculs pratiques. En addition à cette énergie, l'équation clef est (2.12) pour la densité de N particules en terme des fonctions d'onde d'une seule particule, et l'énergie stationnaire (2.9) ; la variation du premier ordre en ρ pour sa valeur de l'état fondamental. Notons que s'il y a un changement quelconque des fonctions d'onde il aura un changement de ρ correspondante. La condition varationnelle (2.11) peut être

utilisée pour dériver la condition pour que les ψ_i produisent la densité de l'état fondamental. Cela est obtenu en substituant (2.13) et (2.12) dans (2.9) en interprétant ρ comme variable pour chaque ψ_i .

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \tag{2.15}$$

où le potentiel effectif est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_c(r) + V_{xc}[\rho(r)] \tag{2.16}$$

où

V_c : est le potentiel Coulombien.

V_{xc} : est le potentiel d'échange et de corrélation.

Ces équations sont nommées les équations de *Kohn–Sham*. Les fonctions d'onde obtenues par la résolution de ces équations nous donnent la densité de l'état fondamental qui minimise l'énergie total et forment une base orthonormée

$$\int \psi_i^*(r)\,\psi_j(r)\,dr = \delta_{i,j} \tag{2.17}$$

Le potentiel Coulombien dans (2.15) est obtenue a partir de l'énergie dans (2.14) par :

$$V_c(r) = -e\int \frac{\rho(r')}{|\,r \quad r'\,|}dr + e^2\sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\,R_\alpha - r\,|}, \tag{2.18}$$

cette équation est d'origine purement classique car V_c est la solution de l'équaiton de Poisson.

$$\nabla^2 V_c(r) = -4\pi e^2 q(r), \tag{2.19}$$

où $q(r)$ est la somme des densités de charge des ions et des électrons.

$$q(r) = \rho(r) + \sum_\alpha Z_\alpha \delta(r - R_\alpha) \tag{2.20}$$

Le potentiel d'échange et de correlation V_{xc} est relié à l'énergie d'échange et de correlation E_{xc} par :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \tag{2.21}$$

Cette équation est formellement exacte dans le sens qu'aucune approximation est introduite lors de sa dérivation. Cependant, si les expressions pour l'énergie cinétique et l'énergie potentielle coulombienne sont connues, il n'y a aucune façon pour obtenir les énergies d'échange et de correlation et les potentiels d'échange et de correlation .
Par conséquence, l'utilisation des équations de Kohn–Sham d'une manière purement formelle signifie que le terme d'échange et de correlation doit assumer une forme particulière.

2.2.2 Approximation de la densité locale

Le théorème de Kohn–Sham [30] exige que l'énergie d'échange et de correlation et le potentiel d'échange et de correlation doivent être des fonctionnelles de la densité totale des électrons ρ. L'approximation largement adoptée pour cette fonctionnelle est l'approximation de la densité locale qui considère que E_{xc} dépend uniquement de la valeur locale de ρ [31] :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r)\, \varepsilon_{cx}(r)\, dr \tag{2.22}$$

cette approximation est valable dans les cas suivants :

1. l'échange et la correlation sont dominés par la densité $\rho(r)$ aux voisinage du point r.
2. ces effets ne varient pas beaucoup avec la position.

La LDA marche bien pour plusieurs métaux, mais elle a échoué pour les systèmes dont la variation de la densité est rapide, telque les systèmes qui contient les électrons f. Donc, la LDA est exacte pour un système d'électrons en intéractions avec une densité constante, elle devient moins précise quand la variation de la densité devient appréciable.

L'implémentation de la LDA a besoin d'une fonctionnelle pour ε_{xc}, c'est-à-dire l'énergie d'échange et de correlation par électron comme fonction de la densité des électrons.
Cette quantité a été étudiée pour un système d'électrons en interactions avec une densité de charge constante (à cause de la présence d'une charge uniforme positive, afin de rendre le système neutre). Cette charge est nomée "gaz électronique unifotme" ; pour un gaz

électronique uniforme, on peut écrire :

$$V_{xc} = V_x + V_c \tag{2.23}$$

où :V_x et V_c sont donnés par :

$$V_x = -2\left(\frac{3}{\pi}\rho\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$V_c = -cln\left(1 + \frac{1}{x}\right)$$

avec $c = 0.0225$; $x = \frac{r_s}{21}$; $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$. Dans ces équations, les énergies sont en unité de *Hartree* (1 *Hartree* = 27.21165 eV) et l'unité de la densité d'électron est le nombre d'électron par rayon de Bohr cube.

Plusieurs calculs durant les derniers 40 ans ont révélé quelques inconvénients de la LDA en comparaison avec les résultats expérimentaux. Par exemple, la LDA sous–éstime les longeurs des liaisons, et par conséquent surestime le module de compressibilité B. Un autre problème connue est que la LDA sous-estime le gap d'energie pour les isolants.

2.2.3 Approximation du gradient généralisé

La LDA est fiable pour un gaz électronique uniforme, une tentative pour l'améliorer est de considérer que l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f\left[\rho\left(r\right), \nabla\rho\right] dr \tag{2.24}$$

ceci représente l'approximation du gradient généralisé GGA [32].

2.2.4 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto-cohérent (self–consistent), c'est-à-dire on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham [33], mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge du départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Le cycle de calcul est illustré dans la figure (2.1).

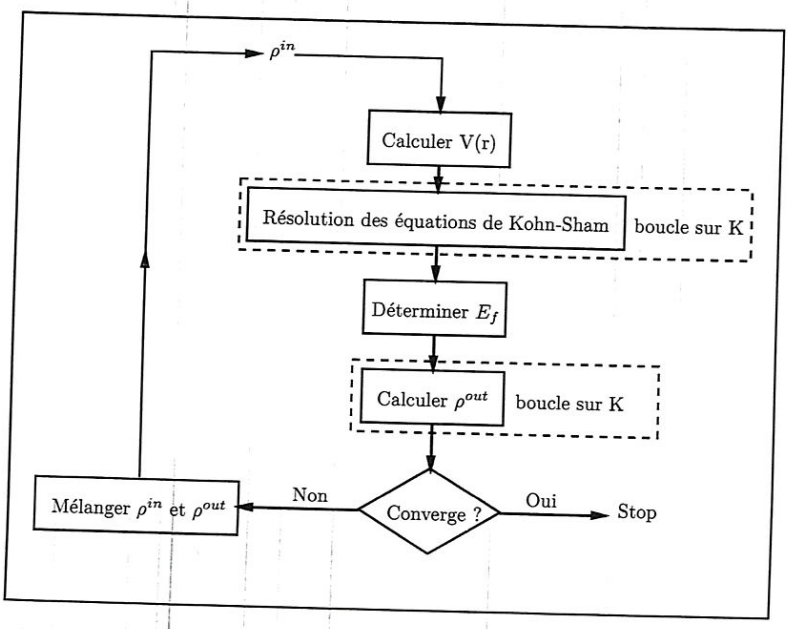

FIG. 2.1: Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de *Kohn-Sham*

2.3 Méthodes de résolution des équations de Kohn–Sham

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes qui peuvent résoudre les équations de Kohn–Sham appliquées pour les solides. Elles se diffèrent surtout dans leurs vitesses de calcul, la précision et leurs applications. Parmi les approches qui donnent des solutions plus au moins exactes des équations de Kohn–Sham, on cite quelques unes ci–dessous.

2.3.1 La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (les liaisons fortes LCAO)

Bloch [34] a été le premier qui a proposé l'approximation des liaisons fortes (LCAO) [19]. Elle consiste à exprimer la fonction d'onde d'un électron $\Psi(\vec{r})$, d'énergie E comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\varphi_a\left(\vec{r}-\vec{R}_i\right)$:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_i} C_{\vec{R}} \varphi_a\left(\vec{r}-\vec{R}_i\right), \tag{2.25}$$

où $\vec{R}_i$ est le vecteur de position de l'atome i et a indique les nombres quantiques n, l et m. Le réseau est périodique, les coefficients $C_{\vec{R}}$ sont choisis de manière que $\Psi(\vec{r})$ vérifie

la condition de périodicité de Bloch :

$$\Psi\left(\vec{r}+\vec{R}\right)=e^{i\vec{k}\vec{R}}\Psi\left(\vec{r}\right) \tag{2.26}$$

où $\vec{R}$ étant le vecteur de translation et $\vec{k}$ le vecteur d'onde.

L'équation (2.25) pourrait être satisfaite si $C_{\vec{R}}$ était de la forme $C_{\vec{R}}=e^{i\vec{k}\vec{R}}$, ce qui donne :

$$\Psi\left(\vec{r}\right)=\sum_{\vec{R}_i}e^{i\vec{k}\vec{R}}\varphi_a\left(\vec{r}-\vec{R}_i\right) \tag{2.27}$$

Cette fonction est appelée la sommation de Bloch, elle permet de décrire les électrons fortement liés aux atomes du réseau dans lequel le potentiel périodique est faible par rapport au potentiel atomique.

L'hamiltonien à un électron de l'ensemble du cristal est donné par :

$$H=H_{at}+\Delta U\left(\vec{r}\right) \tag{2.28}$$

où H_{at} est l'hamitonien atomique pour l'atome centré en $R=0$:

$$H_{at}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U_{at}\left(\vec{r}\right) \tag{2.29}$$

$\Delta U\left(\vec{r}\right)$ est l'opérateur de perturbation :

$$\Delta U\left(\vec{r}\right)=U\left(\vec{r}\right)-U_{at}\left(\vec{r}\right) \tag{2.30}$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[H_{at}+\Delta U\left(\vec{r}\right)\right]\Psi_k\left(\vec{r}\right)=E\left(\vec{k}\right)\Psi_k\left(\vec{r}\right) \tag{2.31}$$

Par exemple l'énergie $E\left(\vec{k}\right)$ pour un état quantique n non dégénéré est donnée par :

$$E\left(\vec{k}\right)=E_n-\alpha-\gamma\sum_{\vec{R}_i}e^{i\vec{k}\vec{R}} \tag{2.32}$$

où E_n est l'énergie d'un électron (atome isolé) donné, α l'énergie d'interaction électrostatique entre noyaux et γ l'énergie d'interaction avec les proches voisins.

avec :

$$E_n=\int\varphi_a^*\left(\vec{r}-\vec{R}_i\right)H_{at}\varphi_a\left(\vec{r}-\vec{R}_i\right)dV \tag{2.33}$$

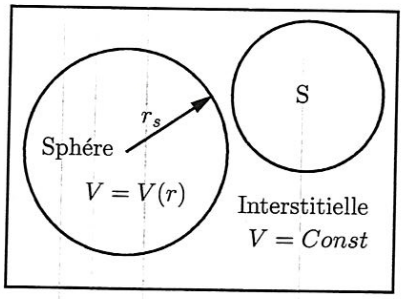

FIG. 2.2: Le potentiel muffin-tin.

et

$$\alpha = \int \Delta U(\vec{r}) \, |\varphi_a(\vec{r})|^2 dV \tag{2.34}$$

$$\gamma = \int \varphi_a^* \left(\vec{r} - \vec{R}_j\right) \Delta U(\vec{r}) \, \varphi_a \left(\vec{r} - \vec{R}_i\right) dV \tag{2.35}$$

la sommation dans l'equation (2.32) est sur les plus proches voisins.

L'approximation LCAO s'applique particulièrement bien à la description des bandes d'énergie des métaux de transition, dans lesquels le recouvrement des orbitales d est faible, comme elle s'applique aussi bien à la description des isolants.

2.3.2 La méthode des ondes planes augmentées

La méthode APW (Augmented plane wave method) a été introduite par Slater en 1937 [35, 36]. L'idée de base est de diviser l'espace en sphères continues entourant chaque atome et une région interstitielle entre ces sphères. Le potentiel est moyenné sphériquement en estimant que chaque centre d'atome est pris comme centre de la sphère et un volume moyen à l'intérieur de la région interstitielle.

Alors le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r < r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \tag{2.36}$$

La solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères est obtenue par la transformation en coordonnées sphériques avec séparation des variables radiales et ongulaires.

Les fonctions propres sont données par le produit de la fonction radiale $U_\ell(r)$ et les harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(r)$. Dans la région interstitielle le potentiel est supposé constant et les solutions sont des ondes planes.

Une conséquence du choix du potentiel est que les fonctions d'ondes vont être écrites dans deux bases différentes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi^{(1)} = \dfrac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum\limits_{G} C_G \exp\left[i\left(G+K\right)r\right] \\ \varphi^{(2)} = \sum\limits_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r)\, Y_{\ell m}(r) \end{cases} \tag{2.37}$$

où :

G : est un vecteur du réseau réciproque ;

$Y_{\ell m}$: sont des harmoniques sphériques ;

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

Une fois cette base est définie la solution correspondante à un potentiel quelconque doit être représentée comme une superposition des fonctions de cette base.

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères, puisque le potentiel possède la symétrie sphérique. $U_l(r)$ sont des fonctions radiales, solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dU_\ell}{dr}\right] + \left[\varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r)\right] U_\ell(\varepsilon, r) = 0 \tag{2.38}$$

La solution $U_l(r)$ dépend de l'énergie ε de l'état considéré comme paramètre. Les fonctions d'ondes doivent être régulières à l'origine des coordonnées. Car il y a deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (2.38) pour chaque valeur de ε et une seule conditions aux limites. Donc il n y'a aucune condition imposée au paramètre ε et les coefficients $A_{\ell m}$ sont aussi arbitraires. La recherche des coefficients $A_{\ell m}$, se fait avec la condition de continuité des fonctions d'ondes à la limite des sphères MT.

Pour vérifier cette condition on développe les ondes planes en fonction des harmoniques sphériques, sachant que :

$$\exp i\left[\vec{k}+\vec{g}\right]\vec{r} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{-\ell}^{+\ell} i^\ell j_\ell\left(\left|\vec{k}+\vec{g}\right|\right) y_{\ell m}(\theta,\varphi)\, y^*_{\ell m}(\theta_{\vec{g}},\varphi_{\vec{g}}) \tag{2.39}$$

où,

$|\vec{k}+\vec{g}|$, $(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}})$: sont les coordonnées sphériques du vecteur $(\vec{k}+\vec{g})$,

$J_l(x)$: sont les fonctions de Bessel sphériques.

Insérons l'équation (2.39) dans l'équation (2.37) en faisant $r = r_s$ et $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$ (rappelons que r_s représente le rayon de la sphère MT), on peut déterminer les coefficients $A_{\ell m}$:

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\sqrt{\Omega} U_{\ell}(r)} \sum_{G} C_G J_{\ell}\left(|K+G|\, R\right) Y^{*}_{\ell m}(K+G) \tag{2.40}$$

Donc les solutions prennent la forme :

$$\phi^{(2)}_{\vec{g}}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\ell,m} i^{\ell} \frac{j_{\ell}\left(\left|\vec{k}+\vec{g}\right| \vec{r_s}\right)}{U_{\ell}(\varepsilon, r_s)} U_{\ell}(\varepsilon, r)\, Y_{\ell m}(\theta, \phi)\, Y^{*}_{\ell m}(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \tag{2.41}$$

La solution (2.37) est appelée l'onde plane augmentée, elle satisfait la condition de périodicité de *Bloch*. A l'intérieur des sphères elle représente des solutions de l'équation de Schrödinger qui n'est pas le cas dans la région interstitielle, par conséquent la fonction ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier. Pour résoudre ce problème, la solution de l'équation de Schrödinger va être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes planes augmentées :

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} b_{\vec{g}} \varphi_{\vec{g}}(\vec{r}) \tag{2.42}$$

Les coefficients peuvent être déterminés en imposant à la fonction de satisfaire l'équation de Schrödinger. Le calcul de l'énergie ε se fait par la méthode variationnelle : on choisit la fonctionnelle $\wedge$ donnée par :

$$\wedge = \int_{\Omega_0} (L - \varepsilon \psi \psi^{*})\, d\vec{r} \tag{2.43}$$

où :

$$L = \nabla\psi^{*}\nabla\psi + U\psi^{*}\psi \tag{2.44}$$

et la condition de sa minimisation, on obtient les valeurs propres de l'équation de Schrödinger.

Substituons (2.42) dans (2.44) on obtient la forme quadratique des coefficients $b_{\vec{g}}$. Par minimisation de la fonctionnelle $\wedge$ ($\delta\wedge = 0$), on arrive à un système d'équations

algébriques linéaires et homogènes :

$$\sum_{\vec{g}'} \left(L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}\right) b_{\vec{g}'} = 0 \tag{2.45}$$

La condition d'existence de solutions pour ce système conduit à une équation séculaire qui donne les valeurs propres ε en fonction de $\vec{k}$:

$$\det\left|L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}\right| = 0 \tag{2.46}$$

avec :

$$L_{gg} = \int_{\Omega_0} \left(\nabla\varphi_{\vec{g}}\nabla\varphi_{\vec{g}'} + U\varphi^*_{\vec{g}}\varphi_{\vec{g}'}\right) d\vec{r} \tag{2.47}$$

et

$$S_{\vec{g}\vec{g}'} = \int \varphi^*_{\vec{g}}\varphi_{\vec{g}} d\vec{r} \tag{2.48}$$

Dans les équations (2.47, 2.48) l'intégration dans le volume Ω_0 se fait en deux étapes : l'intégration dans le volume $(\Omega_0 - \Omega_b)$ en dehors de la sphère et l'intégration dans le volume $(\Omega_b = \frac{4}{3}\pi.r_b^3)$ à l'intérieur de la sphère.

$$\int_{\Omega_0-\Omega_b} \left(\nabla\phi^{(2)*}_{\vec{g}}\nabla\phi^{(2)}_{\vec{g}'} - \varepsilon\phi^{(2)*}_{\vec{g}}\phi^{(2)}_{\vec{g}'}\right) d\vec{r} = \left[\left(\vec{k}+\vec{g}\right)\left(\vec{k}+\vec{g}'\right) - \varepsilon\right] \left\{\delta_{\vec{g}\vec{g}'} - \frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0}\frac{j_\ell\left(|\vec{g}-\vec{g}'|\, r_b\right)}{|\vec{g}-\vec{g}'|}\right\} \tag{2.49}$$

La formule de Green nous permettra de passer d'une intégrale de volume à une intégrale de surface et on écrit :

$$\int_{\Omega_b} \left\{\nabla\varphi^{(1)*}_{\vec{g}}\nabla\varphi^{(1)}_{\vec{g}'} + (u-\varepsilon)\,\varphi^{(1)*}_{\vec{g}}\varphi^{(1)}_{\vec{g}'}\right\} d\vec{r} = \int_{\Omega_b} \varphi^{(1)*}_{\vec{g}}\left(-\nabla^2 + u - \varepsilon\right)\varphi^{(1)}_{\vec{g}} d\vec{r} + \int_{\Sigma} \varphi^{(1)*}_{\vec{g}}\nabla\varphi^{(1)}_{\vec{g}'} d\vec{r} \tag{2.50}$$

où Σ est la surface de la sphère.

$$F = \nabla\psi^*\nabla\psi + \left[V(\vec{r}) - \varepsilon\right]\psi^*\psi \tag{2.51}$$

Selon la méthode variationnelle l'équation (2.51), l'intégrale de volume dans l'équation (2.44) s'annule et à l'aide de l'équation (2.40), l'intégrale de surface peut être exprimée sous la

forme :

$$\frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\,p_\ell\left(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'}\right)j_\ell\left(\left|\vec{k}+\vec{g}'\right|r_b\right)j_\ell\left(\left|\vec{k}+\vec{g}\right|r_b\right)L_\ell\left(\varepsilon,r_b\right) \tag{2.52}$$

où :

$P_\ell(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'})$: est le polynôme de Legendre.

$\theta_{\vec{g}\vec{g}'}$: est l'angle entre les vecteurs $(\vec{k}+\vec{g})$ et $(\vec{k}+\vec{g}')$.

$L_\ell(\varepsilon,\vec{r}) = \left\{\frac{d}{dr}\ln R_\ell(\varepsilon,\vec{r})\right\}_{\vec{r}=\vec{r}_b}$.

Ajoutons (2.49) à (2.52), on obtient une expression pour les éléments de matrice de l'équation séculaire (2.46)

$$\left(L_{\vec{g}\vec{g}'}-\varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}\right)=\left[\left(\vec{k}+\vec{g}\right)\left(\vec{k}+\vec{g}'\right)-\varepsilon\right]\delta_{\vec{g}\vec{g}'}+\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \tag{2.53}$$

où

$$\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'}=\frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0}\Big\{-\left[\left(\vec{k}+\vec{g}\right)\left(\vec{k}+\vec{g}'\right)-\varepsilon\right]j_\ell\left(|\vec{g}-\vec{g}'|\,\vec{r_b}\right)+\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)$$
$$p_\ell\left(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'}\right)j_\ell\left(\left|\vec{k}+\vec{g}'\right|r_b\right)j_\ell\left(\left|\vec{k}+\vec{g}\right|r_b\right)L_\ell\left(\varepsilon,r_b\right)\Big\} \tag{2.54}$$

Dans la notation de l'équation (2.53) et (2.54) le système d'équation (2.45) prend la forme :

$$\left[\left(\vec{k}+\vec{g}\right)^2-\varepsilon\right]b_{\vec{g}}+\sum_{\vec{g}'}\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'}b_{\vec{g}'}=0 \tag{2.55}$$

Les coefficients $b_{\vec{g}}$ et par conséquent les fonctions d'ondes peuvent être déterminées à partir du système d'équations homogènes et linéaires (2.55), en annulant le déterminant de cette équation, on obtient une équation séculaire (2.46) qui prend dans la notation des équations (2.53) et (2.54) la forme suivante :

$$\det\left|\left[\left(\vec{k}+\vec{g}\right)^2-\varepsilon\right]\delta_{\vec{g}\vec{g}'}+\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'}\right|=0 \tag{2.56}$$

L'équation (2.56) est utilisée pour trouver le spectre des valeurs propres d'énergie de l'électron $\varepsilon(\vec{k})$. Afin de trouver $\varepsilon(\vec{k})$, on donne une valeur à $\vec{k}$, puis on calcule le déterminant séculaire pour une valeur de ε donnée, puis on fait varier ε pour obtenir la solution du déterminant séculaire. Les valeurs de ε trouvées pour les différentes valeurs de $\vec{k}$ forment ainsi la relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$.

2.3.3 La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO)

Une autre méthode basée sur l'approximation Muffin–Tin a été développée par Anderson en 1975 [37]. C'est la méthode linéaire des orbitales Muffin–Tin (LMTO).
Dans la région sphérique les fonctions de base sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée, par contre dans la la région interstitielle sont des solutions de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \tilde{\chi}_{lm} = 0 \tag{2.57}$$

où $\tilde{\chi}_{lm}$ est représentée par des harmoniques sphériques :

$$\tilde{\chi}_{lm} = r^{-l-1} i^l Y_{lm}(\vec{r}) \tag{2.58}$$

La fonction χ_{lm} est utilisée dans la région sphérique de rayon r_s. $\tilde{\chi}_{lm}$ et χ_{lm} sont égales à la limite des sphères. Donc, χ_{lm} s'écrit sous la forme :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = \chi_{lm}(\vec{r}) + [\chi_{lm}(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{lm}(\vec{r})]\,\theta(\vec{r}) \tag{2.59}$$

avec :

$$\theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r < r_b \\ 0 & \text{pour } r > r_b \end{cases} \tag{2.60}$$

La densité de charge électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ}{}' \sum_{lm,l'm'} A^*_{l'm'} A_{lm} \left[\tilde{\chi}^*_{l'm'} \tilde{\chi}_{l'm'} + (\chi^*_{l'm'} \chi_{lm} - \tilde{\chi}^*_{lm} \tilde{\chi}_{lm})\,\theta(\vec{r})\right] \tag{2.61}$$

Chapitre 3

La méthode linéaire de l'onde plane augmentée

3.1 Introduction

La méthode linéaire de l'onde plane augmentée FP–LAPW *(Full Potential Linear Augmented Plane Wave)* [33] dérive de la méthode APW ; mais cette dernière a rencontré quelques difficultés. Parmi ces problèmes on trouve :

- Le manque de liberté variationelle : dans le cas où le paramètre ε_l est pris fixe plutôt que variationel les APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger seulement pour $E = \varepsilon_l$, ceci signifie que les énergies à un point donné $(\vec{k})$ ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation de l'hamiltonien.
- Dans la relation (2.40) les coefficients $A_{\ell m}$ contiennent le terme U au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie ε à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction U s'annule, dans ce cas les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.
- L'utilisation d'un potentiel du cristal est une tache très difficile, puisque les bandes ont des caractères d'orbitales très déférents dans les sphères, donc elles leur correspondent des potentiels effectifs différents, ceci diffère de la moyenne sphérique utilisée dans la détermination des fonctions radiales.

3.2 Principe de la méthode FP-LAPW

En 1975 Anderson a proposé la méthode LAPW [37] pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW en modifiant les fonctions de la base. A l'intérieur des sphères il a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales U_ℓ et leurs dérivées $\dot{U}_\ell$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ et les fonctions d'onde plane sont définies comme dans la méthode APW, ainsi la nouvelle base (LAPW) s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp\left[i\left(K+G\right)\right] r & \in I \\ \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)\right] Y_{\ell m}(r) & \in S. \end{cases} \tag{3.1}$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2 \frac{dU_\ell}{dr}\right] + \left[\varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r)\right] U_\ell(\varepsilon, r) = 0, \tag{3.2}$$

tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell\right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \tag{3.3}$$

Les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction $\dot{U}_\ell$, ils sont de même nature que $A_{\ell m}$. Si E_ℓ diffère un petit peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, alors on peut écrire :

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r\dot{U}_l(r) + O\left((\varepsilon - E_l)^2\right). \tag{3.4}$$

Malgré que la méthode FP–LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de sphère MT, elle perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'ondes trés correctement. Les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et de $(\varepsilon - E_l)^4$.

3.3 Le rôle des énergies de linéarisation E_ℓ

Avant de détailler la méthode LAPW, on doit parler du rôle des énergies de linéarisation E_ℓ. La méthode LAPW dérive de la méthode APW et se réduit à elle essentiellement

lorsque E_ℓ est égale à l'énergie de bande ε, en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a déjà vu sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$. Ceci indique le meilleur choix de paramètre E_ℓ doit être au centre de la bande où on veut obtenir de bon résultats. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_ℓ, en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_ℓ , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur pose un problème et les calculs vont échouer (particulièrement pour les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides). Cependant, les fonctions augmentées $U_\ell(r) Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire ℓ.

3.4 Détermination des fonctions de base

Les fonctions de base de la méthode FP–LAPW sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_ℓ fixe et des ondes plane dans la région interstitielle. Ainsi, les étapes nécessaires pour la construction des fonctions de base de cette méthode sont :

1. La détermination des fonctions radiales $U_{\ell m}(r)$ et $\dot{U}_{\ell m}(r)$.
2. La détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$.

Remarquons aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

3.4.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel sphérique et une énergie de linéairisation E_ℓ, si on utilise les unités atomiques on aura :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell\right\} rU_\ell(r) = 0 \tag{3.5}$$

où : $V(r)$ est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $\ell = 0$.

En appliquant la condition aux limites $rU_\ell(0) = 0$ la dérivée de l'équation (3.5) par rapport à l'énergie E_ℓ est :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell\right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \tag{3.6}$$

Il est impératif que les solutions radiales soient normalisées á l'intérieur des sphères muffin-tins

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_\ell(r)]^2 \, dr = 1 \tag{3.7}$$

$U_\ell$est une solution de l'équation inhomogène (3.6) de la forme :

$$h_\ell \dot{U}_\ell - E\dot{U}_\ell = U_\ell \tag{3.8}$$

en utilisant la condition de normalisation (3.7) il est bien clair que la fonction et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r)\, \dot{U}_\ell(r)\, dr = 0 \tag{3.9}$$

La fonction $\dot{U}_\ell(r)$ est normalisée,

$$N_\ell = \int_0^{R_\alpha} \left[r\dot{U}_\ell(r)\right]^2 dr = 1 \tag{3.10}$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 \left[U'_\ell(R_\alpha)\, \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha)\, \dot{U}'_\ell(R_\alpha)\right] = 1 \tag{3.11}$$

avec

$$U'_\ell(E,r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E,r)}{\partial r}\right)$$

et

$$\dot{U}_\ell(E,r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E,r)}{\partial E}\right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_\ell(r)$ et $\dot{U}_\ell(r)$ numériquement et la fonction U_ℓ peut être développée sous la forme :

$$U_\ell(E+\delta) = U_\ell(E) + \delta\dot{U}_\ell(E) + \ldots \tag{3.12}$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_\ell$, soit $\|\dot{U}_\ell\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_ℓ, en particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand :

$$\|\dot{U}_\ell\| \cdot |E_\ell - E| \leqslant 1$$

Si un tel choix n'est pas disponible, plusieurs options sont disponibles :

1. diviser la serie d'énergie en plusieurs fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_ℓ appartenant à chaque état.
2. utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
3. réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_\ell(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées.

3.4.2 Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [41], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [33]. Donc on peut dire que les modifications sont introduites seulement dans les sphère muffin-tin, et par quenséquant les fonctions radiales et les composantes de l'Hamiltonien correspondant.
La modification relativiste consist à remplacer les équations (3.6) et (3.7) par les équations de *Dirac* et leurs dérivées par rapport à l'énergie.
L'hamiltonien de *Dirac* est donné par :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)\, mc^2 + V(r) \tag{3.13}$$

où :

c : est la vitesse de la lumière,

p : est l'impulsion,

m : est la masse de l'électron,

αet β : sont deux matrices données par

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

Où σ est la matrice de spin de *Pauli.*

On considère les ψ's comme solution de l'équation de *Dirac*, alors elles sont des vecteurs propres de H_D, on peut les écrire à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}$$

où : Φ est la petite composante de la fonction d'onde et χ la grande.

L'équation de Schrödinger

$$H_D\psi = \varepsilon\psi$$

conduit à :

$$c\,(\sigma p)\,\chi = (\varepsilon - V)\,\Phi \tag{3.15}$$

$$c\,(\sigma p)\,\Phi = \left(\varepsilon - V + 2mc^2\right)\chi \tag{3.16}$$

A partir de ces deux équations, on obtient :

$$\frac{1}{2m}\,(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\,\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \tag{3.17}$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \simeq 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \tag{3.18}$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \tag{3.19}$$

et

$$(\sigma\nabla V)\,(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma\,[\nabla, p] \tag{3.20}$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\,(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\,(\sigma\,[\nabla V, p]\,\Phi) = \varepsilon\Phi \tag{3.21}$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (3.21) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\left(\vec{L}\vec{s}\right)\right]\Phi = \varepsilon\Phi \tag{3.22}$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de Darwin [41] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère devient :

$$\psi_{n\kappa} = \begin{bmatrix} g_\kappa \chi_{\kappa\mu} \\ -f_\kappa \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \tag{3.23}$$

et les fonction f_κ et g_κ vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_\kappa}{dr} = f'_\kappa = \frac{1}{c}(V - E)\, g_\kappa + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right) f_\kappa \tag{3.24}$$

$$\frac{dg_\kappa}{dr} = g'_\kappa = -\left(\frac{\kappa + 1}{r}\right) g_\kappa + 2Mc f_\kappa \tag{3.25}$$

où

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \tag{3.26}$$

κ, est le nombre relativiste donné par $\imath$ et $\jmath$, $\chi_{\kappa\mu}$ est l'opérateur de spin.

Le traitement des deux équations couplées (3.24) et (3.25) donne :

$$\begin{aligned}\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g''_\kappa + \frac{2}{r}g'_\kappa - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_\kappa\right] - V' g'_\kappa / 4M^4c^2 \\ + V g_\kappa - \frac{\kappa+1}{r}V' g' / 4M^4c^2 = E g_\kappa\end{aligned} \tag{3.27}$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de $\kappa(\kappa = \ell$ ou $\kappa = -(\ell+1))$ est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par *Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al.* [42]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_\kappa = \frac{1}{2Mc} g'_\kappa \tag{3.28}$$

qui donne, compte tenu de l'équation (3.25)

$$f_\kappa = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mcr}(\kappa + 1)\, g'_\kappa \tag{3.29}$$

à partir de l'équation (3.27), en négligeant le dernierterme et en remplaçant g'_κ par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_\ell = -\frac{2}{r}\phi'_\ell + \left[\frac{\ell\,(\ell+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}\,(V-E)\right] g_\ell \tag{3.30}$$

dans laquelle on a remplacé l'indice κ par ℓ. Les équations (3.28) et (3.29) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de *Dirac*.

L'équation (3.23) devient :

$$\psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} \widetilde{\Phi} \\ \\ \widetilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{\kappa\mu} \\ \\ -i\left(-\phi_\ell + \frac{\kappa+1}{2Mcr} g_\ell\right) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \tag{3.31}$$

et l'équation (3.31) écrite avec les nombres quantiques ℓm :

$$\psi_{\ell m s} = \begin{bmatrix} g_\ell y_{\ell m} \chi_s \\ \\ \frac{i}{2Mc}\sigma_r \left(-g'_\ell + \frac{1}{r} g_\ell \sigma L\right) y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \tag{3.32}$$

où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (3.29) et (3.30) Louks [44] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_\ell = r g_\ell \\ Q_\ell = r c \phi_\ell \end{cases} \tag{3.33}$$

qui donne :

$$p'_l = 2MQ - \frac{1}{r} P_l \tag{3.34}$$

$$Q'_\ell = \frac{1}{r} Q_\ell + \left[\frac{\ell\,(\ell+1)}{2Mr^2} + (V-E)\right] P_\ell \tag{3.35}$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que celle utilisé pour l'équation de *Schrödinger* non relativiste en utilisant la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r\to 0} \frac{Q}{P} = c\,\frac{\left[\ell(\ell+1)+1-(2Z/c)^2\right]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \tag{3.36}$$

Le terme du spin-orbite :

$$\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right)(\kappa+1)\,p$$

est alors ajouté à l'équation (3.35). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \tag{3.37}$$

$$\dot{Q}_\ell = \frac{-1}{r}\dot{Q}_\ell \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell)\right]\dot{P}_\ell - \left[\frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1\right]P_\ell \tag{3.38}$$

On détermine les composantes g_ℓ et f_ℓ à partir des solutions de P_ℓ et Q_ℓ. Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et l de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (3.7) par $g_\ell^2 + f_\ell^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_ℓ disparaît et il ne reste que la composante g_ℓ et sa dérivée.

Dans le cas où on tient compte des effets spin-orbite, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\begin{aligned}\langle \ell m s\,|H|\,\ell' m' s'\rangle =& \varepsilon_{\ell m s}\,\langle \ell m s \mid \ell' m' s'\rangle + \\ &+ \delta_{\mu'}\int d^3r \frac{g_\ell^2}{(2Mc)^2}\left(\frac{1}{r}V'\right)\left(\chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'}\chi_{s'}\right)\end{aligned} \tag{3.39}$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell m s \mid \ell' m' s'\rangle = \delta_{\mu'}\left(4\pi\delta_{mm'}\delta_{ss'}N_\ell - S_\ell \int d^3r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'}\chi_{s'}\right); \tag{3.40}$$

$$N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2}\left[g_\ell'^2 + \frac{\ell\,(\ell+1)}{r^2}g_\ell^2\right]\right\} \tag{3.41}$$

et

$$S_\ell \equiv \int dr r^2 \frac{1}{(2Mc)^2}\left[2g_\ell g'_\ell + \frac{1}{r^2}g_\ell^2\right] \tag{3.42}$$

En conclusion, le deuxième terme des équations (3.39) et (3.41) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

3.4.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

On a vu dans la méthode LAPW, les fonctions de bases sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin et leurs premières dérivées le soient aussi. Ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque vecteur d'onde plane et pour chaque atome [33, 45].

Pour ce but on utilise :

1. La valeur et la dérivée radiale de la décomposition des moments ongulaires des ondes planes.
2. Les valeurs et les dérivées radiales des fonctions U_l et $\dot{U}_l$ à $r = R_\alpha$ rayon de la sphère muffin-tin.

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \tag{3.43}$$

où

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

k : est le vecteur d'onde.

K_n : est un vecteur du réseau réciproque.

avec : $k_n = k + K_n$.

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_\ell(E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}(E_\ell) \right] \cdot Y_{\ell m}(r) \tag{3.44}$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [42].

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\ell m} i^\ell j(K_n, R_\alpha) Y^*_{\ell m}(K_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \tag{3.45}$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n)\, a_\ell(k_n) \tag{3.46}$$

$$a_\ell(k_n) = \frac{\dot{U}(d/dr)\, j_\ell(k_n R_\alpha) - \left(d\dot{U}_\ell/dr\right) j_\ell(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2\left[(dU_\ell/dr)\,\dot{U}_\ell - U_\ell\left(d\dot{U}/dr\right)\right]} \tag{3.47}$$

$$B_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n)\, b_\ell(k_n) \tag{3.48}$$

$$b_\ell(k_n) = \frac{(dU_\ell/dr)\, j_\ell(k_n R_\alpha) - U_\ell(d/dr)\, j_\ell(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2\left[(dU_\ell/dr)\,\dot{U}_\ell - U_\ell\left(d\dot{U}/dr\right)\right]} \tag{3.49}$$

et compte tenu de l'équation (3.11), les équations (3.46, 3.47, 3.48 et 3.49) deviennent :

$$A_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n)\, .a_\ell(k_n) \tag{3.50}$$

$$a_\ell(k_n) = \left[\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell j_\ell(n)\right] \tag{3.51}$$

$$B_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n)\, .b_\ell(k_n) \tag{3.52}$$

$$b_\ell(k_n) = \left[U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)\right] \tag{3.53}$$

où $j_\ell(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_\ell(n)$.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_ℓ est constante , la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre E_ℓ suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

3.5 Représentation de la densité de charge et du potentiel

La résolution des équations de *Kohn-Sham* [30], nécessite un bon choix du potentiel effectif,qui contient le terme coulombien $V_c(r)$ et le terme d'échange et de corrélation. De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tout électrons (Full-Potentiel) [43] :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{k} V_k e^{ikr} \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) \end{cases} \tag{3.54}$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien ainsi le temps de calcul ; l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire. Dans la méthode LAPW on considère que la densité de charge :

1. possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères ;
2. possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle.
3. la densité est une quantité réelle ;
4. la densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par operation de symétrie).

Pratiquement on tient compte de ces considérations par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

3.5.1 La construction des étoiles (Stars)

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star) du vecteur d'onde en question [16].
Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_{R} \exp\left[iRG\left(r - t_r\right)\right] = \frac{1}{m_s} \sum_{m} \varphi_m \exp\left[iR_m G.r\right] \tag{3.55}$$

où :

R : sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial.

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

m_s : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui peut être inférieur à N_{op}.

φ_m : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On peut noter par la suite :

- Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- Dans le cas d'un réseau à haute symétrie, les étoiles sont nombreux par rapport aux ondes planes.
- Toutes les composantes de l'étoile ont le même$|G|$, mais l'inverse n'est pas toujours juste c'est à dire que toutes les ondes planes qui ont le même $|G|$ ne sont pas forcement tous de la même étoile.
- Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.

En plus les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega}\int \phi_s^* \phi_{s'} d^3r = \frac{1}{m_s}\delta_{ss'} \tag{3.56}$$

où Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

La boite qui contient toutes les ondes planes jusqu'à G_{max} (le vecteur d'onde de coupure) et qui vérifie la condition $|G_i| \leq G_{max}$ est construite dans l'espace réciproque. Aprés d'examiner tout les G_i, on les classe dans des listes selon leur longueur (on note que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est divisée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur. Ensuite, chaque sou liste est divisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie en appliquant les opérations du groupe sur les ondes planes. Ceci forme les étoiles ϕ_s. Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\{R/t\}\, r = Rr + t \tag{3.57}$$

D'après l'equations (3.56) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp\left[-iR.Gt\right] \tag{3.58}$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforment G en RG.

Pour les réseaux possédants l'inversion, l'origine de la cellule élémentaire peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies telque les étoiles sont

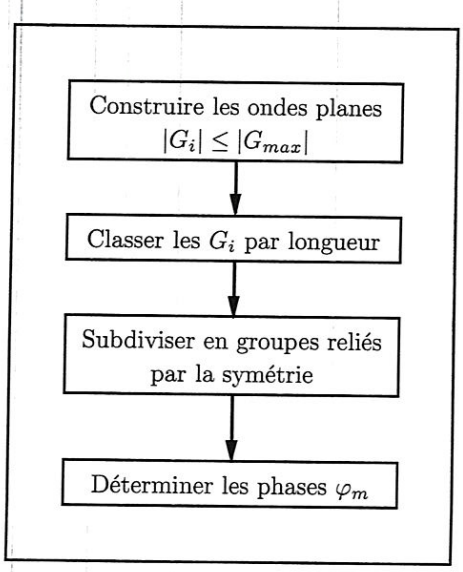

FIG. 3.1: Construction des étoiles.

des fonctions reélles, par conséquent les coéfficients de la densité et du potentiel sont aussi reéls. Pour les réseaux qui n'ont pas d'inversion ceci est impossible, car létoile qui contient G ne contient pas $-G$, alors les coéfficients de developpement de létoile sont complexes.

3.5.2 La construction des harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau K_ν sont de symétrie sphérique, elles sont utilisées à l'intérieur des sphéres. Elles sont référenciées au centre de la sphére MT car elles sont construites en exploitant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique). Elles sont données par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C^\alpha_{v,m} Y_{\ell m}(r - R_\alpha) \tag{3.59}$$

R_α : est la position du centre de l'atome α.

Il faut que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, afin de déterminér les coefficients $C^\alpha_{\nu,m}$, en plus il faut qu'elles soient orthogonales.

Les K_ν sont construite à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{\ell p} D(\alpha, \beta, \gamma) \tag{3.60}$$

α, β, γ, sont les angles d'Euler.

p : est le déterminant de R qui peut prendre une des deux valeurs ± 1.

Notons que, l'harmonique du réseau $l = 0$ est toujours présente, et elle possède un seul coefficient. Ceci est avantageux car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément autant que la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composantes avec $l \neq 0$ peuvent être négligées.

Les éléments de matrice D sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B)\, e^{-im'\alpha} \tag{3.61}$$

avec :

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(\ell+m)!\,(\ell-m)!\,(\ell+m')!\,(\ell+m')!]^{1/2}}{(\ell+m-t)!\,(\ell-m'-t)!\,(t+m'-m)!} \times \left[\cos\frac{B}{2}\right]^{2\ell+m-m'-2t} \left[\sin\frac{B}{2}\right]^{2t+m'-m} \tag{3.62}$$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotations aux harmoniques sphériques réelles et la sommation sur tous les R

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R \left[D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R) \right] M \geqslant 0 \\ \sum_R i \left[D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R) \right] M \leqslant 0 \end{cases} \tag{3.63}$$

Les C_m^M sont les coefficients de *Gramm-Schmidt* orthogonalisés, et ceux qui ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les C_ν, où ν est juste un nombre séquentiel des C_m^M restant.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale r_i qui est la même que celle des fonctions d'ondes. Une présentation précise nécessite un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement, on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_j e^{\delta \varkappa} = r_i e^{\delta \varkappa} \tag{3.64}$$

avec le dernier point de maille $r_{im} = R_\alpha$. Un degré élevé de convergence est atteint avec $\delta_x \simeq 0.03$.

L'utilisation de cette maille logarithmique est particulièrement pratique pour l'intégration et les solutions numériques des équations différentielles.

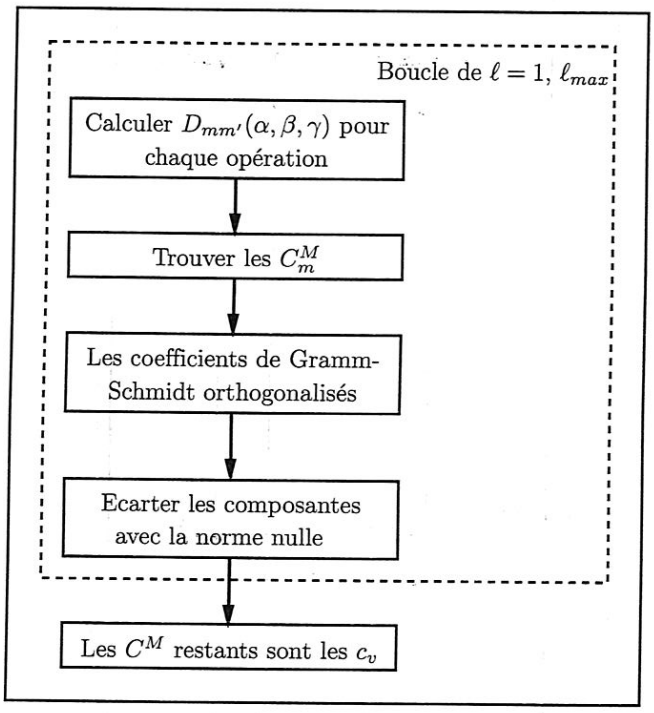

FIG. 3.2: La construction des harmoniques du réseau.

3.6 Le potentiel coulombien

Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \tag{3.65}$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de Pseudo-charge [33] (la procédure est illustré dans la figure (3.3)), basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.

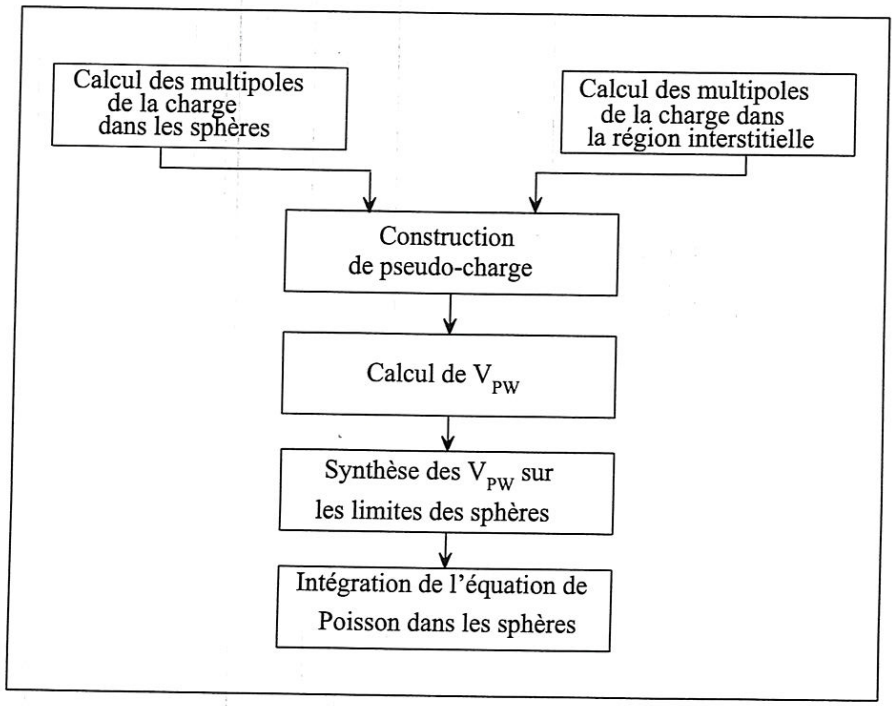

FIG. 3.3: La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.

- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson sc fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_{G} \rho(G)\, e^{iGr} \tag{3.66}$$

Les ondes planes sont exprimées en termes des fonctions de Bessel j_ℓ

$$\int_0^R r^{\ell+2} j_\ell(Gr)\, dr = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} j_\ell(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3}\delta_{\ell,0} & 2cmG = 0 \end{cases} \tag{3.67}$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(|G|.|r - r_\alpha|)\, Y^*_{\ell m}(G)\, Y_{\ell m}(r - r_\alpha) \tag{3.68}$$

où r est la coordonnée radiale, r_α est la position de la sphère α et R_α est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \tag{3.69}$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donné par :

$$V_{pw}\sum_{\ell m}V_{\ell m}^{pw}(r)\,Y_{\ell m}(r)=\sum V_{v}^{pw}(r)\,K_{v}(r) \tag{3.70}$$

Soit :

$$K_{v}(r)=\sum_{m}C_{vm}Y_{\ell m}(r) \tag{3.71}$$

$K_{\nu}(r)$, sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).
Donc :

$$V_{v}^{pw}(r)=\sum_{\ell m}C_{v,m}V_{\ell m}^{pw}(r) \tag{3.72}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_{v}(r)=V_{\ell m}^{pw}(r)\left[\frac{r}{R}\right]^{\ell}+\frac{4\pi}{2\ell+1}\left\{\frac{1}{r^{\ell+1}}\int_{0}^{r}dr'r'^{\ell+2}\rho_{v}(r')+r'\int_{r}^{R}dr'r'^{\ell-1}\rho_{v}\right\} \tag{3.73}$$

où les $\rho_{\nu}(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

3.7 Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. Ce potentiel qui est différent du potentiel de Coulomb est calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le probléme donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc}, on le transformant par la suite dans la représentation LAPW (la procédure est illustré dans la figure (3.4)). Dans le cas des matériaux magnétique, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up↑) et de spin bas (down↓) à l'espace réel, on calculant les deux composantes de V_{xc}, et en les transformant par la suite à la représentation LAPW.

La transformée de Fourier rapide FFT permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des ondes planes en utilisant l'équation (3.1).

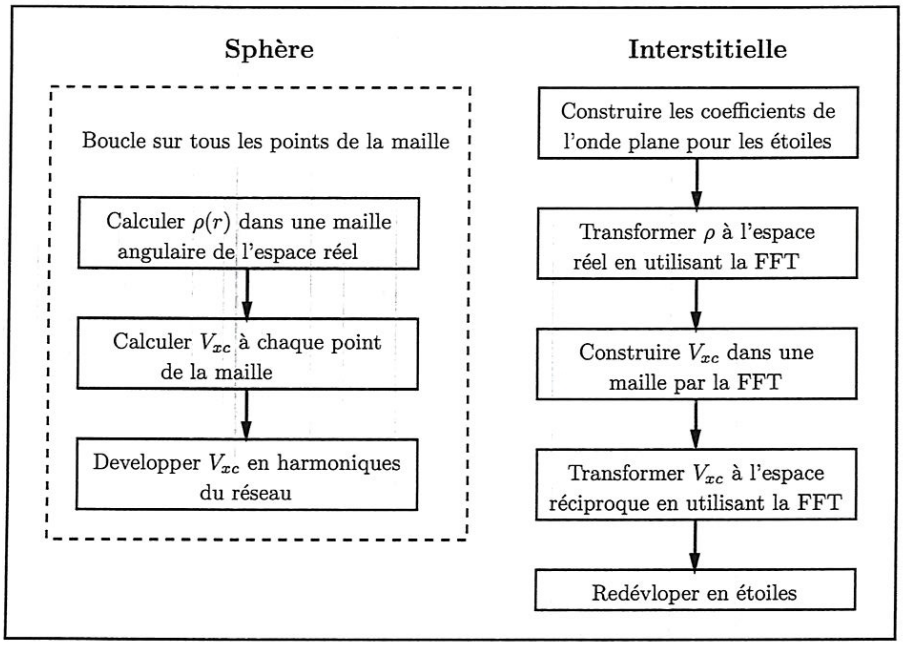

FIG. 3.4: le potentiel d'échange et corrélation.

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel á la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenues.

Une procédure similaire est utilisé à l'intérieur de la sphére, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ. Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel, les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, et V_{xc} le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculer séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation harmonique et la maille de l'espace réel.

La transformation directe (k_ν dans l'espace réel) est faite en évaluant l'équation (3.59) á chaque point, parce que les valeurs de k_ν sont calculées á chaque points de la grille radiale. La transformation inverse pour obtenir la représentation harmonique du réseau de V_{xc} en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

3.8 Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement

Comme dans la méthode APW, la résolution des équations de *Kohn-Sham* se fait par la méthode variationnelle en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G (k_G) \tag{3.74}$$

qui satisfait à la fois aux conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères muffin-tin. La solution de l'équation :

$$H_{GG'} = E S_{GG'} \tag{3.75}$$

revient à résoudre le déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$, sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \tag{3.76}$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \tag{3.77}$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_\Omega d^3 r e^{i(G'-G)r} \Theta (r) + \sum_\alpha S_\alpha (G, G') \tag{3.78}$$

$$\begin{aligned} H_{GG'} &= \frac{1}{\Omega} \int_\Omega d^3 r \Theta (r) e^{-i(G'-G)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'-G)r} \\ &+ \sum_\alpha \left[H_\alpha (G, G') + V_\alpha^{NS} (G, G') \right] \end{aligned} \tag{3.79}$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, le premier terme correspond à la région interstitielle, et le deuxième terme correspond à la région sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$ le premier terme représente les régions interstitielles, T est l'opérateur énergie cinétique, $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro dans la région sphérique et à un dans la région interstitielle, le second terme représente la somme de l'hamiltonien H et un potentiel non sphérique V^{NS}.

Pour profiter de l'opération de la symétrie d'inversion, on choisit l'origine de la maille

primitive au centre d'inversion, cela simplifie beaucoup les calculs en rendant les matrices H et S des matrices réelles symétriques.

Donc en résumé on a trois termes qui contribuent aux éléments des matrices, des termes sphériques, interstitielles et non sphériques.

3.9 Traitement des effets spin-orbite

Le terme spin-orbite est très important surtout dans le cas des semi-conducteurs, les matériaux magnétiques et les élément lourds. Les éléments de matrice de spin orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, comme suit :

$$\begin{aligned}\left\langle \varphi_G^\sigma \left| H^{so} \right| \varphi_{G'}^{\sigma'} \right\rangle = \sum_{\ell m \ell' m'} \Big[& A_{\ell m}^* (G)\, A_{\ell' m'} (G') \left\langle U_{\ell m}^\sigma \left| H^{so} \right| U_{\ell' m'}^{\sigma'} \right\rangle + \\ & B_{\ell m}^* (G)\, A_{\ell' m'} (G') \left\langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma \left| H^{so} \right| U_{\ell' m'}^{\sigma'} \right\rangle + \\ & A_{\ell m}^* (G)\, B_{\ell' m'} (G) \left\langle U_{\ell m}^\sigma \left| H^{so} \right| \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \right\rangle + \\ & B_{\ell m}^* (G)\, B_{\ell' m'} (G) \left\langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma \left| H^{so} \right| \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \right\rangle \Big]\end{aligned} \tag{3.80}$$

soit

$$\begin{aligned}\left\langle U_{\ell m}^\sigma \left| H^{so} \right| U_{\ell' m'}^{\sigma'} \right\rangle = & 4\pi \delta_{\ell \ell'} \left(\chi_\sigma^+ Y_{\ell m}^* \sigma L Y_{\ell' m'} \chi_{\sigma'} \right) \\ & \times \int dr\, P_\ell P_{\ell'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}\end{aligned} \tag{3.81}$$

P_ℓ est la partie la plus importante de la fonction radiale U_ℓ et V la partie sphérique du potentiel.

3.10 La structure du code WIEN2K

Dans tout calcul de premier principe (*ab-initio*) on a besoin de connaître seulement la structure cristalline du matériau étudié, et tous les autres paramètres qui caractérisent ce matériau vont être calculés théoriquement. Dans la première étape le paramètre du réseau est cherché à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [47], qui minimise l'énergie en fonction du paramètre du réseau, une fois le paramètre optimal est obtenu tous les calculs se font avec ce paramètre. Le calcul se fait en trois étapes :

L'initialisation du calcul

Cette étape est pour la préparation du cycle auto-cohérent (SCF) :

- Le choix des paramètres structuraux : cela se fait par la génération du fichier case.struct qui contient, le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons des sphères muffin-tin.
- La vérification de la structure : cela se fait avec le programme NN qui vérifie le non chevauchement des sphères muffin-tin et donne les distances des plus proches voisins.
- Le choix du potentiel d'échange et corrélation : cela se fait avec le programme LSTART (atomique LSDA).
- La vérification et la génération des opérations de la symétrie : cela se fait avec le programme SYMMETRY.
- Génération des point K de la maille ($Kmesh$) : cela se fait avec le programme KGEN qui génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin, qui peuvent être utilisés dans l'intégration avec la méthode des tétraèdres modifiée [43].
- Calcul de la densité de charge du cristal : cela se fait avec le programme DSTART par la superposition des densités atomiques. Ce programme donne aussi les valeurs de lm de la représentation des harmoniques du réseau et le nombre des coefficients de Fourier utilisés dans la représentation de la densité de charge interstitielle.

Le cycle du calcul auto–cohrent (SCF)

Le cycle du calcul se fait comme suit :

- Le programme **LAPW0** calcule le potentiel total à partir de la densité générée par DSTART.
- Le programme **LAPW1** calcule les valeurs et les vecteurs propres.
- Le programme **LAPWSO** calcule les valeurs et vecteurs propres par la seconde procédure variationnelle en utilisant les fonctions d'onde scalaires relativistes calculées précédemment par **LAPW1**.
- Le programme **LAPW2** calcul la densité de charge de valence.

- Le programme **LCORE** génère les états de cœur.
- Le programme **MIXER** fait le mixage de la densité de charge calculée dans le cycle avec la densité de charge du cycle précédent suivant la procédure de Pratt (le mixage direct) ou Broyden-II [48].

Dans le cas des systèmes de spin polarisé les programmes LAPW1, LAPW2 et LCORE seront exécutés une fois pour les spins (up), et une autre fois pour les spins (down).

Le calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

- OPTIMISE : ce programme aide a trouver le volume d'équilibre (paramètre de réseau) ainsi que le module de compressibilité et sa dérivée, et cela se fait par l'équation d'état de Murnaghan qui donne l'énergie totale en fonction du volume.
- LAPW5 : ce programme donne la densité de charge ou le potentiel, dans un plan bien déterminé du cristal.
- TETRA : ce programme calcule les densités d'états totales et partielles.
- SPAGHETTI : ce programme utilise les valeurs propres générées par LAPW1 pour construire la structure de bande.
- LAPW3 : ce programme calcule les facteurs de structure des rayons X par une transformation de Fourier de la densité de charge.
- XSPEC : ce programme calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayon X, près du bord (near edge structure).
- OPTIC : ce programme calcule les propriété optiques.

La plus importante étape dans les calculs est celle de l'initialisation (l'étape 1), puisque au cours de laquelle se fait la préparation des autres calculs. Un bon résultat s'obtient avec un bon calcul, et un bon calcul nécessite un choix judicieux des paramètres du calcul. $Rmt_{min} \times K_{max}$, G_{max}, Nkpt. Ces paramètres jouent un rôle important dans les calculs, notamment dans la précision et le temps du calcul.

$Rmt_{min} \times K_{max}$: le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de *Kohn-*

Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'hamiltonien, le nombre des fonctions de la base LAPW est proportionnel à $(K_{max})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel a $(K_{max})^9$.

G_{max} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{max} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{mt} : le rayon de la sphère muffin-tin.

$Nkpt$: le nombre de point spéciaux (de haut symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

E_ℓ :l'énergie de linéarisation.

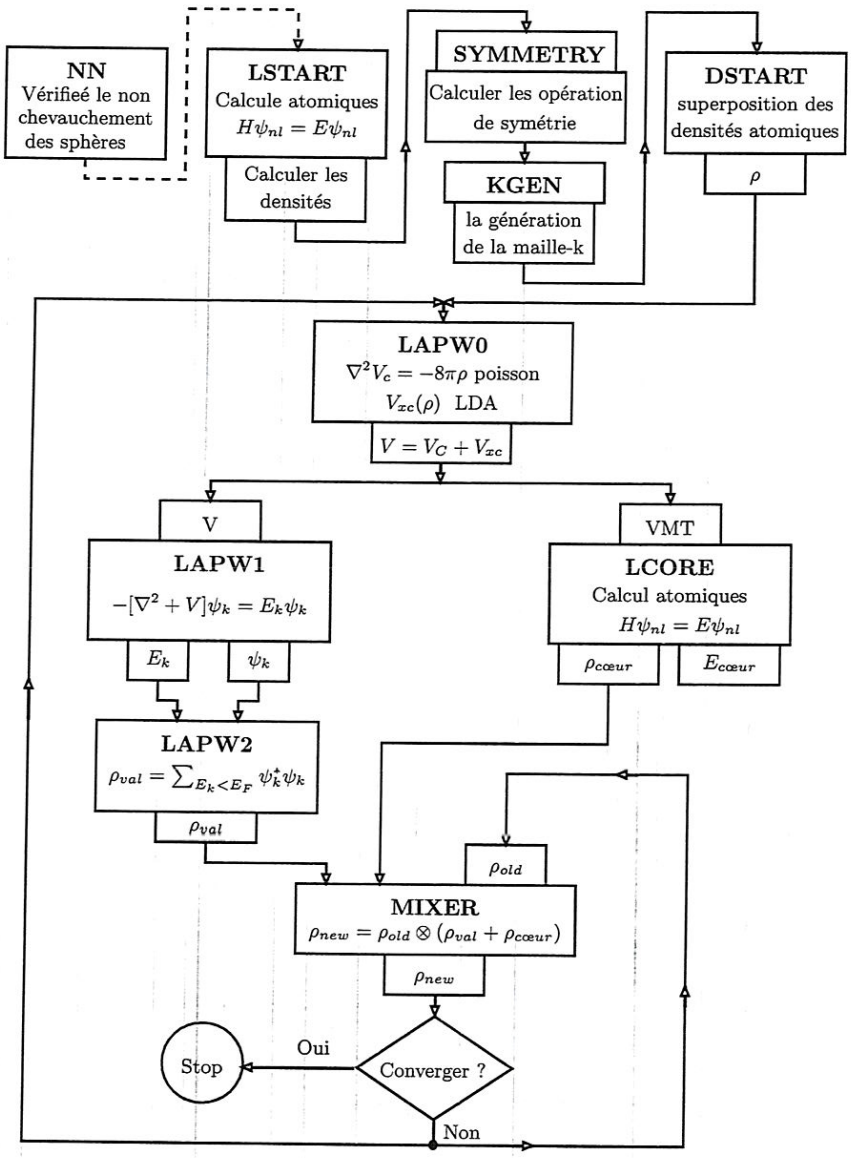

FIG. 3.5: L'organigramme du code WIEN.

Chapitre 4

Resultats et discussions

4.1 Détail de calcul

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP–LAPW) [37, 33], comme elle est implémentée dans le code *WIEN2k* [45] en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par les deux approximations ; l'approximation de la densité locale (LDA)[49] et l'approximation du gradient généralisé (GGA)[32]. Les fonction de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto–cohérente (self–consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin jusqu'à $l = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure Rmt*Kmax=9. Néanmoins, tous les résultats présentés sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 0.1 mRyd. Pour l'intégration on utilise une maille de 1000 points–k dans la première zone de Brillouin correspondant à 73 points dans la zone irréductible de Brillouin pour la structure zinc–blende. Pour les super–réseaux on a utilisé 27 points pour n=1 et 2, et 16 points pour n=3 et 4. Notons que le rayon de coupure Rmt*Kmax (RKmax) et le nombre de points Nkpt ont été choisis après des tests de convergence. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 4.1 et 4.2 pour les deux matériaux étudiés. D'après ces figures, on remarque que la variation de l'énergie totale est négligeable en passant de 10 à 73 points pour CdTe et de 30 à 73 pour ZnTe. C'est la raison pour laquelle on a utilisé 73 points seulement. La même remarque est aussi valable pour le deuxième paramètre (RKmax), car la variation de l'énergie totale est négligeable en passant de 7 à 9 pour ce dernier.

Les configurations électroniques des atomes constituants le système (CdTe et ZnTe) sont :

- Zn : $[Ar].3d^{10}.4s^2$.
- Cd : $[Kr].4d^{10}.5s^2$.
- Te : $[Kr].4d^{10}.5s^2.5p^4$.

Les rayons Muffin–Tin sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, ils sont 2.4, 2.3 et 2.5 (en Bohr) respectivement pour le cadmium (Cd), le zinc (Zn) et le tellure (Te).

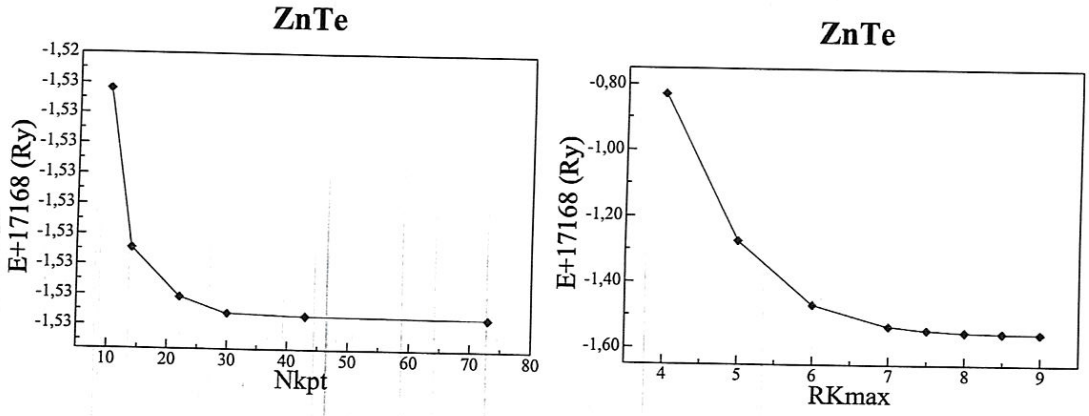

FIG. 4.1: La variation de l'énergie totale en fonction des paramètres Nkpt et RKmax pour ZnTe.

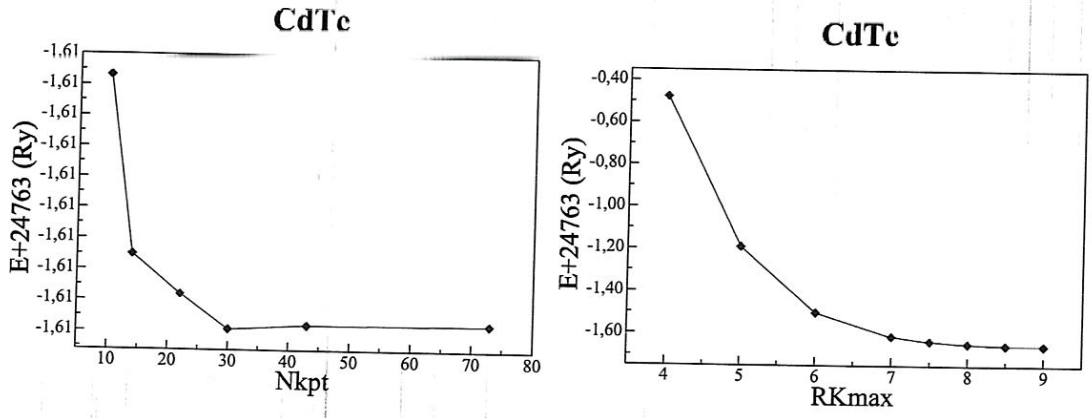

FIG. 4.2: La même chose que dans la figure 4.1, mais pour CdTe.

4.2 Les matériaux binaires CdTe et ZnTe

4.2.1 Propriétés structurales

Les deux composés étudiés dans ce mémoire se cristallisent dans une structure de type zinc–blende. Cette structure est structuralement caractérisée par le paramètre de maille cubique a. Pour obtenir la valeur optimale de ce paramètre ainsi que le module de compression (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B'), l'énergie totale est calculée pour plusieurs valeurs du volume, puis ajustée à l'équation d'état de Murnaghan[47] :

$$E(V) = \frac{BV}{B'}\left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1\right] + cst \tag{4.1}$$

avec

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{4.2}$$

et

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)}\left[V\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0\right] + \frac{B_0}{B'}(V - V_0) \tag{4.3}$$

L'équation d'état qui relie la pression et le volume est obtenue en prenant la dérivée des courbes ajustées par rapport au volume.

Le calcul est effectué en utilisant 73 points pour l'intégration dans la zone de Brillouin en utilisant les deux approximations ; la LDA et la GGA. La figure 4.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés CdTe et ZnTe, la figure 4.4 représente la variation de la pression en fonction du volume pour les mêmes composés. Les paramètres de réseau optimals et les modules de compression ainsi que leurs dérivées par rapport à la pression sont donnés dans les tableaux 4.1 et 4.2. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et les résultats d'autres calculs. Pour le CdTe la valeur du paramètre de maille obtenu par LDA (GGA) est sous (sur) estimée par 0.8% (2.3%), tandis que pour le ZnTe ce paramètre est sous (sur) estimé par 1.3% (1.6%). Sachant que le module de compression est sensible au variation du volume, les valeurs obtenues de ce dernier sont surestimées par l'approximation LDA et sous–estimées par l'approximation GGA. Les résultats obtenus pour l'équation d'état P(V) figure 4.4 sont aussi en bon accord avec ceux obtenues par N. E. Christensen et O. B. Christensen [53].

		LDA	GGA	référence
a	notre calcul	6.018	6.2	
	autres	6.029		[50]
		6.013		[51]
		6.027		[52]
		6.183		[53]
		6.117		[54]
	Expt.	6.1		[55]
B	notre calcul	55.42	44.30	
	autres	55.90		[50]
		54.70		[51]
		55.67		[52]
		43.7		[53]
		51.2		[54]
	Expt.	51.0		[55]
B'	notre calcul	4.51	4.05	
	autres	5.1		[50]
		4.9		[52]
		6.01		[53]
		4.18		[54]

TAB. 4.1: Les propriétés structurales, le paramètre de maille, a (Å), le module de compression, B (GPa), et sa dérivée B', pour ZnTe.

		LDA	GGA	référence
a	notre calcul	6.424	6.63	
	autres	6.44		[59]
		6.43		[51]
		6.421		[52]
		6.567		[53]
		6.487		[54]
	Expt.	6.48		[55]
B	notre calcul	46.8	33.78	
	autres	46.60		[59]
		46.00		[51]
		46.18		[52]
		44.10		[53]
		41.90		[54]
	Expt.	42.1		[55]
B'	notre calcul	4.8	5.14	
	autres	4.9		[59]
		4.60		[52]
		4.86		[53]
		4.29		[54]

TAB. 4.2: La même chose que dans le tableau 4.1, mais pour CdTe.

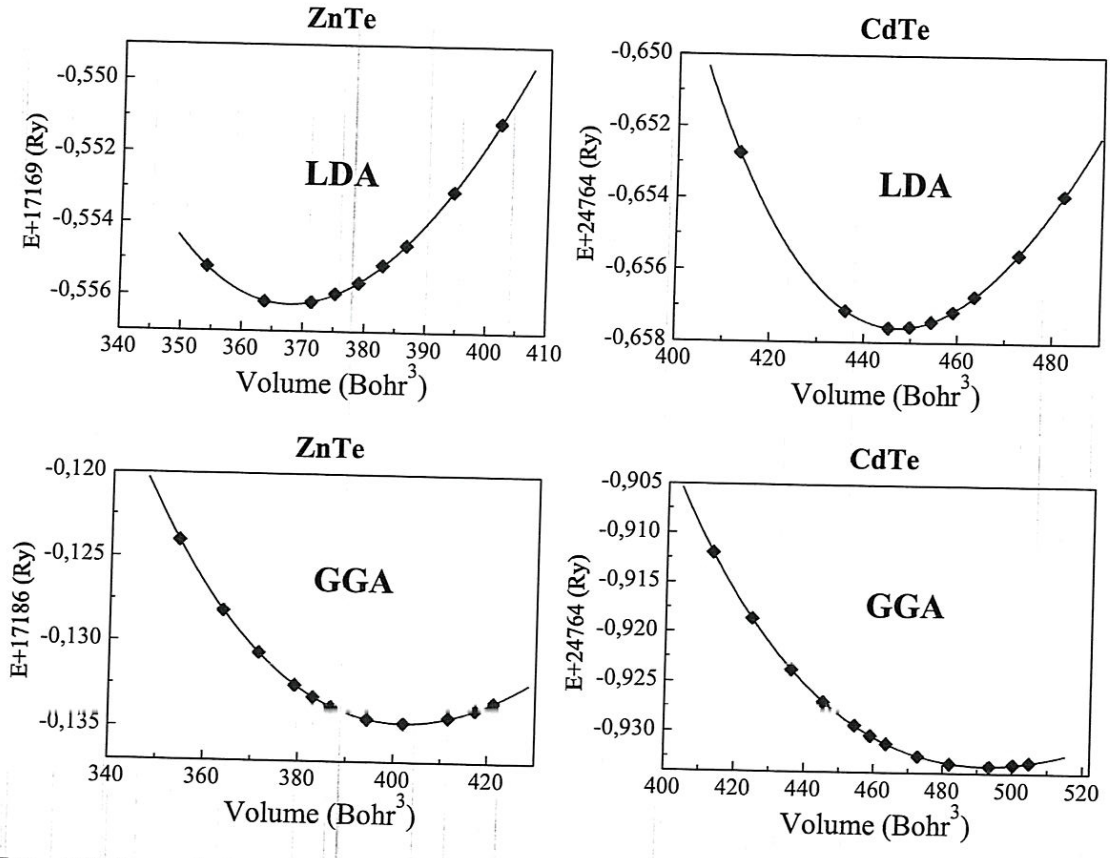

FIG. 4.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CdTe et ZnTe.

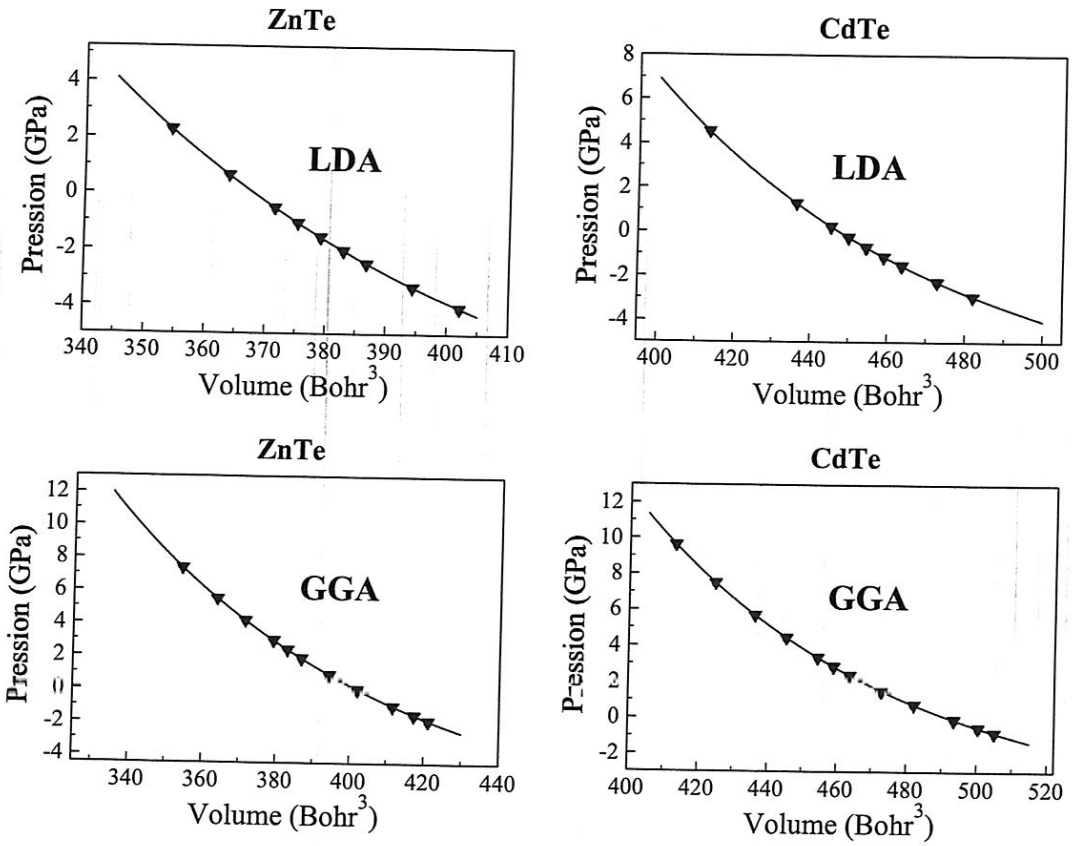

FIG. 4.4: L'équation d'état P(V) pour les composés CdTe et ZnTe.

4.2.2 Structures de bandes et densités d'états

La densité d'état pour les deux matériaux est calculée en utilisant la méthode du tétraèdre (Tetrahedron method) pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin. Les structures de bandes sont calculées en utilisant 141 points suivant cinq points de haute symétrie incluant W, L, Γ, X et K.

En examinant les deux densités d'états obtenues par les approximations LDA et GGA, on remarque que leurs allures sont identiques, ce qui réduit notre discussion à une seule approximation. Les figures 4.5, 4.6, 4.7 et 4.8 illustrent les structures de bandes et les densités d'états, obtenues par l'approximation LDA pour les deux matériaux.

		Sans SO	Avec SO	référence
$E_g(\Gamma^v - \Gamma^c)$	notre calcul	1.199	0.970	
	autres	1.16		[52]
		0.958	0.628	[53]
		1.32		[57]
	Expt.	2.26–2.29		[53]
$E_g(\Gamma^v - X^c)$	notre calcul	2.13	1.972	
	autres	2.11		[52]
		2.12		[57]
$E_g(\Gamma^v - L^a)$	notre calcul	1.680	1.487	
	autres	1.65		[52]
		1.73		[57]
Δ_{SO}	notre calcul		0.960	
	autres		1.006	[53]
	Expt.		0.91	[53]

TAB. 4.3: Valeurs experimentales et théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour ZnTe.

A partir des figures 4.5 et 4.6, on remarque que les structures de bandes du ZnTe et CdTe sont similaires dans la région au–dessous du niveau de Fermi. Elles sont caractérisées par une bande étroite qui dérive généralement de l'état 5s de Te. Cette bande possède une dispersion maximale au voisinage du point Γ. La deuxième bande est originaire des

		Sans SO	Avec SO	référence
$E_g(\Gamma^v - \Gamma^c)$	notre calcul	0.62	0.30	
	autres	0.566		[52]
		0.553	0.293	[53]
		0.65		[58]
	Expt.		1.43–1.59	[53]
$E_g(\Gamma^v - X^c)$	notre calcul	2.58	2.28	
	autres	2.37		[52]
		2.43		[58]
$E_g(\Gamma^v - L^c)$	notre travail	1.78	1.48	
	autres	1.64		[52]
		1.70		[58]
Δ_{SO}			0.858	
	autres		0.901	[53]
	Expt.		0.90	[53]

TAB. 4.4: La même chose que dans le tableau 4.3, mais pour CdTe.

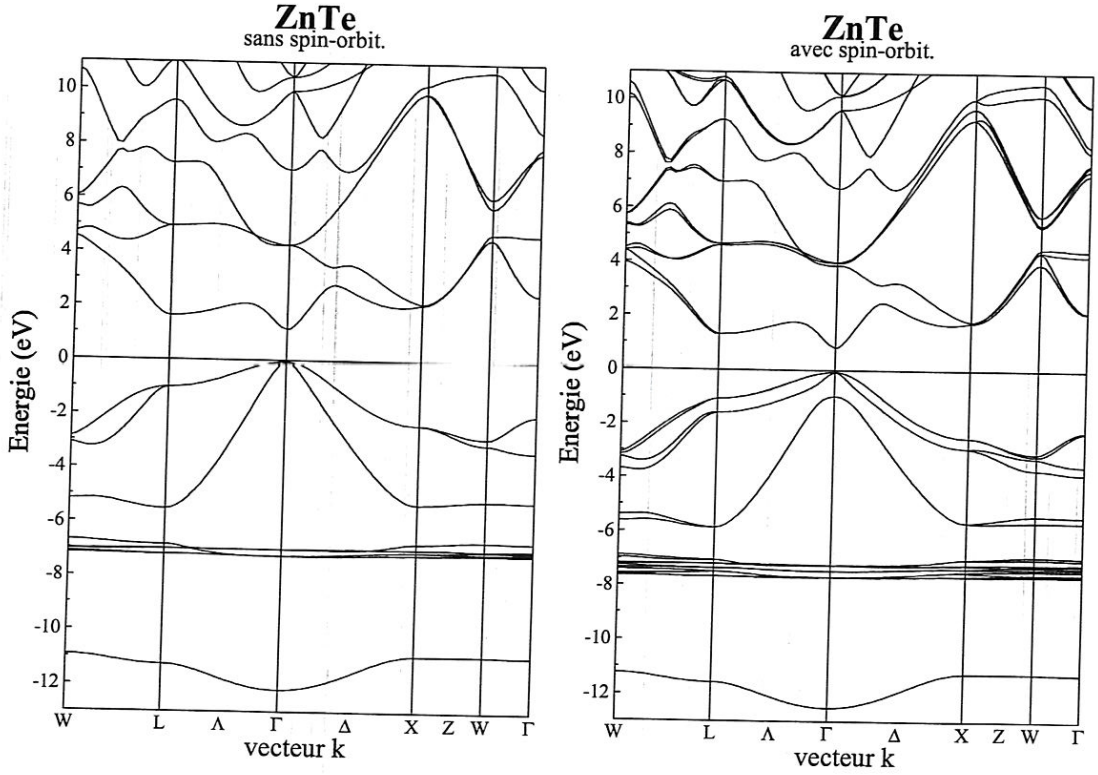

FIG. 4.5: La structure de bandes de ZnTe, sans spin–orbite (a gauche) et avec spin–orbite (a droite).

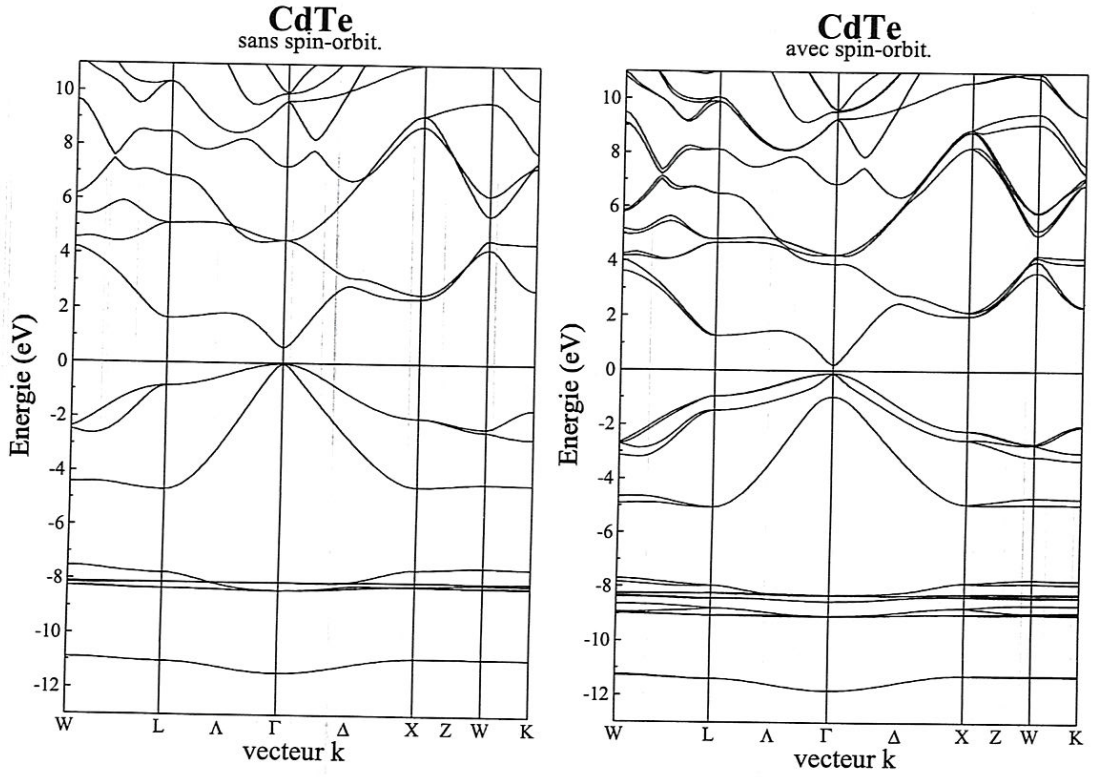

FIG. 4.6: La même chose que dans la figure 4.5, mais pour CdTe.

états 3d de Zn dans ZnTe et des états 4d de Cd dans CdTe, avec une contribution non négligeable des états 5p de l'atome du tellure. Le reste de la bande de valence est constitué essentiellement par les états s et p avec une petite contribution des états d des cations (Zn et Cd). Les bandes de conduction sont composées des états s et p. Les bandes de conduction et les bandes de valence sont séparées par une bande interdite (gap).

Comme les atome Cd et Zn sont relativement lourds il est prévu que les effets relativistes seront importants. En particulier le couplage spin–orbite peut induire la levée de la dégénérescence de quelques états énergétiques et la diminution du gap d'énergie. Dans les tableaux 4.3 et 4.4, les différents paramètres des bandes sont comparés avec les résultats expérimentaux et les résultats d'autres calculs. Nos résultats pour le gap sont en bon accord avec les résultats obtenus par la méthode LMTO (Christensen [53]) et par la méthode LAPW (Wei et Zunger [50] et Aourag et al. [52]). Par ailleurs toutes les valeurs sont sous-estimées par l'approximation LDA. En plus, les valeurs de l'éclatement des bandes par

l'effet du couplage spin–orbite (Δ_{SO}) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

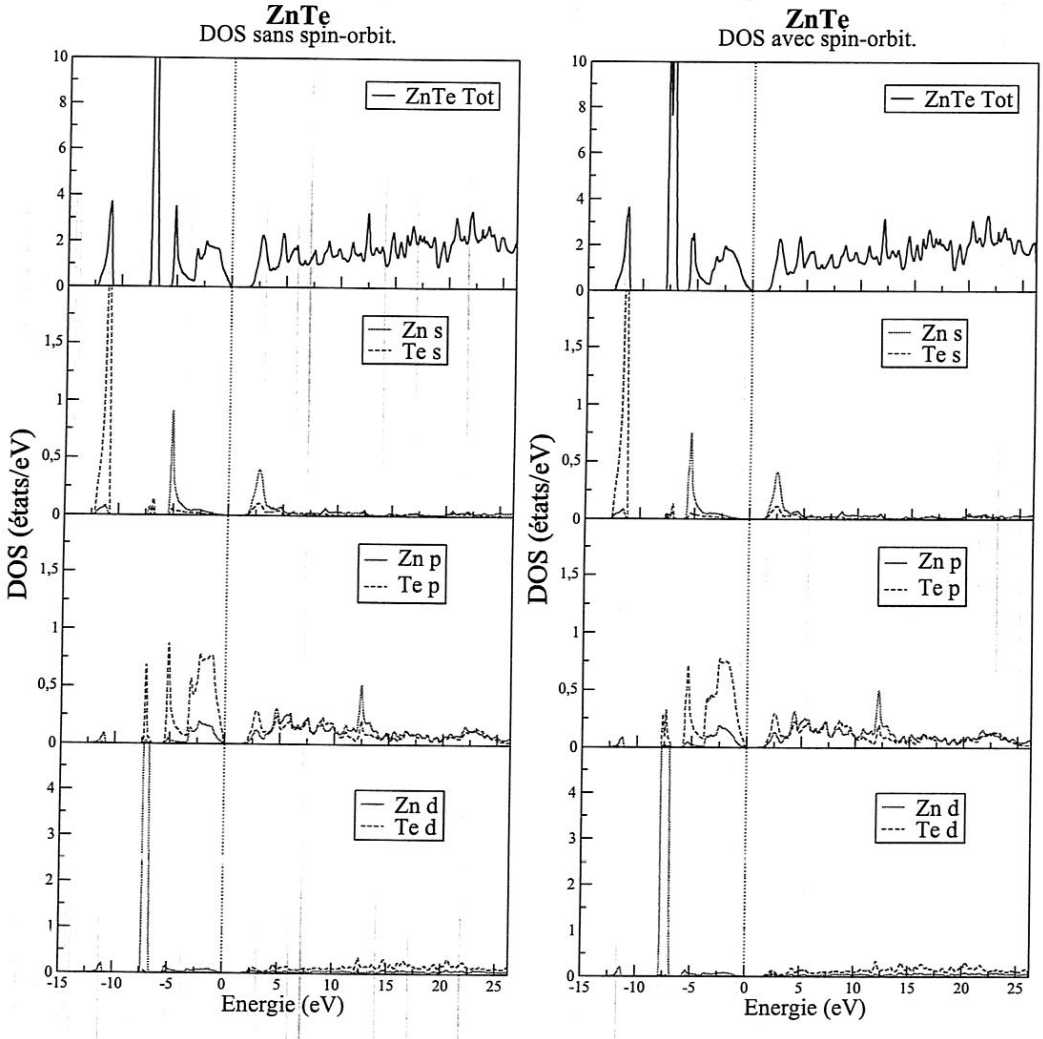

FIG. 4.7: Densités d'états totale et partielles de ZnTe, sans spin–orbite (a gauche) et avec spin–orbite (a droite).

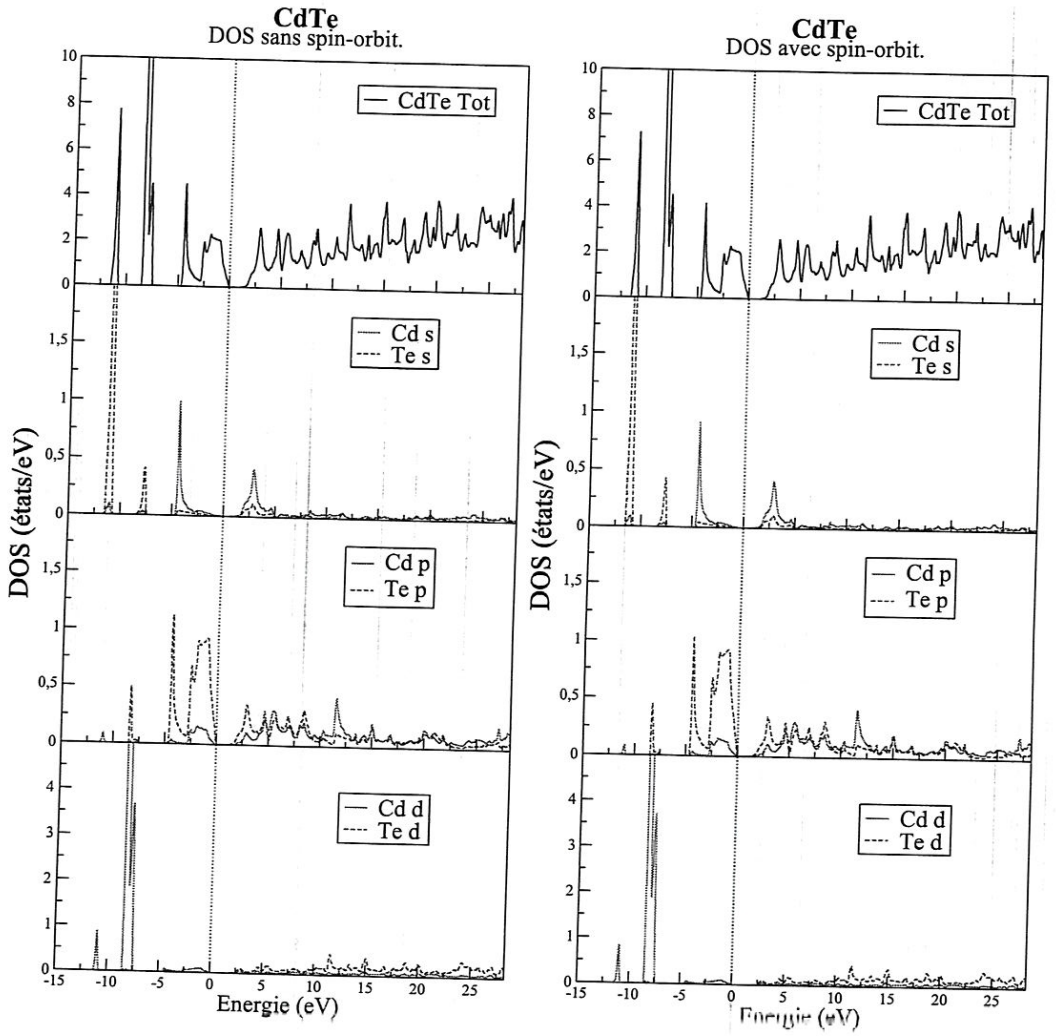

FIG. 4.8: La même chose que dans la figure 4.7, mais pour CdTe.

4.2.3 Densité de charge et caractère ionique

La densité de charge électronique est un outil pratique pour l'interprétation et l'analyse d'un nombre considérable de propriétés des matériaux. En particulier, la distribution de charge électronique donne beaucoup d'information sur la nature et le caractère des liaisons inter–atomiques dans les solides.

Pour un matériau qui se cristallise dans une structure de type zinc blende tel que CdTe et ZnTe, la densité de charge sera mieux représentée suivant la direction $\langle 111 \rangle$ ou bien

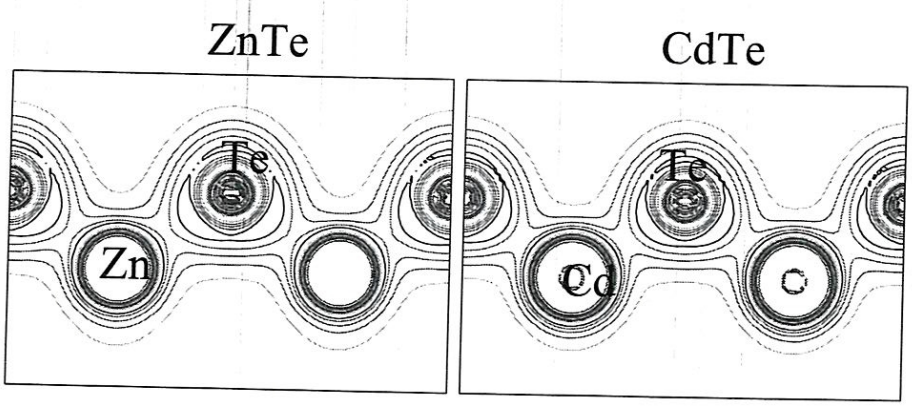

FIG. 4.9: Contours de la densité de charge de valence dans le plan $(1\bar{1}0)$ pour ZnTe et CdTe.

selon le plan $(1\bar{1}0)$ qui contient les deux atomes (c'est–à–dire, la liaison).

Les figures 4.9 et 4.10 montrent respectivement les contours de la densité de charge dans le plan $(1\bar{1}0)$ et les profils de la densité dans la direction $\langle 111 \rangle$. La distribution de charge est presque identique pour les deux composés étudiés. La charge est fortement localisée autour de l'atome de tellure. Les profils de la densité (figure 4.10) présentent un maximum du côté de l'atome de Te, ce qui confirme la forte localisation de la densité de charge dans cette région.

Ainsi, la densité de charge électronique des composés du groupe II–VI (CdTe et ZnTe) diffère considérablement de celle des composés des groupes IV (Si et Ge) et III–V (GaAs et GaSb). En plus, les profils de la densité mettent clairement en évidence la nature fortement ionique des liaisons dans les composés II–VI.

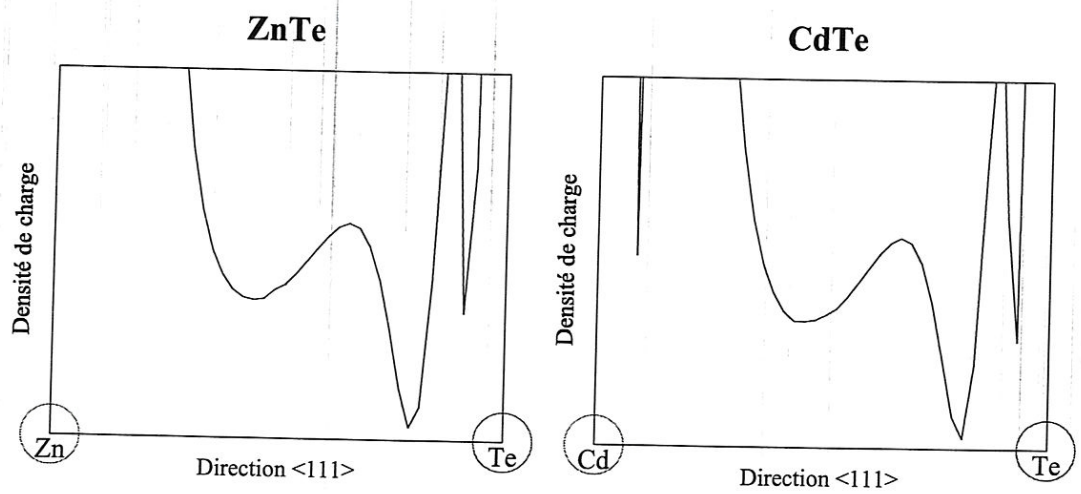

FIG. 4.10: Profils de la densité de charge de valence dans la direction ⟨111⟩ pour ZnTe et CdTe.

4.2.4 L'effet de la pression sur les bandes d'énergies

Lorsqu'un matériau est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier son comportement sous l'effet des perturbations externes telles que ; la pression et la température. En outre, l'invention de la cellule à enclumes de diamant a permis l'étude des propriétés des solides sous l'effet des hautes pressions.

Dans ce travail nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les états électroniques, en se limitant à des faibles pressions afin d'éviter les transitions de phase et de conserver la structure cristalline.

L'application d'une pression hydrostatique induit des changements remarquables dans les transitions énergétiques électroniques inter–bandes et dans quelques cas peut changer la nature des gaps (direct-indirect). Une étude systématique de l'effet de la pression sur les gaps Γ–Γ, Γ–L et Γ–X de tous les semi-conducteurs de type zinc blende a été effectuée par Wei et Zunger [50]. Ils ont trouvé que le coefficient de la pression dE_g/dp est toujours positif pour les gaps Γ–Γ et Γ–L. Par contre, ce coefficient est négatif pour le gap Γ–X sauf pour les semi–conducteurs contenant les éléments de la première ligne du tableau périodique c'est-à-dire C, AlN, GaN et InN (voir tableau III de la référence [50]).

Sous l'effet d'une pression la constante du réseau est décrite par l'équation d'état de

	$a_v^{\Gamma-X}$	$a_p^{\Gamma-X}$	$a_v^{\Gamma-L}$	$a_p^{\Gamma-L}$	$a_v^{\Gamma-\Gamma}$	$a_p^{\Gamma-\Gamma}$		$a_p^{\Gamma-\Gamma}$ Expt.
CdTe	2.17	-4.62	-0.94	2.00	-3.00	6.38	notre calcul	
	2.36	-4.72	-0.96	2.07	-3.16	6.51	Ref. [52]	
	2.09	-4.48	-0.98	2.10	-2.95	6.30	Ref. [50]	6.5-8.6 Ref. [50]
ZnTe	1.30	-2.28	-1.24	2.17	-4.72	8.30	notre calcul	
	2.54	-2.84	-1.46	2.33	-5.42	8.48	Ref. [52]	
	2.42	-4.33	-1.31	2.34	-4.67	8.40	Ref. [50]	11.5-10.5 Ref. [50]

TAB. 4.5: Les coefficient de pression et de volume.

Murnaghan [47] :

$$a(p) = \left[1 + p\frac{B'}{B}\right]^{-\frac{1}{3B'}} a_0 \tag{4.4}$$

Pour calculer les coefficients de la pression a_p, la structure de bandes est calculée pour quelques valeurs de la pression (p), les valeurs des gaps (aux points de haute symétrie Γ, L et X) sont en suite ajustées (figure 4.11) au polynôme quadratique :

$$E(p) = E_0 + a_p p + b_p p^2 \tag{4.5}$$

Le coefficient du volume est donné par :

$$a_v = -B a_p \tag{4.6}$$

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 4.5, et qui sont en bon accord avec celles calculées par Wei et Zunger [50].

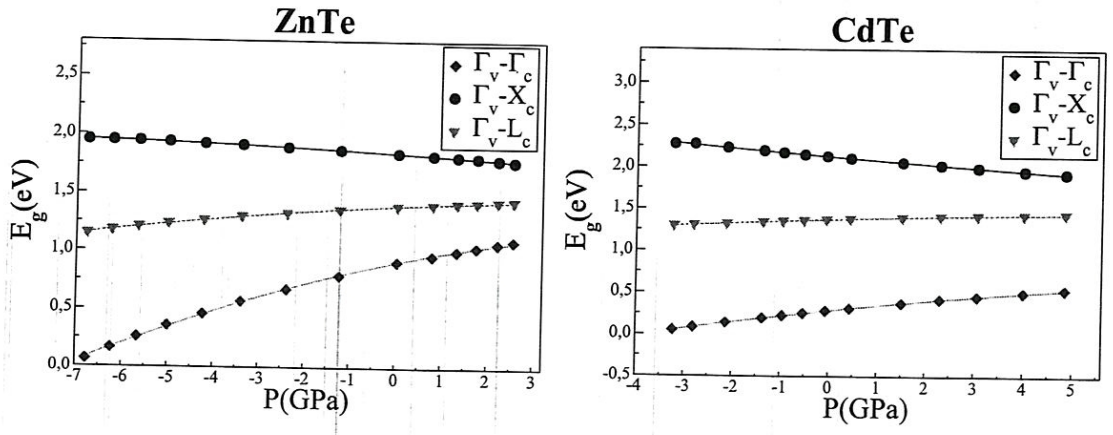

FIG. 4.11: La variation des gaps Γ–Γ, Γ–L et Γ–X en fonction de la pression.

4.3 Les super–réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$

Lors de l'élaboration d'un super-réseau, les couches des matériaux constitutifs subissent des déformations bidimensionnelles (à cause de leur désaccord de maille). Elles ont le même paramètre de réseau parallèle ($a_{\parallel}$) et deux différents paramètres de réseaux perpendiculaires $a_{\perp}$ à l'interface. Cette déformation a des conséquences importantes, notamment sur les états énergétiques électroniques ; elle peut causer la levée de dégénérescence de certains états (splitting), donc affecte considérablement les discontinuités des bandes à l'interface. Comme, elle peut changer les propriétés dynamiques des porteurs de charges (masses effectives des électrons et des trous). Donc, l'étude de cet effet sur les propriétés des matériaux massifs s'avère nécessaire pour la compréhension de leurs comportements dans les super-réseaux.

4.3.1 L'effet de la déformation bidimensionnelle sur les structures électroniques

Dans la structure zinc-blende, le maximum de la bande de valence au point Γ est dégénéré. Sous l'effet de l'interaction spin-orbite et de la déformation, cet état s'éclate en trou lourd (HH), trou léger (LH) et un état nommé split-off (SO). Ce dernier est séparé du plus bas des deux premiers par une valeur d'énergie généralement désignée par Δ_{SO}.

Afin d'étudier l'effet de la déformation bidimensionnellle sur les états électroniques des deux composés CdTe et ZnTe ; on a calculé les valeurs des énergies des états cités ci–dessus en fonction de $a_{\parallel}$ qui varie de a_{ZnTe} à a_{CdTe} et pour chaque valeur de $a_{\parallel}$ la valeur correspondante du paramètre $a_{\perp}$ est obtenue en utilisant l'équation (1.2).

		C_1	C_2	C_3
CdTe	SO	−1.16858	0.377224	1.65978
	LH	−0.778552	0.701758	−0.317232
	HH	−1.54352	1.22994	0.786052
	CBM	−1.52484	0.615579	0.997174
ZnTe	SO	−1.56932	0.684895	−0.5241
	LH	−0.641421	−1.0563	1.59944
	HH	−1.35669	−1.99156	3.50904
	CBM	−2.25953	1.01702	−1.14836

TAB. 4.6: Les paramètres de l'ajustement des énergies propres aux polynomes d'ordre 3 (equations 4.7a–4.7d).

Les valeurs obtenues des énergies sont ajustées aux polynômes d'ordre 3 :

$$E_{SO} = \Delta_{SO} + C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3, \tag{4.7a}$$

$$E_{HH} = C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3, \tag{4.7b}$$

$$E_{LH} = C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3, \tag{4.7c}$$

$$E_{CBM} = E_{gap} + C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3, \tag{4.7d}$$

où : $x = a_{\parallel} - a_0$ et a_0 est le paramètre de maille à l'équilibre.
Les résultats sont montrés sur la figure (4.12). La référence d'énergie est prise égale au maximum de la bande de valence dans les matériaux binaires non déformés (structure zinc–blende). Pour le composé CdTe qui subit une déformation de compression bidimensionnelle, l'état HH se trouve au dessus de l'état LH. Par contre, pour le ZnTe (dilatation) la situation est inversée. Le gap est presque constant pour le CdTe tandis qu'il augmente en diminuant la déformation pour ZnTe.

Les différents paramètres de l'ajustement sont récapitulés dans le tableau 4.6. Ils sont extrêmement importants puisqu'ils permettent de calculer les énergies des différents états

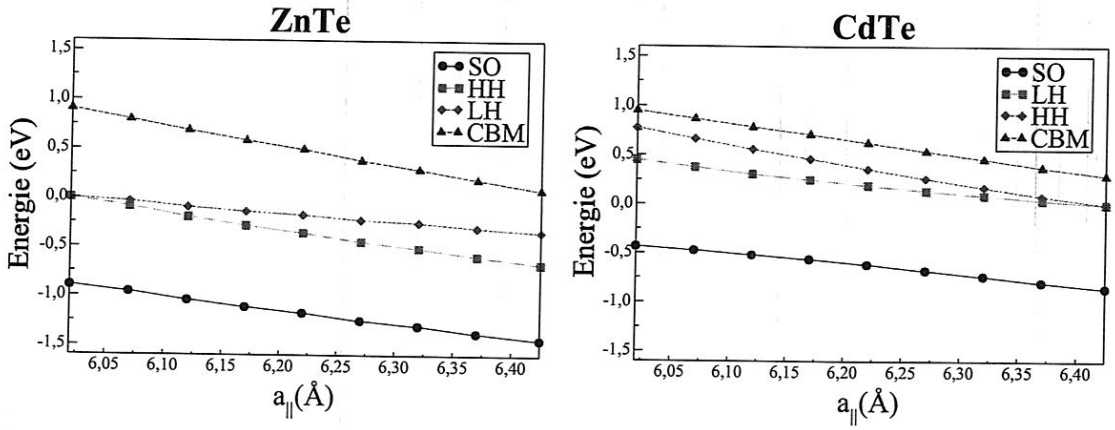

FIG. 4.12: La variation d'énergie du minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence (HH, LH et SO) sous l'effet de la déformation bidimensionnelle.

pour n'importe quel substrat, elles sont très utiles pour l'obtention des valeurs de la discontinuité de bande de valence pour les structures déformées.

4.3.2 Propriétés structurales des super-réseaux

Avant d'étudier les propriétés électroniques d'un super-réseau, il faut tout d'abord définir les positions exactes des atomes. Toutes les structures sont étudiées dans des mailles tétragonales [60] (figure 4.13), dont les paramètres de réseaux ($a_{\|}$ et c) sont déterminés à l'aide des relations données au chapitre 1. Les vecteurs primitifs des maille tétragonales sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} a_1 &= (a_{\|}/2)(1,1,0), \\ a_2 &= (a_{\|}/2)(-1,1,0), \\ a_3 &= (c)(0,0,1) \\ c &= \frac{n}{2}(a_{\perp}^{CdTe} + a_{\perp}^{ZnTe}) \end{aligned} \tag{4.8}$$

a_1 et a_2 appartiennent au plan de l'interface et a_3 est selon la direction de croissance qui est (001) dans notre cas.

L'utilisation des équations (1.1) et (1.2) nécessite la connaissance des constantes élastiques des matériaux binaires. Pour cela, les constants c_{11} et c_{12} des deux matériaux

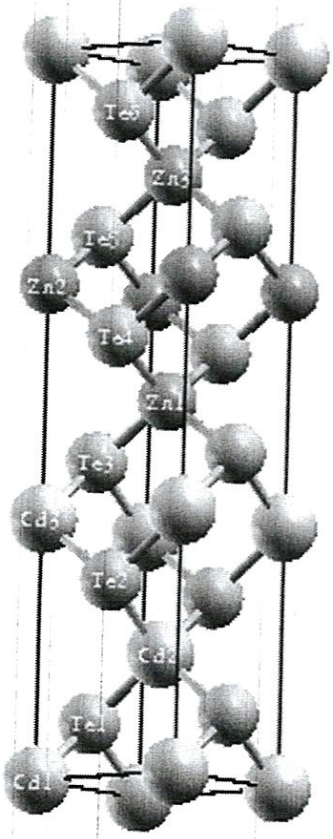

FIG. 4.13: La structure tétragonale du super–réseau $(CdTe)_3/(ZnTe)_3$.

CdTe et ZnTe sont déterminées en utilisant le formalisme décrit en détail dans [45, 61, 62]. Les différents paramètres utilisés pour calculer les propriétés structurales sont regroupés dans le tableau 4.7.

	a	c_{11}	c_{12}	D^{001}	G^{001}	Reference
$CdTe$	6.424	63.203	39.173	1.239	107.72	notre calcul
	6.48	56.2	39.4	1.402	80.7	Ref. [16]
$ZnTe$	6.018	77.577	46.549	1.2	136.54	notre calcul
	6.08	71.3	40.7	1.142	131.1	Ref. [16]

TAB. 4.7: Les constantes élastiques et les paramètres G et D dans la direction $\langle 001 \rangle$ pour CdTe et ZnTe.

Notons que la détermination des paramètres $a_{\parallel}$ et c ne fixe pas les positions atomiques

qui donnent la structure cristalline la plus stable, pour les déterminer on a relaxé les positions en minimisant les forces. Le tableau 4.8 contient les positions des atomes avant (positions idéales) et après la relaxation pour n=1 et 2.

Atome	avant relaxation			après relaxation		
			$(CdTe)_1/(ZnTe)_1$			
	x	y	z	x	y	z
Cd1	0.0	0.0	0.00000	0.0	0.0	0.00000
Te1	0.0	0.5	0.26776	0.0	0.5	0.26961
Zn1	0.5	0.5	0.51776	0.5	0.5	0.50018
Te2	0.5	0.0	0.75000	0.5	0.0	0.72968
			$(CdTe)_2/(ZnTe)_2$			
	x	y	z	x	y	z
Cd1	0.0	0.0	0.00000	0.0	0.0	0.00000
Te1	0.0	0.5	0.13388	0.0	0.5	0.13388
Cd2	0.5	0.5	0.26776	0.5	0.5	0.26776
Te2	0.5	0.0	0.40164	0.5	0.0	0.40164
Zn1	0.0	0.0	0.52664	0.0	0.0	0.51776
Te3	0.0	0.5	0.64276	0.0	0.5	0.63388
Zn2	0.5	0.5	0.75888	0.5	0.5	0.75000
Te4	0.5	0.0	0.87500	0.5	0.0	0.86612

TAB. 4.8: Les positions atomiques avant est après la relaxation pour les super-réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ avec n=1 et 2.

		a	c/a	B	B'
$(CdTe)_1/(ZnTe)_1$	MTE	6.21	1.01		
	optimisé	6.19	1.01	51.6	5.01
$(CdTe)_2/(ZnTe)_2$	MTE	6.21	2.01		
	optimisé	6.20	2.02	51.2	5.04
$(CdTe)_3/(ZnTe)_3$	MTE	6.21			
$(CdTe)_4/(ZnTe)_n$	MTE	6.21			

TAB. 4.9: Les propriétés structurales des super–réseaux.

Pour confirmer que les paramètres $a_{\parallel}$ et c, donnés par la MTE correspondent bien à l'état d'équilibre, des tests supplémentaires on été effectué, en minimisant l'énergie en fonction du volume (figure 4.14) ainsi que l'optimisation du paramètre de la distorsion

tétragonale $c/a_{\|}$ (figure 4.15) pour n=1 et 2. Les résultats obtenus pour $c/a_{\|}$ ainsi que le module de compression et sa dérivée, déterminés par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan sont reportés dans le tableau 4.9. Ces résultats confirment que les paramètres de réseau déterminés par la MTE correspondent bien à l'état d'équilibre. De plus, les modules de compression sont presque égals aux valeurs moyennes des modules des matériaux parents. Les paramètres obtenus par la MTE sont utilisés dans le calcul des structures des bandes et des densités d'états.

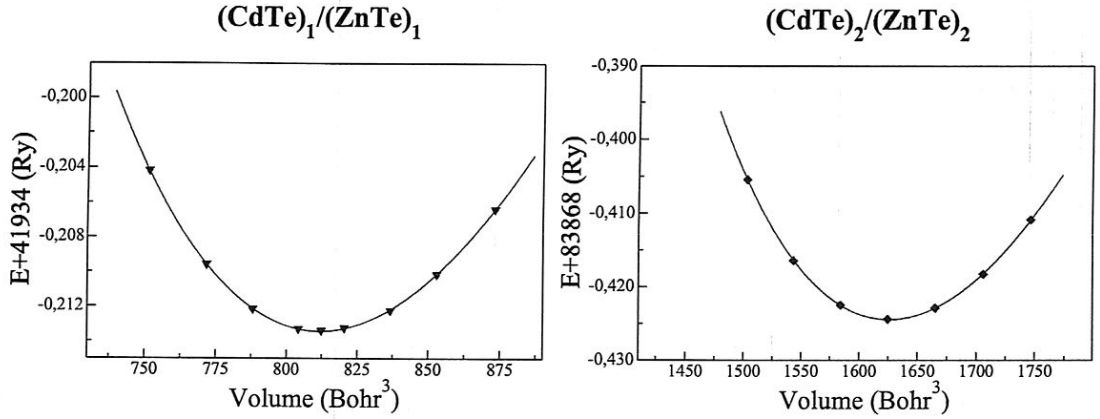

FIG. 4.14: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour n=1 et 2.

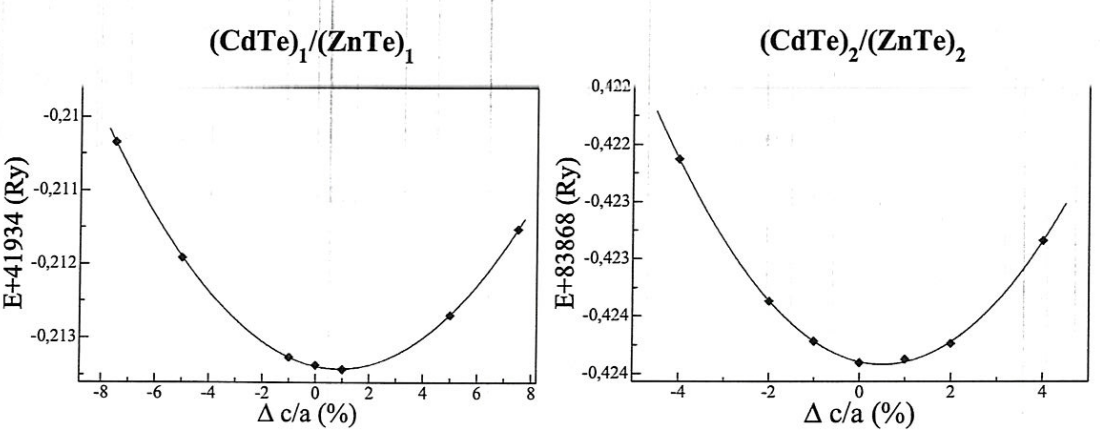

FIG. 4.15: La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $c/a_{\|}$ pour n=1 et 2.

4.3.3 Structures de bandes et densités d'états des super réseaux

Dans les super réseaux déformés $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ étudiés ici, les couches de CdTe et ZnTe subissent respectivement une déformation bidimensionnelle de compression et de dilatation ($a_{ZnTe} \leq a_{\parallel} \leq a_{CdTe}$). Les structures de bandes des super–réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ pour $1 \leq n \leq 4$ calculées selon les lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin du réseau tétragonal (figure 4.16) sont illustrées sur les figures 4.18.a–4.18.d. Les densités d'états totales pour n=2 et 4 sont illustrées sur la figure 4.17. On distingue trois régions de valences, désignés par VB1, VB2 et VB3 sur la figure 4.17. La région VB1 (basse bande de valence) est constituée essentiellement des états 5s de tellure. La deuxième région (VB2) est due aux états d des cations (Zn et Cd) et la région VB3 est un mélange des états s et p avec une contribution des états d des cations (hautes bandes de valence). Les bandes de conduction sont constituées des états s et p.
Il est clair que les structures étudiées sont des semi–conducteurs à gap direct au point Γ.

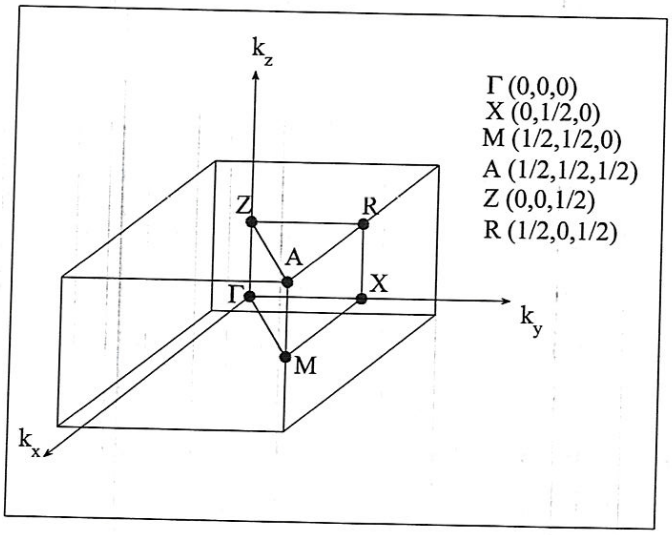

FIG. 4.16: La zone de Brillouin d'un réseau tétragonal.

Afin d'évaluer l'effet de l'interface sur les densités d'états, on a comparé les densités d'états partielles (PDOS) des atomes à l'interface et dans le massif dans la structure $(CdTe)_3/(ZnTe)_3$ (figure 4.19). La figure 4.20 montre cette comparaison. D'après cette

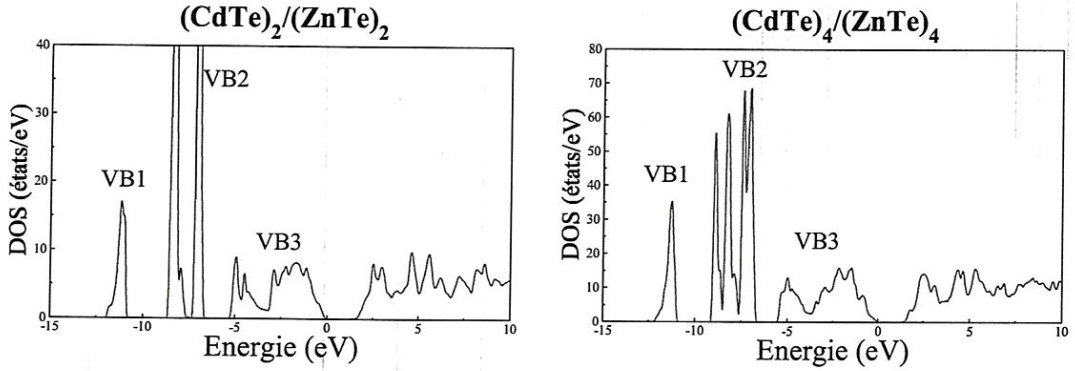

FIG. 4.17: Les densités d'états totales pour n=2 et 4.

figure, les états d de Cd sont affectés par l'interface, par contre les densités d'états de Zn à l'interface sont presque similaires aux états de l'atome dans le massif (bulk). Cet effet est peut être attribué au transfert de charge due au changement de l'environnement atomique à l'interface. Les PDOS des atomes de tellure sont aussi montrées pour comparaison.

La figure 4.21 montre la variation des gaps d'énergie aux points Γ, Z, X et M en fonction de l'épaisseur des couches n. L'augmentation de n n'affecte pas la nature du gap, qui rest toujours direct est au point Γ, de plus sa valeur est presque constante (tableau 4.10). L'effet remarquable est la diminution du gap indirect au point Z, c'est la manifestation du pliage du point Z à Γ, pour voir de prêt ce qui se passe dans la direction Γ–Z, la figure 4.22 montre la structure de bandes selon cette dernière pour $1 \leq n \leq 4$. On constate que la dispersion des bandes diminue quand l'épaisseur des couches augmente et ceci est une manifestation du confinement quantique due à la réduction des dimensions de la zone de Brillouin ; 3D vers 2D.

	sans SO	avec SO
$(CdTe)_1/(ZnTe)_1$	0.787	0.483
$(CdTe)_2/(ZnTe)_2$	0.789	0.502
$(CdTe)_3/(ZnTe)_3$	0.796	0.512
$(CdTe)_4/(ZnTe)_4$	0.786	0.507

TAB. 4.10: Les gaps d'énergie au point Γ pour les super–réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ pour $(1 \leq n \leq 4)$.

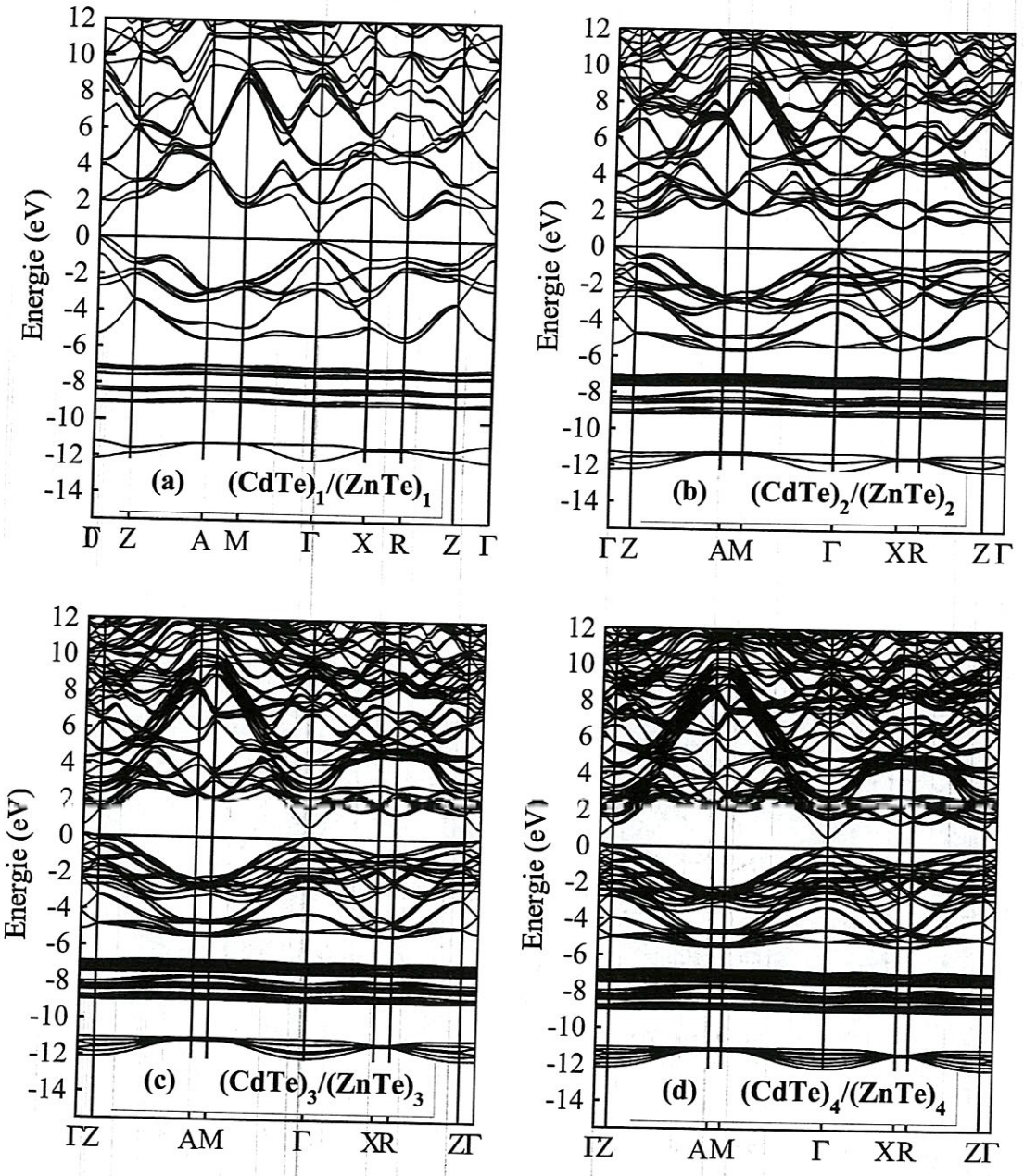

FIG. 4.18: La structure de bandes des super–réseaux $(CdTe)_n/(ZnTe)_n$ pour $1 \leq n \leq 4$.

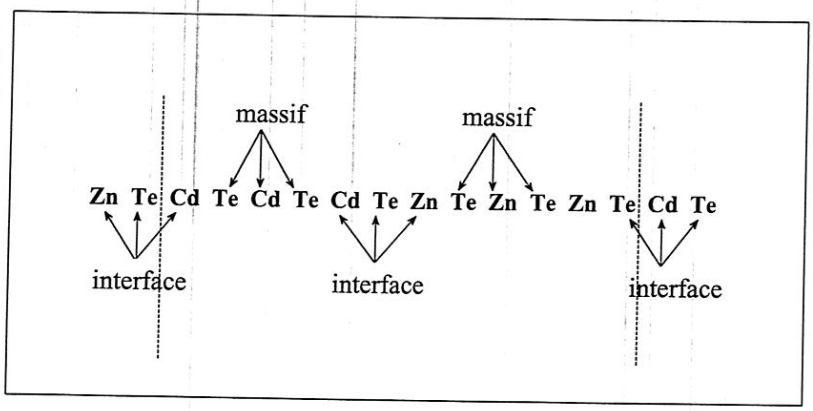

FIG. 4.19: Les couches atomiques dans le super–réseau $(CdTe)_3/(ZnTe)_3$.

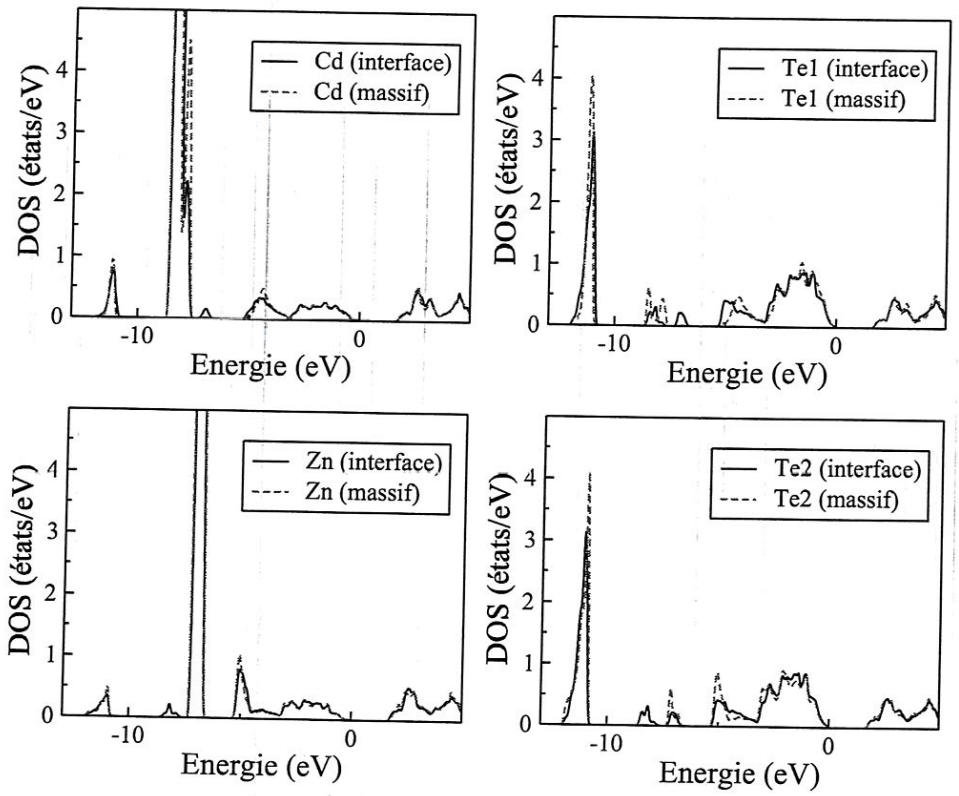

FIG. 4.20: Comparaison des PDOS des atomes à l'interface et dans le massif pour n=3.

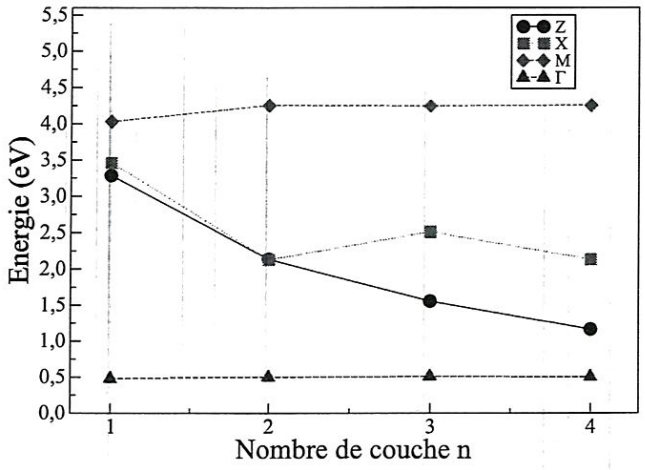

FIG. 4.21: La variation des gaps d'énergie aux points Γ, M, X et Z en fonction de n.

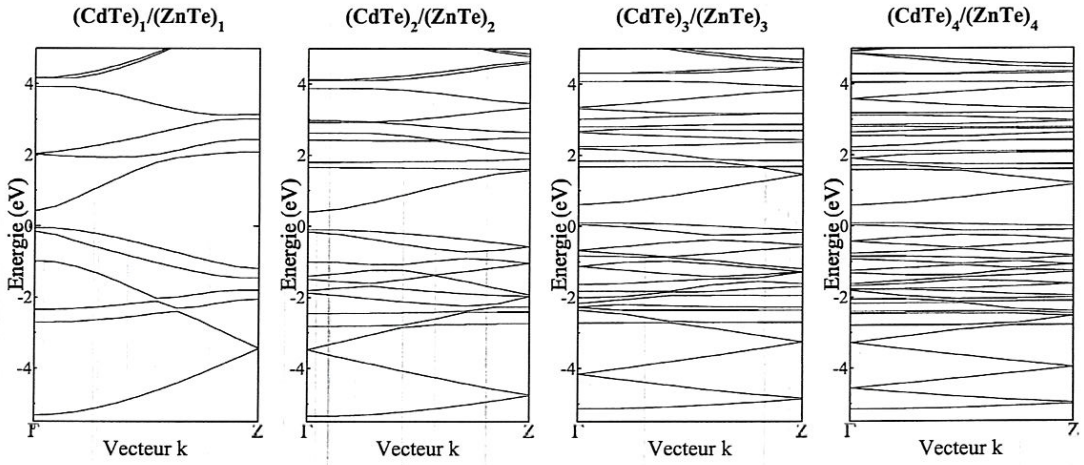

FIG. 4.22: La structure de bandes d'énergie suivant la ligne Γ–Z pour $1 \leq n \leq 4$.

4.3.4 La discontinuité des bandes de valence

La discontinuité des bandes de valence, ΔE_v, (valence band offset) à l'interface de deux semi-conducteurs est une propriété très importante. Malgré l'erreur introduite par LDA dans la description des états excités (bandes de conduction), les calculs de premiers principes donnent des valeurs qui sont en bon accord avec les résultats mesurés de la discontinuité de la bande de valence[14, 22, 63].

Pour calculer ΔE_v, on a utilisé la méthode proposée par Wei et Zunger [22, 63] décrite

en détail dans le chapitre 1. L'énergie de référence est prise celle de l'état de cœur 2s de l'atome de tellure (anion commun). Généralement, on distingue deux types de discontinuité ; déformée et non déformée ou naturelle. Pour la première, la différence des énergies de liaison des niveaux de cœur (relative au maximum de la bande de valence), $\Delta E_{v,c}^{AX}$ et ΔE_c^{BX}, est évaluée dans les composés massifs déformés (c'est-à-dire dans leurs structures tétragonale [23]). Par contre pour la deuxième, naturelle, elle est calculée dans les structures zinc-blende [22]. Comme il est bien connu que la valeur de ΔE_v est celle obtenue pour $n \geq 3$ est pour montrer la convergence de cette grandeur nous l'avons calculé pour n=1–4 (tableau 4.11).

	Notre calcul		Autres		Expt. [14]
	Naturelle	Déformé	Naturelle [22]	Déformé [14]	
$(CdTe)_1/(ZnTe)_1$	-0.20	0.135			
$(CdTe)_2/(ZnTe)_2$	-0.146	0.193			
$(CdTe)_3/(ZnTe)_3$	-0.143	0.175	-0.13 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.10 ± 0.06
$(CdTe)_4/(ZnTe)_4$	-0.140	0.199			

TAB. 4.11: Les discontnuités des bandes de valence, $\Delta E_v^{(CdTe/ZnTe)}$, naturelle (zinc–blende) et déformée (tétragonale).

Nos résultats montrent que la déformation affecte ΔE_v, en inversant son signe, et par conséquent le type de super–réseau change. Il est du type II pour le cas naturel (figure 4.24) et du type I pour le cas déformé (figure 4.25). La valeur de 0.14 eV pour ΔE_v naturelle est en bon accord avec le résultat expérimental et ceux reportés dans la [14, 63].

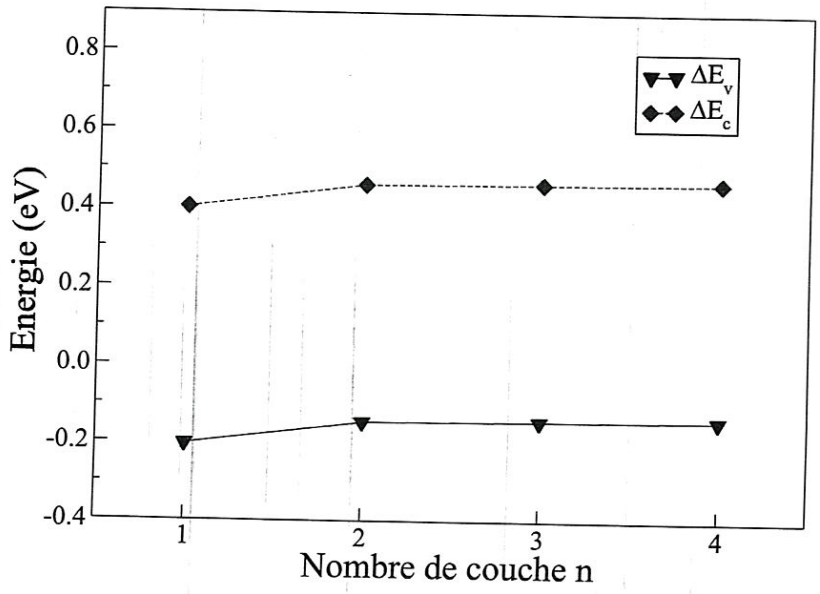

FIG. 4.23: La variation des discontinuités des bandes de valence et de conduction en fonction de l'épaisseur des couches (n).

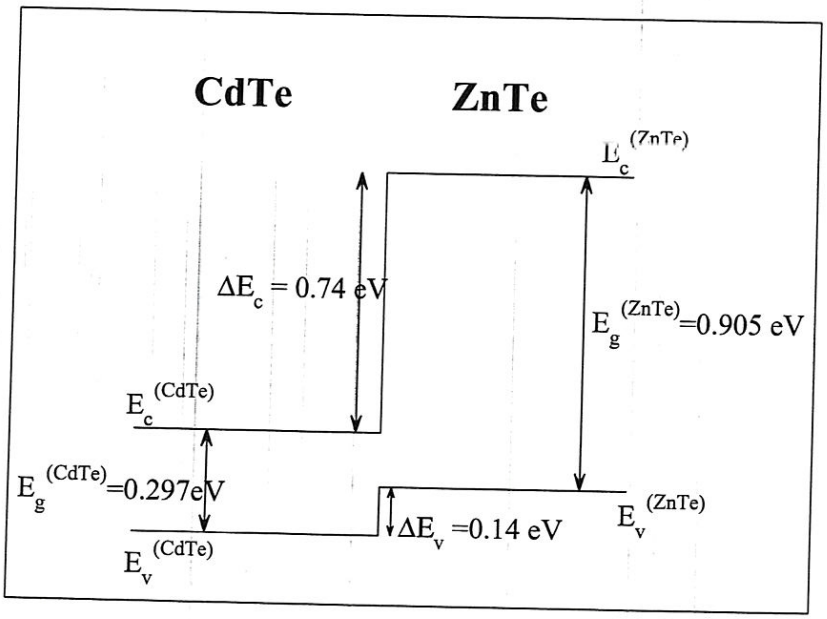

FIG. 4.24: Diagramme de l'alignement des bandes à l'interface pour la discontinuité naturelle (zinc–blende).

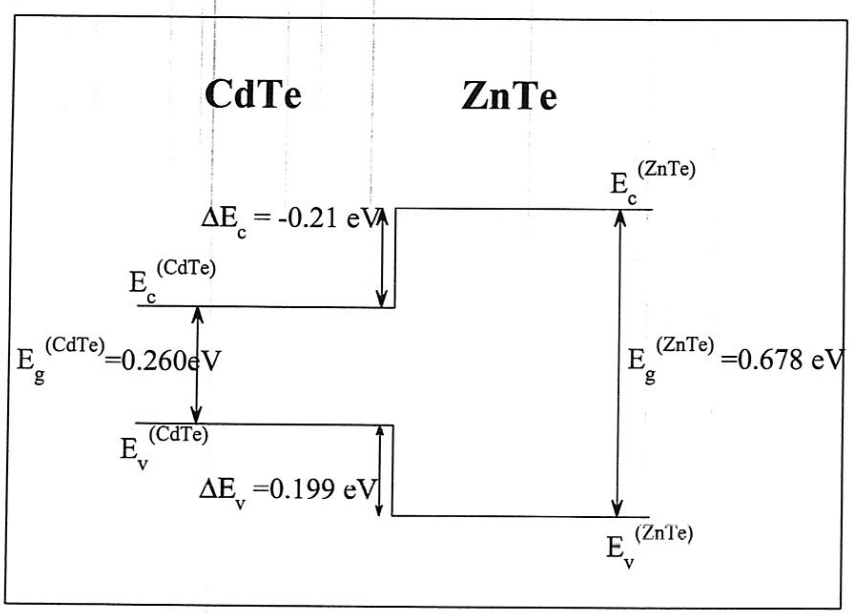

FIG. 4.25: Diagramme de l'alignement des bandes à l'interface pour la discontinuité déformée (tétragonale).

Conclusion générale

Le but principal de ce travail est l'investigation des propriétés structurales et électroniques des super-réseaux déformés de semiconducteurs à anion commun CdTe/ZnTe, ainsi que la discontinuité à l'interface en utilisant la méthode de l'onde plane augmentée.

La basse dimensionnalité et la déformation ont des effets sur les différentes propriétés des structures et par conséquent, ces derniers peuvent être adaptées pour des applications technologiques.

La méthode de premiers principes LAPW, est une des méthodes les plus puissantes. Elle est exacte, autant qu'elle utilise un potentiel total. Le calcul auto–cohérent est le seul moyen de tenir compte, d'une manière correcte, de l'ajustement des distributions électroniques du aux changement d'environnement à l'interface.

Les composées binaires CdTe et ZnTe, qui constituent les briques qui forment les super–réseaux, ont été étudiés premièrement en déterminant leurs propriétés structurales, électroniques et élastiques dans leurs structures zinc–blinde.

L'équation d'état pression–volume est déterminée. Les densités de charge calculées montrent que le caractère ionique domine dans ces composés. La variation des gaps en fonction de la pression hydrostatique est calculée et les coefficients de pression sont obtenus en ajustant les valeurs des gaps à un polynme de degré 2. Les résultats obtenus sont très satisfaisants. La variation des niveaux énergétiques de la bande de valence; trou lourd (HH), trou léger (LH) et le split off (SO), et la bande de conduction est calculée en fonction de la déformation bidimensionnelle. Ces résultats sont très utiles pour l'obtention des bandes de valence. En plus, les coefficients de l'ajustement de ces derniers à un polynme d'ordre 3 permet de déterminer les énergies pour n'importe qu'elle valeur de déformation (paramètre du substrat). L'état HH se trouve au dessus de l'état LH pour CdTe (compression bi-

axiale), la situation est inversée pour le ZnTe (dilatation bi-axiale). Le gap est presque constant pour CdTe par contre il diminue pour ZnTe.

La structure cristalline des super-réseaux est déterminée à l'aide de la théorie macroscopique de l'élasticité (TME) et de la relaxation des positions atomiques en minimisant les forces agissant sur les atomes. L'optimisation du volume et de la distorsion tétragonale (c/a) indiquent que les paramètres des mailles obtenus par la TME correspondent bien aux structures les plus stables. Le module de compression est presque égal à la moyenne de ceux des matériaux parents. Les structures de bandes ainsi que les densités d'états pour n=1, 2,3 et 4 sont calculées. Les systèmes étudiés ont un gap fondamental direct au point Gamma et il est invariant avec l'épaisseur des couches, par contre celui au point Z diminue avec cette dernière.

L'interface est trouvée d'avoir un effet remarquable seulement sur les états d de cadmium à l'interface.

Les discontinuités des bandes de valence et de conduction (déformées et naturelles) sont calculées. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux mesurés. La déformation change le type des super-réseaux de II à I.

Finalement, la fiabilité de nos résultats montre bien que la méthode FPLAPW est bien un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Bibliographie

[1] O. Maksimov, Rev. Adv. Mater. Sci. **9**, 178 (2005).

[2] K. Kishino and I. Nomura, IPAP Books **2**, 39 (2005).

[3] L. Esaki and R. Tsu, IBM Res. Note RC-2418 (1969).

[4] L. Esaki, R. Tsu. IBM J. Res. Devel. **14**, 61 (1970).

[5] G. C. Osbourn, J. Appl. Phys. **53**, 1586 (1982).

[6] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, Edition Masson (Paris, Milan, Barcelone) 1998.

[7] J. Calatayud, J. Allegre, H. Mathieu, N. Magnea and H. Mariette, Phys. Rev. B **47**, 4017 (1993).

[8] D. Bertho, J-M. Jancu, and C. Jouanin, Phys. Rev. B **50**, 16956 (1994).

[9] S–H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **59**, 144 (1987).

[10] L. Quiroga, A. Camacho, L. Brey and C. Tejedor, Phys. Rev. B **40**, 3955 (1989).

[11] J. Allegre, J. Calatayud, B. Gil, H. Mathieu, H. Tuffigo, G. Lentz, N. Magnea and H. Mariette, Phys. Rev. B **41**, 8195 (1990)

[12] D. Boiron, D. Bertho, A. Simon and C. Jouanin, Semicond. Sci. Technol. A **6**, 141 (1991).

[13] D. J. Dunstan, A. D. Prins, B. Gil and J.P. Faurie Phys. Rev. B **44**, 4017 (1991).

[14] A. Continenza, S. Massidda, Phys. Rev. B **50**, 11949 (1994).

[15] N. Tit, Physics Letters A **323**, 465 (2004).

[16] C. G. Van De Walle, Phys. Rev. B **39**, 1871 (1989).

[17] W. R. Frensley and H. Kroemer, Phys. Rev. B **16**, 2642 (1977).

[18] A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of solids" (freeman, San–Francisco, 1980), p 253.

[19] C. Tejedor and F. Flores, J. phys. C **11**, L 19 (1978).

[20] F. Flores and C. Tejedor, ibid **12**, 731 (1979).

[21] J. Tersoff, Phys. Rev. B **30**, 4874 (1984).

[22] S. H. Wei and A. Zunger, J. Appl. Phys. **72**, 2011 (1998).

[23] A. Continenza, S. Massidda and A. J. Freeman Phys. Rev. B **42**, 3469 (1990).

[24] Neil. W. Ashcroft, N. David Mermin *Solid State Physics*, (Hault-Saunders Internationnal Editions), 1981.

[25] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev B. **136**, 864 (1964).

[26] J. C. Slater, Phys. Rev **81**, 385 (1951).

[27] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542 (1927).

[28] J. C. Slater and H. M. Krutter, Phys. Rev **47**, 559 (1935).

[29] Á. Nagy, *Density functional theory and application to atoms and molecules.* PHYSICS REPORTS, ELSEVIER (1998).

[30] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).

[31] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).

[32] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. **77**, 3865 (1996).

[33] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method*, (Kluwer Academic Publishers1994).

[34] F. Bloch, Z. Physik. **52**, 555 (1928).

[35] J. M. Ziman, Principles of the theory of solids. 2^{ieme} edition, Cambridge, (Cambridge University Press 1972).

[36] G. C. Fletcher, The Electron Band Theory of Solids. (NORTH-HOLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM. LONDON),1971.

[37] O. K. Anderson, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)

[38] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).

[39] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[40] J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors (Academic, New York 1973).

[41] P. Novak, "Calculation of spin–orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Gzech Republique.

[42] Elhaj Hassan Fouad. Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de Bore et de Cuivre, thèse de Doctorat, Metz 2000.

[43] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, and Matthias Scheffler. Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, Computer Physics Communications **126**, 294 (2000).

[44] T. L. Loucks, Augmented Plane Wave Method (Benjamin, New York, 1967).

[45] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.* Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

[46] A. W. Joshi. Element of groupe theory for physicists, 3ieme édition, (Wiley Eastern Limited) 1975.

[47] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944)

[48] D. Singh, H. Krakauer and C. S. Wang, Phys. Rev. B **34**, 8391 (1986).

[49] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).

[50] Su–H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B **60**, 5404 (1999).

[51] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, M.L.Cohen, Phys. Rev. B **55**, 13025 (1997).

[52] A. E. Merad, M. B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Meterials Chemistry and Physics **92**, 333 (2005).

[53] N. E. Christensen and O. B. Christensen, Phys. Rev. B **33**, 4739 (1986).

[54] M. B. Kanoun, A. E. Merad, H. Aourag, J. Cibert, G. Merad, Solid State Sci. **5**, 1211 (2003).

[55] P. Y. Yu. and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors.* Third edition, Springer, (2001).

[56] M. Cardona and N. E. Christensen, Phys. Rev. B **35**, 6182 (1987).

[57] B. Gil and D. J. Dunstan, Semicond. Sci. Technol. **6**, 428 (1991).

[58] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J.-M. Langlois and W. A. Goddard, Phys. Rev. B **53**, 1377 (1996).

[59] S–H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **37**, 8958 (1988).

[60] S. Ciraci and I–P. Batra Phys. Rev. B **38**, 1835 (1988).

[61] M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, J. Cibert and H. Aourag, Solid. State. Electron. **48**, 1601 (2004).

[62] F. Kalarasse and B. Bennecer, J. Phys. Chem. Solids **67**,846 (2006).

[63] P. R. C. Kent, G. L. W. Hart and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **81**, 4377 (2002).